

Министерство образования и науки Российской Федерации

Казанский государственный технологический университет

Ас.М.Гумеров, Н.Н.Валеев, Аз.М.Гумеров В.М.Емельянов

**Математическое моделирование
химико-технологических процессов
Учебное пособие**

Казань 2006

УДК 66.01.001

Математическое моделирование химико-технологических процессов: Учебное пособие / Ас.М.Гумеров, Н.Н.Валеев, Аз.М.Гумеров, В.М.Емельянов; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2006. – 216 с.

Изложены основные подходы к построению математических моделей и этапы математического моделирования. Подробно рассмотрены математические модели структуры потоков в химических аппаратах, тепло- и массообмена, а также кинетики химических реакций. В качестве примера приведено построение моделей химического реактора.

Изложен вероятностный подход к математическому моделированию, рассмотрены различные уравнения регрессии, а также методы планирования эксперимента.

Большинство теоретических вопросов сопровождается решением конкретных примеров с использованием современных средств.

Предназначено для студентов технологических специальностей, может быть полезно аспирантам и преподавателям.

Подготовлено на кафедре химической кибернетики КГТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты: проректор КГГПУ, д-р техн. наук, проф. Ф.Г.Ахмадиев,
академик АН РТ А.М.Мазгаров

© Казанский государственный
технологический университет, 2006 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимым и достаточным условием для определения любой науки является наличие предмета исследования, метода исследования и средств для реализации этого метода.

Для кибернетики как науки **предметом исследования** являются системы любой природы и способы управления ими, **методом исследования** – математическое моделирование, а **средством исследования** – вычислительные машины.

Методы кибернетики приложимы к любым системам. Применение методов кибернетики в химии и химической технологии позволяет выявить закономерности протекания химико-технологических процессов и наметить пути их оптимизации и управления [4].

Принципы математического моделирования и применение современных информационных технологий [13] позволяют более полно исследовать любые химико-технологические процессы.

Предлагаемое пособие состоит из трех частей. В первой части рассматриваются общие принципы моделирования, классификация моделей и основные понятия математического моделирования.

Во второй части пособия изложен детерминированный подход к моделированию составных частей химико-технологического процесса: гидродинамическая структура потоков, тепло- и массообмен, кинетика химических реакций. Итогом этого раздела является моделирование химических реакторов.

Третья часть пособия посвящена вероятностному подходу к математическому моделированию. Здесь рассматриваются

регрессионные модели, а также методы активного планирования эксперимента.

Изложение теоретического материала сопровождается решением конкретных примеров. В качестве средства решения различных задач применяются популярные пакеты Mathcad, Statistica, Statgraph, а также табличный процессор Excel. Для большинства задач предлагаются варианты к самостоятельной работе.

В основу данной работы положены материалы лекций, практических и лабораторных занятий по соответствующим дисциплинам, проводимым несколько десятков лет на кафедре химической кибернетики Казанского государственного технологического университета.

ВВЕДЕНИЕ

В.1 Иерархическая структура современного химического предприятия

Химическое производство, как правило, представляет собой последовательность трех основных операций: подготовка сырья, собственно химическое превращение и выделение целевых продуктов. Эта последовательность операций воплощается в единую сложную химико-технологическую систему (ХТС) [5,6]. Современное химическое предприятие как система большого масштаба состоит из большого числа взаимосвязанных подсистем, между ними существуют отношения соподчиненности, имеющие иерархическую структуру с тремя основными ступенями (рис.В.1).

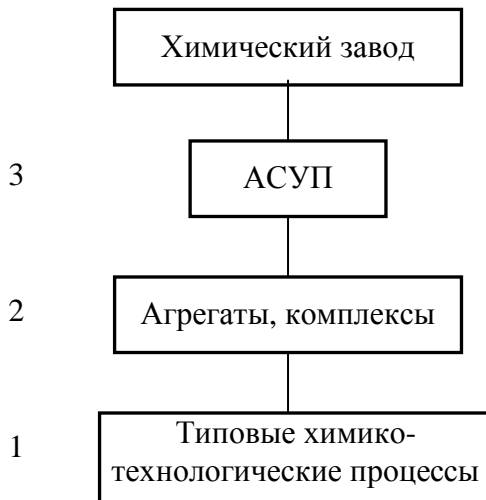


Рис.В.1 Иерархия химического предприятия

Первую, низшую ступень иерархической структуры химического предприятия образуют типовые процессы химической технологии (механические, гидродинамические, тепловые, массообменные, химические и т.п.) в определенном аппаратном оформлении и локальные системы управления ими. Задача управления этой ступенью сводится к стабилизации технологических параметров типовых процессов.

Основу второй ступени иерархии химического предприятия составляют агрегаты, комплексы и т.д. Под агрегатом понимают взаимосвязанную совокупность отдельных типовых технологических процессов и аппаратов.

На данной ступени иерархии при управлении подсистемами возникают задачи оптимальной координации работы аппаратов и оптимального распределения нагрузок между ними.

Третья, высшая ступень иерархии структуры химического предприятия – это системы организации производства, планирования запасов сырья и реализации готовых продуктов, а также оперативного управления совокупностью цехов (АСУП). На этой ступени иерархии возникают задачи ситуационного анализа и оптимального управления всем предприятием.

В.2 Химико-технологическая система как большая система

Под химико-технологической системой понимается совокупность протекающих физико-химических процессов и средств для их реализации. Таким образом, химико-технологическая система включает: собственно химический процесс, аппарат, в котором он проводится, средства для контроля и управления процессами и связи между ними.

Система взаимодействует с внешней средой и может быть количественно оценена совокупностью входных переменных X и выходных переменных Y (рис.В.2).

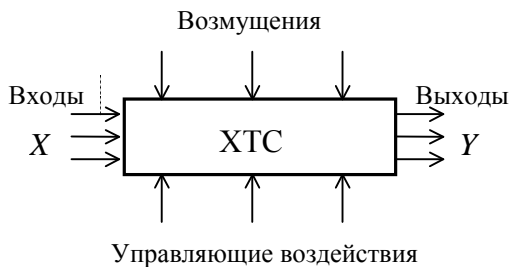


Рис.В.2 Простейшая структура системы

В качестве входных переменных можно принять количество перерабатываемого сырья, его состав, температуру и т.д.; выходами могут быть количество готового продукта, концентрация, температура и другие свойства. Для соответствия выходных переменных заданным значениям на них воздействуют при помощи управляющих переменных.

Примером системы может быть любой регулируемый химический процесс, протекающий в объекте (например, в реакторе), подлежащий управлению (рис.В.3).

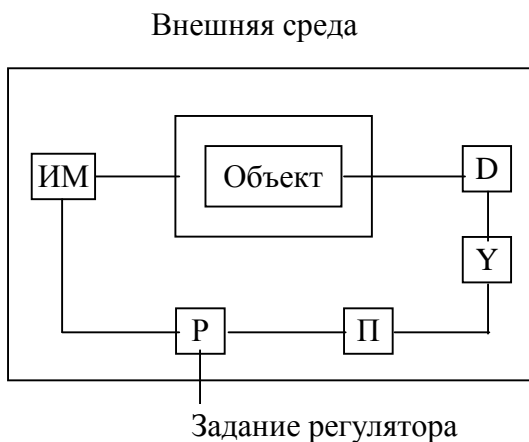


Рис.В.3 Регулируемый химический процесс как система

Ход процесса регистрируется датчиком D; поступающие от него сигналы усиливаются (усилитель Y) и далее подаются в преобразователь сигналов П (например, электрических в механические). Преобразованные сигналы воздействуют на установку регулятора Р, который выдает сигналы на исполнительный механизм (например, клапан на линии ввода сырья или теплоносителя).

Таким образом, ХТС – это достаточно сложный объект, который можно расчленить (провести декомпозицию), на составляющие подсистемы, или элементы. Эти подсистемы информационно связаны друг с другом и, возможно, с окружающей средой объекта.

В.3 Основные положения системного анализа

Системный анализ – это стратегия изучения сложных систем. В качестве метода исследования в нем используется математическое моделирование, а основным принципом является декомпозиция сложной системы на более простые подсистемы. Математическая модель строится по блочному принципу: общая модель подразделяется на блоки, которые можно сравнительно просто описать математически. Необходимо отметить, что все подсистемы взаимодействуют между собой.

В основе стратегии системного анализа лежат следующие общие положения:

1. Формулировка цели исследования;
2. Постановка задачи по реализации этой цели и определение критерия эффективности решения задачи;
3. Разработка плана исследования;
4. Последовательное продвижение по всем этапам;
5. Организация последовательных приближений на отдельных этапах;

6. Принцип нисходящей иерархии анализа и восходящей иерархии синтеза.

С позиции системного анализа решаются задачи моделирования, оптимизации, управления и оптимального проектирования ХТС.

Применение стратегии системного анализа для расчета сложных процессов позволяет использовать блочный принцип. Так, при рассмотрении химического процесса, протекающего в реакторе, можно выделить пять блоков. Вначале исследуют гидродинамическую и структуру потоков, далее изучают влияние переноса тепла и вещества и, наконец, химическую кинетику и составляют материальные и тепловые балансы.

Применение методов кибернетики в химической технологии открывает возможность осуществления системного анализа при исследовании или организации производственного процесса как системы.

В.4 Понятие физико-химической системы

В общем случае ХТП формулируется как физико-химическая система (ФХС). ФХС – многофазная, многокомпонентная сплошная система, распределенная в пространстве и переменная во времени, в каждой точке которой и на границе раздела фаз происходит перенос вещества, энергии и импульса при наличии их источников.

На вход ФХС поступают потоки сплошной среды, характеризующейся вектором входных переменных (например, состав и температура фаз, поступающих на физико-химическую переработку, давление, скорость, плотность, вязкость и т.п.). В пределах ФХС входные переменные претерпевают целенаправленное физико-химическое превращение в выходные переменные

$$Y = T(X, U), \quad (B.1)$$

где T – технологический оператор, отображающий функциональные пространства входных переменных (X) и переменные состояния самой ФХС (U) в пространство значений выходных переменных (Y).

Понятие технологического оператора T формализует отображение пространства переменных входа в пространство выхода, соответствующее реальному ХТП. Оператор T обладает сложной структурой, которая проявляется в том, что он является, как правило, результатом наложения целого ряда «элементарных» технологических операторов: химического и физического превращения; диффузионного, конвективного и турбулентного переноса вещества и тепла; смешения и т.п.

Реальному отображению (В.1) сопоставляется его математическая модель

$$Y = \Phi(X, U). \quad (B.2)$$

В форме функционального оператора Φ , отображающего функциональное пространство входных переменных (X) и пространство переменных состояния самой ФХС (U) в пространство оценок входных переменных Y , модель (В.2) является идеализацией отображения (В.1) и отражает степень наших знаний о процессе.

Вектор истинных выходных переменных Y не совпадает с выходом модели (Y) ввиду того, что оператор Φ является приближенной характеристикой оператора T .

В явной форме оператор Φ представляет собой систему дифференциальных, интегральных, интегро-дифференциальных уравнений и соотношений эмпирического характера, дополненную необходимыми начальными и граничными условиями.

Для эффективного решения задач необходимо выполнить идентификацию операторов отдельных ФХС, т.е. оценить вхо-

дящие в них параметры. После чего отображение (В.2) можно считать готовым для изучения свойств ФХС. Изучение свойств ФХС связано с решением системы уравнений, соответствующих отображению (В.2), что равносильно получению явной функциональной связи между переменными Y и X либо в аналитической форме, либо в виде результата численного решения задачи на компьютере. Формально это решение представляется в виде соответствующего отображения

$$Y = F(X). \quad (B.3)$$

Отображение (В.3), помимо того, что задает необходимые количественные соотношения между входными переменными системы, несет в себе информацию о способе получения этих соотношений: это либо конкретный метод аналитического решения системы уравнений (В.2), либо алгоритм численного решения задачи с полным комплектом программного обеспечения.

Отображение (В.3), несущее в себе информацию о способе решения уравнений математической модели (В.2), называется модулем ФХС.

Практика системных исследований показывает, что для эффективного решения задач высших уровней иерархии химических производств предпочтительным является модульный принцип представления информации, поступающей с нижних уровней иерархии химического производства.

Процесс подготовки модулей ФХС для их использования в решении задач второго и третьего уровней иерархии включает большой комплекс процедур, начиная с формулировки основных физико-химических закономерностей, характеризующих ФХС, и кончая выдачей количественных соотношений между основными параметрами, определяющими поведение объекта.

I ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, РЕШАЕМЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭВМ

ЭВМ может использоваться в химической технологии в основном для достижения двух целей. Во-первых, для получения новой научной информации об объекте с помощью математической модели в тех диапазонах изменения параметров, где проведение натурного эксперимента крайне затруднительно или в настоящее время невозможно, во-вторых, для определения оптимальных путей управления процессом.

1.1 Роль ЭВМ в автоматизированных системах научных исследований (АСНИ)

Эксперимент всегда служил основой научных достижений человечества, особенно в области естественных наук. С усложнением эксперимента увеличивается количество экспериментальных данных, что затрудняет их анализ и обработку. В связи с этим возникла необходимость в появлении целого научного направления – методов обработки эксперимента.

Представим себе современный процесс химической технологии, снабженный большим количеством датчиков, измеряющих температуру, давление, состав сырья, количество продукта и т.д. Что делать с этим непрерывно меняющимся потоком чисел, являющихся результатом эксперимента? Можно действовать различными способами, например, связать каждый датчик с некоторым прибором, который будет непрерывно показывать изменение сигнала. За показаниями приборов должен наблюдать специалист. При таком способе проведения эксперимента его информативность зависит от многих субъективных факторов,

таких как квалификация участников, их умение быстро принимать решение и т.д.

Другим возможным вариантом проведения эксперимента является одновременное наблюдение с подробной фиксацией результатов с помощью записывающих устройств. Таким образом и проводится большинство экспериментов.

Последующая обработка результатов эксперимента – это те или иные расчеты. Рост сложности объектов экспериментирования, увеличение количества данных, использование в расчетах сложных математических моделей требуют все больших объемов проводимых вычислений, и здесь на помощь человеку приходит ЭВМ.

Эксперимент не всегда течет сам по себе, экспериментатору необходимо вмешиваться в его ход, контролировать, управлять экспериментом. Это возможно, если проводимые опыты просты и протекают достаточно медленно. Однако не всегда дело обстоит таким образом. Потоки данных могут быть столь велики и меняться так быстро, что выполнить обычным способом анализ данных в темпе поступления невозможно.

Высокая производительность ЭВМ позволяет ожидать, что интересующие нас явления не останутся незамеченными, а в случае отклонения процесса от заранее запланированного удастся сделать нужные коррективы. Таким образом, ЭВМ оказывается включенным в контур управления экспериментом. В общем виде последовательность обработки данных эксперимента может быть представлена схемой, приведенной на рис.1.1.

От датчиков экспериментальной установки сигналы различной физической природы в определенные моменты времени, задаваемые устройством опроса датчика, поступают на вход преобразования сигнал-код. На его выходе формируются значения соответствующих физических величин в виде цифровых за-

писей, готовых к обработке на ЭВМ. С помощью каналов ЭВМ эти данные поступают на обработку в процессор. Оказавшись в процессоре, данные обрабатываются программами, вычисляющими различные характеристики изучаемого в эксперименте явления.

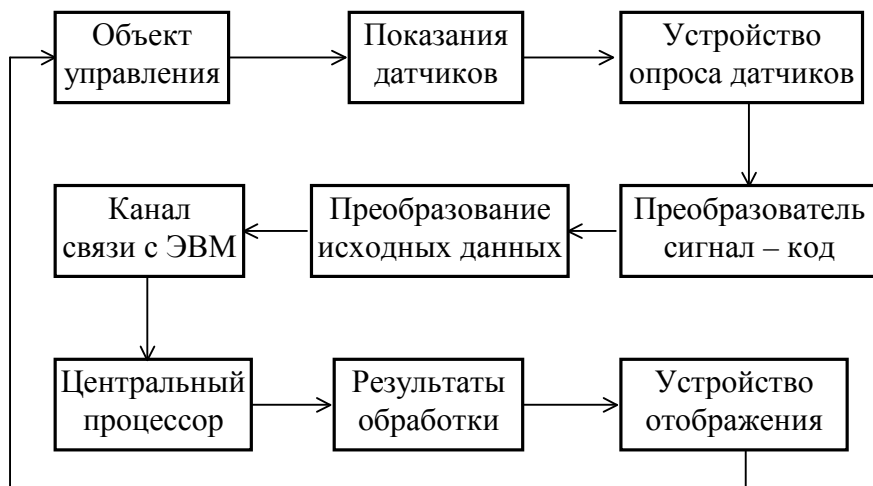


Рис.1.1 Общая схема обработки экспериментальных данных в режиме реального времени

Некоторые результаты этих вычислений оперативно выводятся на различные устройства отображения – алфавитно-цифровые и графические дисплеи, печатающие устройства. Другие – запоминаются для последующего, более тщательного анализа, третьи – используются в качестве входных значений для других программ, вычисляющих новые характеристики и управляющие сигналы для воздействия на экспериментальную установку. Действия вычислительной системы должны быть синхронизированы с внешними процессами, следовательно, ЭВМ должна работать в режиме реального времени. Вычислительная

система реального времени – это система, которая управляет объектами, получая информацию, обрабатывая ее и возвращая результаты достаточно быстро для того, чтобы воздействовать на функционирование объекта почти в тот же момент времени.

1.2 Система автоматизированного проектирования на базе ЭВМ – средство создания новой технологии проектирования

Внедрение достижений науки и техники в химическую промышленность возможно только через создание проекта производства, т.е. комплекса технической документации, необходимой для изготовления некоторого объекта химической промышленности. В комплекс этой документации входят: пояснительные записки, технологические и инженерно-технические расчеты, чертежи, инструкции по монтажу, пуску и эксплуатации, технологические регламенты и методики аналитического контроля производства и др.

Проектирование начинается при наличии задания на проектирование некоторого технического объекта. Это задание представляется в виде документов и является **исходным** описанием объекта. Результатом проектирования является полный комплект документации, содержащий достаточные сведения для изготовления объекта. Эта документация представляет собой **окончательное описание объекта**.

Проектирование, при котором все или часть проектных решений получают путем взаимодействия человека и ЭВМ, называют **автоматизированным**.

Система автоматизированного проектирования (САПР) состоит из комплекса средств автоматизированного проектирования:

– технического обеспечения САПР (совокупность взаимосвязанных и взаимодействующих технических средств, предназначенных для выполнения автоматизированного проектирования);

– математического обеспечения САПР (совокупность математических модулей проектируемых объектов, методы и алгоритмы выполнения проектных процедур);

– программного обеспечения САПР (совокупность программ для систем обработки данных на машинных носителях и программной документации);

– информационного обеспечения САПР (всевозможные данные, необходимые для выполнения автоматизированного проектирования);

– лингвистического обеспечения САПР (совокупность языков, применяемых для проектирования и проектных решений);

– методического обеспечения САПР (документы, характеризующие состав, правила отбора и эксплуатации средств автоматизированного проектирования);

– организационного обеспечения САПР (положения, инструкции, приказы, штатные расписания и т.п. документы, регламентирующие организационную структуру подразделений проектной организации).

Разработка и внедрение САПР является важным средством ускорения технического прогресса, увеличения производительности труда инженерно-технических работников, повышения экономичности и качества объектов проектирования.

1.3 Применение ЭВМ для создания автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП)

Проблема повышения эффективности управления работой сложного технологического оборудования может быть решена путем применения АСУТП, построенных на базе современных ЭВМ. Системы управления, основанные на применении ЭВМ, принято делить на два класса: **автоматические** и **автоматизированные** [9].

В автоматических системах все операции управления выполняются ЭВМ автоматически. Роль человека в этих системах сводится лишь к наблюдению за работой машин. Такая система является наивысшей степенью развития АСУТП.

Автоматизированные системы управления технологическими процессами представляют собой человеко-машинный комплекс, в котором окончательное решение вопросов управления и планирования принимает человек. Человек, как управляющий элемент системы, должен быть всегда творческим исполнителем. В АСУТП человек выполняет следующие основные функции:

- формулировку цели и определение критериев управления;
- оценку вырабатываемых системой проектов решений;
- выбор окончательных вариантов решений;
- выработку различных предложений творческого характера и различного рода ограничений.

Основными функциями АСУТП являются:

- обеспечение управления в темпе протекания технологического процесса;

- автоматический обзор данных в ходе технологического процесса и состояния оборудования;
- централизованная обработка собранных данных и выработка на этой основе управляющих воздействий, а также информации о работе агрегатов для вышестоящего уровня;
- дистанционное управление регулируемыми органами агрегатов.

Роль человека – оператора в АСУТП определяется делением систем на информационные, информационно-советующие и управляющие.

Для современных химико-технологических систем характерна иерархическая структура, поэтому и система управления будет иметь иерархическую структуру.

На низшем уровне размещаются АСУТП, непосредственно связанные с технологическим оборудованием. Следующий уровень будут составлять АСУТП, координирующие работу автоматизированных агрегатов. Наконец, всю эту пирамиду будет венчать автоматизированная система управления предприятием (АСУП), осуществляющая анализ и планирование производственно-хозяйственной деятельности на основе данных, полученных от нижних уровней управления.

Для создания АСУТП необходимы технические средства (ТС) и математическое обеспечение (МО).

В состав ТС входят управляющий вычислительный комплекс (УВК), измерительные механизмы, средства общения оператора с системой и средства телемеханики.

Второй органической частью АСУТП является математическое обеспечение, к которому относится математическое описание (модель процесса, алгоритм управления, а также программы, реализующие их на компьютерах).

Совокупность математических уравнений, отражающих зависимость выходных величин от входных, дополненная ограничениями, накладываемыми на эти величины, условиями физической осуществимости, требованиями безопасности функционирования, уравнениями связи с другими объектами, представляют собой **математическую модель процесса**.

Модель процесса дополняется алгоритмом управления, обеспечивающим выпуск продукции с заданными показателями независимо от некоторого колебания характеристик исходных материалов, подводимой энергии и т.п.

2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХТП

2.1 Понятие модели. Классификация моделей

Примем следующее определение модели: «Модель – такая мысленно представляемая или материально реализованная система, которая отображает или воспроизводит объект исследования, и способна замещать его так, что изучение модели дает нам новую информацию об объекте». В основу классификации моделей положен, во-первых, способ воспроизведения, т.е. средства, при помощи которых строится модель и, во-вторых, характер тех объектов, тех областей реального мира, которые воспроизводятся в моделях. В зависимости от способа построения (воспроизведения) модели могут быть разделены на:

1. *Материальные* (действующие, реальные, вещественные).
2. *Идеальные* (воображаемые, умозрительные, мысленные).

Материальные модели в свою очередь могут быть разделены на три основные группы: первая группа представляет собой сооружения, создаваемые для того, чтобы воспроизвести или отобразить пространственные свойства. Отношение этих моделей к объекту характеризуется геометрическим подобием. К этой группе относятся различные макеты, компоновки, пространственные модели молекул и т.д.

Во вторую группу входят модели, создаваемые с целью воспроизвести как пространственные свойства натурального объекта, так и динамику изучаемых процессов. Основой модельного отношения является здесь физическое подобие модели и объекта, предполагающее одинаковость или сходство их физической природы и тождественность законов движения (модели летательных аппаратов, кораблей, плотин и т.д.).

К третьей группе материальных моделей относятся системы, не обладающие с объектом одной и той же физической природой и не имеющие с ним физического и геометрического подобия. Здесь отношение между моделью и реальным объектом является отношением аналогии. Эта аналогия выражается наличием одинакового математического формализма, которым описывается поведение этих систем. К этим моделям относятся все возможные аналоговые модели.

Действующие, или материальные, модели неразрывно связаны с воображаемыми или идеальными моделями, главным образом потому, что человек, прежде чем построить модель из каких-либо материалов, мысленно представляет ее, теоретически обосновывает. При построении идеальных моделей исследователь опирается на определенную семантику и пользуется логическими, математическими и другими специфическими правилами и законами.

Идеальные модели делятся на образные или иконические (иконографические) модели, которые осуществляют графическое отображение свойств объекта (схемы, чертежи и т.д.) и символические (знаковые) модели, которые являются математическими описаниями процессов или объектов и называются математическими моделями.

2.2 Виды моделирования

Принято различать методы физического и математического моделирования, которые основаны на принципах, соответственно, физического и математического подобия. Все процессы, протекающие в физически подобных объектах, характеризуются одинаковой физической природой. Математически подобные объекты имеют различную физическую природу, но описываются уравнениями одинакового вида.

2.2.1 Физическое моделирование

Физическое моделирование – это метод исследований на моделях, которые имеют одинаковую с оригиналом физическую природу и воспроизводят весь комплекс свойств изучаемых явлений. Метод известен с XV века. Научной основой физического моделирования является теория подобия. Метод физического моделирования до недавнего времени находил широкое применение в аэро- и гидродинамике, кораблестроении, мостостроении, в химической технологии и т.д.

Этот метод позволяет получить необходимый опытный материал, объяснить механизм изучаемых явлений. Кроме того, к преимуществам метода физического моделирования следует отнести полную воспроизводимость процесса, наглядность изучения явлений, не поддающихся математическому описанию.

Наряду с достоинствами, метод физического моделирования имеет и существенные недостатки:

- при исследовании каждого нового процесса необходимо создать новую модель;
- изменение параметров моделируемого объекта связано с трудностями переработки модели;
- дороговизна моделей сложных объектов.

2.2.2 Математическое моделирование

Математическое моделирование является методом научного исследования, который основан на познании изучаемых процессов с помощью математической модели. Метод основывается на математическом подобии. У математически подобных объектов процессы обладают различной физической природой, но описываются идентичными уравнениями [3, 12]. Например, перенос тепла ($q = -\lambda \cdot dT/dx$ – закон Фурье), перенос вещества ($q = -D \cdot dC/dx$ – закон Фика), перенос электричества ($i = -1/\rho \cdot$

dU/dx – закон Ома) описываются дифференциальными уравнениями, имеющими идентичную математическую запись. В них входят соответствующие градиенты температуры, концентрации, напряжения. Любое из рассмотренных явлений, имеющих различную физическую природу, можно исследовать, например, на примере электрической модели, иллюстрирующий закон Ома.

По сравнению с физическим, математическое моделирование – более универсальный метод. Математическое моделирование:

- позволяет осуществить с помощью одного устройства исследование целого класса задач, имеющих одинаковое математическое описание;
- использует весьма эффективное средство исследования объектов – быстродействующую вычислительную технику;
- экономичнее метода физического моделирования как по затратам времени, так и по стоимости.
- позволяет сравнительно просто изменять параметры исследуемого объекта.

Математическое моделирование не лишено и недостатков. Принимаемые допущения при математическом моделировании нередко существенно искажают сущность процесса, что значительно снижает точность результатов решения задач. Кроме того, при математическом моделировании не удастся визуально наблюдать за ходом процесса.

2.3 Классификация математических моделей

Математические модели можно классифицировать по нескольким признакам. Рассмотрим некоторые из них.

1. Известно, что математическая модель содержит переменные процесса. Если основные переменные процесса изменяются во времени и в пространстве, то модели, описывающие та-

кие процессы, называются *моделями с распределенными параметрами*. Обычно эти модели записываются в виде дифференциальных уравнений в частных производных.

Если основные переменные процесса не изменяются в пространстве, а изменяются только во времени, то математические модели, описывающие такие процессы, называют *моделями с сосредоточенными параметрами* и они записываются в виде обыкновенных дифференциальных уравнений.

2. По характеру режимов процессов, протекающих в моделируемых объектах, различают статические и динамические модели. **Статическая модель** включает описание связей между основными переменными процесса в установившихся режимах (в равновесном состоянии без изменения во времени). **Динамическая модель** включает описание связей между основными переменными процесса во времени при переходе от одного режима к другому.

Совокупность статической и динамической моделей с ограничениями и дополнительными условиями называют полной математической моделью процесса.

3. По природе процессов, протекающих в моделируемых объектах, различают модели детерминированные и вероятностные (стохастические).

Модель, описывающая процесс, в котором значение выходной величины однозначно определяется значением входной величины, называется детерминированной.

Модель, описывающая процесс, в котором изменение выходных величин происходит беспорядочно и часто дискретно, при этом значение выходной величины не находится в однозначном соответствии с входной называется **стохастической**.

2.4 Принципы математического моделирования процессов химической технологии

Известно, что назначение процессов химической технологии – изменение свойств перерабатываемых материальных тел за счет взаимодействия между ними и окружающей средой. Это взаимодействие приводит к перераспределению массы и энергии между отдельными частями системы и между системой и окружающей средой. Конкретные формы таких взаимодействий определяются их физической природой.

При моделировании технологического процесса в общем случае нужно определить потоки количества движения, энергии и массы между отдельными частями системы и окружающей средой. Уравнения переноса количества движения, энергии и массы записываются следующим образом

$$\begin{aligned}\frac{\partial w_x}{\partial \tau} &= - \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) + v \nabla^2 w_x + \left(X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial t}{\partial \tau} &= - \left(w_x \frac{\partial t}{\partial x} + w_y \frac{\partial t}{\partial y} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) + a \nabla^2 t + \frac{q_r}{\rho c_p} \\ \frac{\partial c_i}{\partial \tau} &= - \left(w_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + w_y \frac{\partial c_i}{\partial y} + w_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + D_i \nabla^2 c_i + r_{iv},\end{aligned}\quad (2.1)$$

где w_x – количество движения вдоль оси x ; v – проекция массовой силы, отнесенной, к единице массы жидкости, на ось x ; ∇^2 – оператор Лапласа; t – температура; a – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность; c_p – теплоемкость; c_i – концентрация; D_i – коэффициент продольного перемешивания; r_{iv} – скорость химической реакции.

Уравнения (2.1) описывают, соответственно: ламинарное движение вязкой жидкости (уравнение Навье-Стокса), распространение теплоты в движущейся среде (уравнение Фурье-Кирхгофа) и перенос произвольного компонента в движущейся среде.

Приведенные уравнения тождественны по форме. Первые слагаемые в правой части этих уравнений, заключенные в круглые скобки, определяют, соответственно, скорость переноса количества движения, энергии и массы за счет конвективного механизма, вторые – за счет молекулярного механизма, а третьи характеризуют мощность внешнего источника. Одинаковая форма уравнений, описывающих рассматриваемые процессы, указывает на подобие полей скоростей, температур и концентраций в движущихся средах. Различие этих полей обуславливается разными мощностями внешних источников, а также значениями транспортных коэффициентов ν , a , D рассматриваемой среды. При отсутствии внешних источников количества движения, энергии и массы и численном равенстве транспортных коэффициентов ($\nu = a = D$) уравнения становятся идентичными. Это означает что, при идентичных начальных и граничных условиях поля скоростей, температур и концентраций совпадают. При отсутствии внешних источников во всех случаях имеет место подобие полей концентраций и температур в неподвижных средах ($w_x = w_y = w_z = 0$), поскольку получающиеся при этом уравнения отличаются только значениями коэффициентов, эти обстоятельства используются для изучения процессов переноса массы и энергии с помощью методов электродинамической и электропроводной аналогии.

С увеличением интенсивности движения жидкости вклад молекулярного переноса уменьшается, поэтому различие между полями скоростей, температур и концентраций, обусловленное

различием транспортных коэффициентов молекулярного переноса, должно убывать.

Уравнения скорости переноса количества движения, энергии и массы не содержат никаких специальных ограничений относительно конкретных особенностей процессов или физических свойств участвующих в них материальных объектов. Следовательно, эти уравнения применимы к любым процессам.

При практическом использовании уравнений переноса на изменения переменных величин налагаются ограничения, вытекающие из свойств рассматриваемого конкретного процесса.

Известно, что любой процесс протекает в системе с определенной геометрической характеристикой и характеризуется физическими параметрами. Перечисленные сведения определяют геометрические и физические свойства системы. Кроме них должны быть заданы условия взаимодействия системы (граничные условия) и условия, характерные для того момента, который принимается за начало отсчета (начальные условия).

Геометрические и физические характеристики системы совместно с граничными и начальными условиями содержат комплекс сведений, выделяющих данный конкретный процесс из класса процессов, описываемых соответствующими уравнениями переноса. Так, если объектом исследования является движение жидкости в трубе, то должны быть заданы диаметр, длина трубы и ее форма (геометрические характеристики), свойства жидкости (физические характеристики), граничные условия (для вязкой жидкости – равенство нулю составляющих скорости на границе со стенкой) и начальные условия (например, профиль скоростей на входе в трубу).

Дифференциальные уравнения переноса, геометрические и физические характеристики системы, граничные и начальные условия составляют математическое описание процесса. Моде-

лирование заключается в интегрировании соответствующего уравнения переноса (или системы уравнений) с учетом перечисленного выше комплекса сведений, характеризующего данный объект.

Вследствие сложности уравнений переноса их интегрирование представляет большие трудности, однако его можно упростить путем использования метода численного интегрирования с помощью ЭВМ. Результатом моделирования является получение числовых значений искомых величин.

Математическое описание воспроизводит наиболее существенные стороны процесса. Поэтому возможно, варьируя отдельные параметры, получать сведения о влиянии этих вариаций на показатели процесса. Так, можно изменять параметры технологического режима (температуру, давление, состав, скорость движения материальных потоков и т.д.), получая сведения об их влиянии на ход процесса. Кроме того, можно варьировать размеры аппарата. Это дает возможность выяснить, как изменяются показатели процесса при переходе от небольшого аппарата к большому.

При исследовании сложных процессов различные явления переноса оказывают влияние друг на друга, которое часто трудно учесть. Так, изменение температуры в процессе переноса теплоты приводит к изменению физических свойств жидкости, что влияет на поле скоростей. Изменение же поля скоростей влияет на поле температур. Это усложняет математическое описание. В связи с этим при моделировании сложного процесса приходится пренебрегать некоторыми факторами (рис.2.1).

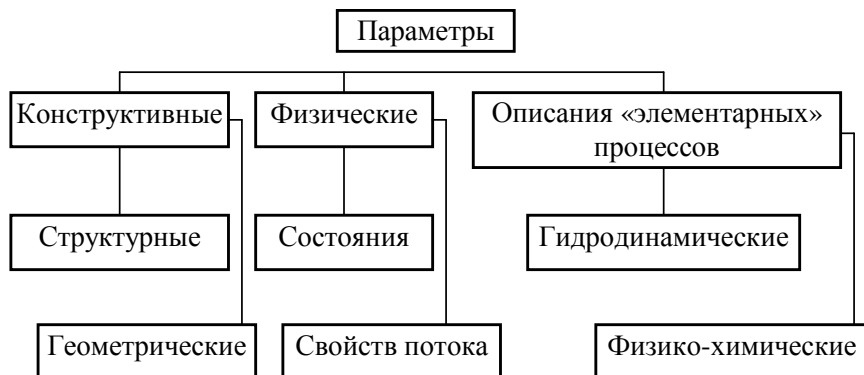


Рис.2.1 Классификация параметров математической модели

Рассмотрим данную классификацию подробнее.

Конструктивные параметры. К этому классу относятся структурные и геометрические параметры, отражающие конструктивное оформление моделируемого объекта.

Структурные параметры – численные характеристики аппаратного оформления моделируемого объекта. Например, объем реактора, свободное сечение аппарата с насадкой, удельная поверхность катализатора, число тарелок в ректификационной колонне и т.п.

Физические параметры. К этому классу относятся параметры, описывающие физические характеристики потоков веществ моделируемого объекта. Данный класс параметров включает следующие группы:

Параметры состояния потоков – значения потоков веществ и характеристики параметров этих потоков, от которых зависит движущая сила «элементарных» процессов. Например, состав и температура.

Параметры свойств потоков – количественные характеристики параметров потоков, от которых непосредственно не

зависит движущая сила «элементарных» процессов. Например, теплоемкость, вязкость, плотность и другие параметры этой группы могут зависеть от параметров состояния потока.

Параметры «элементарных» процессов – гидродинамические и физико-химические параметры, используемые для описания «элементарных» процессов, например, движения потоков фаз, тепло- и массопередачи, химических реакций.

Гидродинамические параметры – характеристики движения потоков веществ в модели, обусловленные видом движения потока. Например, коэффициент продольного смешения вещества в потоке, число ячеек смешения в ячейечной модели и т.п.

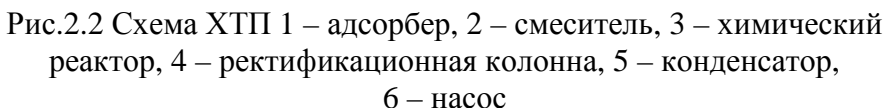
Физико-химические параметры – характеристики процессов тепло- и массопередачи и химических реакций. Например, коэффициенты тепло- и массопередачи, константы скорости химических реакций и т.п.

Результаты моделирования зависят от того, насколько полно отражены различные параметры реального объекта в его математической модели.

Таким образом, формально математическое описание представляет собой совокупность зависимостей, связывающих все перечисленные выше классы параметров в единую систему уравнений. Среди этих соотношений могут быть выражения, отражающие общие физические законы.

2.5 Исследование химико-технологических процессов методом математического моделирования

Химико-технологический процесс (ХТП) – совокупность операций по переработке сырья с целью получения требуемых продуктов. Он может быть реализован как в отдельном аппарате, так и в определенной последовательности аппаратов. Рассмотрим пример такого ХТП (рис.2.2).



В то же время в каждой отдельной стадии ХТП может иметь место совместное протекание нескольких «элементарных» стадий. Например, в реакторе происходит перемешивание и химическое превращение, в адсорбере – перемешивание веществ и массообмен. Это делает необходимым совместное моделирование отдельных стадий процесса.

Наконец, последовательность аппаратов имеет общую цель функционирования и в этом смысле представляет собой систему.

Применительно к ХТП как объекту моделирования понимается совокупность математических зависимостей, отражающих сущность процесса и связывающих его физические, физико-химические, а также режимные и конструктивные параметры.

Математическое описание ХТП в общем случае включает в себя следующие модели «элементарных» стадий процесса:

- математическое описание структуры потока;
- математическое описание массообмена;
- математическое описание теплообмена;
- математическое описание химических превращений.

Эти описания дополняются начальными и граничными условиями и различного рода ограничениями.

2.5.1 Блочный принцип построения математической модели ХТП

Разработка математической модели ХТП состоит в выражении смыслового описания в виде некоторой системы уравнений и функциональных отношений между отдельными параметрами модели. При этом основным приемом построения математического описания объекта служит блочный принцип. Согласно этому принципу устанавливается набор элементарных процессов, каждый из них исследуется отдельно.

Вначале исследуют гидродинамическую часть объекта – основу будущей модели. Эта часть отражает поведение объекта без учета физико-химических превращений, но с реальными нагрузками на объект по фазам. Далее изучают кинетику химических реакций, скорости процессов массо- и теплопередачи, ки-

нетику фазовых переходов и составляют соответствующие элементарные функциональные зависимости.

Следующий этап моделирования состоит в объединении моделей элементарных процессов в общую результирующую математическую модель объекта.

В состав математической модели ХТП могут входить следующие группы уравнений:

1. Уравнения баланса масс и энергии, записанные с учетом гидродинамических структур движения потоков (данная группа уравнений характеризует распределение в потоках температуры, составов и связанных с ними свойств, например, плотности, вязкости, теплоемкости и т.д.).

2. Уравнения элементарных процессов химических реакций: тепло- и массообмена, фазовых превращений и т.п.

3. Теоретические, полуэмпирические соотношения между различными параметрами процесса, например, зависимость коэффициента массопередачи от скоростей потоков фаз, зависимость теплоемкости раствора от состава, равновесные соотношения и т.д.

4. Ограничения на параметры процесса, например, при моделировании процессов с участием многокомпонентных смесей должно выполняться следующее условие: сумма относительных концентраций всех компонентов равна единице, а концентрация любого компонента может быть только положительной и заключена между 0 и 1.

2.6 Классификация уравнений модели

С математической точки зрения, перечисленные уравнения делятся на следующие типы: конечные алгебраические или трансцендентные уравнения, обыкновенные дифференциальные

уравнения, дифференциальные уравнения в частных производных и т.д.

К конечным уравнениям обычно сводится математическое описание объектов с сосредоточенными параметрами в установившемся режиме, а также различные соотношения эмпирического характера.

Обыкновенные дифференциальные уравнения используются для математического описания нестационарных режимов объектов с сосредоточенными параметрами, а также установившихся режимов объектов с распределенными параметрами, в которых значения параметров зависят только от одной пространственной координаты.

Дифференциальные уравнения в частных производных используются для описания объектов с распределенными параметрами.

2.7 Этапы построения математической модели ХТП

Построение математической модели сводится к анализу закономерностей исследуемого процесса, формализации этих закономерностей, т.е. записи уравнений модели в общем виде, определению числовых значений параметров модели и проверке адекватности модели.

Рассмотрим последовательность этапов построения математической модели, представленную в виде блок-схемы на рис.2.3.

Этап 1. Экспериментальное исследование проводится для анализа внутренних закономерностей исследуемого объекта и получения информации, необходимой для определения параметров модели. Объем экспериментальных исследований зависит от степени изученности объекта, выбор метода экспериментальных исследований – от типа объекта.



Рис.2.3 Блок-схема построения математической модели

Этап 2. Формулирование гипотез о механизме протекания основывается на априорных сведениях об исследуемом объекте. Формулирование гипотез состоит в установлении основных закономерностей процессов, состава элементарных стадий и их взаимосвязи.

Этап 3. Математическое описание процесса состоит в формализации гипотез, т.е. записи математических соотношений, связывающих переменные и параметры процесса. Под переменными понимают величины, характеризующие состояние процесса (концентрация, температура, давление и т.д.), под параметрами – некоторые коэффициенты (постоянные или переменные), которые отображают физические, физико-химические, режимные и конструктивные характеристики объекта (константа скорости реакции, коэффициенты массопередачи, теплопередачи, скорости потоков, геометрические размеры и т.д.).

Пусть дан некоторый объект моделирования (рис.2.4), где $\bar{X} = (X_1, X_2, \dots, X_m)$ – вектор входных переменных, $\bar{Y} = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ – вектор выходных переменных, \bar{B} – вектор параметров.

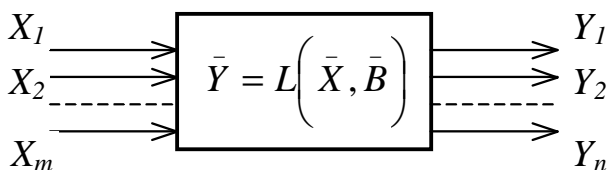


Рис.2.4 Схема объекта моделирования

Здесь L – некоторый оператор, который определяет структуру математической модели. Его определение и составляет существо данного этапа.

Несмотря на специфические особенности математических моделей отдельных стадий ХТП, методика их построения

имеет много общего. Однако методы построения модели будут разными в зависимости от целей моделирования и степени полноты знаний об исследуемом объекте. В этом смысле различают вероятностный и детерминированный подходы.

Вероятностный подход используется, когда знаний о внутренней структуре объекта недостаточно или они отсутствуют совсем. Тогда математическую модель получают на основе некоторой статистической информации о поведении объекта, измеренной на ее входах и выходах. Уравнение модели при этом представляет собой, как правило, полином заданной степени (уравнение регрессии), его использование для анализа объекта имеет существенные ограничения.

Детерминированный подход используется тогда, когда есть определенная информация о внутренней структуре исследуемого объекта. Он основан на использовании физических и физико-химических законов и закономерностей, свойственных исследуемому процессу.

В зависимости от целей исследования строят или динамическую или статическую модель, что приводит к использованию дифференциального или алгебраического оператора в системе (2.1).

Этап 4. На данном этапе разрабатывается моделирующий алгоритм. Здесь выбирается алгоритм решения уравнений модели. Если уравнения модели записаны в виде дифференциальных, то могут быть выбраны такие методы, как метод Эйлера, Рунге-Кутты, метод конечных разностей; если уравнения модели являются системой алгебраических уравнений, то может быть выбран метод Гаусса, метод исключений и т.д.

Этап 5. Основное требование, предъявляемое к модели, состоит в обеспечении адекватности, т.е. достаточной близости значений переменных Y_p , получаемых по уравнению (2.1), и со-

ответствующих Y_o , полученных экспериментально. Количественная мера адекватности – критерий адекватности – чаще всего записывается в следующем виде

$$S = \int_0^T (Y_o - Y_p)^2 dt, \quad (2.2)$$

где T – заданное время наблюдения.

Этап 6. Математическая модель будет адекватна объекту, когда критерий S достигнет минимума. Поскольку в выражении (2.2) Y_p есть функция параметров B , справедливо соотношение

$$S = S(B) \rightarrow \min, \quad (2.3)$$

т.е. для обеспечения адекватности модели необходимо определенным образом рассчитать параметры или, другими словами, выполнить идентификацию параметров модели.

При решении задачи идентификации важным является правильный выбор метода оптимизации (минимизации) S , что так или иначе связано с решением системы (2.1). Последнее обстоятельство делает весьма существенным также правильный выбор метода решения уравнений модели.

Этап 7. Проверка адекватности модели состоит в сравнении дисперсий модельных и экспериментальных результатов и принятии или отклонении проверяемой гипотезы. В случае непринятия гипотезы осуществляется возврат к этапу 3 для проработки следующей гипотезы по всем рассмотренным этапам.

После принятия какой-либо из гипотез математическая модель готова к использованию ее для решения конкретных задач.

Ориентированность модели на ту или иную область использования в значительной степени определяет требование к ее

полноте и некоторым другим свойствам. В первом приближении можно отметить, что наиболее высокие требования к полноте (сложности) модели предъявляются при использовании ее для целей управления. Задачи оптимального проектирования в этом смысле можно рассматривать как промежуточные [11].

II ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Любой химико-технологический процесс, как правило, сопровождается перемещением материальных потоков жидкости или сыпучих материалов. Поэтому при составлении математических моделей ХТП особое значение приобретает описание движения потоков [7, 8].

Гидродинамика реальных потоков настолько сложна, что в настоящее время возможно составить в общем виде лишь уравнения для однофазных потоков. Однако даже для этих уравнений решение можно найти только для частных случаев. Для многофазных же потоков не получены уравнения даже в общем виде. Поэтому при разработке моделей принимается упрощающие допущения.

Модели гидродинамики записываются в виде дифференциальных уравнений, выражающих связь между наиболее характерными переменными процесса. Универсальным видом математической модели гидродинамики является уравнение, характеризующее изменение концентрации вещества в потоке, обусловленное только движением этого потока

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \frac{\partial C}{\partial x} - U_y \frac{\partial C}{\partial y} - U_z \frac{\partial C}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (3.1)$$

Считают, что изменение концентрации за счет химической реакции не происходит, т.е. скорость химической реакции принимается равной нулю ($r = 0$).

При построении модели гидродинамики следует учитывать, что модель должна:

1. Отражать физическую сущность реального потока и в то же время иметь достаточно простое математическое описание.

2. Позволять определять параметры модели расчетным или экспериментальным способом.

3. Быть удобной для использования при расчетах конкретных процессов.

Известно, что в аппаратах химической технологии в результате действия кинетических, гидродинамических факторов, а также факторов тепло- и массообмена имеет место неравномерность распределения элементов потока во времени как по сечению, так и вдоль потока.

При этом степень неравномерности характеризует структуру реального потока.

Степень неравномерности распределения элементов потока во времени можно оценить по распределению вещества в потоке. Поэтому задача оценки структуры потока практически сводится к отысканию отклика на выходе аппарата, в виде изменения концентрации во времени, после нанесения возмущения на вход аппарата.

3.1 Время пребывания элементов потока как случайная величина

В реальном непрерывном потоке (жидкости, газа и т.д.) всегда имеет место неравномерность распределения элементов потока по времени пребывания в аппарате в силу стохастической природы движения частиц на микроуровне, не говоря о причинах макроскопического характера. Микроскопическими

причинами могут быть неравномерность профиля скоростей потока, турбулизация потока, молекулярная диффузия, наличие застойных зон и т.п. Для оценки неравномерности распределения элементов потоков вводится ряд функций распределения.

С произвольным распределением элементов потока по времени пребывания t в аппарате можно связать некоторую функцию $F(t)$, характеризующую долю элементов, пребывающих в аппарате в течение времени t или меньше t . Эта функция называется **функцией распределения времени пребывания элементов потока**. Функция $F(t)$ – неубывающая функция времени t , которая принимает нулевое значение при $t = 0$ и асимптотически приближается к единице при $t \rightarrow \infty$. Функция распределения времени пребывания имеет вероятностный смысл: $F(t)$ – вероятность того, что элементы потока находились в аппарате в течении времени t или менее.

Производная $F(t)$ по времени t

$$\varphi(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.2)$$

есть плотность вероятности, которую называют дифференциальной функцией времени пребывания элементов потока. Безразмерная концентрация трассера равна

$$\varphi(t) = \frac{C(t)}{C_{cp}}, \quad (3.3)$$

где $C(t)$ – размерная концентрация трассера; C_{cp} – средняя концентрация трассера, $C_{cp} = Q/V$; V – объем потока в аппарате между сечениями ввода и вывода возмущения; Q – количество трассера.

Доля потока, элементы которого пробыли в аппарате время от t до $t + dt$, определяется по формуле

$$\varphi(t) \cdot dt \quad (3.4)$$

и является вероятностью того, что время пребывания частиц потока в аппарате находится в интервале $(t, t + dt)$.

Между $F(t)$ и $\varphi(t)$ имеется связь

$$F(t) = \int_0^t \varphi(t) dt ; \quad F(t) = \int_0^{\infty} \varphi(t) dt = 1. \quad (3.5)$$

Другими словами, $F(t)$ – доля потока, элементы которого пробыли в аппарате время, не превышающее t . Функция $F(t)$ – интегральная функция распределения времени пребывания элементов потока в аппарате.

3.2 Экспериментальное изучение распределения времени пребывания элементов потока

Распределение времени пребывания частиц потока (жидкости, газа или сыпучего материала) в аппарате и параметры моделей определяют экспериментальным путем. Для этой цели получили широкое распространение методы нанесения возмущения в определенном сечении потока и фиксации вызванных им последствий в другом сечении потока. Сигнал может быть различным по форме и по физической природе. Наибольшее распространение получили импульсная и ступенчатая формы возмущений. В качестве сигнала в поток вводят трассер (индикатор, краситель, солевой раствор и т.п.), химически не взаимодействующий со средой и не участвующий в массообмене.

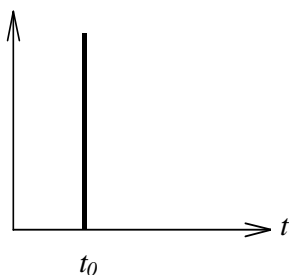
Отклик системы на нанесенное возмущение характеризует распределение времени пребывания частиц потока в аппарате. Функция отклика на возмущение, записанная в безразмерных

переменных (концентрация – время), является функцией времени пребывания элементов потока в объеме, ограниченном сечением ввода трассера и замера отклика системы.

3.3 Интегральная и дифференциальная функции распределения времени пребывания элементов потока

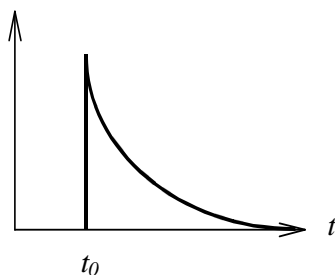
В химической технологии для определения функции распределения времени пребывания часто используются два вида возмущения: импульсное $\delta(t)$ (дельта-функция) и ступенчатое $I(t)$ (единичный скачок). При импульсной подаче трассера на выходе системы получается дифференциальная функция распределения времени прерывания (рис.3.1). Физически данная форма подачи трассера означает, что на вход аппарата в некоторый момент времени $t = t_0$ мгновенно подается единичное количество трассера. Одновременно начинают регистрировать концентрацию трассера во времени на выходе аппарата.

$$C_{\text{вх}}(t) = \delta(t)$$



а

$$C_{\text{вых}}(t) = \varphi(t)$$



б

Рис.3.1 $\delta(t)$ функция (а) и отклик на $\delta(t)$ функцию (б)

При подаче трассера в виде единичного скачка на выходе системы получается интегральная функция распределения времени пребывания (рис.3.2).

Физически рассматриваемая форма подачи означает, что в момент времени $t = t_0$ мгновенно включается подача трассера, после чего концентрация на входе аппарата поддерживается постоянной, т.е.

$$C_{\text{вх}}(t) = \begin{cases} C_0 = \text{const}, & t \geq t_0 \\ 0, & t < t_0 \end{cases}.$$

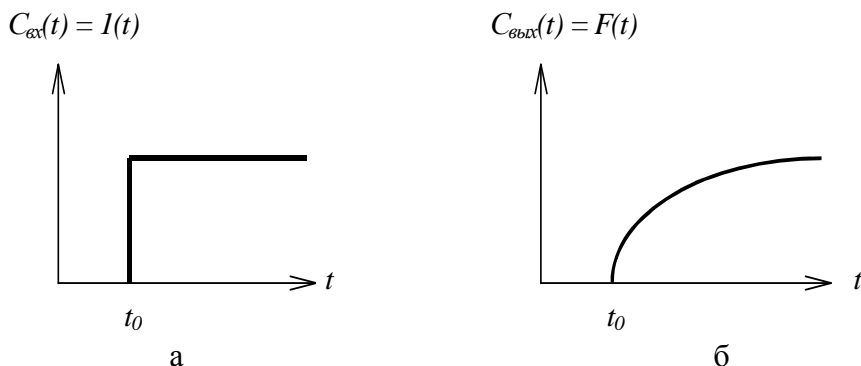


Рис.3.2 $I(t)$ -функция (а) и отклик на $I(t)$ функцию (б)

3.4 Типовые модели структуры потоков

Известно, что структура потока характеризуется степенью перемешивания частиц потока, которая определяет поле концентраций и градиент температуры. Это обстоятельство послужило предпосылкой для установления по характеру перемешивания некоторых типовых моделей гидродинамики.

К типовым моделям относится модель идеального перемешивания (МИП) и модель идеального вытеснения (МИВ). Эти модели теоретические и соответствуют идеальным потокам, однако, в ряде случаев их можно использовать для характеристики реальных потоков.

К типовым моделям структуры потоков также относятся диффузионная, ячеечная и комбинированные модели. Эти моде-

ли характеризуют реальные потоки и при предельных условиях переходят в одну из теоретических моделей – МИВ и МИП.

3.4.1 Модель идеального перемешивания

Согласно этой модели принимается, что поступающий в аппарат поток мгновенно распределяется по всему объему вследствие полного перемешивания частиц потока. При этом концентрация распределенного вещества во всех точках зоны идеального перемешивания и в потоке на выходе из него одинакова.

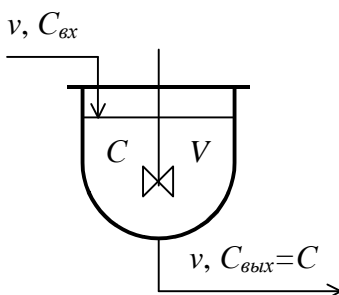


Рис.3.3 Схематическое изображение аппарата со структурой потока МИП

Изменение концентрации во времени в рассматриваемом потоке в дифференциальной форме запишется следующим образом

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v}{V} (C_{\text{вх}} - C). \quad (3.6)$$

Для заданных начальных условий $t = 0$, $C_{t=0} = C_0$, где $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$, C – концентрация вещества в потоке соответственно на входе, выходе и в любой точке объема аппарата, моль/м³; V – объем зоны идеального перемешивания, м³; v – объемная ско-

рость потока, поступающего в зону идеального перемешивания и выходящего из него, м/с; t – время, с.

Отношение V/v характеризует среднее время пребывания элементов потока в зоне идеального перемешивания; его принято называть средним временем пребывания элементов потока в аппарате и обозначать τ , оно определяется экспериментально либо расчетным путем.

Уравнение (3.6) с учетом τ можно записать

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{\text{вх}} - C).$$

МИП есть модель с сосредоточенными параметрами, так как основная переменная C изменяется только во времени.

Искомая функция $C(t)$ может принимать разные значения при различных входных сигналах $C_{\text{вх}}(t)$.

Если $C_{\text{вх}}(t) = I(t)$ – единичный скачок, то $C(t) = F(t)$, если $C_{\text{вх}}(t) = \delta(t)$ – дельта функция, то $C_{\text{вых}}(t) = \varphi(t)$. Для МИП указанные решения имеют вид:

– при ступенчатом сигнале на входе

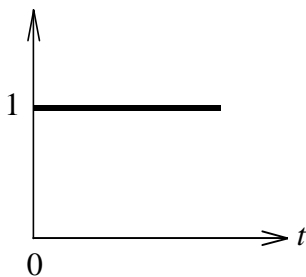
$$C_{\text{вых}}(t) = F(t) = (1 - e^{-t/\tau}); \quad (3.7)$$

– при импульсном сигнале на входе

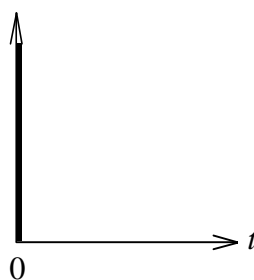
$$C_{\text{вых}}(t) = \varphi(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}. \quad (3.8)$$

Графическая интерпретация аналитических выражений для $F(t)$ и $\varphi(t)$ показана на рис.3.4 и 3.5.

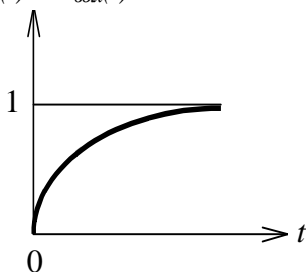
$$C_{\text{ex}}(t) = I(t)$$



$$C_{\text{ex}}(t) = \delta(t)$$



$$F(t) = C_{\text{ex}}(t)$$



$$\varphi(t) = C_{\text{ex}}(t)$$

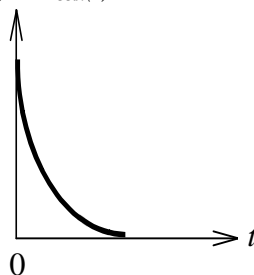


Рис.3.4 Вид F -кривой для МИП

Рис.3.5 Вид φ -кривой

Наилучшим образом МИП соответствует реальным потокам в проточных аппаратах с мешалкой, высота которых мало отличается от диаметра d , мешалка создает высокую степень перемешивания, а объемная скорость потока v невелика.

3.4.2 Модель идеального вытеснения

В соответствии с моделью идеального вытеснения принимается поршневое движение потока без перемешивания вдоль потока, при равномерном распределении концентрации вещества в направлении, перпендикулярном движению. При этом время пребывания всех элементов потока в зоне идеального вытес-

нения одинаково и равно отношению объема зоны вытеснения к объемному расходу жидкости $\tau = V/v$.

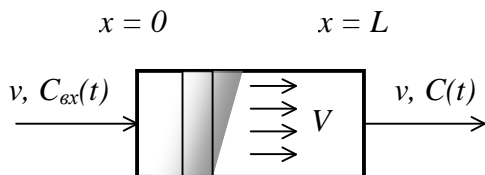


Рис.3.6 Схематическое изображение аппарата со структурой потока МИВ

Дифференциальное уравнение МИВ в общем виде записывают

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.9)$$

Начальные и граничные условия: $t = 0, C(t, x) = C(0, x)$; $t > 0, x = 0, C(t, 0) = C_{вх}$, где $U = v/S$ – средняя линейная скорость потока, м/с; S – площадь сечения зоны идеального вытеснения, м².

МИВ представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных, поскольку концентрация изменяется во времени и в пространстве $C(x, t)$. Эта модель является моделью с распределенными параметрами.

Если на вход объекта со структурой МИВ подать возмущение в виде единичного скачка или импульсной функции $C_{вх}(t) = I(t)$ или $C_{вх}(t) = \delta(t)$, то функция отклика $C_{вых}(t)$ соответственно выразится уравнениями F-кривой или ϕ -кривой

$$C(t) = F(t) = 1(t - r); \quad (3.10)$$

$$C(t) = \phi(t) = \delta(t - r). \quad (3.11)$$

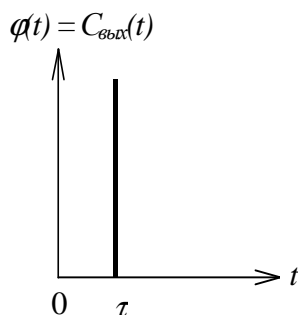
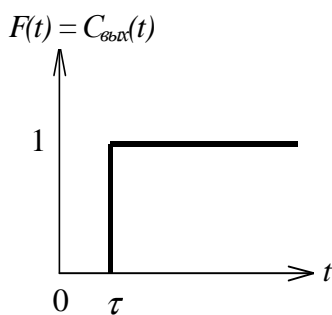
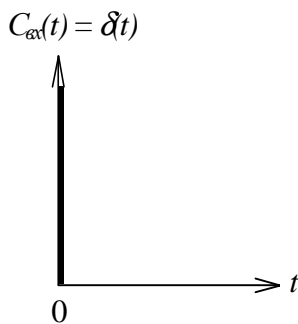
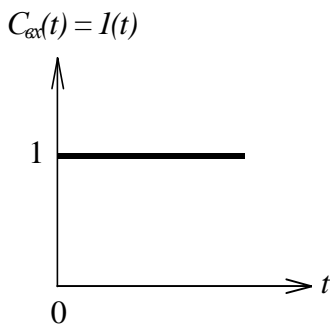


Рис.3.7 Вид F -кривой МИВ

Рис.3.8 Вид φ -кривой МИВ

Из графиков F -кривой и φ -кривой видно, что выходная кривая повторяет по форме входное возмущение со сдвигом по времени на величину τ .

Из анализа графиков F -кривой и φ -кривой МИВ вытекает практический вывод, которым пользуются при экспериментальном изучении неизвестной структуры потока в аппарате: если при ступенчатом или импульсном входных сигналах на выходе потока получается их повторение со сдвигом во времени, то это свидетельствует о том, что поток соответствует модели идеального вытеснения.

К МИВ близки трубчатые аппараты с большим отношением длины трубок к диаметру ($L/d > 100$) при турбулентном

движении жидкости ($Re > 10000$). Это объясняется тем, что при $L/d > 100$ продольное перемешивание незначительно и мало искажает поток вытеснения, а турбулентное движение при этом обеспечивает равномерное распределение концентрации по сечению аппарата.

3.4.3 Однопараметрическая диффузионная модель

Диффузионная модель получила широкое распространение при оценке структуры реальных потоков в аппаратах, в которых происходит продольное и продольно-радиальное перемешивание (например, поток в слоях насадки колонных аппаратов).

Природа возникновения продольного и радиального перемешивания весьма сложна. Исходя из теории массообмена, в настоящее время считают, что перемешивание возникает в результате молекулярной и конвективной диффузии.

Различают однопараметрическую и двухпараметрическую диффузионные модели. Если при построении модели учитывают только продольное перемешивание, а в радиальном направлении концентрацию принимают постоянной, то такая модель называется **однопараметрической** (ОДМ).

Если математическое описание учитывает кроме продольного и радиальное перемешивание, то при составлении модели необходимо ввести дополнительно второй параметр – коэффициент радиального перемешивания – D_R . Тогда модель становится двухпараметрической (ДДМ). Ввиду сложности решения уравнения ДДМ, она используется сравнительно редко.

При разработке ОДМ принимают следующее допущения:

- изменение концентрации вещества является непрерывной функцией координат (расстояние по длине аппарата);
- концентрация вещества в каждом сечении постоянна;

– объемная скорость потока $v = us$ и коэффициент продольного перемешивания D_L не изменяются по длине и сечению потока. Уравнение ОДМ запишется в следующем виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.12)$$

Начальные и граничные условия

$$t = 0, C(0, x) = C; \quad t > 0, x = 0, C(t, 0) = C_o,$$

где D_L – коэффициент продольного перемешивания, м/сек.

ОДМ характеризуется распределенными параметрами. При отсутствии продольного перемешивания ($D_L = 0$) уравнение (3.12) превращается в уравнение МИВ.

Коэффициент продольного перемешивания D_L находится опытным или расчетным путем. Гидродинамическое состояние в аппарате данного типа можно оценить значением критерия Пекле

$$Pe = \frac{U \cdot L}{D_L}. \quad (3.13)$$

При $Pe \rightarrow 0$, $D_L \rightarrow \infty$, ОДМ переходит в МИП, при $Pe \rightarrow \infty$, $D_L \rightarrow 0$, ОДМ переходит в МИВ.

В практике технологических расчетов ОДМ дает возможность достаточно хорошо воспроизвести свойства реального потока при исследовании многих аппаратов, в частности, пленочных, распылительных, барботажных, пульсационных, насадочных колонн, роторно-дисковых экстракторов, а также трубчатых аппаратов.

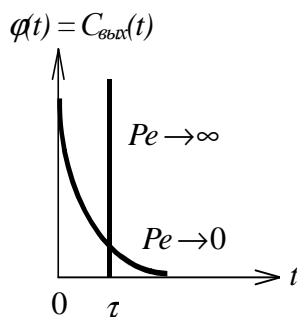
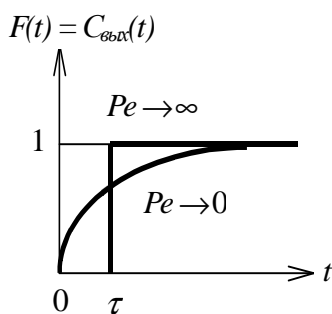
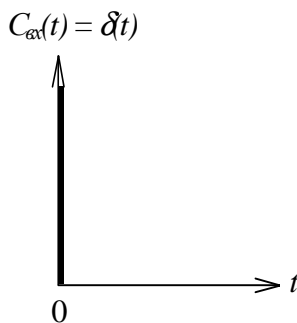
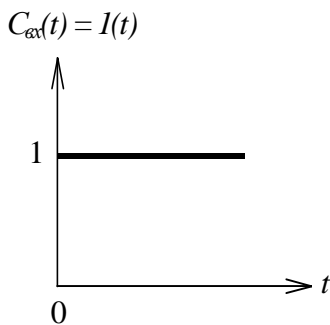


Рис.3.9 F -кривые ОДМ

Рис.3.10 φ -кривые ОДМ

3.4.4 Ячеечная модель

Типовые модели идеального перемешивания, идеального вытеснения, ОДМ с определенной степенью точности могут применяться для воспроизведения структуры и гидродинамических свойств потоков в различных аппаратах химической технологии. Однако идеальные модели в ряде случаев не адекватны реальному процессу, а диффузионная модель отличается сложностью. По этой причине в трубчатых и колонных аппаратах, а также в каскаде расположенных реакторов удобнее представить структуру реальных потоков в виде так называемой ячейчной модели (рис.3.11).

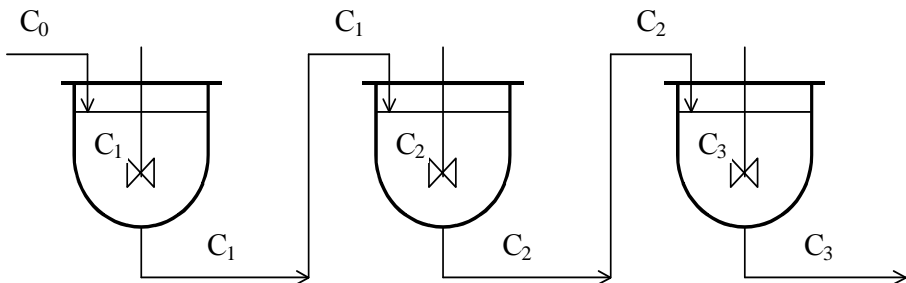


Рис.3.11 Принципиальная схема ячеечной модели

Физическая сущность ячеечной модели заключается в том, что движущийся материальный поток рассматривается состоящим из ряда последовательно соединенных ячеек. При этом принимается, что в каждой из таких ячеек поток имеет структуру полного перемешивания, а между ячейками перемешивание отсутствует. Количество предполагаемых ячеек идеального перемешивания n является параметром, характеризующим ячеечную модель реального потока. Если $n = 1$, ячеечная модель переходит в МИП, а если $n \rightarrow \infty$ – в МИВ.

При выводе уравнений ячеечной модели приняты следующие допущения:

- в каждой ячейке поток имеет структуру полного перемешивания, и концентрация C_i не изменяется в пределах каждой ячейки ($i = 1, 2, \dots, n$ – индекс ячейки);
- между ячейками перемешивание отсутствует;
- объемная скорость v не изменяется по длине и сечению потока.

Для удобства также принимается, что объемы каждой из n ячеек одинаковы и равны V_i , а сумма объемов всех ячеек равна $V = n \cdot V_i$; среднее время пребывания частиц в каждой ячейке $\tau = V_i/v$, а среднее время пребывания в системе $\tau = V/v$.

Поскольку в каждой ячейке поток находится в состоянии идеального перемешивания, то для любой i -й ячейки справедливо уравнение МИП

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} (C_{i-1} - C_i). \quad (3.14)$$

Если учесть, что $\tau_i = \tau/n$, то уравнение (3.14) примет вид

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{n}{\tau} (C_{i-1} - C_i). \quad (3.15)$$

Число ячеек n отражает степень перемешивания в аппарате и, следовательно, его роль в ячейечной модели аналогична критерию Пекле в диффузионной модели.

При определении числа ячеек в ряде случаев можно воспользоваться формальной аналогией между числом Пекле Pe и величиной n . Между этими параметрами существует связь, которая выражается зависимостью

$$n = \frac{U \cdot L}{2D_L} = \frac{Pe}{2}. \quad (3.16)$$

По зависимости (3.16) можно вычислить n и вместо диффузионной модели применить в исследованиях ячейечную модель, которая значительно проще.

Ячеечная модель достаточно точно воспроизводит свойства потоков в последовательно соединенных аппаратах с мешалками, создающими интенсивное перемешивание (каскады реакторов), в абсорбционных и экстракционных колоннах при некоторых гидродинамических режимах, и удовлетворительно в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

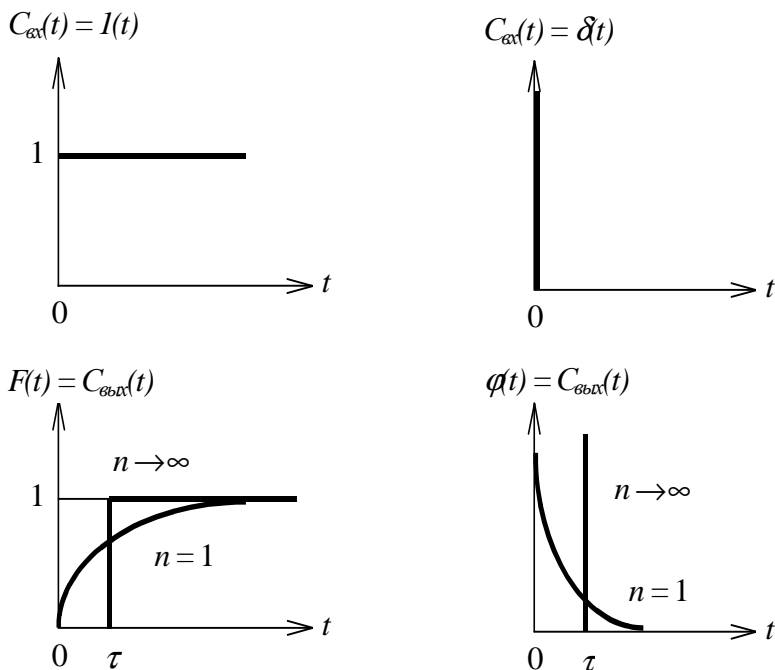


Рис.3.12 Вид F -кривых для
ячеечной модели

Рис. 3.13 Вид ϕ -кривых для
ячеечной модели

3.4.5 Комбинированные модели

Анализ движения реальных потоков показывает, что часто ни одна из перечисленных гидродинамических моделей достаточно точно не воспроизводит свойства потока. Последнее объясняется многими причинами, в том числе тем, что в различных частях аппарата устанавливается разная структура потока, наблюдаются такие явления как, застойные зоны, байпасирование, рециклы и т.п.

В подобных случаях прибегают к построению комбинированных моделей на основе рассмотренных ранее. Математи-

ческая модель процесса при этом существенно усложняется, однако таким способом удастся достигнуть требуемой точности воспроизведения свойств объекта моделирования.

Принцип построения комбинированных моделей состоит в том, что исследуемый процесс рассматривается разделенным на отдельные зоны, соединенные последовательно, параллельно или по схеме с обратной связью, каждая из зон характеризуется разной структурой потока. При этом комбинированная модель представляет собой сочетание математических описаний всех зон, составляющих процесс.

3.4.5.1 Зона идеального перемешивания – байпасный поток

Из схемы объекта (рис.3.14) следует, что входящий поток с объемной скоростью v в точке А раздваивается: часть потока поступает в зону идеального перемешивания (его объемная скорость v_1 и концентрация на входе C_{ex} , этот поток мгновенно распределяется по всему объему V , в каждой точке которого и на выходе из него устанавливается концентрация C_1); другая часть

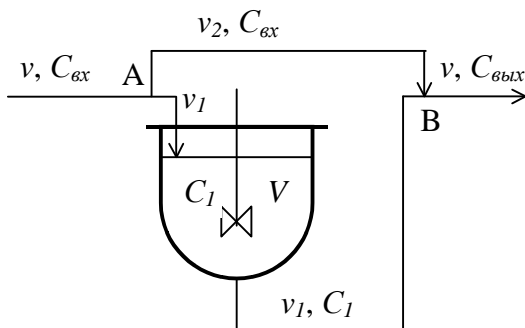


Рис.3.14 Схема объекта моделирования

– байпасный поток – не претерпевает никаких изменений, проскальзывает сразу на выход, минуя аппарат (его объемная скорость v_2 и неизменяющаяся концентрация C_{ex}).

Оба потока в точке В соединяются в один, концентрация вещества в нем $C_{вых}$ и объемная скорость $v = v_1 + v_2$, при этом $v_2 = v \cdot \beta$ (β – доля, показывающая какую часть общего расхода составляет байпасный поток) и $v_1 = (1 - \beta) \cdot v$.

$$C_{вых}(t) = F(t)$$

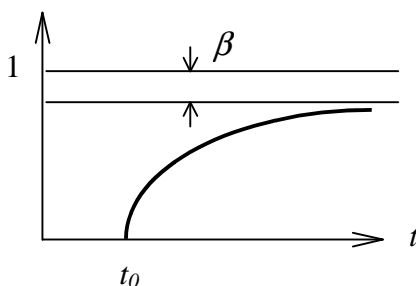


Рис.3.15 Вид F -кривой

В точке В, где байпасный поток соединяется с потоком, идущим с участка идеального перемешивания, выходная концентрация равна (из уравнения материального баланса)

$$C_{вых}(t) = \frac{v_1}{v} C_1(t) + \frac{v_2}{v} C_{ex}(t). \quad (3.17)$$

Если $C(t)$ – ступенчатый сигнал, то интегральная функция распределения времени пребывания имеет вид

$$F(t) = \beta + (1 - \beta) \cdot (1 - e^{-\tau/t}). \quad (3.18)$$

Как следует из графика (рис.3.15), построенного по уравнению (3.18), F -кривая в начале координат имеет скачок за счет

байпасного потока, а затем изменение концентрации происходит экспоненциально за счет зоны идеального перемешивания.

На практике F -кривую находят обычно экспериментально и используют как источник информации о структуре потока в моделируемом объекте. Если характер опытной F -кривой соответствует кривой, построенной по формуле (3.18), то правомерно полагать что моделируемый объект может быть представлен сочетанием зоны идеального перемешивания и байпасного потока.

3.4.5.2 Зона идеального перемешивания – застойная зона

Аппараты застойной зоны часто встречаются на практике, так как зоны относительно медленного обмена веществом возникают во многих случаях. Застойная зона не всегда очевидна, но влияние ее на структуру потока существенно и поэтому его необходимо учитывать.

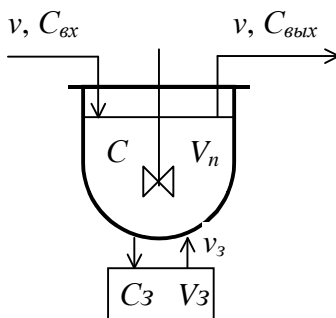


Рис.3.16 Схема объекта, сочетающего зоны идеального перемешивания и застойной зоны

Объект (рис.3.16), в котором поток состоит из зоны идеального перемешивания и застойной зоны, может быть описан комбинированной моделью: V – объем всего аппарата; V_n – объ-

ем зоны перемешивания; V_3 – объем застойной зоны; v – объемная скорость потока на входе и выходе аппарата, v_3 – объемная скорость потока на входе и на выходе в застойную зону; $C_{вх}$, $C_{вых}$ ($C = C_{вых}$) – концентрация вещества в потоке на входе и на выходе; C_3 – концентрация вещества в застойной зоне; $\tau_n = V_n/v$, $\tau_3 = V_3/v$, $T = (\tau_n, \tau_3, \tau)$ – соответственно, время пребывания на участке идеального перемешивания, застойной зоны и во всем объекте.

Информацию о реальном потоке можно получить из анализа F -кривой или φ -кривой, найденных экспериментально на реальном объекте (рис.3.17).

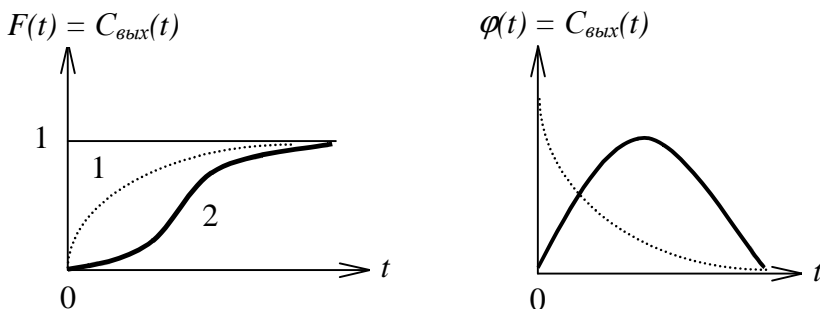


Рис.3.17 $F(t)$ и $\varphi(t)$ – кривые комбинированной модели

При наличии застойной зоны происходит аккумуляция в ее объеме некоторого количества вещества, которое пропорционально площади между кривыми 1 и 2. Отклонение опытной F -кривой 2 от идеальной кривой 1 указывает на существование в аппарате застойной зоны.

Для оценки параметров рассматриваемой комбинированной модели (τ_n , τ_3 , τ) можно использовать φ -кривую. При этом исходят из того, что абсциссы центра тяжести площади под импульсными кривыми 3 и 4 соответственно равны τ_n на участке

перемешивания или времени пребывания T во всем аппарате с застойной зоной ($T > \tau_n$).

3.4.5.3 Зона идеального перемешивания – зона идеального вытеснения

А) Параллельное соединение

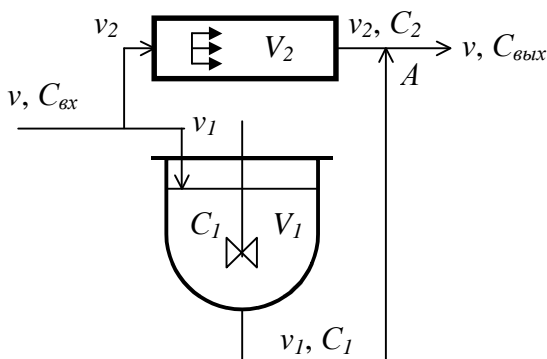


Рис.3.18 Схема объекта с зоной перемешивания с зоной вытеснения

Комбинированная модель такого объекта, схематически изображенного на рис.3.18, должна описывать гидродинамику потока, часть которого попадает в зону идеального вытеснения, а затем в точке А соединяется с другой частью потока, прошедшего зону идеального перемешивания.

Из уравнения баланса вещества в точке А, где соединяются поток перемешивания ($v_1 C_1$) и поток вытеснения ($v_2 C_2$), можно найти

$$C_{вых}(t) = \frac{v_1}{v} C_1(t) + \frac{v_2}{v} C_2(t), \quad (3.19)$$

где $C_{вых}(t)$, $C_1(t)$, $C_2(t)$ – концентрации на выходе объекта в зонах перемешивания и вытеснения; v , v_1 , v_2 – соответственно, общий

расход и расходы в зонах перемешивания и вытеснения.

Интегральная функция имеет вид

$$F(t) = (1 - \beta) \cdot (1 - e^{-\tau/t}) + \beta \cdot 1(t - \tau). \quad (3.20)$$

$$F(t) = C_{\text{блх}}(t)$$

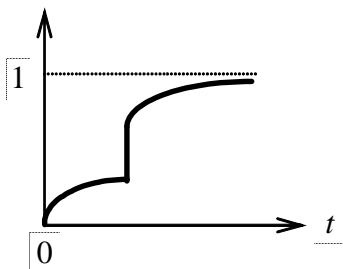


Рис.3.19 F -кривая

Если опытная F -кривая, полученная на реальном аппарате (рис.3.19), совпадает с графиком, построенным по уравнению (3.20), то можно применить комбинированную модель, сочетающую параллельные зоны ИП и ИВ для данного объекта.

Б) Последовательное соединение

Последовательное расположение указанных зон можно представить в двух вариантах (рис.3.20). Если $C(t)$ есть ступенчатая функция, то

$$F(t) = I(t - \tau).$$

Графическая интерпретация такой кривой в точности соответствует F -кривой со сдвигом на τ . Следует, однако, иметь в виду, что кривая, изображенная на рис.3.21, справедлива для обоих вариантов соединений, структура потоков будет зависеть от расположения зон.

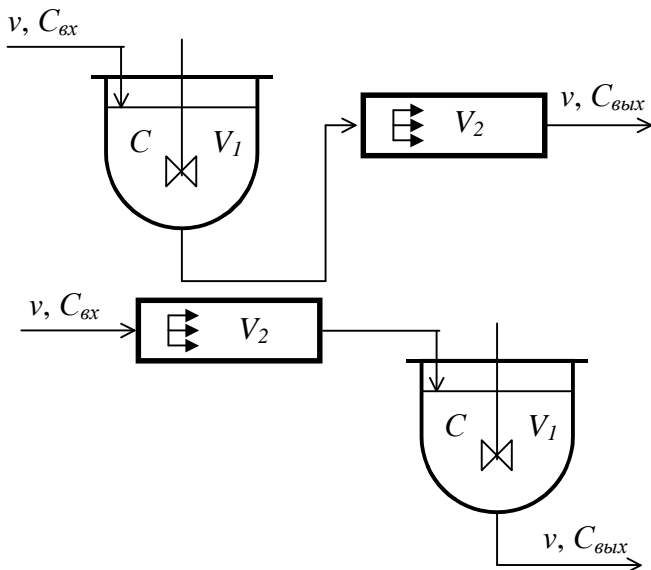


Рис.3.20 Схема объекта с последовательными зонами смешения и вытеснения

Поэтому в данном случае реакция объекта на входное возмущение не может служить однозначной характеристикой реального потока.

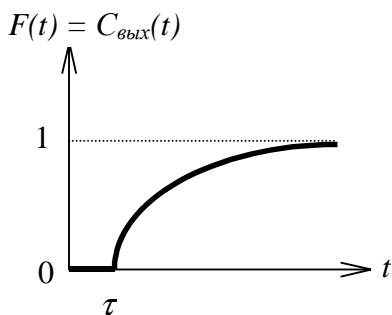


Рис.3.21 F -кривая модели

3.5 Алгоритм идентификации математического описания структуры потоков

Наибольшее распространение получили методы идентификации, основанные на сравнении различных числовых характеристик функций отклика. При этом используется понятие момента, заимствованное из теории вероятностей, согласно которой функция распределения случайной величины может быть охарактеризована числовыми величинами (моментами различных порядков).

Безразмерным начальным моментом i -го порядка, характеризующим φ -кривую, является интеграл вида

$$M_i = \int_0^{\infty} t^i \varphi(t) dt, \quad (3.21)$$

где t и $\varphi(t)$ – безразмерные время и концентрация.

Безразмерный центральный момент i -го порядка

$$\eta_i = \int_0^{\infty} (t - M_1)^i \varphi(t) dt, \quad (3.22)$$

где M_1 – среднее значение, или математическое ожидание, равное первому начальному моменту.

Для функции распределения времени пребывания, получаемой при импульсном вводе трассера в поток на входе его в аппарат, первый начальный момент M_1 представляет собой среднее время пребывания.

Из выражения (3.22) следует, что первый центральный момент всегда равен нулю, т.е. $\eta_1 = 0$.

Второй центральный момент, называемый дисперсией, является мерой рассеяния времени пребывания и определяется по формуле

$$\eta_2 = \sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^2 \varphi(t) dt = M_2 - M_1^2. \quad (3.23)$$

Третий центральный момент η_3 называется асимметрией, характеризует степень асимметричности кривой распределения (φ -кривой). Он определяется из уравнения

$$\eta_3 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^3 \varphi(t) dt. \quad (3.24)$$

Четвертый центральный момент, называемый эксцессом распределения, характеризует островершинность распределения и равен

$$\eta_4 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^4 \varphi(t) dt. \quad (3.25)$$

Обычно при расчете моментов по экспериментальным кривым используется ступенчатая аппроксимация, т.е. расчет моментов выполняется по формулам:

– начальные моменты

$$M_0 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot c_i; \quad M_1 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot t_i \cdot c_i; \quad M_2 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot t_i^2 \cdot c_i;$$

(M_0 – площадь, ограниченная кривой $\varphi(t)$ и осью t)

– масштабированные моменты

$$M_0^M = \frac{M_0}{M_0} = 1; \quad M_1^M = \frac{M_1}{M_0}; \quad M_2^M = \frac{M_2}{M_0};$$

– безразмерные моменты

$$M_i^T = \frac{M_i^M}{M_1^i}; \quad M_2^T = \frac{M_2^M}{M_1^2}.$$

В формулах для начальных моментов значения c_i определяются из графика экспериментальной кривой $\varphi(t)$ как среднее значение внутри каждого интервала (рис.3.22).

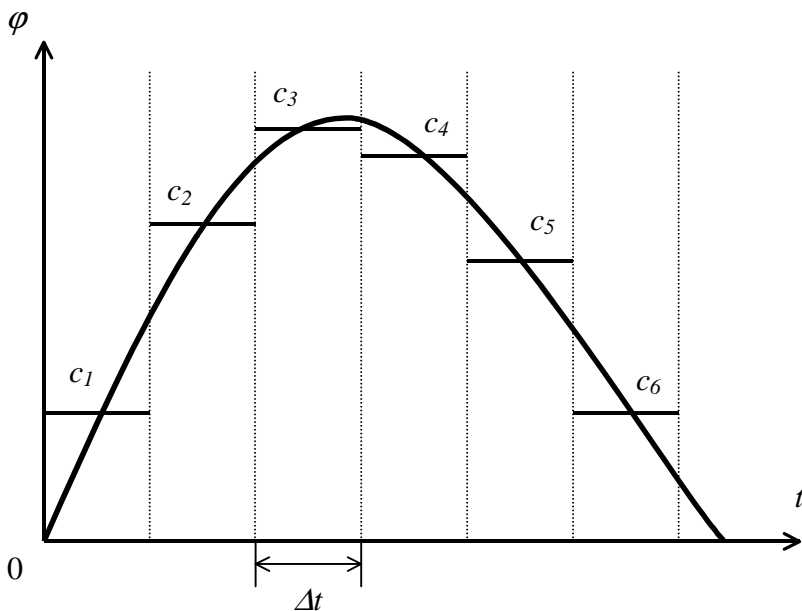


Рис.3.22 Определение моментов методом прямоугольников

Между безразмерными моментами и параметрами моделей существуют следующие соотношения

$$M_{2ОДМ}^T = 1 + \frac{2}{Pe}; \quad M_{2ям}^T = 1 + \frac{1}{n},$$

где Pe – критерий Пекле, n – число ячеек.

Таким образом, алгоритм идентификации математической модели структуры потока заключается в вычислении всех моментов и в определении с их помощью параметров выбранной модели.

3.6 Практический пример

Через насадочный аппарат длиной $L = 10$ м, внутренним диаметром $d = 0,065$ м и коэффициентом заполнения насадкой $\phi = 0,7$ протекает жидкость с объемной скоростью $v = 0,001$ м³/с. Построить математическую модель структуры гидродинамического потока в аппарате.

Первый этап – проведение эксперимента. На вход аппарата подается трассирующее вещество в виде δ -функции. На выходе аппарата измеряем его концентрацию, представляющую собой дифференциальную функцию распределения времени пребывания. Данные представлены в табл.3.2.

Таблица 3.2 – Исходная функция распределения

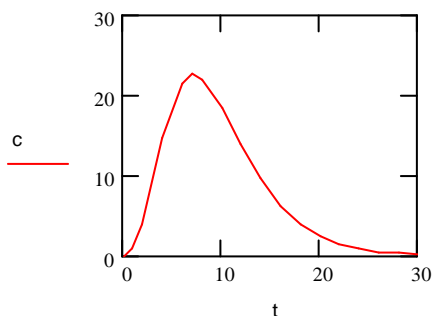
$$tc := \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 4 & 6 & 7 & 8 & 10 & 12 & 14 & 16 & 18 & 20 & 22 & 24 & 26 & 28 & 30 \\ 0 & 1 & 3.8 & 14.6 & 21.3 & 22.6 & 21.8 & 18.4 & 14 & 9.6 & 6.2 & 3.8 & 2.3 & 1.4 & 1 & .5 & .3 & .1 \end{pmatrix}$$


Рис.3.23 Функция распределения времени пребывания

Второй этап – выбор вида модели. Выбор математической модели можно сделать на основе анализа кривой функции распределения времени пребывания частиц в аппарате и соотношения его размеров. Исходя из соотношения размеров аппарата ($L / d > 20$), можно выбрать либо модель идеального вытеснения, либо однопараметрическую диффузионную модель. Из рис.3.1 видно, что график дифференциальной функции, построенной по данным табл.3.2, соответствует однопараметрической диффузионной модели. Уравнение этой модели

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

где U – линейная скорость потока, D_x – коэффициент продольного перемешивания.

Начальные условия

$$t = 0 \quad c(t, x) = c(0, x) = 0.$$

Граничные условия

$$x = 0 \quad c(t, x) = c(t, 0) = c_{bx}.$$

Третий этап – идентификация параметров выбранной зависимости. Решаем задачу с помощью пакета Mathcad. Транспонируем матрицу tc и присвоим имя t вектору, состоящему из элементов первой строки матрицы tc и имя c вектору, состоящему из элементов второй строки этой же матрицы

$$t := (tc^T)^{<0>} \quad c := (tc^T)^{<1>}$$

Для вычисления моментов необходимо получить таблицу значений t_i . Для этого необходимо, используя диалоговое окно «Слежение» ($X - Y \text{ Trace}$), считать координаты c_i для соответствующих значений t_i . Результаты приведены в табл.3.3.

Таблица 3.3 – Расчетная функция распределения

$$t_1 c_1 := \begin{pmatrix} 1 & 3 & 5 & 7 & 9 & 11 & 13 & 15 & 17 & 19 & 21 & 23 & 25 & 27 & 29 \\ 1 & 7.5 & 17.25 & 22.8 & 20.25 & 16.8 & 12.15 & 8.1 & 5.4 & 3.3 & 2.1 & 1.35 & 1.05 & .6 & .3 \end{pmatrix}$$

Введем обозначения: t_1 – среднее время для каждого участка; c_1 – значение концентрации, соответствующее высоте i -го прямоугольника

$$t_1 := (t_1 c_1^T)^{<0>} \quad c_1 := (t_1 c_1^T)^{<1>}$$

Эффективный объем аппарата V рассчитывается по формуле

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L \cdot (1 - \varphi)$$

Линейная скорость потока равна

$$U = \frac{v}{V}$$

Коэффициент продольного перемешивания D_x равен

$$D_x = \frac{U \cdot L}{Pe}$$

Для нахождения значения критерия Пекле Pe рассмотрим дифференциальную функцию распределения времени пребывания, полученную на основе экспериментальных данных (см. рис.3.22). Эта функция может быть охарактеризована ее числовыми характеристиками – моментами. Для определения моментов построенный график разбиваем по оси X на равные интервалы и методом прямоугольников находим площадь под кривой для каждого интервала.

$$i := 0 \dots 29 \quad t_2 := 2 \quad n := 14$$

Вычислим размерные моменты

$$M_0 = \sum_{i=0}^n t_2 c_{1i}; \quad M_0 = 239,9;$$

$$M_1 = \sum_{i=0}^n t_2 t_{1i} c_{1i}; \quad M_1 = 2,393 \times 10^3;$$

$$M_2 = \sum_{i=0}^n t_2 (t_{1i})^2 c_{1i}; \quad M_2 = 2,981 \times 10^4.$$

Вычислим приведенные и безразмерный моменты

$$M_1^M = \frac{M_1}{M_0}; \quad M_1^M = 9,976;$$

$$M_2^M = \frac{M_2}{M_0}; \quad M_2^M = 124,251;$$

$$M_2^T = \frac{M_s^M}{(M_1^M)^2}; \quad M_2^T = 1,248.$$

Зная второй безразмерный момент второго порядка, можно вычислить по приведенным выше формулам значение критерия Пекле: $Pe = 2/(M_2^T - 1) = 8,05$; коэффициент продольного перемешивания $D_x = 1,248$ и линейную скорость потока $U = 1,005$.

Таким образом, найденная однопараметрическая диффузионная модель будет иметь вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -1,005 \frac{\partial C}{\partial x} + 1,248 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Начальные условия

$$t = 0 \quad c(t, x) = c(0, x) = 0.$$

Граничные условия

$$x = 0 \quad c(t, x) = c(t, 0) = c_{bx}.$$

Решение дифференциальных уравнений в частных производных (уравнение ОДМ) достаточно сложно, поэтому для проверки адекватности модели перейдем к ячеечной модели. Это допустимо, если

$$M_{2ОДМ}^T = M_{2ЯМ}^T.$$

Число ячеек согласно формуле (2.3) равно

$$N = \frac{1}{M_2^T - 1} = 4.$$

Получили ячеечную модель с четырьмя ячейками, уравнения которой записываются следующим образом

$$\frac{dc_1}{dt} = -k \cdot c_1$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k \cdot (c_1 - c_2)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k \cdot (c_2 - c_3)$$

$$\frac{dc_4}{dt} = k \cdot (c_3 - c_4)$$

где $k = \frac{N \cdot v}{V}$ – коэффициент, определяющий скорость «разбавления» потока; $k = 0,404$.

Начальные условия

$$c_1 = 100; \quad c_2 = c_3 = c_4 = 0.$$

Четвертый этап – решение модели и выводы о ее адекватности. При выборе модели и определении параметров выбранной зависимости получили систему четырех дифференциальных уравнений с четырьмя неизвестными, но нас интересуют только значения концентрации на выходе последней ячейки, т.е. изменение концентрации c_4 . Систему решаем при помощи встроенной функции **rkfixed**, в результате получим таблицу значений времени t_i и расчетной концентрации на выходе аппарата c_i .

ORIGIN:= 1

Задание начальных условий

$$c = \begin{pmatrix} 100 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Задание правых частей дифференциальных уравнений

$$D(t, c) = \begin{pmatrix} -k \cdot c_1 \\ k \cdot (c_1 - c_2) \\ k \cdot (c_2 - c_3) \\ k \cdot (c_3 - c_4) \end{pmatrix}.$$

Обращение к функции **rkfixed**

$Z := \text{rkfixed}(c, 0, 30, 100, D)$

где c – основанная переменная; 0,30 – отрезок интегрирования или время проведения эксперимента; 100 – число точек интегрирования или замеров; D – правая часть системы уравнений.

Результат решения системы дифференциальных уравнений

	1	2	3	4	5
1	0	100	0	0	0
2	0.3	88.577	10.744	0.652	0.026
3	0.6	78.458	19.034	2.309	0.186
4	0.9	69.496	25.289	4.602	0.558
5	1.2	61.557	29.867	7.246	1.172
6	1.5	54.525	33.07	10.029	2.027
7	1.8	48.297	35.15	12.792	3.103
8	2.1	42.78	36.324	15.422	4.365
9	2.4	37.893	36.771	17.842	5.771
10	2.7	33.564	36.642	20.002	7.278
11	3	29.73	36.063	21.873	8.844
12	3.3	26.334	35.137	23.443	10.426
13	3.6	23.326	33.953	24.712	11.99
14	3.9	20.661	32.581	25.689	13.503
15	4.2	18.301	31.079	26.39	14.938
16	4.5	16.211	29.495	26.834	16.275

Z =

Введем обозначения

$$c_1 := Z^{(2)} \quad c_2 := Z^{(3)} \quad c_3 := Z^{(4)} \quad c_4 := Z^{(5)} \quad t := Z^{(1)}$$

На рис.3.24 приведены экспериментальная и расчетные функции распределения на выходе каждой ячейки.

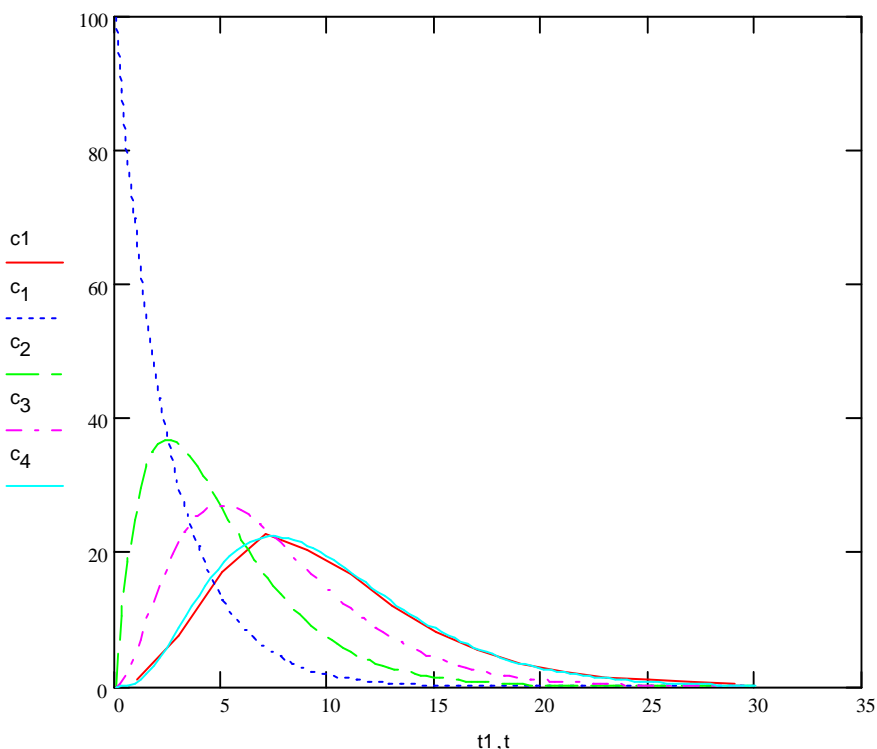


Рис.3.24 Экспериментальная и расчетная функции распределения

Сравнение экспериментальной кривой и расчетной функции распределения в последней ячейке дает возможность судить об адекватности модели. Если кривые расположены достаточно близко друг к другу, то можно сказать, что модель адекватна структуре потока. Если нет, – то модель выбрана неправильно, и все вычисления надо начинать вновь со второго этапа.

3.7 Варианты заданий для самостоятельной работы

В табл.3.4 приведены задачи 1 – 10, причем значения времени t – общие для всех вариантов. Все параметры аппарата,

кроме степени заполнения насадкой, такие же, как в рассмотренном примере, поэтому значения φ приведены в последней строке таблицы. Необходимо по этим данным рассчитать моменты функции распределения и определить число ячеек n ячеичной модели.

Таблица 3.4 – Задания для самостоятельной работы

t, с	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	5,4	0,3	0,1	4,3	0,5	0,1	6,5	1,0	0,1	3,3
2	14,4	2,0	0,8	12,2	2,8	0,5	16,5	4,9	1,1	9,9
3	21,7	4,9	2,6	19,3	6,8	1,8	23,6	10,6	3,6	16,5
4	25,8	8,7	5,5	24,2	11,3	3,9	26,8	16,1	7,2	21,7
5	27,1	12,6	9,0	26,6	15,5	6,8	26,7	20,0	11,3	25,1
6	26,1	16,1	12,5	27,0	18,9	9,9	24,5	22,0	14,9	26,8
7	23,8	18,9	15,6	25,9	21,2	13,0	21,3	22,3	17,6	27,0
8	20,9	20,9	17,8	23,8	22,2	15,6	17,7	21,2	19,1	26,1
9	17,4	22,0	19,1	21,3	22,3	17,6	14,3	19,3	19,5	24,5
10	14,7	22,4	19,5	18,5	21,6	18,9	11,2	16,9	19,0	22,4
12	9,5	21,2	18,2	13,2	18,5	19,4	6,6	11,9	16,0	17,7
14	5,8	18,5	15,2	8,9	14,6	17,9	3,6	7,7	12,1	13,2
16	3,4	15,2	12,6	5,8	10,8	15,2	1,9	4,6	8,4	9,5
18	1,9	11,9	8,4	3,6	7,7	12,1	1,0	2,7	5,4	6,6
20	1,1	8,9	5,7	2,2	5,2	9,1	0,5	1,5	3,4	4,5
22	0,6	6,5	3,8	1,3	3,4	6,6	0,2	0,8	2,0	3,0
24	0,3	4,6	2,4	0,8	2,2	4,7	0,1	0,4	1,2	1,9
26	0,2	3,3	1,5	0,5	1,4	3,2	0	0,2	0,6	1,2
28	0,1	2,2	0,9	0,3	0,9	2,1		0,1	0,4	0,8
30	0	1,5	0,5	0,2	0,5	1,4		0	0,2	0,5
32		1,0	0,3	0,1	0,3	0,9			0,1	0,3
34		0,7	0,2	0	0,2	0,6			0	0,2
36		0,4	0,1		0,1	0,4				0,1
38		0,3	0		0	0,2				0
40		0,2				0,1				
42		0,1				0				
44		0								
φ	0,77	0,6	0,625	0,74	0,66	0,6	0,8	0,73	0,67	0,7

4 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Теплообменом называется любой процесс переноса теплоты, в котором она в соответствии со вторым началом термодинамики самопроизвольно переходит от более нагретой среды к менее нагретой.

Следует различать процессы теплообмена, осуществляемые путем непосредственного соприкосновения сред, и процессы лучистого теплообмена, при котором энергия передается от одной среды к другой посредством электромагнитного поля.

Элементарный процесс распространения теплоты только вследствие движения молекул называется **теплопроводностью**, а процесс, обусловленный перемещением частиц среды, – **конвекцией**. Перенос теплоты теплопроводностью происходит главным образом в твердых телах, так как теплопроводность жидкостей и газов невелика.

Распределение теплоты конвекцией может происходить только в жидкостях и газах. Различают два вида конвекции – свободную и вынужденную. Если движение теплоносителя возникает за счет движущих сил, вызванных перепадом температур, то конвекция называется **естественной**. Когда же перемещение теплоносителя происходит за счет перепада давления, создаваемого насосом, вентилятором и т.п., то конвекцию принято называть **вынужденной**.

В практических условиях процессы переноса теплоты характеризуются совокупностью всех трех явлений: теплопроводности, конвекции и излучения. Таким образом, процессом переноса теплоты является **теплопередача**.

В химической промышленности для реализации процессов теплообмена между различными средами используют раз-

ные типы теплообменных аппаратов, среди которых наиболее распространенными являются кожухотрубчатые и теплообменники типа «труба в трубе».

Процессы теплообмена в кожухотрубчатом теплообменном аппарате или аппарате «труба в трубе» как совокупность сложных физических явлений представляют собой совокупность ряда элементарных процессов теплообмена – теплопроводности, конвекции, излучения.

Теплообменные аппараты являются наиболее распространенными и необходимыми элементами различных технологических и энергетических установок. На теплообменники приходится значительная часть капитальных вложений и эксплуатационных расходов. Поэтому вопросы оптимального проектирования и оптимального управления теплообменом имеют большое значение, так как всё это дает значительный экономический эффект.

Температурное поле

Температурным полем называется совокупность значений температур в данный момент времени во всех точках рассматриваемого пространства.

Если температура поля с течением времени τ изменяется, то оно называется **нестационарным** и описывается уравнением

$$T = f(x, y, z, \tau), \quad (4.1)$$

где x, y, z – координаты точки поля.

Если же температура в каждой точке поля с течением времени τ остается неизменной, то такое температурное поле называется **стационарным**. Температура, в этом случае, является функцией только пространственных координат

$$T = f(x, y, z), \quad \partial T / \partial \tau = 0. \quad (4.2)$$

В каждый момент времени в температурном поле можно выделить поверхности, имеющие одинаковые температуры. Такие поверхности называются изотермическими. В стационарном температурном поле изотермические поверхности с течением времени не меняют свой вид и расположение, в то время как в нестационарном поле они со временем изменяются.

Температурный градиент

Одной из характеристик температурного поля является температурный градиент, представляющий собой вектор, направленный по нормали к изотермической поверхности в сторону возрастания температуры. На рис.4.1. изображены изотермические поверхности, температуры которых отличаются на ΔT .

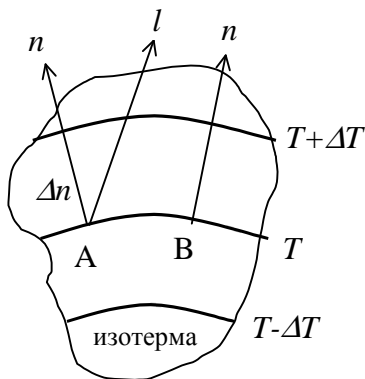


Рис.4.1 К понятию температурного градиента

Из рисунка видно, что интенсивность изменения температуры по разным направлениям (из точки А лучи n и l) неодинакова. Наибольшая разность температур на единицу длины наблюдается в направлении нормали n к изотермической поверхности в точке А, так как расстояние между соседними изотермами Δn при этом меньше, чем в точке В.

Предел отношения изменения температуры ΔT к расстоянию между изотермами по нормали Δn , когда Δn стремится к нулю, называется **температурным градиентом**

$$\text{grad } T = \lim(\Delta T / \Delta n)_{\Delta n \rightarrow 0} = (\partial T / \partial n)_{\text{но}}. \quad (4.3)$$

В общем случае для различных точек одной и той же изотермической поверхности (например, для точек А и В) градиент температуры различен не только по направлению, но и по величине. За положительное направление градиента принято направление возрастания температуры.

4.1 Основы теплового расчета

Несмотря на многообразие конструкций и принципов работы теплообменных аппаратов, процессы теплообмена в них подчиняются общим закономерностям, а основные положения методики их расчета могут быть рассмотрены в общей постановке.

До недавнего времени расчет теплообменных аппаратов приводился только для стационарных режимов, и при этом в основном решались две задачи:

1. Для заданных параметров на входе и выходе из аппарата и типа теплообменной поверхности определить требуемую площадь поверхности теплообмена и произвести его конструктивную разработку. Это есть проектный расчет.

2. Для реально существующего аппарата при заданных параметрах потоков на входе определить количество передаваемой теплоты и параметры потоков на выходе из аппарата. Это задача проверочного расчета.

К этим двум задачам можно добавить третью, так называемый оптимальный расчет теплообменного аппарата. Решение этой задачи возможно благодаря использованию ЭВМ. Суть

этой задачи сводится к расчету оптимального теплообменника по выбранному критерию.

Тепловой расчет теплообменных аппаратов базируется на уравнениях теплового баланса и теплопередачи.

Решение нестационарных задач теплообмена возможно только при использовании математических моделей, записанных на основе моделей структуры потоков теплоносителей.

4.1.1 Проектный расчет теплообменного аппарата

Задачей проектного расчета является определение геометрических размеров и режима работы теплообменника, необходимого для отвода или подвода заданного количества теплоты к теплоносителю.

При проектном расчете задают:

1. Тип аппарата и общие геометрические характеристики поверхности теплообмена (размеры труб, оребрения, толщина стенок и др.).

2. Параметры теплоносителей на входе и выходе из аппарата (температура, давление и т.д.)

3. Тепловую мощность аппарата Q или расход сред.

Взаимность изменений температур теплоносителей определяется условием теплового баланса, которое для бесконечно малого элемента теплообменника имеет вид

$$- G_1 C_{p1} dT_1 = G_2 C_{p2} dT_2. \quad (4.4)$$

где G_1 , G_2 , C_{p1} , C_{p2} – расходы и теплоемкости теплоносителей 1 и 2, T_1 и T_2 – их температуры в произвольном сечении аппарата. Уравнение теплового баланса для всего аппарата получается путем интегрирования уравнения (4.4) при определенных начальных условиях и имеет вид

$$G_1 C_{p1} (T_{k1} - T_{h1}) = G_2 C_{p2} (T_{h2} - T_{k2}), \quad (4.5)$$

где T_{h1} и T_{h2} , T_{k1} и T_{k2} – начальные и конечные температуры теплоносителей.

Уравнение (4.5) содержит две неизвестные: G_1 или G_2 и T_{k1} или T_{k2} . Следовательно, это уравнение является неопределенным. Общий прием решения этих задач заключается в использовании метода последовательных приближений, состоящего в том, что вначале принимаются определенные решения относительно неизвестных технологических параметров, затем путем пересчета проверяется до получения результатов с желаемой степенью точности.

4.1.2 Проверочный расчет теплообменного аппарата

Целью проверочного расчета теплообменного аппарата заданной конструкции является определение температур потоков на выходе T_{k1} , T_{k2} при заданных площадях поверхности теплообмена F , расхода сред G_1 , G_2 и значений температуры на входе T_{h1} и T_{h2} .

4.2 Математические модели теплообменников

Обычно принимают, что движение потоков теплоносителя и хладагента характеризуется гидродинамическими моделями идеального смешения, идеального вытеснения, ячеечной моделью, ОДМ или их комбинацией.

Если гидродинамическая структура потоков в теплообменном аппарате соответствует модели идеального смешения, то во всем потоке происходит полное смешение молекул потока. В таком случае любое изменение температуры потока на входе в зону идеального смешения мгновенно распространяется по всему объему зоны.

Гидродинамическая структура потока теплоносителя, соответствующая модели идеального смешения, имеет место в те-

плоообменных аппаратах с изменением агрегатного состояния потоков – в конденсаторах, кипятильниках, испарителях. Уравнение, описывающее изменение температуры для теплообменника в зоне идеального смешения, имеет вид

$$VC_p \frac{dT}{d\tau} = \nu C_p (T_{\text{ex}} - T), \quad (4.6)$$

где V – объем зоны идеального смешения; ν – объемная скорость; T_{ex} , T – температура потока на входе и в зоне идеального смешения; C_p – теплоемкость потока; τ – время.

Условие физической реализуемости модели идеального вытеснения выполняется в случае поршневого потока, когда предполагается, что в направлении его движения смешение полностью отсутствует, а в направлении, перпендикулярном движению, происходит идеальное смешение. Гидродинамическая структура потока, соответствующая модели идеального вытеснения, характерна для движения потоков в трубном пространстве кожухотрубчатых теплообменников различных конструкций, а также для теплообменного аппарата типа «труба в трубе».

Уравнение, описывающее изменение температуры в зоне идеального вытеснения, имеет вид

$$S_B C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\nu C_p \frac{\partial T}{\partial l}, \quad (4.7)$$

где S_B – сечение зоны идеального вытеснения; l – координата длины аппарата.

Диффузионная модель гидродинамической структуры потоков соответствует такому движению потоков, когда в направлении его движения существует продольное смешение, а в перпендикулярном направлении предполагается наличие идеального смешения.

Диффузионная модель значительно лучше, чем модель идеального вытеснения, описывает гидродинамические условия в реальных кожухотрубчатых теплообменниках. Уравнение, характеризующее изменение температуры по длине зоны, имеет вид

$$S_B C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = S_B E_T \frac{\partial T}{\partial l} - v C_p \frac{\partial T}{\partial l}, \quad (4.8)$$

где E_T – коэффициент продольного переноса теплоты.

Температуры потоков в теплообменных аппаратах могут изменяться в каждой точке потока не только в результате его движения, но также из-за теплообмена с окружающей средой или за счет источника теплоты. Интенсивность источника теплоты записывается следующим образом

$$Vq_T = F \cdot K \cdot \Delta T, \quad (4.9)$$

где F – поверхность теплообмена, отнесенная к единице объема; K – коэффициент теплопередачи; ΔT – разность температур.

Уравнения (4.6) и (4.7) для температур потока с учетом источника теплоты в потоке имеют вид

$$VC_p \frac{dT}{d\tau} = vC_p (T_{ex} - T) + Vq_T; \quad (4.10)$$

$$S_B C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -vC_p \frac{\partial T}{\partial l} + S_B q_T. \quad (4.11)$$

Учитывая (4.9) и зная, что $V = S \cdot L$ из (4.11) получим

$$S_B C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -vC_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{S_B \cdot F \cdot K \cdot \Delta T}{S_B \cdot L}$$

$$\text{или} \quad S_B C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -vC_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T. \quad (4.12)$$

Аналогично для ОДМ с учетом (4.9) имеем

$$S_B C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = S_B E_T \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - \nu C_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T. \quad (4.13)$$

Для описания гидродинамической структуры потоков в реальных теплообменных аппаратах используются ячеечная модель и комбинированные модели движения потоков: модель идеального смешения с застойной зоной; модель идеального смешения с байпасом; последовательное соединение двух моделей МИС и МИВ. Применение таких моделей для описания гидродинамической структуры потоков позволяет описать изменение профиля температур как по длине, так и в объеме теплообменного аппарата.

4.3 Теплообменник типа «перемешивание-перемешивание»

Математическая модель такого теплообменника (рис.4.2) представляет собой систему уравнений типа (4.7), записанных для теплоносителя и хладагента

$$\begin{aligned} V_1 C_{p1} \frac{dT_1}{d\tau} &= v_1 C_{p1} (T_{\text{ex1}} - T_1) - F \cdot K \cdot (T_1 - T_2) \\ V_2 C_{p2} \frac{dT_2}{d\tau} &= v_2 C_{p2} (T_{\text{ex2}} - T_2) - F \cdot K \cdot (T_1 - T_2), \end{aligned} \quad (4.14)$$

где $T_1 - T_2 = \Delta T$, при этом T_1 и T_2 имеют постоянные значения в каждой точке объема идеального перемешивания V_1 и V_2 ; T_{ex1} , T_{ex2} – температуры первичного и вторичного теплоносителей на входе в аппарат; $T_{\kappa1} = T_1$ и $T_{\kappa2} = T_2$ – конечные температуры первичного и вторичного теплоносителей. Величина $F \cdot K \cdot (T_1 - T_2)$ имеет знак «минус» в уравнении описания потока теплоносителя, который отдает тепло, и знак «плюс», если тепло вос-

принимается теплоносителем.

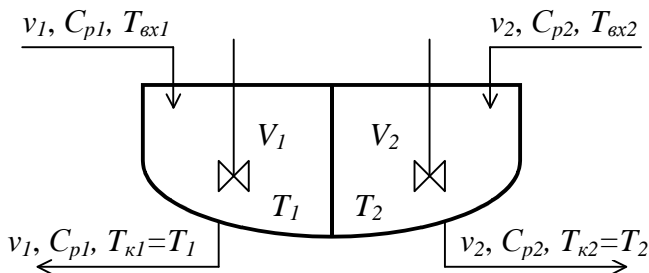


Рис.4.2 Схематическое изображение теплообменника типа «перемешивание-перемешивание»

4.4 Теплообменник типа «перемешивание-вытеснение»

Математическая модель такого теплообменника (рис.4.3) включает уравнение модели идеального перемешивания для потока теплоносителя и уравнение модели идеального вытеснения для хладагента

$$V_1 C_{p1} \frac{dT_1}{d\tau} = v_1 C_{p1} (T_{ex1} - T_1) - F \cdot K \cdot \Delta T ;$$

$$S_{B2} C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial \tau} = -v_2 C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T , \quad (4.15)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$; при этом значения T_1 остается одинаковыми в каждой точке объема идеального перемешивания, а значения T_2 изменяются по длине зоны идеального вытеснения.

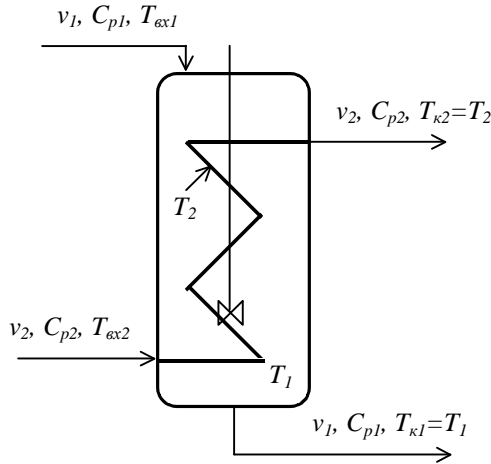


Рис. 4.3 Схематическое изображение теплообменника типа «перемешивание-вытеснение»

4.5 Теплообменник типа «вытеснение-вытеснение»

Это так называемый прямоточный теплообменник, для которого модель имеет вид

$$\begin{aligned}
 S_{B1} C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial \tau} &= -v_1 C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T ; \\
 S_{B2} C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial \tau} &= -v_2 C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T , \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$, при этом T_1 и T_2 изменяются по длине соответствующих зон идеального вытеснения.

4.6 Оптимальное проектирование теплообменного аппарата

4.6.1 Постановка задачи оптимального проектирования

В зависимости от назначения и условий работы теплообменника в качестве критерия оптимальности могут быть приняты:

1. Минимум массы теплообменника;
2. Минимум удельных энергетических затрат;
3. Оптимальные в некотором смысле размеры аппарата.

Чаще всего в инженерной практике используется универсальный технико-экономический показатель – приведенные затраты.

Приведенные затраты z – это сумма капитальных затрат K , приходящихся на один год нормативного срока окупаемости T_n , и годовых эксплуатационных расходов Θ

$$z = K/T_n + \Theta. \quad (4.17)$$

С этой точки зрения оптимальным будет решение, обеспечивающее минимум приведенных затрат

$$z = \min(K/T_n + \Theta). \quad (4.18)$$

Капитальные затраты K складываются из следующих статей:

1. Стоимость теплообменника Π_T (расходами на монтаж пренебрегают из-за их сравнительной малости);
2. Стоимость насосов для перемещения теплоносителей через аппарат Π_{H1} и Π_{H2} , соответственно

$$K = \Pi_T + \Pi_{H1} + \Pi_{H2}. \quad (4.19)$$

Эксплуатационные затраты подсчитывают по формуле

$$\Xi = A K + (N_1 + N_2) \tau \text{Ц}_{\Xi}, \quad (4.20)$$

где A – коэффициент, учитывающий расходы на амортизацию, ремонт оборудования; N_1 и N_2 – мощности электродвигателей насосов H_1 и H_2 , кВт; Ц_{Ξ} – стоимость единицы электроэнергии, руб/кВт; τ – время ежегодной работы оборудования, ч.

Стоимость теплоносителей в выражении (4.20) не учитывают, так как в данной постановке они являются постоянными составляющими критериями оптимальности.

Формула (4.17) для приведенных затрат с учетом (4.19) и (4.20) имеет вид

$$z = (A + 1/T_n)(\text{Ц}_T + \text{Ц}_{H1} + \text{Ц}_{H2}) + (N_1 + N_2) \tau \text{Ц}_{\Xi}. \quad (4.21)$$

Нормативный срок окупаемости T_n в химической промышленности составляет от трех до пяти лет. Расчет отчислений на амортизацию и на ремонт оборудования может быть произведен по средним нормам – примерно 15% от капитальных затрат. С учетом этого можно принять

$$A + 1/T_n = 0,35. \quad (4.22)$$

В результате, формула для определения приведенных затрат принимает следующий вид

$$z = 0,35(\text{Ц}_T + \text{Ц}_{H1} + \text{Ц}_{H2}) + (N_1 + N_2) \tau \text{Ц}_{\Xi}. \quad (4.23)$$

Анализ формулы (4.23) показывает, что для вычисления значения z надо предварительно определить стоимость теплообменника и насосов, рассчитать мощность электроприводов. Значения Ц_{Ξ} и τ при выполнении работы можно считать заданными.

В литературе имеются сведения, связывающие оптовые цены различных типов теплообменников с их массой. Масса теплообменника при прочих равных условиях определяется требуемой поверхностью теплообменника F . Эта величина, как известно, находится при тепловом расчете теплообменника.

Стоимость насоса зависит от его установочной мощности. В свою очередь, установочная мощность насоса определяется гидравлическим сопротивлением системы и тепловой нагрузкой теплообменника.

Таким образом, величина приведенных затрат z зависит от конструктивных и технологических параметров. Поставленная задача оптимизации может быть решена путем минимизации приведенных затрат на изготовление и эксплуатацию теплообменного аппарата.

4.6.2 Алгоритм расчета критерия оптимизации

4.6.2.1 Расчет стоимости теплообменника

Методику расчета рассмотрим на примере распространенного в химической промышленности теплообменника типа «труба в трубе». Структура потоков в этом аппарате соответствует модели типа «вытеснение-вытеснение» (рис.4.4).

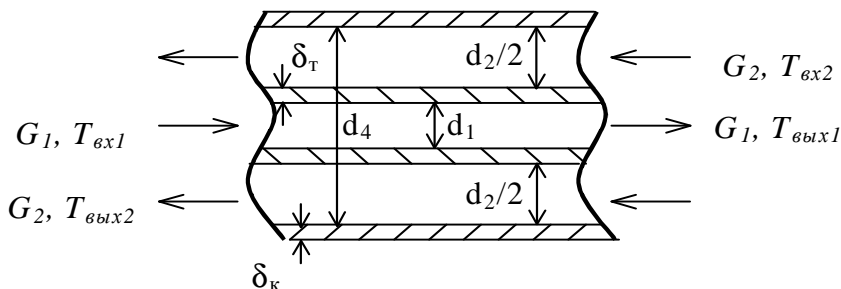


Рис.4.4 Принципиальная схема теплообменника типа «труба в трубе»

Будем считать, что процесс теплопередачи происходит в стационарных условиях, фазовые и химические превращения отсутствуют. При этом справедливы также следующие допущения:

1. Теплофизические свойства теплоносителей не зависят от температуры и приняты для средних значений температур;
2. Тепловое сопротивление стенки пренебрежимо мало;
3. Тепловые потери в окружающую среду отсутствуют.

Рассмотрим противоточный аппарат для охлаждения химического продукта, протекающего по внутренней трубе. Стоимость теплообменника рассчитывается по формуле

$$C_T = 0,001 \cdot C_{T\text{опт}} \cdot G, \quad (4.24)$$

где $C_{T\text{опт}}$ – оптовая цена однопоточного теплообменника типа «труба в трубе», руб/т; G – масса теплообменника, кг. Оптовая цена $C_{T\text{опт}}$ аппроксимирована зависимостью

$$C_{T\text{опт}} = 520 + \frac{25,82}{0,001 \cdot G}. \quad (4.25)$$

Окончательно имеем

$$C_T = 25,82 + 0,52 \cdot G. \quad (4.26)$$

Масса теплообменника складывается из массы внутренней трубы M_T , массы кожуха M_K , т.е. $M = M_T + M_K$, кг. Масса трубы определяется по формуле

$$M_T = 3,14 \cdot d_1 \cdot \delta_T \cdot L \cdot \rho_T, \quad (4.27)$$

где d_1 – внутренний диаметр трубы, м; δ_T – толщина трубы, м; L – длина теплообменника, м; ρ_T – плотность материала трубы, кг/м³.

Масса кожуха теплообменника M_K , кг, определяется по формуле

$$M_K = 3,14 \cdot d_4 \cdot \delta_K \cdot L \cdot \rho_K, \quad (4.28)$$

где d_4 – внутренний диаметр кожуха, м; δ_K – толщина кожуха, м; ρ_K – плотность материала кожуха, кг/м³.

Геометрические размеры теплообменника можно определить, зная поверхность теплообменника F . Значение F получают на основе теплового расчета аппарата по следующей методике:

1. Ввод исходных данных

2. Вычисление температуры теплоносителя 2 на выходе

$T_{\text{вых}2}$

$$T_{\text{вых}2} = T_{\text{вх}2} + \frac{G_1 C_{p1}}{G_2 C_{p2}} \cdot (T_{\text{вх}1} - T_{\text{вх}2}). \quad (4.29)$$

3. Расчет разности температур T_n и T_k – соответственно, на входе и выходе теплообменника

$$T_n = T_{\text{вх}1} - T_{\text{вых}2} \quad T_k = T_{\text{вых}1} - T_{\text{вх}2}. \quad (4.30)$$

4. Проверка условия, близки ли по абсолютным значениям разности температур на входе и выходе из аппарата.

Если $(1 - T_n/T_k) > 2$, переход к п. 6, в противном случае к п. 5.

5. Расчет средней разности температур при близких значениях перепадов на входе и выходе из аппарата

$$T = (T_n + T_k)/2 \quad (4.31)$$

переход к п. 7.

6. Расчет средней разности температур при существенно отличающихся перепадах по концам аппарата

$$T = \frac{T_n - T_k}{T_n/T_k}. \quad (4.32)$$

7. Ввод номера варианта.

8. Ввод заданных значений управляющих переменных d_1 – внутренний диаметр внутренней трубы; d_2 – эквивалентный диаметр кольцевого пространства.

9. Вычисление наружного диаметра внутренней трубы

$$d_3 = d_{31} + 2 \cdot \delta_T. \quad (4.33)$$

10. Вычисление внутреннего диаметра наружной трубы

$$d_4 = d_3 + d_2. \quad (4.34)$$

11. Вычисление значений коэффициента теплоотдачи

$$\alpha_1 = \frac{Nu_1 \lambda_1}{d_1} \quad \alpha_2 = \frac{Nu_2 \lambda_2}{d_2}. \quad (4.35)$$

12. Вычисление коэффициента теплоотдачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{cn}}{\lambda_{cn}} + \frac{1}{\alpha_2}}. \quad (4.36)$$

13. Расчет площади теплопередающей поверхности по основному уравнению теплопередачи

$$F = Q/KT. \quad (4.37)$$

14. Вычисление длины теплообменника L

$$L = \frac{F}{d_1 + 2}. \quad (4.38)$$

15. Вычисление массы теплообменника

$$G = \pi L (d_1 \cdot \delta_T \cdot \rho_T + \delta_K \cdot d_4 \cdot \rho_K). \quad (4.39)$$

16. Вычисление стоимости теплообменника

$$\Pi_T = 25,82 + 0,52 \cdot G. \quad (4.40)$$

4.6.2.2 Расчет стоимости насосов и установочных мощностей двигателей насосов

Расчет производится по следующей методике:

1. Вычисление установочных мощностей двигателей насосов

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{p_1 \cdot G}{1000} \\ N_2 &= \frac{p_2 \cdot G}{1000} \end{aligned} \quad (4.41)$$

где G – КПД насоса; p_1, p_2 – гидравлические сопротивления в трубчатом и межтрубчатом пространствах.

2. Вычисление стоимости насосов

$$\Pi_{н1} = 58,1 \cdot N_1^{0,463} \quad ; \quad \Pi_{н2} = 58,1 \cdot N_2^{0,463} \quad (4.42)$$

4.7 Пример моделирования противоточного теплообменника

В противоточном теплообменнике длиной 20 м охлаждается толуол с начальной температурой 105⁰С. Охлаждающая вода имеет начальную температуру 13⁰С. Внутренний диаметр трубы 0,01 м. Расход толуола 0,005 м³/ч, воды –0,012 м³/ч. Теплоемкость, плотность воды и толуола при средней температуре 65⁰С соответственно 4183 Дж/(кг град) и 1889 Дж/(кг град), 998 кг/м³ и 866 кг/м³. Толщину стенки трубы принять равной 0,0015 м, внутренний диаметр кожуха – 0,098 м. Теплопроводность стенки – 45 Вт/(м град).

Математическая модель данного теплообменника имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dT_{\text{с}}}{dx} &= \frac{k \cdot \pi \cdot d}{\rho_1 \cdot v_1 \cdot c_{p1}} \cdot (T_{\text{н}} - T_{\text{в}}) \\ \frac{dT_{\text{н}}}{dx} &= \frac{k \cdot \pi \cdot d}{\rho_2 \cdot v_2 \cdot c_{p2}} \cdot (T_{\text{н}} - T_{\text{в}}) \end{aligned} \quad (4.43)$$

с краевыми условиями

$$T_n|_{x=0} = T_{n1} \quad \text{и} \quad T_e|_{x=L} = T_{e1}$$

При моделировании противоточного теплообменника заданы лишь входные температуры теплоносителей на противоположных концах теплообменника (краевые условия). Для интегрирования уравнений модели необходимо знать температуры обоих теплоносителей на одном из концов теплообменника.

Применим для решения задачи пакет Mathcad. Для нахождения неизвестного значения температуры на одном из концов теплообменника можно воспользоваться функцией **sbval**. После того, как недостающее начальное условие будет получено, систему (4.43) можно решать как задачу Коши.

Вычислим недостающее начальное условие на входе в теплообменник ($x = 0$). Функция **sbval** возвращает вектор, содержащий недостающее начальное условие в точке $x = 0$. Аргументы функции **sbval**

$$sbval(v, x1, x2, D, load, score),$$

где v – вектор начальных приближений для искомых недостающих начальных значений в точке $x1$; $x1, x2$ – граничные точки интервала, на котором ищется решение дифференциальных уравнений.

$D(x, y)$ – функция, возвращающая значение в вектора из n элементов, которые содержат первые производные неизвестных функций.

$load(x1, v)$ – векторозначная функция, возвращающая значения начальных условий в точке $x1$. Некоторые из этих элементов будут константами, определяемыми начальными условиями. Другие элементы будут неизвестными и будут найдены функцией **sbval**. Если значение начального условия неизвестно,

необходимо использовать вектор, соответствующий вектору начальных приближений из v .

$score(x2, y)$ – векторозначная функция, возвращающая вектор, количество элементов которого равно числу элементов вектора v . Каждый элемент вектора содержит разность между начальным условием, заданным в точке $x2$, и значением искомого решения в этой точке. Вектор $score$ показывает, насколько значения найденного решения в точке $x2$ близки к значениям, заданным в $x2$. Значение 0 для любого элемента указывает на полное совпадение между заданным начальным условием и тем значением, которое возвращается функцией **sbval**.

Присвоим соответствующим переменным их значения

$$\rho_1 := 998; \quad \rho_2 := 886; \quad C_{p1} := 0,999; \quad C_{p2} := 0,43;$$

$$v_1 := 1,4; \quad v_2 := 0,95; \quad d = 0,075; \quad k = 220;$$

$$k_1 = \frac{k \cdot \pi \cdot d}{\rho_1 \cdot v_1 \cdot C_{p1}}; \quad k_2 = \frac{k \cdot \pi \cdot d}{\rho_2 \cdot v_2 \cdot C_{p2}}.$$

$$\frac{dT_{\epsilon}}{dt} = k_1 \cdot (T_n - T_{\epsilon})$$

$$\frac{dT_n}{dt} = k_2 \cdot (T_n - T_{\epsilon}).$$

Вычислим недостающее начальное условие

$$T_n(x=0); \quad T_{\epsilon}(x=0).$$

$v_0 := 1$ – стартовое значение для поиска недостающего начального условия $T_n(x=0)$.

$$load(x1, v) := \begin{pmatrix} v_0 \\ 105 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{– неизвестное начальное условие} \\ \text{– известное начальное условие} \end{matrix}$$

$D(x, T) := \begin{bmatrix} k_1 \cdot (T_0 - T_1) \\ k_2 \cdot (T_0 - T_1) \end{bmatrix}$ – вектор **D** для системы уравнений (4.10);

$score(x2, T) := T_0 - 13$ – разница между вычисленным и заданным значением температуры;

$s := sbval(v, 0, 20, D, load, score)$ – обращение к функции **sbval**;

$s := (34, 308)$ – недостающее начальное условие, требуемое функцией **rkfixed**.

Далее определяются температурные профили потоков интегрированием системы уравнений (3.8) при определенных начальных условиях. Для решения системы используем функцию **rkfixed**

$$rkfixed(y, x1, x2, npoints, D),$$

где y – вектор начальных условий размерности n , где n – число дифференциальных уравнений в системе; $x1, x2$ – граничные точки интервала, на котором ищется решение дифференциальных уравнений. Начальные условия, заданные в векторе y – это значение решения в точке $x1$. $npoints$ – число точек (не считая начальной точки), в которых ищется приближенное решение. При помощи этого аргумента определяется число строк $(1+npoints)$ в матрице, возвращаемой функцией **rkfixed**. $D(x, y)$ – функция, возвращающая значение в виде вектора из n элементов, содержащих первые производные неизвестных функций.

Итак, необходимо решить систему (4.43)

$$\frac{dT_g}{dx} = \frac{k \cdot \pi \cdot d}{\rho_1 \cdot v_1 \cdot c_{p1}} \cdot (T_n - T_b)$$

$$\frac{dT_n}{dx} = \frac{k \cdot \pi \cdot d}{\rho_2 \cdot v_2 \cdot c_{p2}} \cdot (T_n - T_b)$$

Для следующих начальных условий

$$T_n(x=0) = 34,308; \quad T_6(x=0) = 105.$$

$$T := \begin{pmatrix} 34,308 \\ 105 \end{pmatrix} - \text{ задание начальных условий;}$$

$$D(t, T) := \begin{bmatrix} k_1 \cdot (T_0 - T_1) \\ k_2 \cdot (T_0 - T_1) \end{bmatrix};$$

$$z := rkfixed(T, 0, 20, 50, D).$$

В результате решения получается матрица Z , имеющая три столбца:

- первый столбец содержит точки, в которых ищется решение дифференциальных уравнений;
- второй столбец содержит значения найденного решения первого уравнения в соответствующих точках;
- третий столбец содержит значения найденного решения второго уравнения в соответствующих точках.

$Z =$

	0	1	2
0	0	34.308	105
1	0.4	33.281	100.946
2	0.8	32.297	97.066
3	1.2	31.356	93.351
4	1.6	30.455	89.796
5	2	29.592	86.393
6	2.4	28.766	83.135
7	2.8	27.976	80.017
8	3.2	27.22	77.033
9	3.6	26.496	74.176
10	4	25.803	71.442
11	4.4	25.139	68.825
12	4.8	24.505	66.319
13	5.2	23.897	63.921
14	5.6	23.315	61.626
15	6	22.758	59.429

Построим график изменения температур по длине теплообменника. Введем обозначения

$$t := z^{<0>} \quad T_0 = z^{<1>} \quad T_1 = z^{<2>}$$

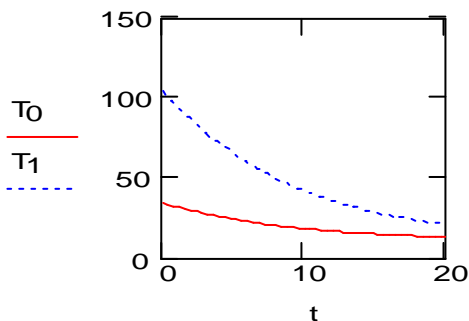


Рис.4.5 Изменение температур теплоносителей по длине теплообменника

Решение уравнений модели представлено графически на рис.4.5. Из рисунка видно, что движущая сила процесса неодинакова по длине теплообменника. Например, эффективность использования начального участка теплообменника более высока.

4.8 Варианты заданий для самостоятельной работы

Задание 1. В прямоточном теплообменнике типа «труба в трубе» охлаждается этиловый эфир от температуры $T_6(x=0)$ равной 30^0C до $T_6(x=L)$ равной 5^0C . Охлаждение эфира осуществляется рассолом, поступающим из холодильной установки при температуре $T_n(x=0)$ равной -17^0C . Объемный расход эфира $6,98 \text{ м}^3/\text{ч}$, рассола – $2,61 \text{ м}^3/\text{ч}$; диаметр внутренней трубы – $0,038 \text{ м}$; плотность эфира 716 кг/м^3 рассола – 1150 кг/м^3 ; теплоемкость эфира – $0,514 \text{ ккал/(кг град)}$, рассола – $0,813 \text{ ккал/(кг град)}$; коэффициент теплопередачи – $475 \text{ ккал/(м}^2 \text{ ч град)}$. Найти длину теплообменника, необходимого для снижения температуры

эфира до заданного значения. Определить профили температур эфира и рассола по длине теплообменника. За условный нуль принять температуру $T_n(x=0) = -17^{\circ}\text{C}$. Тогда $T_e(x=L) = 22^{\circ}\text{C}$, $T_n(x=L) = 0^{\circ}\text{C}$, $T_e(x=0) = 47^{\circ}\text{C}$.

Задание 2. Исследовать стационарный режим работы теплообменника типа «труба в трубе», используя данные, приведенные в задании 1 для случая противотока. Сопоставить эффективность теплообмена в обоих случаях, если длина теплообменника 60 м.

Задание 3. Определить необходимую длину противоточного теплообменника для охлаждения $1,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ сероуглерода от температуры кипения $46,3^{\circ}\text{C}$ до 22°C . Охлаждающая вода нагревается до 25°C . Диаметр внутренней трубы теплообменника $0,075 \text{ м}$; расход охлаждающей воды $0,32 \text{ м}^3/\text{ч}$; плотность сероуглерода $-129 \text{ кг}/\text{м}^3$, воды $-998 \text{ кг}/\text{м}^3$; теплоемкость сероуглерода $-0,32 \text{ ккал}/(\text{кг град})$, воды $-0,999 \text{ ккал}/(\text{кг град})$; коэффициент теплопередачи $-168 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \text{ кг град})$.

Задание 4. Используя данные задания 3, для найденной длины теплообменника исследовать стационарный режим прямоточного теплообменника. Установить, какую температуру приобретает охлаждаемый поток. Определить профили температур по длине теплообменника.

5 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.1 Основные понятия химической кинетики

При соответствующих условиях различные вещества могут претерпевать превращения, давая определенные химические соединения. Если превращение совершается путем перегруппировки или перераспределения атомов с образованием новых молекул, то говорят, произошла химическая реакция. Учение о скоростях химических реакций называется химической кинетикой. Знание кинетики открывает возможность осмысленного управления промышленным процессом. Установление кинетических закономерностей является необходимым условием при разработке технологических процессов. Особенно это важно при проектировании химических реакторов методом математического моделирования.

Способ выражения скорости химического превращения зависит в значительной степени от типа реакции. Поэтому целесообразно рассмотреть классификацию химических реакций.

5.1.1 Классификация реакций

Химические реакции классифицируются по различным признакам. В химической технологии, вероятно, наиболее применима классификация по числу и типу участвующих фаз.

Все реакции можно разделить на две группы: **гомогенные** и **гетерогенные**. Реакцию называют гомогенной, если она протекает в одной фазе. Реакция – гетерогенная, если она требует, по крайней мере, двух фаз и протекает на границе раздела фаз.

5.1.2 Скорость химической реакции

Скоростью реакции называется число актов реакции, происходящих за единицу времени в единице объема фазы (в случае гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции). Скорость реакции измеряется изменением числа молей N_j одного компонента j реагирующей системы во времени: dN_j/dt .

В соответствии с этим для гомогенной системы скорость реакции записывается следующим образом

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt}. \quad (5.1)$$

Если A – продукт реакции, то скорость положительна; если же A – исходный реагент, то – отрицательна.

Переменными, определяющими протекание гомогенных реакций, являются температура, давление в системе и состав фазы. Таким образом, для скорости образования компонента A можно записать

$$r_A = F(\text{температура, давление, состав}). \quad (5.2)$$

Выражение (5.1) может быть преобразовано

$$r_A = \frac{d(C_A V)}{dt} = \frac{C_A dV}{V dt} + \frac{V dC_A}{V dt}. \quad (5.3)$$

Часто объем V является постоянной величиной, тогда скорость реакции равна

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}. \quad (5.4)$$

Для гетерогенной системы скорость реакции записывается следующим образом

$$r_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}. \quad (5.5)$$

5.1.3 Кинетические уравнения

При заданных внешних условиях (температуре, давлении, составе, среде, в которой протекает реакция) скорость реакции является функцией концентраций реагирующих веществ

$$r_A = F(C_A, C_B, \dots, C_Z) \cdot k. \quad (5.6)$$

Из сопоставления уравнений (5.4) и (5.6) получаются так называемые кинетические уравнения

$$\frac{dC_A}{dt} = F(C_A, C_B, \dots, C_Z) \cdot k. \quad (5.7)$$

Таким образом, уравнение, отражающее изменение концентрации вещества во времени в ходе химической реакции, называется **кинетическим**, а кривая, соответствующая решению этого уравнения – **кинетической кривой**.

Если в реакции участвуют вещества A, B, \dots, D , то скорость реакции можно записать согласно закону действующих масс

$$r_A = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_D^d$$

$$a + b + \dots + d = n. \quad (5.8)$$

Степень, в которую возводятся концентрации, называется **порядком** реакции. Так, указанная реакция имеет: порядок a по отношению к реагенту A ; порядок b по отношению к реагенту B и общий порядок n .

Согласно уравнению (5.7), скорость можно представить произведением двух членов, один из которых характеризует зависимость от температуры, а другой – от состава

$$r_j = F_1(\text{температура}) \cdot F_2(\text{состав}) = k \cdot F_2(\text{состав}). \quad (5.9)$$

Известно, что для таких реакций член, выражающий температурную зависимость (так называемая **константа скорости реакции**), довольно точно передается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (5.10)$$

где T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации; e – основание натурального логарифма.

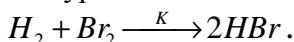
Для реакции, зависящей от концентрации в первой степени, константа скорости реакции имеет размерность

$$[k] = \left[\frac{r_A}{C_A} \right] \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}} = [\text{с}^{-1}].$$

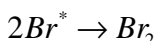
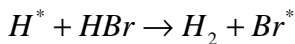
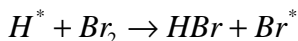
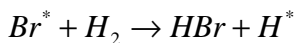
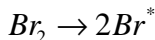
5.1.4 Механизм химической реакции. Простые и сложные реакции

В химической реакции не всегда происходит непосредственное превращение исходных молекул в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий. Совокупность стадий, из которых состоит химическая реакция, называется **механизмом химической реакции**.

Стехиометрическое уравнение химической реакции показывает, в каких количественных соотношениях вещества вступают во взаимодействие. Однако фактически реакция редко протекает по схеме, описываемой стехиометрическим уравнением. Например, реакция взаимодействия водорода и брома записывается стехиометрическим уравнением



В действительности же реакция протекает по более сложной схеме:



Таким образом, стехиометрическое уравнение отражает только суммарный эффект ряда реакций.

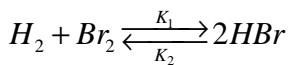
Наиболее простым является механизм реакции, которая протекает в одну стадию и для которой имеется соответствие между стехиометрическим уравнением и уравнением скорости. Такие реакции называются **элементарными**. Реакции, в элементарном акте которых участвуют одна, две или три молекулы, называются соответственно **мономолекулярными**, **бимолекулярными** и **тримолекулярными**. Для элементарных реакций порядок реакции и ее молекулярность совпадают, и кинетическое уравнение записывается в виде степенной зависимости. Для реакции вида



кинетическое уравнение запишется в виде

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot A^a \cdot B^b. \quad (5.11)$$

При отсутствии прямой связи между стехиометрическим уравнением и выражением скорости данная реакция является **неэлементарной**. Классическим примером неэлементарной реакции служит взаимодействие водорода и брома



Скорость реакции описывается уравнением

$$r_{HBr} = \frac{k_1 H_2 Br_2^{1/2}}{k_2 + HBr / Br_2}.$$

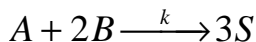
Неэлементарные реакции объясняют, исходя из предположения, что процесс, наблюдаемый как простая реакция, в действительности является суммарным эффектом ряда элементарных реакций.

По количеству стехиометрических уравнений, необходимых для описания химического превращения, различают простые и сложные реакции. Если одного стехиометрического уравнения достаточно, то ее относят к **простым реакциям**. Если же для описания наблюдаемого течения реакции необходимо несколько стехиометрических и кинетических уравнений, то ее относят к **сложным реакциям**.

Рассмотрим примеры простых элементарных реакций и соответствующие им кинетические уравнения

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{dt} &= -k \cdot C_A \\ A + B &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{dt} &= -k \cdot C_A \cdot C_B \\ 2A &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{dt} &= -k \cdot C_A^2 \\ A + B + D &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{dt} &= -k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_D \\ 2A + B &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{dt} &= -k \cdot C_A^2 \cdot C_B \\ nA &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{dt} &= -k \cdot C_A^n \end{aligned} \quad (5.12)$$

Если в элементарной простой реакции участвует одинаковое число молекул различных компонентов, то константы скорости реакции, соответствующие любому компоненту, будут иметь равные численные значения, т.е. $k_A = k_B = \dots = k_S$, иначе константы будут различными. Рассмотрим пример



для компонента A

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A \cdot C_A \cdot C_B^2;$$

для компонента B

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_B \cdot C_A \cdot C_B^2;$$

для компонента S

$$\frac{dC_S}{dt} = +k_S \cdot C_A \cdot C_B^2.$$

Сложные реакции математически описываются системами дифференциальных уравнений, количество которых определяется числом реагирующих веществ. Приведем примеры сложных химических реакций и соответствующие им кинетические уравнения:

– последовательная реакция

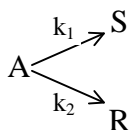


$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_S \quad (5.13)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_S;$$

– параллельная реакция

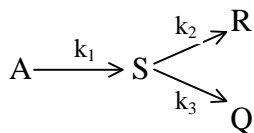


$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_A = -(k_1 + k_2) \cdot C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (5.14)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_A;$$

– смешанная реакция



$$\begin{aligned}
\frac{d C_A}{d t} &= -k_1 \cdot C_A \\
\frac{d C_S}{d t} &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_S - k_3 \cdot C_S \\
\frac{d C_R}{d t} &= k_2 \cdot C_S \\
\frac{d C_Q}{d t} &= k_3 \cdot C_S .
\end{aligned}
\tag{5.15}$$

5.1.5 Степень превращения

При протекании химических реакций исходные вещества превращаются полностью или частично, что можно оценить значениями текущих концентраций этих веществ. Однако значительно проще оценивать скорость реакции через степень превращения.

Степень превращения характеризует долю исходного реагирующего вещества превращенную в продукт

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} . \tag{5.16}$$

где X_A – степень превращения, N_{A0} – начальная концентрация вещества A (моль), N_A – текущая концентрация вещества A (моль).

Зная степень превращения, можно определить текущую концентрацию реагента

$$N_A = N_{A0} \cdot (1 - X_A), \tag{5.17}$$

откуда

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} \cdot (1 - X_A)}{V} = C_{A0} \cdot (1 - X_A) . \tag{5.18}$$

Скорость химической реакции также можно выразить через степень превращения

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{d(C_{A0}(1 - X_A))}{dt} = -C_{A0} \frac{dX_A}{dt}. \quad (5.19)$$

5.1.6 Степень полноты реакции

Обозначим через N_j , N_{j0} соответственно число молей компонента A после реакции и до реакции, тогда

$$\xi = \frac{N_j - N_{j0}}{\alpha_j}, \quad (5.20)$$

где ξ – экстенсивная, выражающая общее количественное изменение, степень полноты реакции (моль), α_j – стехиометрический коэффициент вещества A в данной реакции.

Из формулы (5.20) получаем

$$N_j = N_{j0} + \alpha_j \xi.$$

Если реакция протекает при постоянном объеме $V = \text{const}$, то мольная концентрация вещества A_j равна

$$C_j = \frac{N_j}{V},$$

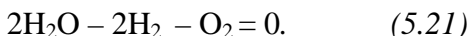
и формула (5.20) записывается следующим образом

$$C_j = C_{j0} + \alpha_j \xi_v,$$

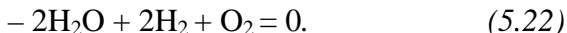
где ξ_v – интенсивная (выражающая удельное изменение) степень полноты реакции, моль/ед.объема.

5.1.7 Стехиометрические уравнения. Стехиометрическая матрица

Обозначим компоненты реагирующей смеси символами A_1, A_2, \dots , и т.д. Таким образом, если в смеси присутствует S веществ, то их символы – A_j , где $j = 1, 2, \dots, S$. Записывая уравнение реакции, не будем больше разделять символы исходных веществ и продуктов знаком равенства, а перенесем все символы в одну часть уравнения, приравняв ее нулю, т.е.



Если реакция протекает в определенном направлении, удобно записывать ее уравнение, чтобы символы продуктов реакции имели положительные коэффициенты. Тогда символы с отрицательными коэффициентами будут обозначать исходные вещества. Таким образом, если продуктом реакции является вода, то уравнение надо записывать в виде (5.21), но если водород рассматривается как продукт электролиза воды, то лучше написать:



Это, однако, только вопрос удобства.

Если обозначить H_2O через A_1 , H_2 через A_2 и O_2 через A_3 , то $S = 3$ и реакция записывается в виде

$$2A_1 - 2A_2 - A_3 = 0$$

или

$$\sum_{j=1}^S \alpha_j A_j = 0,$$

где $\alpha_1 = 2$; $\alpha_2 = -2$; $\alpha_3 = -1$.

Число α_j называется **стехиометрическим коэффициентом** вещества A_j в данной реакции. Продукты реакции имеют

положительные стехиометрические коэффициенты, а исходные вещества – отрицательные.

5.2 Методы упрощения математической модели кинетики

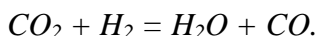
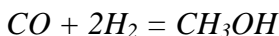
5.2.1 Стехиометрически линейно зависимые и стехиометрически линейно независимые реакции

Модели кинетики часто имеют сложное математическое описание, и для упрощения используется ряд методов. Далее рассмотрим некоторые из них [1].

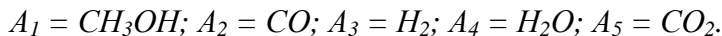
Пусть S веществ вступают в R реакций. Обозначим через α_{ij} стехиометрический коэффициент вещества A_j в i -й реакции, запишем эту систему реакций в виде

$$\sum_{j=1}^S \alpha_{ij} A_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, R). \quad (5.23)$$

В качестве примера рассмотрим реакции



Введем следующие обозначения



Тогда эти реакции записываются в виде

$$A_1 - A_2 - 2A_3 = 0$$

$$A_2 - A_3 + A_4 - A_5 = 0$$

$$R = 2; S = 5; \alpha_{11} = -\alpha_{12} = \alpha_{22} = -\alpha_{23} = \alpha_{24} = -\alpha_{25} = 1$$

$$\alpha_{13} = -2; \alpha_{21} = \alpha_{14} = \alpha_{15} = 0.$$

Уравнение реакции $\sum \alpha_j A_j = 0$ остается по существу неизменным, если его умножить на любую константу (кроме нуля).

Следовательно, реакции $\sum \alpha_{1j} A_j = 0$ и $\sum \alpha_{2j} A_j = 0$, для которых отношение α_{1j}/α_{2j} не зависят от j , представляют собой одну и ту же реакцию. Иными словами в этом случае можно найти такие константы λ_1 и λ_2 (по крайней мере, одна из которых отлична от нуля), чтобы было выполнено равенство

$$\lambda_1 \alpha_{1j} + \lambda_2 \alpha_{2j} = 0. \quad (5.24)$$

В случае R одновременно протекающих реакций, реакции называются **независимыми**, если не существует набора констант (отличного от $\lambda_i = 0, i=1, R$) для которого выполнялось бы равенство

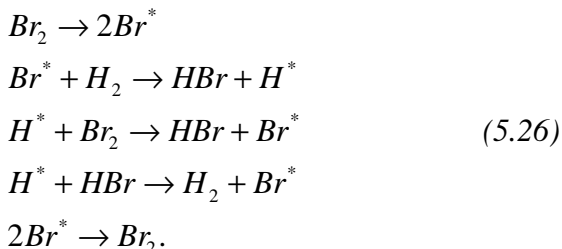
$$\sum_{i=1}^R \lambda_i \alpha_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, S). \quad (5.25)$$

То же утверждение можно выразить в другой форме: строки матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов α_{ij} , должны быть линейно независимы, если ранг этой матрицы должен равняться числу независимых реакций.

Критерий (5.25) окажется полезным при выборе минимального числа уравнений, полностью описывающих химический процесс.

Для нахождения ранга матрицу с помощью элементарных преобразований (умножение элементов строки и сложение строки) приводят к трапецевидной форме. Число ненулевых строк этой матрицы равно рангу.

Рассмотрим для примера систему реакций, представляющих собой кинетическое описание процесса образования бромистого водорода



Сразу же видно, что здесь имеются две пары идентичных реакций: первая с пятой и вторая с четвертой. Однако без дальнейшего исследования было бы опасно заключить, что в рассматриваемом случае три независимых реакции. Введем обозначения

$$A_1 = Br_2; A_2 = Br^*; A_3 = H_2; A_4 = H^*; A_5 = HBr.$$

Система (5.26) примет вид

$$\begin{aligned}
-A_1 + 2A_2 &= 0 \\
-A_2 - A_3 + A_4 + A_5 &= 0 \\
-A_1 + A_2 - A_4 + A_5 &= 0 \\
A_2 + A_3 - A_4 - A_5 &= 0 \\
A_1 - 2A_2 &= 0.
\end{aligned}
\tag{5.27}$$

Удобно выделить стехиометрические коэффициенты и записать их в виде матрицы с коэффициентами α_{ij} i -ой строке и j -м столбце

$$\begin{array}{ccccc}
-1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\
-1 & 1 & 0 & -1 & 1 \\
0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
1 & -2 & 0 & 0 & 0
\end{array}
\tag{5.28}$$

Возьмем первую из строк с ненулевым элементом в первом столбце и разделим на ведущий элемент этой строки (-1) , чтобы сделать его равным $+1$. В общем случае, если $\alpha_{11} \neq 0$, первая строка матрицы принимает вид

$$1 \ \alpha_{12}/\alpha_{11} \ \dots \ \alpha_{1S}/\alpha_{11}. \quad (5.29)$$

Таким образом, поделив первую строку на (-1) , получим

$$1 - 2 \ 0 \ 0 \ 0. \quad (5.30)$$

Используя эту строку, добьемся, чтобы в остальных строках все элементы первого столбца обратились в нуль. Для этого надо вычесть (сложить) из i -й строки первую строку α_{i1} раз, что дает

$$\alpha_{i1} - \alpha_{i1} \cdot \alpha_{11}/\alpha_{11} \ \alpha_{i2} - \alpha_{i2} \cdot \alpha_{11}/\alpha_{11} \dots \alpha_{iS} - \alpha_{i1} \cdot \alpha_{1S}/\alpha_{11}. \quad (5.31)$$

В рассматриваемом случае имеем

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (5.32)$$

Теперь не будем обращать внимание на первую строку и первый столбец и, проделав такие же преобразования с оставшейся матрицей с $R-1$ строками, найдем

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (5.33)$$

Продолжим преобразования до тех пор, пока не останутся только строки, состоящие из одних нулей. В данном случае это можно сделать еще только один раз. Число независимых реакций равно числу единиц, находящихся в ведущем положении (имеющих слева от себя только нули), т.е. число независимых реакций равно полному числу реакций за вычетом числа строк, состоящих из одних нулей. В рассматриваемом случае имеются три независимые реакции

$$\begin{aligned} A_1 - 2A_2 &= 0 \\ A_2 + A_3 - A_4 - A_5 &= 0 \\ A_3 - 2A_4 &= 0. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Суммарная реакция $H_2 + Br_2 = 2HBr$ не является независимой от этих трех, так как, складывая первую реакцию с удвоенной второй и вычитая третью, получаем $A_1 + A_3 - 2A_5 = 0$.

5.2.2 Линейные инварианты

Линейным инвариантом системы химических реакций называется линейная комбинация концентраций компонентов, не изменяющаяся во времени, т.е.

$$\sum_{j=1}^n \gamma_j C_j(t) = \sum_{j=1}^n \gamma_j C_{j_0} = \gamma^T C = \gamma^T C_0 = const, \quad (5.35)$$

где γ_j – некоторые числа; C_j , C_{j_0} – количество j -го компонента в текущий и начальный моменты времени; C , C_0 – вектор-строка концентраций и вектор-строка начальных концентраций; γ^T – вектор-строка транспонирования (преобразование) из вектора столбца.

Инварианты совместно с линейно независимыми уравнениями реакции позволяют существенно упростить математиче-

скую модель кинетики химических реакций.

Чтобы найти линейные инварианты, необходимо определить:

1. Каким условиям должен удовлетворять вектор γ , если химическая система имеет линейные инварианты?

2. Как из этих условий определить вектор γ ?

По определению линейного инварианта имеем

$$\gamma^T C = \gamma^T (C_0 + \alpha \xi) = \gamma^T C_0 + \gamma^T \alpha \xi = \gamma^T C_0, \quad (5.36)$$

где γ – стехиометрическая матрица; вектор φ – столбец степеней полноты реакции.

$$\xi = \frac{C_j - C_{j_0}}{\alpha_j} \left[\frac{\text{моль}}{\text{ед. объема}} \right]$$

выражает удельное количественное изменение концентрации. Откуда имеем в векторной форме

$$C = C_0 + \alpha \varphi.$$

Из (5.36) получаем запись в векторной форме

$$\gamma^T \alpha \xi = (\gamma^T \alpha) \xi = \alpha \xi = 0. \quad (5.37)$$

Произведение вектор-столбца γ^T на матрицу α представляет вектор-строку α , которая затем умножается скалярно на вектор-столбец φ . Так как скалярное произведение равно нулю при любом векторе φ , то следует, что $\alpha = 0$, и мы получаем **условие инвариантности**.

$$\gamma^T \alpha = 0. \quad (5.38)$$

В скалярной форме система (5.38) имеет вид

$$\gamma^T \alpha = (\gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_n) \begin{pmatrix} \alpha_{11} \dots \alpha_{1m} \\ \dots \\ \alpha_{j1} \dots \alpha_{jm} \\ \dots \\ \alpha_{n1} \dots \alpha_{nm} \end{pmatrix} = 0 \quad (5.39)$$

или

$$\begin{aligned} \alpha_{11}\gamma_1 + \dots + \gamma_j\alpha_{j1} + \dots + \gamma_n\alpha_{n1} &= 0 \\ \alpha_{12}\gamma_1 + \dots + \gamma_j\alpha_{j2} + \dots + \gamma_n\alpha_{n2} &= 0 \\ \dots & \\ \alpha_{1m}\gamma_1 + \dots + \gamma_j\alpha_{jm} + \dots + \gamma_n\alpha_{nm} &= 0 \end{aligned} \quad (5.40)$$

Итак, вектор-строка $\gamma^T = (\gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_n)$ должна удовлетворять уравнению (5.40).

Таким образом, для определения компонентов вектора γ получена система m однородных уравнений с n неизвестными ($m \leq n$).

Известно, что такая система имеет $k = n - m$ линейно независимых решений $(\gamma_1^{(e)}, \dots, \gamma_j^{(e)}, \dots, \gamma_n^{(e)})$, $e = 1, \kappa$. Все эти решения можно получить следующим образом. Перенесем в правую часть системы (5.40) члены, содержащие $\gamma_{m+1}, \dots, \gamma_n$. Затем полагая, что

$$\gamma_I = 1, (I = m+1, n), \gamma_S = 0, (S \neq I), \quad (5.41)$$

и решая каждый раз полученную систему уравнений, найдем все k решений

$$\begin{aligned} \gamma^{(1)} &= (\gamma_1^{(1)}, \dots, \gamma_m^{(1)}, 1, 0, \dots, 0)^T \\ \gamma^{(2)} &= (\gamma_1^{(2)}, \dots, \gamma_m^{(2)}, 1, 0, \dots, 0)^T \\ \dots & \\ \gamma^{(n)} &= (\gamma_1^{(K)}, \dots, \gamma_m^{(K)}, 0, 0, \dots, 1)^T \end{aligned} \quad (5.42)$$

Пример

$$A_1 + A_2 - A_3 - A_4 = 0$$

$$-A_1 + 2A_3 - A_4 = 0$$

$$\alpha^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \end{pmatrix}.$$

Число инвариантов равно $n = 4$, $m = 2$, $k = n - m = 4 - 2 = 2$.

Найдем эти инварианты. Система (5.40) имеет вид

$$\gamma^T \alpha = (\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \\ -1 & 2 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4 = 0$$

$$-\gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4 = 0.$$

Так как, $\gamma_{m+1} = 1$ ($I = m + 1, n$) и $\gamma_S = (S \neq i)$.

Полагая $\gamma_3^{(1)} = 1$, $\gamma_4^{(1)} = 0$, находим $\gamma_2^{(1)} = 2$, $\gamma_1^{(1)} = -1$, затем, полагая $\gamma_3^{(2)} = 0$, $\gamma_4^{(2)} = 1$, находим $\gamma_2^{(2)} = -1$, $\gamma_1^{(2)} = 2$.

Итак, получаем векторы

$$\gamma^{(1)} = (-1, 2, 1, 0)^T$$

$$\gamma^{(2)} = (2, -1, 0, 1)^T$$

и соответствующие инварианты

$$-C_1(t) + 2C_2(t) + C_3(t) = -C_{10} + 2C_{20} + C_{30}$$

$$2C_1(t) - C_2(t) + C_3(t) = 2C_{10} + C_{20} + C_{40}.$$

Складывая и вычитая эти инварианты, получим еще два различных инварианта

$$C_1(t) + C_2(t) + C_3(t) + C_4(t) = C_{10} + C_{20} + C_{30} + C_{40}$$

$$3C_1(t) - 3C_2(t) - C_3(t) + C_4(t) = 3C_{10} - 3C_{20} - C_{30} + C_{40}.$$

5.2.3 Ключевые вещества

Статическая модель системы независимых реакций, в которых участвуют m компонентов ($m \leq n$), описывается следующей системой уравнений

$$C_j = C_{j0} + \sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \xi_i, (j = \overline{1, n}), \quad (5.43)$$

где ξ_i – степень полноты i -й реакции, моль/ед.объема.

Если известны степени полноты $\xi_1(t), \dots, \xi_m(t)$ в любой момент времени t и начальные концентрации C_{j0} ($j = \overline{1, n}$), то концентрации компонентов находятся по формуле (5.43).

Вектор концентраций можно определить и другим способом, не используя степень полноты. Пусть нам известны концентрации каких-либо m веществ ($m \leq n$) в любой момент времени. Назовем эти вещества **ключевыми**. Тогда концентрации оставшихся $k = n - m$ веществ можно найти из k инвариантов.

Выбор ключевых веществ произволен. В качестве ключевых не следует брать промежуточные вещества.

Число m ключевых веществ (равное числу независимых реакций) определяется стехиометрическую сложность системы химических реакций.

В рассматриваемом примере стехиометрическая сложность системы равна двум: $n = 4$, $m = 2$, $k = n - m = 4 - 2 = 2$. В качестве ключевых веществ можно взять, например, A_1 и A_2 .

5.3 Этапы идентификации математической модели кинетики химических реакций

Прямая и обратная задачи кинетики

Моделирование кинетики сложных химических реакций тесно связано с решением прямой и обратной задачи.

В случае **прямой задачи** решают систему кинетических уравнений для заданных правых частей и кинетических констант.

В случае **обратной задачи** определяют коэффициенты и правые части кинетических дифференциально-алгебраических уравнений по некоторым функционалам от их решений. В столь общей постановке будем называть ее обратной задачей №1. Очевидно, задача №1 будет успешно решена, только если удастся решить более частную задачу №2 в следующей постановке: по приближенным данным эксперимента определить с гарантированной точностью кинетические константы для заданного кинетического уравнения.

Для элементарных реакций вопрос установления механизма и скорости реакций не представляет затруднений, так как стехиометрическое уравнение однозначно характеризует математическую модель реакции.

Для неэлементарных реакций, когда стехиометрическое уравнение однозначно не характеризует математическую модель, необходимо гипотезировать механизм сложной химической реакции и далее установить соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Общий подход к построению модели кинетики химической реакции может быть представлен в виде последовательности этапов:

1. Получение экспериментальных данных.

2. Формулирование гипотез о возможных механизмах реакции.

3. Составление на основании предлагаемого механизма реакции кинетических уравнений для каждой гипотезы. (Разработка математического описания кинетики).

4. Формулирование критерия адекватности математической модели кинетики по экспериментальным данным.

5. Отыскание параметров математической модели кинетики, минимизирующих критерий адекватности для каждой из гипотез.

6. Принятие в качестве рабочей той гипотезы, для которой критерий адекватности оказался наименьшим.

5.3.1 Экспериментальное исследование кинетики химических реакций

Данные о кинетике гомогенных жидких систем обычно получают, проводя опыты в периодически действующем реакторе (реже – в проточном), а данные о кинетике гетерогенных систем для реакций, проходящих в газовой фазе, – в проточных реакторах на малой длине слоя катализатора или по всей длине слоя катализатора.

Кинетические данные получают измерением зависимости от времени какого-нибудь химического или физического параметра, который является функцией концентрации в одной из форм:

1. Скорость изменения концентрации C – функция времени t

$$\frac{dC}{dt} = f(t). \quad (5.44)$$

2. Скорость изменения концентрации C – функция концентрации

$$\frac{dC}{dt} = f(C). \quad (5.45)$$

3. Концентрация C – функция времени t

$$C = f(t). \quad (5.46)$$

Если при проведении опытов скорость реакции (дифференциальная величина) определяется непосредственно, метод называется **дифференциальным**. Если определяется количеством вещества, прореагировавшего за какой-то промежуток времени или на каком-то участке реактора, то метод называется **интегральным**.

Опытные данные о кинетике получают обычно в два этапа: определяют изменение концентраций исходного вещества при фиксированной температуре, а затем находят изменение констант скорости реакции в зависимости от температуры. Для анализа опытных данных принимают два метода: интегральный и дифференциальный.

5.3.1.1 Интегральный метод анализа опытных данных

Интегральный метод используется для проверки соответствия уравнения кинетики химических реакций, принятого в соответствии с гипотетическим механизмом, путем интегрирования этого уравнения и сравнения расчетных и экспериментальных кинетических кривых. Для получения экспериментальной кинетической кривой гетерогенную химическую реакцию исследуют чаще всего на лабораторном аппарате непрерывного действия идеального вытеснения. Принципиальная схема аппарата приведена на рис.5.1.

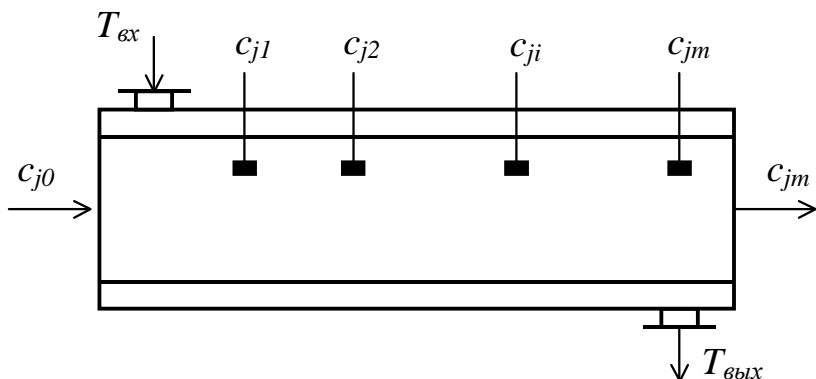


Рис.5.1 Принципиальная схема установки для изучения кинетики интегральным методом

Скорость изменения концентрации вещества C по длине аппарата описывается уравнением

$$\frac{dC_j}{dl} = \frac{1}{U} f(C_1(l), C_2(l), \dots, C_m(l), T(l)), \quad (5.47)$$

где U – линейная скорость потока.

При постоянной скорости потока можно ввести равномерно изменяющуюся переменную $\tau = l/U$, называемую **временем контакта**. Уравнение (5.47) теперь преобразуется к виду

$$\frac{dC_j}{d\tau} = f[C_1(\tau), C_2(\tau), \dots, C_m(\tau), T(\tau)]. \quad (5.48)$$

На вход реактора идеального вытеснения непрерывно поступают вещества C_j с начальной концентрацией $C_j(\tau) = C_{j0}$; текущие концентрации $C_j(\tau)$ или $C_j(l)$ измеряются в нескольких точках l_i по длине реактора или через интервалы времени контакта $\tau_{i+1} - \tau_i$. Температура реакционной смеси $T(\tau)$ поддерживается постоянной с помощью термостата. Результаты экспери-

мента представляются графически (рис.5.2) или в виде таблицы $C_j(\tau_i)$.

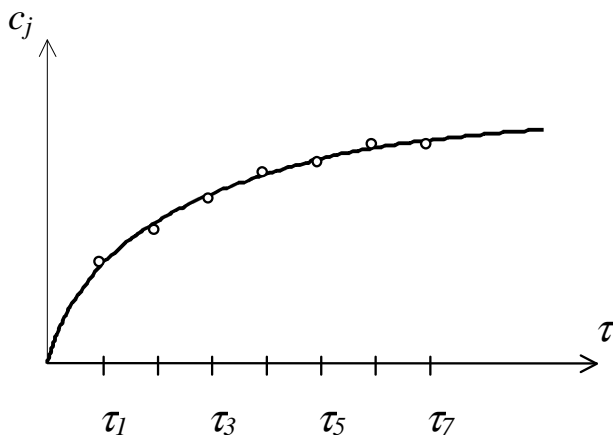


Рис.5.2 Зависимость концентрации от времени

Если концентрацию $C_j(l_i)$ можно измерить только после реактора, то проводят ряд опытов с различными линейными скоростями U_i , что в определенных условиях эквивалентно изменению длины l_m .

Данные эксперимента обрабатываются в следующей последовательности.

1. Записывается уравнение скорости реакции в соответствии с ее предполагаемым механизмом. При постоянном объеме системы эта запись имеет вид

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = f(kc), \quad (5.49)$$

где r_A – скорость реакции по исходному компоненту A ; k – константа скорости реакции; C_A – концентрация исходного компонента A .

Принимая, что k не зависит от концентрации, запишем

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(c). \quad (5.50)$$

2. Перепишем уравнение (5.50) в виде

$$-\frac{dC_A}{f(c)} = kdt. \quad (5.51)$$

Теперь функция зависит только от концентрации и может быть выражена через концентрацию C_A . Поэтому уравнение (5.51) можно проинтегрировать

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = F(C_A) = k \int_0^{\tau} dt = k \cdot \tau. \quad (5.52)$$

3. По экспериментально найденным значениям концентрации определяем численное значение $F(C_A)$ для различных моментов времени (рис.5.3.)

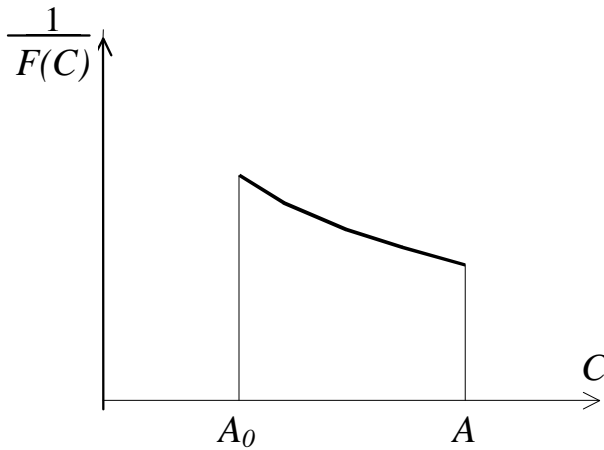


Рис.5.3 Графическое интегрирование

4. Найденное значение интеграла $F(C_A)$ наносим на график, построенный в координатах $F(C_A), \tau$ (рис.5.4). Если на графике получается прямая линия, то принятый механизм согласу-

ется с опытом. Иногда необходимо принять другой механизм и вновь произвести расчеты и построение графика.

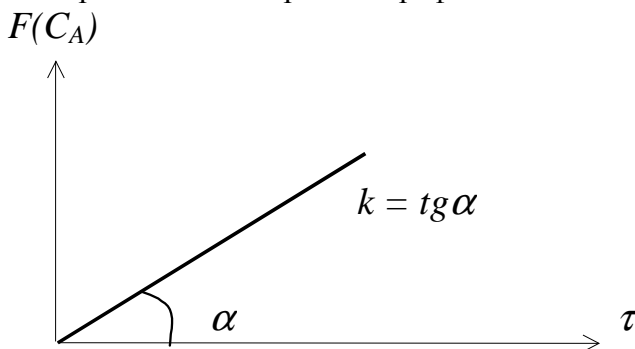


Рис.5.4 Графическое определение кинетических констант логарифмированием уравнения кинетики

5. При отсутствии такого соответствия в качестве исходной предпосылки должны быть рассмотрены другие механизмы реакции и начальное кинетическое уравнение.

6. Если изучаемая реакция протекает в соответствии с элементарным механизмом, интеграл можно взять непосредственно по уравнению (5.52) для предполагаемого порядка реакции.

Критерием правильности выбранного кинетического уравнения является группирование опытных точек у прямой, построенной в координатах τ , $F(C_A)$.

5.3.1.2 Дифференциальный метод анализа опытных данных

Дифференциальный метод используется для проверки соответствия уравнения кинетики химической реакции, принятого согласно гипотетическому механизму, истинному механиз-

му путем сопоставления экспериментальных и расчетных кинетических кривых.

Принципиальная схема лабораторного реактора периодического действия идеального смешения для проведения кинетических исследований по дифференциальному методу показана на рис.5.5.

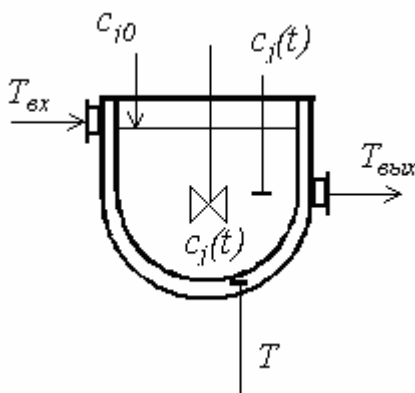


Рис.5.5 Принципиальная схема установки для изучения кинетики дифференциальным методом

Быстрое выравнивание концентрации реагентов C_j ($j = 1, 2, \dots, n$) по объему достигается использованием мешалки с большим числом оборотов. Температура поддерживается постоянной с помощью термостата. В подобных реакторах проводят исследование гомогенных жидкофазных реакций. Исходные вещества C_j с концентрациями C_{j0} заливаются в реактор, текущие концентрации $C_j(\tau)$ измеряются непрерывно или дискретно в момент времени τ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Интервал времени $\tau_{i+1} - \tau_i$ должен быть таким, чтобы разность $C_j(\tau_{i+1}) - C_j(\tau_i)$ превышала абсолютную погрешность метода измерения концентраций. Опыт заканчивается при достижении равновесия реакции или израс-

ходовании одного из веществ. Для измерения $C_j(\tau)$ устанавливаются датчики непосредственно в реакторе или производят периодически отбор проб для анализа состава. Эксперименты по исследованию кинетики проводятся при нескольких значениях температуры и различных начальных концентрациях. Результаты опытов представляются в виде графиков $C_j(\tau)$ (рис.5.6) или таблиц.

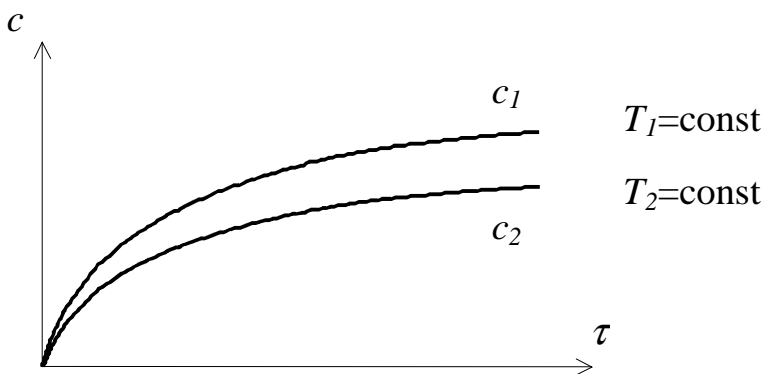


Рис.5.6 Зависимость концентрации от времени реакции

По зависимостям $C_j(\tau)$ от τ можно вычислить приближенные значения скорости $dC_j/d\tau$, используя для этого разностную схему

$$\frac{dC_j}{d\tau} \approx \frac{C_{j,i+1} - C_{ji}}{\tau_{i+1} - \tau_i}. \quad (5.53)$$

Данные эксперимента обрабатывают по следующей методике:

1. На основании предполагаемого механизма уравнения скорости реакции записывают в виде

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = f(kc). \quad (5.54)$$

Или с учетом независимости константы скорости от концентрации

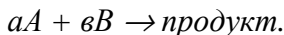
$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kf(c). \quad (5.55)$$

2. По опытным кривым, построенным в координатах $C-\tau$ (см. рис.5.6.) находят значения скорости реакции (производные $-dC_A/d\tau$) при различных значениях τ .

3. Для выбранных интегралов времени значения концентраций реагентов получаемых продуктов и значения скорости реакции ($dC_A/d\tau$) сводят в таблицу. По этим данным определяют значения функции $f(C)$, их также сводят в таблицу.

4. Строят график в координатах $(dC_A/d\tau, f(c))$. Если получается прямая линия, проходящая через начало координат, опытные данные согласуются с выбранным уравнением скорости реакции.

Весьма удобным приемом для оценки дифференциальным методом порядка реакции и константы скорости является логарифмирование дифференциального уравнения с последующим построением графика в координатах: скорость реакции r – концентрация C . Предположим, что протекает реакция вида



Дифференциальное уравнение скорости реакции имеет вид

$$-r_A = \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^a C_B^b. \quad (5.56)$$

Полагая $a + b = n$ и приняв $[C_A] = [C_B]$, можно написать

$$-r_A = k[C_A]^n. \quad (5.57)$$

Прологарифмировав это выражение, получим

$$-\lg r_A = (\lg k + n \lg [C_A]). \quad (5.58)$$

График полученного логарифмического уравнения (рис.5.7) строится в логарифмических координатах ($-\lg r_A - \lg[C_A]$) после предварительно определения значения r_A из графика изменения концентрации во времени, дифференцированием опытной кривой $C_A = f(\tau)$. Тангенс угла наклона прямой дает значение общего порядка реакции, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, – значение константы скорости реакции.

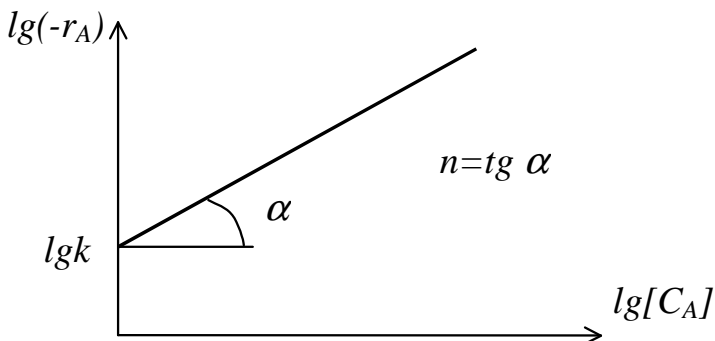


Рис.5.7 Графическое определение кинетических параметров уравнения модели кинетики

Зная общий порядок реакции n , можно найти порядок по каждому реагенту. Однако в этом случае при постановке опытов $[C_A] = [C_B]$. Для этого исходное уравнение представляется в виде

$$-r_A = k[C_A]^a [C_B]^b = k[C_A]^a [C_B]^{n-a} = k[C_B]^n \left\{ \frac{C_A}{C_B} \right\}^a. \quad (5.59)$$

Логарифмируя последнее уравнение, получим

$$\lg \frac{[-r_A]}{[C_B]^n} = \lg k + a \lg \frac{[C_A]}{[C_B]}. \quad (5.60)$$

Далее строится график полученного уравнения в координатах

$$\lg \frac{[-r_A]}{[C_B]^n} - \lg \frac{[C_A]}{[C_B]}.$$

и определяется значение константы k и порядка n (см. рис.5.7).

Преимущество дифференциального метода: простота математической обработки экспериментальных данных для расчета кинетических характеристик.

Недостатки: сложность аппаратного оформления, необходимость достаточного количества исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния.

Интегральный метод лишен этих недостатков. Однако обработка экспериментальных данных графическим или численным интегрированием требует большой точности, иначе возможны значительные погрешности.

5.3.2 Формулирование гипотез о возможных механизмах реакции

Установление истинного механизма химического превращения представляет в настоящее время большие трудности. Объясняется это тем, что, по существующим представлениям, большинство реакций идет с образованием промежуточных малоустойчивых веществ с крайне малыми концентрациями. Экспериментальное исследование промежуточных веществ весьма затруднительно, поэтому гипотезы о том или ином механизме реакции чаще всего не подкрепляются опытными данными.

Вследствие этого для составления математического описания химического процесса используют формальный механизм реакции, учитывающий только наблюдаемые вещества. Однако для каждого класса реакций существуют более или менее известные механизмы. При анализе конкретного процесса прежде всего устанавливается принадлежность его к тому или иному классу реакций. Далее выбирается наиболее распространенный для данного класса механизм, который корректируется с учетом особенностей конкретного процесса. Для малоизученных реакций предполагают несколько механизмов, из которых на последующих этапах составления математического описания выбирается один, наиболее точно описывающий все наблюдаемые особенности химического превращения.

5.3.3 Разработка математической модели кинетики химических реакций

Математическая модель кинетики химической реакции представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации веществ, участвующих в реакции, в зависимости от условий ее протекания (концентрация, температура, давление и т.д.).

Обычно скорость изменения концентрации j -го вещества, участвующего в i -й элементарной стадии сложной химической реакции, выражают через скорость этой стадии следующим образом

$$\frac{dC_{ij}}{d\tau} = \alpha_{ij} r_i. \quad (5.61)$$

Если i -е вещество участвует в нескольких реакциях, рассматриваемых как элементарные стадии сложной химической реакции, то суммарная скорость изменения концентрации этого

вещества складывается из скоростей изменения ее в ходе отдельных стадий

$$\frac{dC_{ij}}{d\tau} = \sum_i \alpha_{ij} r_i . \quad (5.62)$$

Таким образом, при известном механизме реакции конкретный вид системы кинетических уравнений (5.61) и (5.62) зависит от вида r_i . В химической кинетике выражение для скорости реакции принято представлять произведением двух членов, один из которых характеризует зависимость скорости реакции от температуры, а другой – от концентрации исходных веществ

$$r_i = k_i(\tau) f_i(C_1(\tau), C_2(\tau), \dots). \quad (5.63)$$

Член, выражающий температурную зависимость, с достаточной для практики точностью аппроксимируется уравнением Аррениуса

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_i / RT). \quad (5.64)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действующих масс. В основе его лежит предположение, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Следовательно, скорость реакции зависит от числа столкновений реагирующих молекул в единицу времени с частотой, пропорциональной произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, показатель которых соответствует стехиометрическим коэффициентам. С учетом этого выражение (5.63) можно представить в виде

$$r_i = k_i(T) \Pi C_j^{\alpha_j}. \quad (5.65)$$

В большинстве случаев показатели степеней в кинетических уравнениях не совпадают со значениями стехиометрических коэффициентов. Такое несоответствие между стехиометрическими и кинетическими уравнениями объясняется тем, что стехиометрические уравнения формальной кинетики, составленные по конечным результатам химической реакции, зачастую не отражают элементарные стадии истинного протекания процесса. В этом случае

$$r_i = k_i(T) \prod C_j^{n_j}, \quad (5.66)$$

где n_j – положительные постоянные величины, называемые порядками реакции по веществу C_j .

В уравнениях формальной кинетики (5.65) величины порядков реакции не имеют физического объяснения и подбираются из условия наилучшей аппроксимации опытных данных. Вследствие этого величины могут быть и дробными числами. Обычно считают, что $0 \leq \alpha_j \leq 3$ и $0 \leq \sum n_j \leq 3$.

Если гипотеза о механизме сложной химической реакции включает несколько стадий, то кинетические уравнения (5.63) составляются для каждой из них.

5.3.4 Формулирование критерия адекватности

В основу оценки достоверности (адекватности) модели должно быть положено сравнение расчетных и экспериментальных результатов.

Количественная мера соответствия модельных и экспериментальных результатов называется **критерием адекватности**.

Пусть исследуемый процесс характеризуется совокупностью переменных $C_j (j = 1, s)$ и константы $k_j (i = 1, R)$. Тогда кри-

терий адекватности можно записать в двух возможных вариантах

$$S = \int_0^{\tau} \sum_{j=1}^S (C_j^{\mathcal{O}} - C_j^P)^2 d\tau; \quad (5.67)$$

$$S = \sum_{j=1}^S \sum_{i=1}^m (C_{ji}^{\mathcal{O}} - C_{ji}^P)^2. \quad (5.68)$$

В первом варианте критерия сравнение ведется по всем s переменным непрерывно на заданном интервале времени τ , во втором – также по всем переменным, но для m фиксированных точек (опытов).

Поскольку

$$C_j^R = C^P(k_1, k_2, \dots, k_R), \quad (5.69)$$

то

$$s = s(k_1, k_2, \dots, k_R). \quad (5.70)$$

Таким образом, критерий адекватности является функцией переменных и параметров k_i . Варьируя по определенному алгоритму параметры k_i , можно получить минимальное значение критерия S , что будет соответствовать наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных результатов.

Критерий адекватности в форме (5.67) носит название **интегрального квадратичного критерия**. Его достоинством является учет отклонений обоих знаков и безусловное наличие минимума у функции такого рода.

Для решения задач кинетики вид критерия адекватности зависит от способа получения экспериментальной информации.

Для дифференциального способа

$$S = \sum_{i=1}^R \sum_{k=1}^n (r_{ik}^{\mathcal{O}} - r_{ik}^P)^2, \quad (5.71)$$

где r_{ik} – скорость, i -й реакции в k -м опыте (точке).

Для интегрального способа

$$S = \int_0^{\tau} \sum_{j=1}^S (C_j^{\mathcal{O}} - C_j^P)^2 d\tau \quad (5.72)$$

или

$$S = \sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^m (C_{jk}^{\mathcal{O}} - C_{jk}^P)^2, \quad (5.73)$$

где C_{jk} – концентрация j -го вещества в k -м опыте (точке).

5.3.5 Отыскание кинетических констант (параметрическая идентификация модели)

Задача отыскания констант сводится к многократному решению системы уравнений математической модели кинетики

$$-\frac{dC_j}{d\tau} = f(C_j, k_i); \quad S = S(C_j, k_i).$$

Данную задачу можно представить состоящей из двух взаимосвязанных частей:

- решение системы уравнений модели для фиксированных значений констант;
- варьирование k_j по определенному алгоритму с целью достижения минимума S .

Первая часть задачи может быть решена с использованием алгоритма численного интегрирования, например методом Эйлера или Рунге-Кутты.

Для реализации второй части задачи необходимо выбрать эффективный алгоритм минимизации функции S . Эта задача эквивалента задаче оптимизации некоторого процесса по критерию

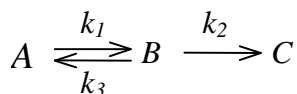
S , которая может быть решена такими методами, как метод Гаусса-Зейделя, метод градиента, наискорейшего спуска и т.д.

В результате решения задачи получается некоторое минимальное значение S . Такую же работу необходимо проделать для всех других гипотез и сравнить полученные значения S , выбрать в качестве рабочей ту гипотезу, для которой значение S получилось минимальным.

При использовании экспериментальной информации, полученной дифференциальным методом, задача отыскания констант сводится к решению системы алгебраических уравнений.

5.4 Примеры моделирования кинетики

Рассмотрим методику решения прямой задачи кинетики на примере системы реакций первого порядка



Заданы следующие исходные данные: $k_1 = 1,5$ [1/с]; $k_2 = 0,5$ [1/с]; $k_3 = 0,1$ [1/с]; $C_{a0} = 100$ [моль/л]; $C_{b0} = C_{c0} = 0$. Для решения этой задачи потребуются математическая модель, в качестве которой могут служить дифференциальные уравнения, описывающие динамику процесса, т.е. изменение концентраций реагирующих веществ во времени.

В указанной реакции во взаимодействие вступают три вещества с текущими концентрациями C_a , C_b , C_c . Изменение концентраций этих веществ во времени записываем в виде дифференциалов dC_a/dt , dC_b/dt , dC_c/dt , которые используем в качестве левых частей дифференциальных уравнений. Правыми частями уравнений кинетики будут соотношения, записанные на основании закона действующих масс.

Рассмотрим вещество A , участвующее в двух реакциях. В первой реакции $A \longrightarrow B$ концентрация вещества A убывает вследствие превращения его в вещество B . Скорость этого элементарного процесса согласно закону действующих масс представим зависимостью $W_a(1) = -k_1 \cdot C_a$, т.е. скорость пропорциональна концентрации реагирующего вещества. Знак «минус» показывает, что вещество A убывает.

Во второй реакции $B \longrightarrow A$ вещество A прибывает в результате обратного процесса превращения вещества B в вещество A с константой k_3 . Скорость этой стадии $W_a(2) = k_3 \cdot C_b$, т.е. реагирующим веществом является вещество B . Знак «плюс» свидетельствует о том, что концентрация вещества A в реакции прибывает. Суммарная скорость по веществу A : $W_a = W_a(1) + W_a(2) = -k_1 \cdot C_a + k_3 \cdot C_b$.

Учитывая, что $dC_a/dt = W_a$, получаем дифференциальное уравнение кинетики по веществу A

$$\frac{dC_a}{dt} = -k_1 \cdot C_a + k_3 \cdot C_b .$$

По аналогии выводим следующее дифференциальное уравнение, физический смысл которого есть изменение концентрации вещества B по времени. Вещество B участвует в трех реакциях:

$A \longrightarrow B$ (получается из A);

$B \longrightarrow A$ (тратится на получение A);

$B \longrightarrow C$ (тратится на получение C).

Суммарная скорость реакции по веществу B : $W_b = W_b(1) + W_b(2) + W_b(3)$, где $W_b(1) = k_1 \cdot C_a$, $W_b(2) = -k_3 \cdot C_b$, $W_b(3) = -k_2 \cdot C_b$. Дифференциальное уравнение кинетики по веществу B

$$\frac{dC_b}{dt} = k_1 \cdot C_a - k_3 \cdot C_b - k_2 \cdot C_b .$$

Наконец, рассмотрим скорость реакции по веществу C , которое принимает участие в одной реакции: $B \longrightarrow C$. Скорость этой реакции: $W_c = k_2 \cdot C_b$, т.е. вещество C получается из B . Дифференциальное уравнение кинетики по веществу C

$$\frac{dC_c}{dt} = k_2 \cdot C_b .$$

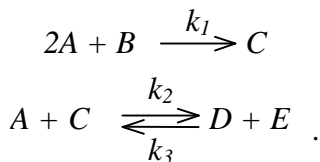
В итоге, математической моделью кинетики данной системы реакций будет являться система дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dC_a}{dt} = -k_1 \cdot C_a + k_3 \cdot C_b \\ \frac{dC_b}{dt} = k_1 \cdot C_a - k_3 \cdot C_b - k_2 \cdot C_b \\ \frac{dC_c}{dt} = k_2 \cdot C_b \end{cases}$$

с начальными условиями при $t = 0$, $C_{a0} = 100$ [моль/л], $C_{b0} = C_{c0} = 0$.

Таким образом, прямая задача кинетики сводится к задаче решения системы дифференциальных уравнений с начальными условиями. Для решения этой системы можно воспользоваться той же функцией **rkfixed** из пакета Mathcad.

Рассмотрим более сложную реакцию, протекающую по схеме



Здесь необходимо связать концентрации веществ A, B, C, D, E со степенями полноты, используя формулу (5.14).

Для данной системы реакций составляем матрицу, в которой число столбцов равно числу компонентов, а число строк – количеству реакций в системе. Элементами этой матрицы являются стехиометрические коэффициенты α_{ij} компонентов в реакции

$$\alpha = \begin{matrix} & C_a & C_b & C & C_d & C_e \\ \begin{matrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{matrix} = & \begin{vmatrix} -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 1 \end{vmatrix} & \begin{matrix} x_1 \\ x_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Рассмотрим первую строку матрицы, $\alpha_1=(-2 \ -1 \ 1 \ 0 \ 0)$, которая показывает, что в первой реакции тратятся 2 моля вещества A , 1 моль вещества B , получается 1 моль вещества C , а вещества D и E не принимают участия в реакции (т.е. для продуктов реакции $\alpha_j > 0$, для реагентов $\alpha_j < 0$).

Вторая строка матрицы $\alpha_2=(-1 \ 0 \ -1 \ 1 \ 1)$ свидетельствует о том, что во второй реакции тратятся 1 моль вещества A , 1 моль вещества C и получается по 1 молю веществ D и E .

Вводим степени полноты первой реакции x_1 и второй реакции x_2 , тогда по уравнению (4.14) имеем

$$\begin{aligned} C_a &= C_{a0} - 2 \cdot x_1 - x_2 \\ C_b &= C_{b0} - x_1 \\ C_c &= C_{c0} + x_1 - x_2 \\ C_d &= C_{d0} + x_2 \\ C_e &= C_{e0} + x_2 \end{aligned}$$

Таким образом, связь между концентрациями веществ и степенями полноты найдена в виде линейных соотношений (5.14).

Теперь переходим непосредственно к решению прямой задачи кинетики. Скорость химической реакции по определению

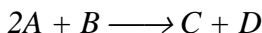
$$W = \frac{dC_j}{dt} .$$

Подставляя в это соотношение вместо C_j его выражение, получаем

$$W = \frac{dx_i}{dt} \quad \text{или} \quad \frac{dx_i}{dt} = W .$$

Записываем для рассматриваемой системы реакций дифференциальные уравнения кинетики. Левыми частями их будут производные по степеням полноты реакции: dx_1/dt и dx_2/dt , правые же части записываем на основании закона действующих масс.

Для реакции

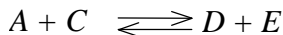


со степенью полноты x_1 дифференциальное уравнение запишется в виде

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 \cdot C_a^2 \cdot C_b .$$

Здесь скорость реакции пропорциональна концентрации реагентов A и B в степени их стехиометрических коэффициентов, а k_1 является коэффициентом пропорциональности (константа скорости первой реакции).

Для второй реакции



со степенью полноты x_2 дифференциальное уравнение запишется в виде

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 \cdot C_a \cdot C_c - k_3 \cdot C_d \cdot C_e.$$

Подставляя в уравнения для степеней полноты соотношения, связывающие концентрации веществ и степени полноты, получаем математическую модель кинетики неэлементарной системы реакции

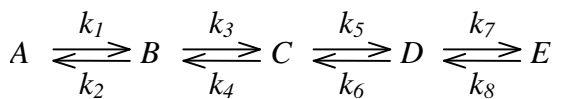
$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = k_1 \cdot (C_{a0} - 2 \cdot x_1 - x_2)^2 \cdot (C_{b0} - x_1) \\ \frac{dx_2}{dt} = k_2 \cdot (C_{a0} - 2 \cdot x_1 - x_2) \cdot (C_{c0} + x_1 - x_2) - k_3 \cdot (C_{d0} + x_2) \cdot (C_{e0} + x_2) \end{cases}$$

с начальными условиями: $t = 0, x_1 = 0, x_2 = 0$.

Решив систему дифференциальных уравнений кинетики каким-либо численным методом, получим кривые $x_1(t), x_2(t)$. Используя связь между концентрациями компонентов и степенями полноты, можно рассчитать кинетические кривые $C_a(t), C_b(t), C_c(t), C_d(t), C_e(t)$.

5.5 Варианты заданий для самостоятельной работы

В контрольных задачах 11-20 приведены механизмы химических реакций, значения констант скоростей реакций, начальные концентрации реагирующих веществ, интервал интегрирования $t = 0 - t_{\text{кон}}$. Требуется составить математическую модель кинетики химических реакций



Исходные данные сведены в табл.5.1 в соответствии с номером задания.

Таблица 5.1 – Задания для самостоятельной работы

	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
A_0	80	70	60	90	70	80	60	90	80	70
B_0	20	20	20	10	30	10	30	10	20	20
C_0	0	10	10	0	0	10	10	0	0	10
D_0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0
E_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
k_1	0,9	0,8	0,8	0,9	0,7	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8
k_2	0,3	–	0,2	0,3	–	0,4	0,2	–	0,2	0,1
k_3	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5
k_4	0,2	–	–	0,1	0,1	–	0,2	0,1	–	0,2
k_5	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
k_6	–	0,1	–	–	0,1	0,1	–	–	0,1	0,1
k_7	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
k_8	–	0,1	0,1	0,1	–	–	–	0,1	–	–

6 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Интенсивность многих процессов в химической технологии зависит от скорости переноса вещества (целевого продукта). Процесс направленного переноса вещества является следствием отсутствия равновесного состояния системы. Это относится как к взаимодействию фаз на поверхности, так и состоянию внутри каждой из фаз. Обычно полагают, что поток вещества, переносимого из одной фазы в другую, пропорционален первой степени отклонения от равновесия – так называемой движущей силе процесса массопередачи. Все остальные факторы, влияющие на интенсивность переноса, можно рассматривать как сопротивление, оказываемое средой процессу переноса.

Аппаратурно-технологическое оформление и механизм процесса массопередачи в значительной степени зависят от агрегатного состояния взаимодействующих фаз. По этому признаку различают системы: твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, жидкость-жидкость, жидкость-газ. Таким образом, процессы массопередачи охватывают большое число технологических процессов, существенно отличающихся по физико-химическим свойствам участвующих в них материальных тел.

Общим для процессов массопередачи является то, что в них участвуют не менее двух фаз, причем целевой компонент переходит из одной фазы в другую через границу раздела.

По физической сущности следует различать процессы, протекающие в системах с фиксированной поверхностью раздела фаз и в системах с подвижной границей раздела фаз. Для системы первого типа в ряде случаев удастся решить систему дифференциальных уравнений, описывающих процесс, аналитически, поскольку его анализ может быть сведен к рассмотрению

явлений, протекающих в каждой отдельной фазе. Для системы же с подвижной поверхностью раздела фаз (жидкость-жидкость) расчет усложняется вследствие непрерывного изменения формы и размеров этой поверхности. Поэтому для расчета этих процессов используют упрощенные модели, что, естественно, приводит к приближенным результатам.

Математическое моделирование процессов переноса вещества в подвижных средах основывается на дифференциальном уравнении материального баланса

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j - \left(U_x \frac{dC_j}{dx} + U_y \frac{dC_j}{dy} + U_z \frac{dC_j}{dz} \right) + D_j \left(\frac{d^2 C_j}{dx^2} + \frac{d^2 C_j}{dy^2} + \frac{d^2 C_j}{dz^2} \right). \quad (6.1)$$

Уравнение (6.1) показывает, что изменение концентрации C_j в смеси во времени происходит в результате химического превращения, конвективного переноса и диффузионного переноса.

Для решения системы этих уравнений должны быть заданы начальные и граничные условия. Решением этой системы уравнений является функция, описывающая поле концентраций компонентов, т.е. $C = f(t)$ однако решение этой системы уравнений из-за больших математических трудностей возможно лишь численными методами.

6.1 Постановка задачи

Математические модели процессов массопередачи могут быть использованы для следующих целей: проектирования, оптимизации, управления и исследования закономерностей протекания процесса.

Модель позволяет исследовать влияние режимных и конструктивных параметров на процесс массопередачи, определить профили изменения температуры и концентрации по высоте или

в объеме аппарата, определить оптимальное место ввода питания и отбора фракций и т.д.

6.2 Блочный принцип построения моделей массопередачи

При математическом моделировании процессов массопередачи широко используется **блочный принцип**, в соответствии с которым модель формируется из отдельных составляющих. Имея информацию о равновесных данных и составив материальный и тепловой балансы процесса, можно изучить гидродинамику процесса – основу математического описания. Затем исследуют кинетику процесса массопередачи и составляют математическое описание этих процессов с учетом уравнений равновесия, материальных и тепловых балансов и граничных условий. На заключительном этапе моделирования математические описания всех составляющих процесса объединяют в полную математическую модель.

Математическая модель каждого блока модели может иметь различную степень детализации. Однако входные и выходные переменные всех блоков модели должны находиться во взаимном соответствии, что обеспечит получение замкнутой системы уравнений математической модели процесса в целом.

Использование блочного принципа построения математической модели позволяет решить такую важную проблему, как масштабирование. С позиции математического моделирования масштабный переход есть деформация модели при изменении геометрических размеров аппаратов. При использовании блочного принципа построения модели влияние геометрических размеров на свойства процесса отражается лишь в блоке «гидродинамика». Поэтому при наличии достаточно корректного ма-

тематического описания этого блока становится возможным масштабный переход.

6.3 Общая характеристика математического описания

6.3.1 Уравнение баланса массы

Принцип составления материальных балансов заключается в том, что изменение количества данного компонента в одной фазе равно изменению его в другой фазе

$$-G dy = L dx,$$

где G и L – потоки веществ в равных фазах, x и y – концентрация целевого компонента в этих фазах.

6.3.2 Уравнение равновесия

Любой процесс протекает до тех пор, пока не установится состояние его равновесия. Так, жидкость перетекает из сосуда с более высоким уровнем в сосуд с более низким уровнем до тех пор, пока уровни жидкости в обоих сосудах не сравняются. Тепло передается от более нагретого тела к менее нагретому до тех пор, пока температуры обоих тел не станут одинаковыми. Соль растворяется в воде до тех пор, пока раствор не станет насыщенным, ионит будет насыщаться целевым компонентом до тех пор, пока концентрация его в ионите и растворе не станет равной. Подобных примеров можно привести множество. Условия равновесия характеризуют так называемую **статику процесса** и показывают пределы, до которых может протекать данный процесс.

Фазовое равновесие определяется правилом фаз, согласно которому число компонентов (K) в системе плюс 2 равно

числу фаз (Φ) плюс число параметров в системе (N), которое можно менять, не нарушая равновесия в системе

$$K + 2 = \Phi + N. \quad (6.2)$$

Правило фаз позволяет определить, какое число параметров можно изменять, не нарушая равновесие.

Для процессов массопередачи характерно наличие двухфазных систем, для которых $\Phi = 2$. Тогда при наличии двухкомпонентной системы $K = 2$, если $\Phi = 2$, число параметров $N = 2$. В соответствии с этим равновесие определяется комбинацией следующих параметров

$$x - p, x - t, y - x,$$

где y – содержание компонента в одной фазе; x – равновесное содержание его в другой; t – температура; P – парциальная упругость компонента.

Равновесные соотношения могут быть представлены в виде уравнений, таблиц и графиков.

Например, равновесие в адсорбции может быть описано уравнением Ленгмюра

$$a = \frac{a_m v p^*}{a + v p^*} \quad (6.3)$$

где a_m – емкость моно слоя, p^* – парциальное давление, v – постоянная, a – концентрация целевого компонента в различных фазах.

6.3.3 Уравнение кинетики

Если какая-либо система не находится в состоянии равновесия, обязательно возникает процесс, стремящийся привести эту систему к равновесию. При этом обычно скорость процесса тем больше, чем больше отклонение системы от состояния рав-

новесия. Отклонение системы от состояния равновесия выражает, таким образом, **движущую силу** процесса. Следовательно, чем больше движущая сила, тем больше скорость процесса. По мере приближения к равновесию движущая сила и скорость процесса уменьшаются, достигая нуля в состоянии равновесия. Вблизи состояния равновесия скорость процесса весьма мала и продолжает уменьшаться при приближении к равновесию, поэтому для его достижения требуется бесконечно большое время. Однако, обычно может быть сравнительно быстро достигнуто состояние, столь близкое к равновесию, что практически его можно рассматривать как равновесное.

Для практических расчетов весьма важно знать скорость процесса и его различных стадий или так называемую кинетику процесса. Таким образом, кинетика процессов массопередачи устанавливает скорость протекания процесса в заданных условиях.

Уравнение кинетики описывает зависимость между движущей силой процесса и количеством переданного вещества. Выражая количество переданного вещества в виде диффузионного потока, т.е. количества вещества G , передаваемого с единицы поверхности F в единицу времени t , получим общий вид уравнения кинетики

$$q_D = \frac{G_a}{F \cdot r} = f(\Delta x). \quad (6.4)$$

Раскрытие вида функции $f(\Delta x)$ и составляет задачу кинетики. Обычно связь между диффузионным потоком и движущей силой процесса устанавливается через коэффициент пропорциональности, так называемый коэффициент массопередачи k

$$q_D = k \cdot \Delta x. \quad (6.5)$$

Коэффициент массопередачи зависит прежде всего от гидродинамической обстановки процесса (макропараметров), создаваемой в той или иной конструкции аппарата, и от физических свойств обрабатываемых веществ (микропараметров), т.е. от макро- и микрокинетических характеристик процесса. Этот вопрос непосредственно связан с рассмотрением основных конструктивных особенностей диффузионного аппарата, в котором осуществляется процесс.

При построении математической модели изучаемого процесса также необходимо учитывать следующее:

а) модель должна наиболее полно отражать характер потоков вещества и энергии при достаточно простом математическом описании;

б) параметры модели могут быть определены экспериментальным или расчетным способом;

в) для гетерогенных систем модели строятся для каждой из фаз, причем модели обеих фаз могут быть одинаковыми или различными;

г) для гетерогенных систем отдельное рассмотрение каждой из фаз допустимо при скоростях, более низких, чем скорости инверсии или захлебывания, иначе необходимо вводить фактор взаимодействия потоков.

Следует также принимать во внимание, что с изменением гидродинамического режима системы могут изменяться виды моделей.

6.4 Моделирование массообменного процесса на примере моделирования процесса адсорбции

Все процессы отчистки и рекуперации, осуществляемые с помощью твердых сорбентов, базируются на законах динамики адсорбции. Одной из ее задач является установление степени

отработки адсорбционной емкости в данном сечении слоя в любой заданный момент времени, а также концентрации адсорбтива в газе, заполняющем свободное пространство между гранулами, в зависимости от условий проведения процесса.

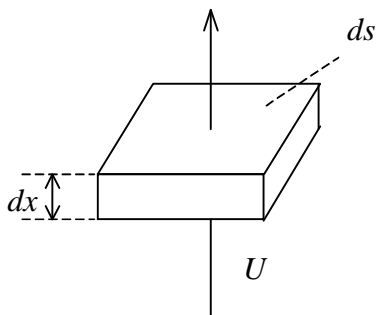
Динамика сорбционных процессов рассматривает пространственные или пространственно-временные распределения компонентов между фазами системы, возникающие при их перемещении относительно друг друга.

При построении модели динамики сорбции принимаем ряд упрощающих допущений:

1. Адсорбируется лишь один компонент потока.
2. Подвижная база несжимаема, и концентрация адсорбируемого вещества в ней так мала, что можно пренебречь изменениями плотности потока вследствие убыли адсорбтива.
3. Движение потока осуществляется в одном направлении (x) со средней постоянной скоростью ($U = const$).

В этом случае динамика адсорбции описывается системой следующих уравнений: уравнением материального и теплового балансов; уравнениями кинетики адсорбции и теплопередачи; уравнением равновесия адсорбции (изотермы).

6.4.1 Уравнение материального баланса



Пусть x – координата, соответствующая направлению перемещения потока со скоростью U через элемент пористого тела с площадью поперечного сечения S и толщиной x .

Рассмотрим баланс вещества в элементарном объеме. Количество вещества, входящего в эле-

ментарный объем через площадь dS за время $d\tau$ составляет: $Uc \cdot dS \cdot d\tau$. Количество вышедшего вещества равно: $U \cdot c \cdot ds \cdot d\tau + d(Uc \cdot ds \cdot d\tau)/dx$. Изменение количества в элементарном объеме равно

$$-\frac{\partial(Uc \cdot ds \cdot d\tau)}{\partial x} dx = -\frac{\partial(Uc\varepsilon)}{\partial x} ds d\tau dx \quad (6.6)$$

Изменение концентрации вещества в элементарном объеме вызовет изменение концентрации вещества в адсорбенте и подвижной фазе. В адсорбенте оно будет равно $(da/d\tau)d\tau \cdot dx \cdot ds$, в потоке – $(dc/d\tau)d\tau \cdot dx \cdot ds\varepsilon$ отсюда общий материальный баланс в элементарном слое

$$-\frac{\partial(ca)}{\partial x} \cdot ds \cdot dx \cdot d\tau = \frac{\partial a}{\partial \tau} d\tau \cdot dx \cdot ds + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} d\tau \cdot ds \cdot dx \cdot \varepsilon$$

или

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial(Uc)}{\partial x} = 0 \quad (6.7)$$

Учет изменения концентрации вещества в элементарном объеме вследствие диффузии приводит к следующему выражению

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial(Uc)}{\partial x} = D^* \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6.8)$$

где D^* – коэффициент продольной диффузии.

Если считать, что неизотермичность сорбционного процесса в силу, например, малого коэффициента термического расширения, не приводит к изменению плотности потока, то $U = const$.

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + U \frac{\partial c}{\partial x} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.9)$$

6.4.2 Уравнение кинетики сорбции

Диффузионный по своей природе процесс адсорбции может определяться следующими механизмами: подводом вещества из ядра потока к внешней поверхности твердых частиц (внешняя среда) и диффузией адсорбента внутри указанных частиц (внутренняя диффузия). В предельных случаях один из механизмов является лимитирующим. Часто адсорбция протекает в промежуточной области и определяется обоими диффузионными механизмами.

Кинетику внешнего массообмена (конвективного) обычно описывают следующими уравнениями

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_r (C - C^*), \quad (6.10)$$

где a – величина адсорбции; τ – время; β_r – коэффициент внешнего массообмена, отнесенный к единице объема адсорбента; C – текущая концентрация адсорбтива; C^* – концентрация адсорбтива, равновесная текущей величине адсорбции. Для нахождения коэффициента внешнего массообмена β_r используют критерий Нуссельта, который определяется из критериальных уравнений

$$Nu = A \cdot Re^n \cdot S_c^m, \quad (6.11)$$

где Nu – диффузионный критерий Нуссельта, $Nu = \beta_r d^2 / D_n$; d – эквивалентный диаметр частиц; D_n – коэффициент нормальной диффузии; S_c – диффузионный критерий Шмидта, $S_c = u / D_n$; u – кинетическая вязкость.

$$\begin{aligned} Nu &= 0,395 Re^{0,64} S_c^{0,333} \text{ для } Re > 30, \\ Nu &= 0,725 Re^{0,47} S_c^{0,333} \text{ для } Re = 2-30, \\ Nu &= 0,515 Re^{0,85} S_c^{0,333} \text{ для } Re < 2, \end{aligned} \quad (6.12)$$

где $Re = 4G/(S\mu * 9,81 * 3600)$; G – массовый расход газа; μ – вязкость потока; S – поверхность зерен адсорбента на единицу объема слоя.

Уравнением, описывающим нестационарную диффузию внутри частиц сорбента, является второй закон Фика, однако структура этого уравнения настолько сложна, что его почти невозможно применять в расчетах даже с использованием ЭВМ. Поэтому широко используют приближенное уравнение

$$\frac{da}{dr} = \beta_r (C - C^*), \quad (6.13)$$

где β_r – коэффициент «внутреннего массообмена».

Для адсорбционных процессов, протекающих в промежуточной области, используют, как правило, уравнение

$$\frac{da}{dr} = \beta_o (C - C^*), \quad (6.14)$$

где β_o – общий коэффициент массопередачи; a – средняя текущая величина адсорбции; C^* – концентрация адсорбтива, равновесная a .

Принимают также, что общее сопротивление системы $(1/\beta_o)$ равно сумме частных сопротивлений «газовой» пленки $(1/\beta_r)$ и твердой фазы $(1/\beta_t)$

$$\frac{1}{\beta_o} = \frac{1}{\beta_r} + \frac{1}{\beta_t}. \quad (6.15)$$

6.4.3 Уравнение равновесия сорбции

Имеется много теорий адсорбционного равновесия. Ленгмюр представлял процесс адсорбции как результат динамического взаимодействия молекул адсорбтива с активными центрами

ми на поверхности адсорбента и предложил уравнение равновесия

$$a = \frac{a_m BP}{1 + BP}, \quad (6.16)$$

где a_m – емкость монослоя; p – парциальное давление;

$$B = \frac{\alpha_0 \exp(q_m / kT)}{k_o (2\pi mkT)^{1/2}} \quad (6.17)$$

где m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; α_0 – коэффициент конденсации; k_o – энтропийный коэффициент; q_m – теплота адсорбции одной молекулы.

В случае линейной изотермы при высоких температурах используют в качестве уравнения равновесия соотношение Генри

$$\Gamma = \frac{a}{c^*} \quad (6.18)$$

или

$$c^* = \frac{a}{\Gamma},$$

где Γ – константа Генри.

Это соотношение является частным случаем уравнения Фрейндлиха (для малых насыщений)

$$c^* = v \cdot a^{1/m} \quad (6.19)$$

где $m > 1$, коэффициент v уменьшается с увеличением температуры.

6.4.4 Уравнение теплового баланса

Уравнение теплового баланса записывается аналогично уравнению материального баланса

$$C_{pa} \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = -C_{p\epsilon} \frac{\partial T_\epsilon}{\partial \tau} - UC_{p\epsilon} \frac{\partial T_\epsilon}{\partial x} - \frac{\partial(Qa)}{\partial \tau}, \quad (6.20)$$

где C_{pa} , $C_{p\epsilon}$ – теплоемкость адсорбента и газа; T_a , T_ϵ – температура адсорбента и газа; Q – тепловой эффект сорбции.

6.4.5 Уравнение передачи тепла

Теплообмен между твердым телом и потоком лимитируется или внешней теплопередачей, или теплопроводностью гранул, или определяется совместно этими двумя механизмами.

Для теплоотдачи, сложенной тепловыми эффектами адсорбции, изменение температуры адсорбента описывается уравнением

$$C_{pa} \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = K_\epsilon (T_\epsilon - T_a) + Q \frac{\partial a}{\partial \tau}, \quad (6.21)$$

где K_ϵ – объемный коэффициент теплоотдачи; T_ϵ – текущая температура ядра потока; T_a – текущая температура адсорбента. K_ϵ определяется из критериальных уравнений.

6.4.6 Начальные и граничные условия

Дифференциальные уравнения массо- и теплообмена решаются с учетом начальных и граничных условий. Примем следующее распределение концентраций и температур в начальный момент времени

$$\tau = 0; 0 \leq x \leq L; c = 0; a = 0; T_a = T_\Gamma = T_H. \quad (6.22)$$

Принятые начальные условия означают, что до начала процесса ни в газовой, ни в твердой фазах на всем протяжении колонны адсорбат не содержался. Температура адсорбента и газа между гранулами равна T_n .

Граничные условия на нижнем окончании слоя ($x = 0$) формулируются следующим образом

$$\tau > 0; x = 0; C = C_0 = \text{const}; a = a(\tau); \quad (6.23)$$

$$T_c = T_{c0} = \text{const}; T_a = T_a(\tau),$$

т.е. в течение всего процесса в слой поступает газовый поток при постоянной концентрации адсорбтива и температуре.

7 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Химические реакции, протекающие в химическом реакторе, приводят к появлению одних и исчезновению других веществ, выделению или поглощению тепла. Возникают градиенты температур и концентраций и, как следствие, процессы переноса тепла и вещества. Поэтому в химическом реакторе имеет место сложное взаимодействие химической реакции и явления переноса тепла, вещества и импульса.

Вклад этих явлений в общий процесс зависит от размера аппарата. Как правило, невозможно создать подобие полей температур и физического моделирования при анализе и разработке химических реакторов [1].

Основной метод исследования процессов в химических реакторах, разработки и изучения химических реакторов – **математическое моделирование**.

В химическом реакторе имеет место большое количество различных явлений и их взаимодействия. Одновременный их учет может привести к такой сложной модели, что ее нельзя будет практически использовать. Поэтому концепция выделения химических и физических составляющих должна быть развита путем системного подхода к построению модели. Он реализуется в иерархической схеме построения и структуре модели.

Сначала проводится декомпозиция процесса на составляющие, различающиеся по масштабу. Закономерности явлений на каждом масштабном уровне инвариантны (т.е. не зависят) к масштабу процесса в целом. Процесс на более низком масштабном уровне является одной из составляющих более высокого масштабного уровня. Поэтому математическая модель процесса в целом представляет собой **синтез моделей** явлений разного масштаба, имеющих место в общем процессе.

Поясним сказанное. Первый масштабный уровень – химическая реакция. Ее закономерности – кинетика химического превращения – не зависят от масштаба, так как скорость реакции зависит от состояния реакционной смеси и не зависит от того, как это состояние было достигнуто. Следующий масштабный уровень – элементарный объем. Его определение и содержательность зависят от типа процесса. Например, превращение в реакторе с неподвижным слоем катализатора зависит от условий обтекания зерна катализатора потоком и его состояния, независимо от того, как эти условия были сформулированы, т.е. от организации процесса в целом.

Последовательность этапов разработки химического реактора определяется структурой процесса. Сначала проводится анализ процесса, выделяются его составляющие и изучаются его закономерности. При этом существенно выделить физические и химические составляющие на всех уровнях протекания. Затем проводится изучение химического процесса в элементарном объеме. Его закономерности позволяют определить теоретический оптимальный режим и выбрать тип реактора.

Исследование на всех этапах проводится с использованием соответствующих математических моделей и привлечением необходимых экспериментальных данных. Эксперименты проводятся с целью получения информации об отдельных явлениях, закономерности которых необходимы для построения моделей и уничтожения особенностей процесса.

В химической и смежных областях промышленности применяют различные типы реакторов, имеющие существенные различия. Множество реакторов можно классифицировать по различным признакам. В качестве таких признаков наиболее часто принимаются: фазовое состояние реагентов, характер операций питания реагентами и удаления продуктов реакции, ре-

жим движения реакционной среды, тепловой режим, конструктивные особенности.

Изложенная классификация свидетельствует о том, что реальные химические реакторы существенно отличаются друг от друга и, следовательно, задача построения математических моделей таких аппаратов должна решаться в каждом конкретном случае с учетом особенностей процесса и конструктивного оформления. При этом необходимо использовать модели определяющих «элементарных» процессов (например, для реакторов непрерывного действия – модели движения потоков веществ и химического превращения) и присоединить к ним уравнения, описывающие тепловой режим, изменения фазового состояния реагентов, конструктивные и другие особенности.

Рассмотрим в качестве иллюстрации примеры построения математических моделей для наиболее простых химических реакторов идеального перемешивания и идеального вытеснения, в которых химические реакции протекают в изотермических, установившихся потоках газа или жидкости.

7.1 Классификация химических реакторов

В предлагаемой классификации химических реакторов (табл.7.1) систематизируются признаки организации процесса и некоторые конструктивные особенности, которые необходимы для построения математической модели.

В основе классификации лежит схема организации движения потоков реагентов и тепловых потоков. Рассмотрим наиболее характерные схемы движения потоков в реакторах различного типа. Отметим, что схемы движения потоков рассматриваются для каждой фазы отдельно.

В реакторах с интенсивным перемешиванием происходит практически полное выравнивание концентрации и температуры

по всему объему. В этих аппаратах можно рассматривать характер движения соответствующей фазы как **режим идеального смешения**.

Газ или жидкость, фильтрующиеся через зернистый слой, равномерно распределяются по сечению этого слоя и проходят как «поршневой» поток. Это означает, что скорость продвижения потока почти одинакова во всех точках каждого сечения слоя, т.е. профиль потока можно принять как **режим идеального вытеснения**.

Таблица 7.1 – Классификация химических реакторов

Признак классификации	Характеристика признака		Процесс в химическом реакторе
Организация материальных потоков	Количество фаз реагентов		однофазный
			многофазный
	Движение фаз в реакционной зоне	Подвижность фазы	с неподвижной фазой
			с подвижной фазой
			вытеснение
			смешение
			неполное смешение
			циркуляционный
	Движение реагентов (фаз) через реактор		проточный
			непроточный
полупроточный			
Организация тепловых потоков	Тепловой режим в реакционной зоне		изотермический
			адиабатический
			с теплообменом
	Тепловой режим в реакторе		изотермический
			адиабатический
			с теплообменом
	Место теплообмена		в реакционной зоне
вне реакционной зоны			

7.2 Математические модели процесса в реакторе

Рассмотренные нами представления о структуре и режиме течения необходимы для построения математического описания.

Рассмотрим методику построения математического описания процесса в реакционной зоне реактора. Для этого необходимо:

1. Выяснение структуры потоков и представление ее некой схемой, близкой к установленной реальной картине переноса вещества и тепла.

2. Выделение в этой схеме объема, в котором можно принять параметры, характеризующие состояние фазы (температура, концентрация, теплосодержание), постоянными.

3. Определение процессов в этом объеме и всех входящих потоков.

4. Составление уравнений материального и теплового балансов

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum N_{\text{внеш } j} + \sum N_{\text{ист } j} ; \quad (7.1)$$

$$\frac{dq_j}{dt} = \sum q_{\text{внеш } j} + \sum q_{\text{ист } j} , \quad (7.2)$$

где N_j , q_j – количество j -го вещества и тепла в элементарном объеме; $\sum N_{\text{внеш } j}$, $\sum q_{\text{внеш } j}$ – потоки j -го вещества и тепла, входящие в элементарный объем и выходящие из него (внешние потоки); $\sum N_{\text{ист } j}$, $\sum q_{\text{ист } j}$ – скорости образования j -го вещества и выделения тепла (источники) внутри объема.

Входящие и выходящие потоки включают: потоки гидродинамические (конвективные) $\sum N_{\text{конв } j}$, $\sum q_{\text{конв } j}$ – потоки за счет явлений диффузионного типа, включая эффективные.

7.2.1 Математические модели реакторов идеального смешения

Уравнение модели РИС записывается в виде математического выражения, характеризующего изменения концентрации в реакционной среде во времени, которое обуславливается, во-первых, движением потока и, во-вторых, химическим превращением. Поэтому указанную модель следует строить на основе типовой МИС с учетом скорости химической реакции, т.е.

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{v}{V} \cdot (C_{j_{вх}} - C_j) \pm r_i \quad (7.3)$$

где r_i – скорость i -й химической реакции.

Если принять, что исходным является вещество A и заменить величины $C_{вх} = C_{A0}$, $C = C_A$, $r_i = -r_A$ (вещество A убывает), а также представить время пребывания, как отношение реакционного объема к объемной скорости $\tau = V/v$, то уравнение (7.3) примет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{A0} - C_A) - r_A \quad (7.4)$$

При установившемся режиме работы реактора ($dC/dt = 0$) уравнение (7.4) можно записать

$$\frac{1}{\tau} \cdot (C_{A0} - C_A) = r_A \quad (7.5)$$

откуда

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{r_A} \quad (7.6)$$

Уравнение (7.5) является статической моделью химического реактора типа идеального перемещения в общем виде.

Формула (7.6) позволяет найти основные параметры, характеризующие работу и экономичность химических реакторов данного типа, т.е.

– время пребывания исходного вещества в реакторе $\tau = V/v$, от величины которого зависит объем аппарата (чем меньше V , тем меньше τ);

– изменение концентрации исходного вещества во времени $C_A = f(t)$, концентрации целевых и побочных продуктов C_S, C_R, \dots

Так как рассматриваемый процесс стационарен, C_A во времени не меняется и имеет одинаковые значения во всех точках реактора. При различных значениях τ (т.е. при изменении v или V или того и другого) значение C_A будет различно (рис.7.1).

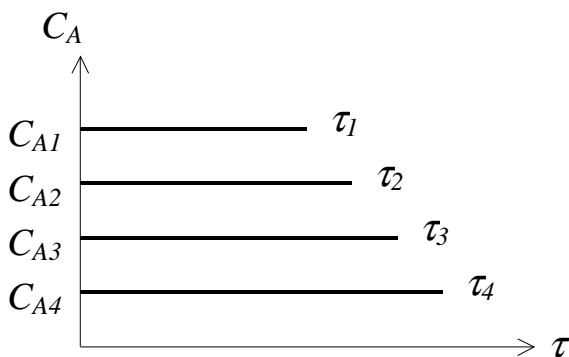
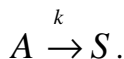


Рис.7.1 Распределение концентраций исходного реагента по объему РИС при различном времени контакта

Рассмотрим модели реактора идеального перемешивания, в которой протекает *простая элементарная реакция типа*



Подставим значение скорости реакции в уравнение модели идеального перемешивания. Тогда

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A}, \quad (7.7)$$

откуда можно найти значение C_A

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\bar{\tau}}. \quad (7.8)$$

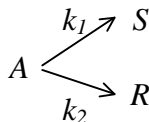
Если воспользуемся известной зависимостью концентрации от степени превращения $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$, то получим уравнение для определения τ в зависимости от X_A

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{C_{A0} - C_{A0}(1 - X_A)}{k(C_{A0}(1 - X_A))} = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A}. \quad (7.9)$$

Из выражения (7.9) можно получить

$$X_A = \frac{k\bar{\tau}}{1 + k\bar{\tau}}. \quad (7.10)$$

Скорость реакции для параллельной реакции типа



Выражается для компонента A

$$r_A = (k_1 + k_2)C_A. \quad (7.11)$$

Следовательно, время пребывания τ , согласно модели идеального перемешивания, с учетом реакции будет

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{(k_1 + k_2)C_A} \quad (7.12)$$

или в зависимости от степени превращения

$$\bar{\tau} = \frac{X_A}{(k_1 + k_2)(1 - X_A)}. \quad (7.13)$$

Формулу вычисления концентрации исходного вещества C_A получим из уравнения (7.12)

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}}. \quad (7.14)$$

Чтобы найти расчетную зависимость для вычисления концентрации C_S продукта S , используется модель (7.6), в которой скорость реакции выражается по получаемому продукту S . Поскольку обычно $C_{S0} = 0$, а $r_S = -r_A$, то

$$\bar{\tau} = \frac{C_{S0} - C_S}{-r_S}, \quad (7.15)$$

следовательно,

$$\bar{\tau} = \frac{C_S}{k_1 \frac{C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}}} \quad (7.16)$$

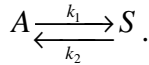
откуда

$$C_S = \frac{k_1 C_{A0} \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2) \bar{\tau}}. \quad (7.17)$$

Аналогично находим

$$C_R = \frac{k_2 C_{A0} \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2) \bar{\tau}}. \quad (7.18)$$

Обратимая реакция типа



Скорость реакции по компоненту A в данном случае $-r_A = k_1 C_A - k_2 C_S$.

Чтобы избавиться в последнем выражении от C_S , используем выражение материального баланса: $C_{A0} + C_{S0} = C_A + C_S$. Обычно $C_{S0} = 0$, поэтому $C_S = C_{A0} - C_A$ и

$$-r_A = (k_1 + k_2)C_A - k_2 C_{A0}, \quad (7.19)$$

тогда

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \frac{C_{A0} - C_A}{r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{(k_1 + k_2)C_A - k_2 C_{A0}} = \\ &= \frac{C_{A0} - C_{A0}(1 - X_A)}{(k_1 + k_2)C_{A0}(1 - X_A) - k_2 C_{A0}} = \frac{X_A}{(k_1 + k_2)(1 - X_A) - k_2} \end{aligned} \quad (7.20)$$

В результате преобразования уравнения (7.20) в явной форме относительно C_A имеем

$$C_A = C_{A0} \frac{1 + k_2 \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2) \bar{\tau}}. \quad (7.21)$$

Если подставить значение C_A в уравнение $C_S = C_{A0} - C_A$, то получим выражение для C_S

$$C_S = C_{A0} - C_{A0} \frac{1 + k_2 \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2) \bar{\tau}}. \quad (7.22)$$

Нами были рассмотрены процессы в реакторе идеального перемешивания, когда реакции описывались наиболее простыми стехиометрическими и кинетическими уравнениями, поэтому решения их сравнительно просты.

7.2.2 Математические модели химических реакторов идеального вытеснения

С достаточным приближением МИВ соответствует структуре потока в трубчатых проточных аппаратах при турбулентном движении потоков и больших отношениях длин труб к их диаметрам ($L/d > 100$).

Построение модели реактора идеального вытеснения проведем для реального трубчатого реактора, удовлетворяющего указанным требованиям. При этом целесообразно записать искомую модель в виде дифференциального уравнения, которое описывает распределение вещества в реакционной среде, как за счет гидродинамических факторов, так и за счет химического превращения

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -U \frac{\partial C_j}{\partial Z} \pm r_j. \quad (7.23)$$

Аналогичные уравнения можно записать для всех участвующих в реакции веществ. В результате получим модель процесса в реакторе вытеснения с учетом изменения переменной C_j во времени, т.е. динамическую модель.

Для установившегося режима работы реактора, когда $dC/dt = 0$, уравнение (7.23) описывает статистику процесса и после замены $r = -r_A$ (A – исходное вещество) принимает следующий вид

$$U \frac{dC_A}{dt} = -r_A. \quad (7.24)$$

Известно, что линейная скорость $U = v/S$, а элемент длины $dZ = dV/S$. Тогда

$$-\frac{dC_A}{r} = \frac{1}{v} dV = d \cdot \tau. \quad (7.25)$$

В результате интегрирования уравнения (7.25) получаем

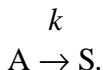
$$\int_0^\tau d\tau = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}; \quad \bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}. \quad (7.26)$$

Уравнение (7.26) является статической моделью реактора идеального вытеснения в общем виде.

Рассмотрим примеры аналитического решения модели (7.26) для некоторых частных случаев.

С этой целью рассмотрим изотермический реактор идеального вытеснения, в котором химическая реакция в движущемся потоке газа или жидкости протекает при постоянном объеме.

Простая элементарная реакция типа:



Подставляя значения скорости $-r_A = kC_A$ в уравнение статической модели реактора идеального вытеснения и интегрируя, получим

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A} = -\frac{1}{k} (\ln C_A - \ln C_{A0}) \quad (7.27)$$

или

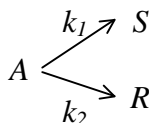
$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k} \ln \frac{C_A}{C_{A0}}. \quad (7.28)$$

Известно, что $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$. Тогда

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A). \quad (7.29)$$

В результате преобразования уравнения (7.28) получаем $C_A = C_{A0} \exp(-k\tau)$.

Параллельная реакция типа



В выражении (7.28) k следует заменить суммой $(k_1 + k_2)$, т.е.

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad (7.30)$$

либо

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln(1 - X_A) \quad (7.31)$$

и

$$C_A = C_{A0} \exp\left(-(k_1 + k_2)\bar{\tau}\right). \quad (7.32)$$

Чтобы найти расчетную зависимость для определения C_S , используем выражение для скорости реакции по продукту S

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A0} \exp\left(-(k_1 + k_2)\bar{\tau}\right). \quad (7.33)$$

Из последнего равенства получаем

$$dC_S = k_1 C_{A0} \exp\left(-(k_1 + k_2)\bar{\tau}\right) dt. \quad (7.34)$$

Интегрируя левую часть равенства в пределах от C_{S0} до C_S и правую от нуля до t (при этом принимаем $C_{S0} = 0$), получим:

$$C_S = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} \left(1 - \exp\left(-(k_1 + k_2)\bar{\tau}\right)\bar{\tau}\right). \quad (7.35)$$

7.2.3 Каскад реакторов идеального смешения

Рассмотрим каскад реакторов идеального смешения (рис.7.2).

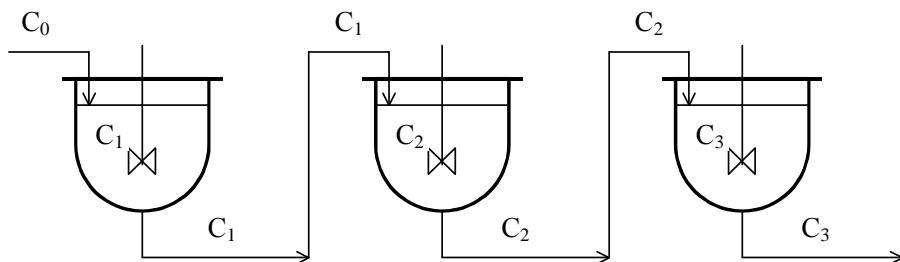


Рис.7.2 Каскад реакторов идеального смешения

Описание процесса в каждом реакторе (индекс A у концентрации опустим) имеет вид

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\bar{\tau}}(C_{i-1} - C_i) \pm r_j, \quad (7.36)$$

при $dC_i/dt = 0$ получим

$$\bar{\tau} = \frac{C_{i-1} - C_i}{r_j}. \quad (7.37)$$

Определим суммарное время τ (пропорционально общему объему реакторов в каскаде), необходимое для достижения некоторого значения $C_{A\text{кон}}$. Очевидно, что значения C_1 , C_2 и т.д. должны находиться в интервале между C_{A0} и $C_{A\text{кон}}$; тогда суммарное $\tau_{\text{рис-к}}$ будет равно площади под ломаной кривой (рис.7.3). Площадь под каждой «ступенькой» этой ломаной кривой будет равна времени пребывания τ в соответствующем реакторе каскада.

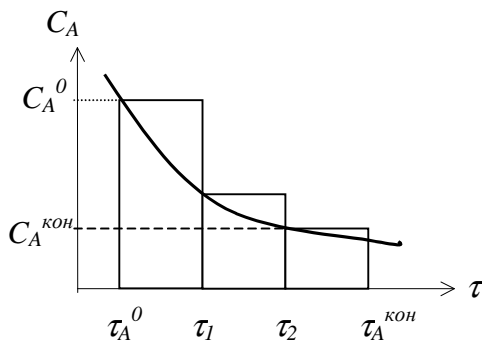
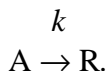


Рис.7.3 Зависимость C_A от τ (к определению времени пребывания)

Рассмотрим каскад одинаковых реакторов (т.е. $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau$), в которых в стандартных условиях протекает реакция первого порядка



Математически этот процесс описывается алгебраическими уравнениями вида

$$\frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{\bar{\tau}_i} = k C_{A_i}, \quad (7.38)$$

или после преобразований

$$C_{A_i} = \frac{C_{A_{i-1}}}{1 + k \bar{\tau}_i}. \quad (7.39)$$

Используя решение (7.39), получим последовательность решений

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k \bar{\tau}_i}, \quad (7.40)$$

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k \bar{\tau}_i} = \frac{C_0}{\left(1 + k \bar{\tau}_i\right)^2},$$

.....

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + k \bar{\tau}_i} = \frac{C_0}{\left(1 + k \bar{\tau}_i\right)^n}, \quad (7.41)$$

откуда суммарное время контакта

$$\sum \bar{\tau}_i = n \bar{\tau}_i = \frac{n}{R} \left(-1 + \frac{C_0}{C_n} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (7.42)$$

тогда как для РИС

$$\bar{\tau}_i = \frac{1}{k} \left(-1 + \frac{C_{A_0}}{C_A} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (7.43)$$

7.3 Сравнение химических реакторов идеального смешения и идеального вытеснения и каскада РИС

Сравнение химических реакторов можно проводить различными методами. Для этой цели удобно пользоваться параметром, определяющим работу и экономичность реактора. В качестве такого параметра чаще всего используют время пребывания.

Из анализа расчетных формул для вычисления τ , C_A^{puc} , C_A^{piv} , $C_A^{яч}$, следует, что для одних и тех же реакций, протекающих в одинаковых условиях, время пребывания реагентов в химическом реакторе идеального смешения и в химическом реакторе идеального вытеснения (τ) неодинаково.

Характер зависимости τ_{puc} и τ_{piv} проиллюстрируем на примере химических реакторов идеального смешения и идеального вытеснения, в которых при одинаковых изотермических условиях и постоянном объеме протекает простая элементарная реакция типа $A \rightarrow S$. С этой целью установим зависимость величины τ_{puc}/τ_{piv} от степени превращения X и проанализируем ее

$$\frac{\tau_{puc}}{\tau_{piv}} = \frac{1}{k} \frac{x_A}{1 - x_A}; \quad (7.44)$$

$$\overline{\tau}_{\text{рив}} = \frac{1}{k} \ln(1 - x_A). \quad (7.45)$$

Тогда отношение $\tau_{\text{рис}}/\tau_{\text{рив}}$ очевидно будет функцией только степени превращения x_A

$$\frac{\overline{\tau}_{\text{рис}}}{\overline{\tau}_{\text{рив}}} = - \frac{x_A}{(1 - x_A) \ln(1 - x_A)}. \quad (7.46)$$

Полученную зависимость $y = \tau_{\text{рис}}/\tau_{\text{рив}} = f(x)$ удобно построить графически (рис.7.4).

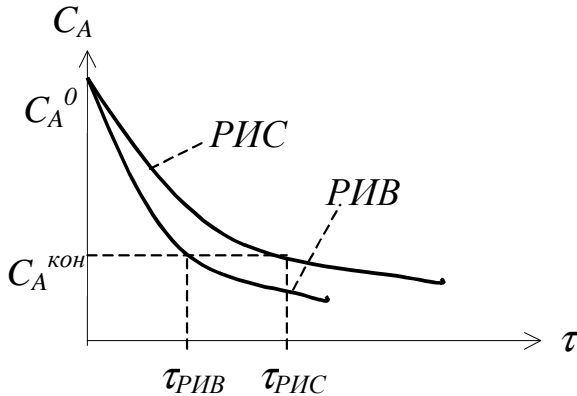


Рис.7.4 Зависимость C_A от τ для РИВ и РИС

Из графика видно, что $\tau_{\text{рис}}$ всегда больше, чем $\tau_{\text{рив}}$. При этом чем выше степень превращения x_A , тем больше их отличие.

Поскольку τ прямо пропорционально объему аппарата ($\tau = V/v$), то для получения заданной степени превращения объем реактора идеального перемешивания всегда больше объема реактора идеального вытеснения. При равных объемах степень превращения X_A , в реакторе идеального вытеснения достигает

больших значений, чем в реакторе идеального перемешивания (рис.7.4).

В табл. 7.2 сопоставлены значения C_A для РИС, РИВ, и ЯМ, необходимые для достижения различных степеней превращения x_A .

Таблица 7.2. – Сравнение различных реакторов

x_A	РИС	РИВ	Ячеечная модель			
			N – число реакторов			
			2	3	5	
0,1	0,104	0,111	0,105	0,106	0,107	
0,5	0,693	1,010	0,715	0,744	0,780	
0,9	2,301	9,00	2,67	2,12	3,40	

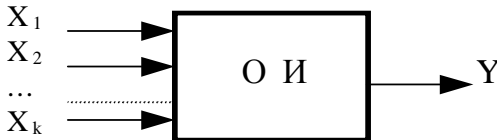
Видно, что с увеличением требуемой x_A различие РИС и РИВ сильно возрастает. При числе реакторов в каскаде более пяти, показатели процесса в каскаде близки к показателям процесса в РИВ.

III ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

8 ФУНКЦИЯ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ

8.1 Выбор вида и определение параметров эмпирической зависимости

Часто перед исследователем в любой области возникает следующая задача. Имеется объект исследования ОИ (рис.8.1), который характеризуется набором переменных: входных – X_j ($j = 1, k$) и выходной – Y . Требуется найти зависимость выходной переменной от входных



$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) . \quad (8.1)$$

Рис. 8.1 Схема объекта исследования

При этом считается, что механизмы процессов, протекающих внутри объекта исследования, неизвестны, а имеются только соответствующие значения входных и выходных параметров. Такая задача носит название задачи «черного ящика».

Рассмотрим простейший случай, когда на вход действует только одна переменная

$$Y = f(X) . \quad (8.2)$$

Решение задачи моделирования в этом случае состоит из ряда этапов:

- 1) проведение эксперимента;
- 2) выбор вида эмпирической зависимости;
- 3) нахождение параметров выбранной зависимости;
- 4) исследование модели и выводы.

На первом этапе задаем значения входной переменной X из возможного диапазона и замеряем соответствующие значения выходной переменной Y . Результат представляем в следующем виде:

X	x_1	x_2	...	x_n
Y	y_1	y_2	...	y_n

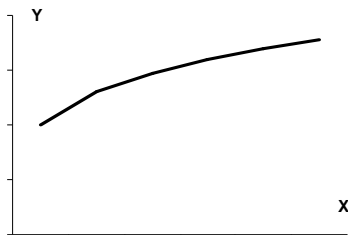


Рис.8.2 Экспериментальная кривая

По экспериментальным данным строим график (рис.8.2).

На втором этапе необходимо подобрать зависимость, которая могла бы описать экспериментальные данные. В табл.8.1 приведены основные типовые формулы, наиболее часто встречающиеся в задачах химии и химической технологии.

Для выбора вида зависимости воспользуемся методом средних точек. Для каждой зависимости рассчитываем координаты средних точек X_k и Y_k по формулам, приведенным в табл.8.1. Средние точки наносим на график (рис.8.2) и выбираем ту формулу, средняя точка которой лежит ближе всего к экспериментальной кривой.

Таблица 8.1 – Основные зависимости и параметры для их выбора

№	Формула	X_k	Y_k	Приведение к линейному виду
1	$Y = a \cdot X^b$	$\sqrt{X_1 \cdot X_n}$	$\sqrt{Y_1 \cdot Y_n}$	$U=A+bZ$; $U=\lg Y$; $A=\lg a$; $Z=\lg X$
2	$Y = a \cdot b^X$	$(X_1 + X_n)/2$	$\sqrt{Y_1 \cdot Y_n}$	$U=A+BX$; $U=\lg Y$; $A=\lg a$; $B=\lg b$
3	$Y = \frac{1}{a+b \cdot X}$	$(X_1 + X_n)/2$	$\frac{2 \cdot Y_1 \cdot Y_n}{Y_1 + Y_n}$	$U=a+bX$; $U=1/Y$
4	$Y=a+b \cdot \lg X$	$\sqrt{X_1 \cdot X_n}$	$(Y_1 + Y_n)/2$	$Y=a+bZ$; $Z=\lg X$
5	$Y = a + \frac{b}{X}$	$\frac{2 \cdot X_1 \cdot X_n}{X_1 + X_n}$	$(Y_1 + Y_n)/2$	$Y=a+bZ$; $Z=1/X$
6	$Y = \frac{a \cdot X}{b + X}$	$\frac{2 \cdot X_1 \cdot X_n}{X_1 + X_n}$	$\frac{2 \cdot Y_1 \cdot Y_n}{Y_1 + Y_n}$	$U=A+BZ$; $U=1/Y$; $Z=1/X$; $A=1/a$; $B=b/a$

На третьем этапе необходимо определить параметры выбранной зависимости a и b таким образом, чтобы расчетная кривая лежала как можно ближе к экспериментальной кривой. В качестве критерия близости выбираем минимум суммы квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными значениями

$$Q = \sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{э}} - Y_i^{\text{р}})^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - a - b \cdot X_i)^2 \rightarrow \min, \quad (8.3)$$

Условием минимума критерия Q является равенство нулю производных по параметрам a и b , что после элементарных преобразований приводит к системе нормальных уравнений для определения параметров линейной зависимости

$$\begin{cases} a \cdot n + b \cdot [X] = [Y] \\ a \cdot [X] + b \cdot [X^2] = [Y \cdot X], \end{cases} \quad (8.4)$$

где $[X] = \sum X_i$; $[Y] = \sum Y_i$; $[X^2] = \sum X_i \cdot X_i$; $[Y \cdot X] = \sum Y_i \cdot X_i$; n – количество экспериментов.

Решив эту систему, получаем искомые значения параметров. Следует отметить, что при нахождении параметров других формул необходимо сначала привести их к линейному виду согласно табл.8.1.

На четвертом этапе получаем расчетные значения подстановкой в найденную формулу экспериментальных значений входной величины. Полученные значения наносим на график с экспериментальными данными и делаем вывод об адекватности.

8.2 Пример монотонной зависимости

В результате эксперимента получены следующие данные:

$$xy = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 1.3 \\ 3 & 1.48 \\ 4 & 1.6 \\ 5 & 1.7 \\ 6 & 1.77 \end{pmatrix}$$

Присвоим имя x вектору, состоящему из элементов первой строки матрицы и имя y – вектору, состоящему из элементов второй строки матрицы xy

$$x := (xy)^{<0>} \quad y := (xy)^{<1>}$$

График экспериментальной кривой представлен на рис.1.3.

Находим координаты средних точек

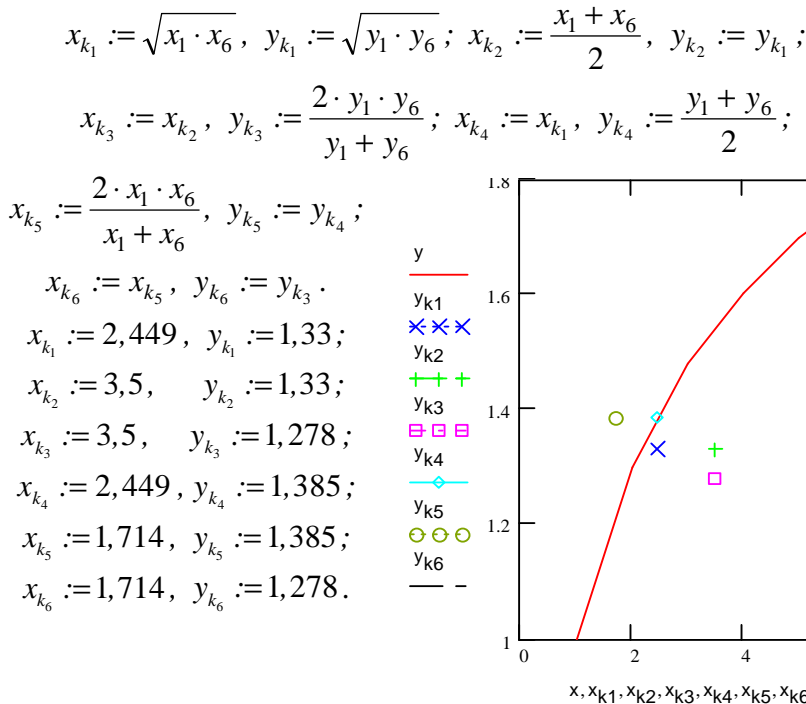


Рис.8.3 График экспериментальной кривой и координаты средних точек

Значения x_{ki} и y_{ki} для всех формул наносим на график. Среднее значение для формулы 4 лежит ближе всего к экспериментальной кривой, следовательно, выбираем формулу $y = a + b \cdot \log(x)$.

В линейном виде $y = a + b \cdot z$, где $z = \log(x)$.

Выбираем в качестве критерия адекватности выражение вида

$$Q(a, b) = \sum_{i=1}^6 (y_i - a - b \cdot \log(x_i))^2 \quad (8.5)$$

Условие минимума выражения (1.5)

$$\frac{\partial}{\partial a} Q(a, b) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial b} Q(a, b) = 0$$

Система нормальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} a \cdot 6 + b \cdot \sum \log(x_i) &= \sum y_i \\ a \cdot \sum \log(x_i) + b \cdot \sum \log(x_i)^2 &= \sum y_i \cdot \log(x_i) \end{aligned}$$

Решив эту систему, получим искомые значения параметров a и b . Систему уравнений решим следующими способами: методом Крамера и при помощи встроенной функции **Isolve** (пакет Mathcad) и матричным методом.

Метод Крамера. Матрицу коэффициентов при неизвестных обозначим через a_1 , вектор правых частей системы нормальных уравнений обозначим через b_1

$$a_1 = \begin{Bmatrix} 6 & \sum \log(x_i) \\ \sum \log(x_i) & \sum \log(x_i)^2 \end{Bmatrix} \quad b_1 = \begin{pmatrix} \sum y_i \\ \sum y_i \cdot \log(x_i) \end{pmatrix}$$

$$a_1 = \begin{pmatrix} 6 & 2.857 \\ 2.857 & 1.775 \end{pmatrix} \quad b_1 = \begin{pmatrix} 8.85 \\ 4.626 \end{pmatrix}$$

$$D = a_{1_{0,0}} \cdot a_{1_{1,1}} - a_{1_{1,0}} \cdot a_{1_{0,1}} \quad D = 2.485$$

$$D_1 = b_{1_0} \cdot a_{1_{1,1}} - b_{1_1} \cdot a_{1_{0,1}} \quad D_1 = 2.488$$

$$D_2 = a_{1_{0,0}} \cdot b_{1_1} - a_{1_{1,0}} \cdot b_{1_0} \quad D_2 = 2.471$$

$$a = \frac{D_1}{D} \quad b = \frac{D_2}{D} \quad a = 1.001 \quad b = 0.994$$

Решение при помощи функции **Isolve**(a_1, b_1).

$$\text{sol} := \text{Isolve}(a1, b1)$$

$$\mathbf{sol} := \begin{pmatrix} 1.001 \\ 0.994 \end{pmatrix}$$

$$Q(a, b) = 5.927 \times 10^{-5}$$

$$a = 1.001$$

$$b = 0.994$$

Решение матричным методом

$$ab := a_1^{-1} \cdot b_1 \quad ab = \begin{pmatrix} 1.001 \\ 0.994 \end{pmatrix} \quad a = 1.001 \quad b = 0.994$$

Проверка адекватности

Выбранная формула имеет вид: $Y(x) = a + b \cdot \log(x)$

$$i = 0 \dots 5$$

$$Y_i = Y(x_i)$$

$$x = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{pmatrix}$$

$$y = \begin{pmatrix} 1 \\ 1.3 \\ 1.48 \\ 1.6 \\ 1.7 \\ 1.77 \end{pmatrix}$$

$$Y = \begin{pmatrix} 1.001 \\ 1.301 \\ 1.476 \\ 1.6 \\ 1.697 \\ 1.775 \end{pmatrix}$$

На рис.8.4 приведены графики экспериментальной и расчетной кривых.

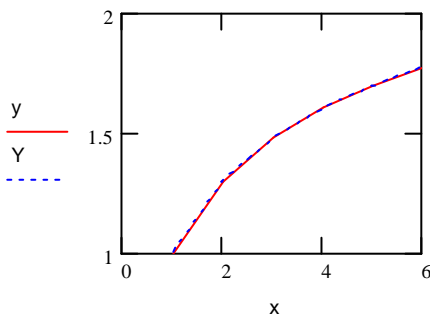


Рис.8.4 Экспериментальная и расчетная кривые

Сравнение значений экспериментальной y и расчетной Y кривых, а также величина Q показывают достаточно хорошее совпадение, следовательно, исследуемый объект адекватно описывается уравнением

$$y = 1 + \log(x),$$

значит, параметры найдены правильно.

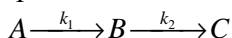
8.3 Выбор вида и определение параметров немонотонной зависимости

Рассмотренный в предыдущей теме алгоритм (метод средних точек) применяется только для монотонных зависимостей (или только возрастающих, или только убывающих).

Если же исходная кривая переходит через максимум или минимум простые формулы не подходят, и приходится применять более сложные. Как правило, вид зависимости в таких ситуациях уже задан исходя из каких-то дополнительных условий. Однако в этом случае метод наименьших квадратов не всегда дает однозначные соотношения для вычисления параметров, и для минимизации критерия Q приходится применять **методы поиска экстремума**.

Непосредственная реализация этих методов составлением алгоритма и соответствующей программы достаточно сложная задача, поэтому для определения параметров лучше использовать специальные пакеты прикладных программ типа STATGRAPHICS или STATISTICA.

Рассмотрим следующий пример. Дана система мономолекулярных химических реакций



Зависимость концентраций веществ от времени можно представить следующими уравнениями

$$A(t)=b_0 \cdot \exp(b_1 \cdot t);$$

$$B(t)=b_0 \cdot \exp(b_1 \cdot t)+b_2 \cdot \exp(b_3 \cdot t);$$

$$C(t)=b_0+b_1 \cdot \exp(b_2 \cdot t)+b_3 \cdot \exp(b_4 \cdot t),$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – постоянные коэффициенты (не совпадающие для разных концентраций).

В результате проведенного эксперимента получены кинетические кривые (зависимости концентраций от времени):

t	A	B	C
0	100	0	0
1	54,78	38,53	6,69
2	30,01	49,64	20,35
3	16,44	48,32	35,24
4	9,01	42,12	48,88
5	4,93	34,66	60,41
6	2,70	27,56	69,73
7	1,48	21,45	77,07
8	0,81	16,46	82,73
9	0,44	12,50	87,06
10	0,24	9,43	90,33

По этим данным требуется определить параметры b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 для всех концентраций независимо друг от друга.

Для определения параметров концентрации $A(t)$ можно применить и метод, рассмотренный в предыдущем разделе и некоторые другие. Самый простой и наглядный метод – использование возможностей электронных таблиц. Строим точечный график в среде **Excel** и проводим линию тренда:

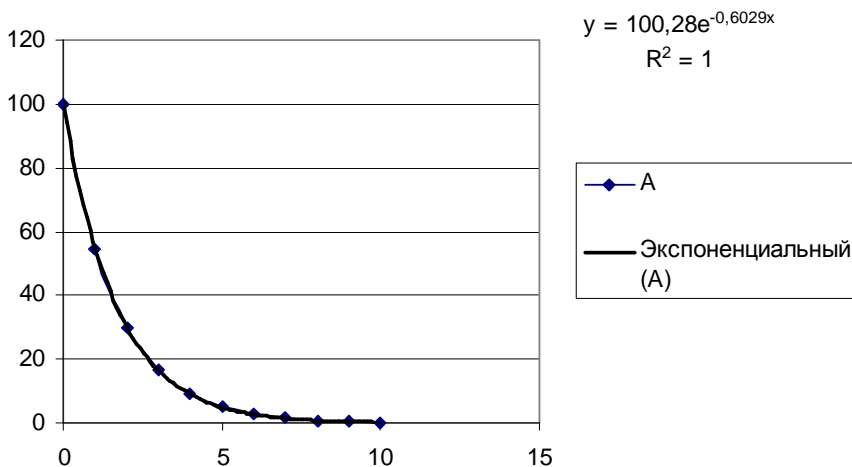


Рис.8.5 Результаты расчета в Excel

В результате получаем уравнение $y = 100,28e^{-0,6029x}$, т.е. $A(t) = 100,28 \cdot \exp(-0,6029 \cdot t)$ и соответственно $b_0 = 100,28$; $b_1 = -0,6029$.

Для определения параметров двух других концентраций применить **Excel** уже нельзя! Можно использовать только специализированные пакеты STATGRAPHICS или STATISTICA.

8.4 Варианты заданий для самостоятельной работы

В табл.8.2 приведены задачи 21-30, причем значения X – общие для всех вариантов. Необходимо по этим данным выбрать вид зависимости и определить параметры.

Таблица 8.2 – Задания для самостоятельной работы

22	23	24	25	26	27	28
1,50	1,80	2,00	2,14	2,25	2,33	2,4
2,90	3,43	3,81	4,10	4,33	4,54	4,7
4,50	3,67	3,25	3,00	2,83	2,71	2,6
4,29	6,70	9,19	11,75	14,35	17,01	19,7
2,88	3,46	4,15	4,98	5,97	7,17	8,6
2,00	1,67	1,43	1,25	1,11	1,00	0,9
4,50	3,33	2,75	2,40	2,17	2,00	1,8
3,48	4,82	6,06	7,25	8,39	9,49	10,5
4,05	3,65	3,28	2,95	2,66	2,39	2,1
2,50	3,00	3,33	3,57	3,75	3,89	4,0

9 ФУНКЦИИ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ

9.1 Множественная регрессия

Общее назначение множественной регрессии (этот термин был впервые использован в работе Пирсона – Pearson, 1908) состоит в анализе связи между несколькими независимыми переменными и зависимой переменной

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Обычно математическая модель объекта в многофакторных задачах записывается в виде полинома некоторой степени (в зависимости от требуемой точности)

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{l=j+1}^k \beta_{jl} x_j x_l + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \dots, \quad (9.1)$$

где y – выходная переменная (целевая функция или параметр оптимизации); x_j – входные переменные, или факторы ($j = 1, k$); k – число факторов. Точные значения коэффициентов уравнения (9.1) определить невозможно, поэтому вместо истинных значений коэффициентов β отыскиваются их оценки b . Тогда (9.1) переписывается в виде

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{l=j+1}^k b_{jl} x_j x_l + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots \quad (9.2)$$

Уравнение (2) называется уравнением регрессии, а коэффициенты b_0, b_j, b_{jl}, b_{jj} – коэффициентами регрессии, а метод получения такого уравнения – множественной регрессией.

Первый этап решения этой задачи, как и при нелинейной регрессии – выбор вида модели. В данном случае он заключается в выборе степени уравнения регрессии в зависимости от сложности решаемой задачи и требуемой точности. При перво-

начальном исследовании объекта обычно применяют линейное уравнение регрессии

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k . \quad (9.3)$$

На следующем этапе выбирают уравнение второго порядка

$$y = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_kx_k + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{kk}x_k^2 + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{k-1k}x_{k-1}x_k . \quad (9.4)$$

Для определения коэффициентов регрессии можно применить все тот же метод наименьших квадратов, который в данном случае вследствие линейного вида уравнения регрессии сводится к решению достаточно большой системы линейных алгебраических уравнений (с предварительным накоплением соответствующих сумм).

Современные программные средства персональных компьютеров позволяют решить эту задачу значительно проще. В табличном процессоре **Excel** существует набор специальных процедур **Анализ данных**, включающий в себя и **Регрессию**. Чтобы использовать эту процедуру достаточно вызвать ее из меню **Сервис** и грамотно задать параметры.

Результаты работы процедуры появляются в указанном «Выходном интервале» и включают в себя статистические характеристики исходных данных и полученного уравнения, коэффициенты уравнения, предсказанные значения функции Y и их разности с исходными (остатки). Наиболее важной статистической характеристикой является коэффициент детерминации «R-квадрат», принимающий значение от 0 до 1. Чем больше его величина, тем лучше полученное уравнение. Другим критерием адекватности полученного уравнения регрессии являются предсказанные значения и их остатки, т.е. разности между ними и исходными.

9.2 Планирование эксперимента

9.2.1 Полный факторный эксперимент

В последнее время для моделирования и оптимизации различных процессов широко применяются методы активного планирования эксперимента [2, 10]. С их помощью исследователь проводит эксперимент по заранее составленному плану при минимальных затратах на получение необходимых данных об изучаемом объекте и его оптимизацию. При этом сведения о механизмах процессов, протекающих внутри объекта, отсутствуют. Модель составляется по значениям входных и выходных переменных. При решении оптимальных задач к традиционным четырем этапам моделирования (проведение эксперимента, выбор вида модели, определение параметров модели, проверка адекватности) добавляется еще этап оптимизации. В активном эксперименте первые два этапа моделирования взаимосвязаны, т.е. план проведения эксперимента зависит от того, какая выбрана модель. Обычно математическая модель объекта в многофакторных задачах записывается в виде полинома некоторой степени (в зависимости от требуемой точности)

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{l=j+1}^k \beta_{jl} x_j x_l + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \dots, \quad (9.5)$$

где y – выходная переменная (целевая функция или параметр оптимизации); x_j – входные переменные, или факторы ($j = 1, k$); k – число факторов. Точные значения коэффициентов уравнения (9.5) определить невозможно, поэтому вместо истинных значений коэффициентов β отыскиваются их оценки b . Тогда (9.5) переписывается в виде

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{l=j+1}^k b_{jl} x_j x_l + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots \quad (9.6)$$

Уравнение (9.6) называется уравнением регрессии, а коэффициенты b_0 , b_j , b_{jl} , b_{jj} – коэффициентами регрессии. При первоначальном исследовании объекта обычно применяют линейное уравнение регрессии

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k . \quad (9.7)$$

С тем, чтобы коэффициенты регрессии можно было определить независимо друг от друга и по более простым формулам, эксперимент должен удовлетворять следующим требованиям

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N x_{ji} &= 0, \quad j = \overline{1, k}, \\ \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 &= N, \quad j = \overline{1, k}, \\ \sum_{i=1}^N x_{ji} x_{li} &= 0, \quad j \neq l, \end{aligned} \quad (9.8)$$

где N – количество экспериментальных точек. Всем требованиям (9.8) удовлетворяет так называемый полный факторный эксперимент (ПФЭ), в ходе которого каждый фактор варьируется на определенном числе уровней. Для линейного планирования достаточно того, чтобы каждый фактор варьировался на двух уровнях, т.е. принимал в ходе эксперимента два различных значения. Чтобы удовлетворить требованиям (9.8), присвоим факторам некоторые условные значения: на верхнем уровне (+1), на нижнем – (–1), которые можно получить из реальных переменных x_j выбором начального значения каждого фактора $x_{jн}$ и интервала его варьирования Δx_j

$$\overline{x_j} = \frac{x_j - x_{j'}}{\Delta x_j} \quad . \quad (9.9)$$

В дальнейшем условные переменные будем обозначать тем же символом x_j . На примере двух факторов рассмотрим, как составляется таблица ПФЭ, называемая матрицей планирования. В системе координат x_1 – x_2 два уровня каждого фактора представляют собой две пары взаимно перпендикулярных прямых, которые имеют четыре точки пересечения (рис.9.1). Следовательно, число опытов $N = 4$.

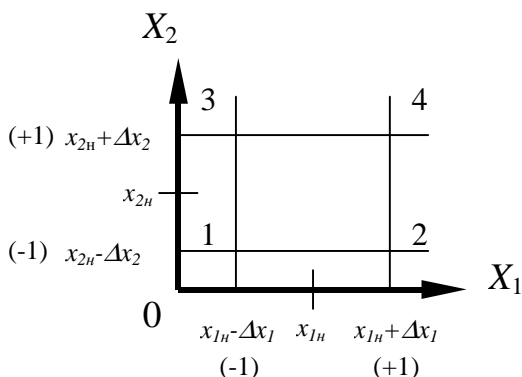


Рис.9.1 Геометрическая иллюстрация ПФЭ при $k = 2$

Составим матрицу планирования ПФЭ, записав координаты точек пересечения в условных переменных (табл.9.1). В общем случае число опытов ПФЭ $N = 2^k$.

Таблица 9.1 – Матрица планирования ПФЭ

№ опыта	X_1	X_2	Y
1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	y_2
3	-1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4

Для составления матрицы планирования используем следующий прием. В первом столбце значения «-1» и «+1» чередуются (цифра 1

обычно опускается и остаются только знаки), а в каждом следующем – чередование знаков в два раза реже, чем в предыдущем. В результате проведения эксперимента по матрице планирования получаем соответствующие значения целевой функции y_i , ($i = 1, N$).

Расчет коэффициентов уравнения (9.7) – третий этап моделирования осуществляем по формуле

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} y_i}{N}, j = \overline{1, k}. \quad (9.10)$$

Причем b_0 находим как среднее арифметическое всех y_i ($i = 1, N$). Полученные коэффициенты регрессии необходимо проверить на значимость, т.е. оценить величину влияния каждого фактора на значение функции цели. Если эта величина соизмерима с ошибкой эксперимента, то соответствующий коэффициент не несет дополнительной информации об объекте и его можно приравнять нулю, что упрощает полученную модель. Значимость коэффициентов проверяется с помощью t -критерия Стьюдента. Для этого с целью нахождения ошибки эксперимента – дисперсии воспроизводимости S_y^2 – проводим серию параллельных опытов в какой-либо точке, например, в центре планирования (точке, соответствующей начальным значениям факторов x_{ji})

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} (y_i - \bar{y})^2}{f_y}, \quad (9.11)$$

где N_0 – число параллельных опытов; \bar{y} – среднее значение параллельных опытов ($\bar{y} = \sum y_i / N_0$); f_y – число степеней свободы – величина, показывающая, какое число связей независимых наблюдений осталось не задействовано ($f_y = N_0 - 1$, т.к. одна связь использована при нахождении \bar{y}). Затем определяем значения t -критерия для каждого фактора

$$t_j = \frac{|b_j| \sqrt{N}}{\sqrt{S_y^2}}; j = \overline{0, k}. \quad (9.12)$$

Полученные значения сравниваем с табличным значением критерия Стьюдента $t_{\text{табл}}$, найденным при числе степеней свободы f_y и определенном уровне значимости q – величине, характеризующей вероятность того, что решение будет неправильным (обычно $q = 0,05$). Если $t_j > t_{\text{табл}}$, то коэффициент значимо отличается от нуля, если же $t_j < t_{\text{табл}}$, то $b_j = 0$. В результате выполнения этого этапа моделирования получают уравнение (9.7), включающее d значимых коэффициентов регрессии.

Проверку адекватности уравнения регрессии (четвертый этап моделирования) проводим по F -критерию Фишера. Суть этой проверки сводится к сравнению двух дисперсий: дисперсии адекватности S_{ad}^2 и дисперсии воспроизводимости S_y^2 . Если первая величина соизмерима со второй, то можно считать, что уравнение (9.7) адекватно описывает экспериментальные данные; в противном случае оно неадекватно – тогда необходимо либо уменьшить интервал варьирования x_j , либо увеличить порядок уравнения регрессии.

Для вычисления критерия Фишера находим дисперсию адекватности S_{ad}^2

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_i^p)^2}{f_{ad}}, \quad (9.13)$$

где y_i^p – расчетные значения, получаемые по уравнению (9.7); $f_{ad} = N - d$ – число степеней свободы; d – число значимых коэффициентов.

Затем определяем расчетное значение F -критерия

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}, \quad (9.14)$$

которое сравниваем с табличным значением $F_{табл}$, найденным при степенях свободы f_{ad} и f_y и уровне значимости q . Если $F < F_{табл}$, то уравнение адекватно, если $F > F_{табл}$ – уравнение неадекватно.

Как уже отмечалось после получения модели объекта необходимо провести его оптимизацию, т.е. отыскать такие значения факторов, которые приводили бы к экстремуму целевой функции. Известно, что наилучшим направлением движения к экстремуму целевой функции является направление градиента. В дальнейшем будем рассматривать только поиск максимума, учитывая, что при поиске минимума необходимо сменить направление на противоположное.

Градиентом функции называется вектор, показывающий направление максимального возрастания функции в данной точке

$$\overline{grad y} = \sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} * \bar{i}_j, j = \overline{1, k}, \quad (9.15)$$

где $\partial y / \partial x_j$ – проекции вектора-градиента на координатные оси; \bar{i}_j – единичные вектора, совпадающие по направлению с координатными осями. Найдем проекции вектора-градиента для линейного уравнения регрессии (9.7), взяв частные производные от целевой функции по факторам

$$\frac{\partial y}{\partial x_j} = b_j \quad j = \overline{1, k}. \quad (9.16)$$

Эти проекции равны коэффициентам регрессии. Следовательно, чтобы осуществить движение по градиенту, необходимо изменять значения факторов пропорционально полученным коэффициентам регрессии.

Шаги движения по градиенту не должны превышать соответствующие интервалы варьирования факторов. Для выполнения этого требования находим максимальный по абсолютному значению коэффициент регрессии $b_{j^*}^*$, а шаг движения по градиенту для фактора j^* выбираем равным интервалу варьирования $\Delta x_{j^*}^e = \Delta x_{j^*}$. Тогда остальные шаги определяем по формуле

$$\Delta x_j^e = \left| \frac{b_j * \Delta x_{j^*}}{b_{j^*}} \right|, \quad j = \overline{1, k}; j \neq j^*. \quad (9.17)$$

Знаки шагов движения по градиенту совпадают со знаками соответствующих коэффициентов регрессии. Движение по градиенту, или крутое восхождения, начинаем из центра планирования. Для наглядности составляем табл.9.2 движения по гра-

диенту, в которой каждое последующее значение фактора отличается от предыдущего на шаг движения по градиенту.

Таблица 9.2 – Таблица движения по градиенту

№ опыта	X_1	X_2	...	X_k	Y
1	x_{1n}	x_{2n}	...	x_{kn}	y_1
2	$x_{1n} + \Delta x_1^e$	$x_{2n} + \Delta x_2^e$...	$x_{kn} + \Delta x_k^e$	y_2
3	$x_{1n} + 2\Delta x_1^e$	$x_{2n} + 2\Delta x_2^e$...	$x_{kn} + 2\Delta x_k^e$	y_3
4	$x_{1n} + 3\Delta x_1^e$	$x_{2n} + 3\Delta x_2^e$...	$x_{kn} + 3\Delta x_k^e$	y_4

Движение по градиенту продолжаем до тех пор, пока не будет найдено максимальное значение целевой функции. Обычно это значение не сразу совпадает с искомым экстремумом, поэтому точку максимума принимаем за новый центр планирования и все этапы моделирования и оптимизации повторяем, т.е. проводим новый ПФЭ и снова организуем движение по градиенту. Метод, включающий моделирование объекта исследований с помощью ПФЭ и движения по градиенту с использованием линейной модели, называется методом Бокса-Вильсона. Критерием окончания поиска является либо незначимость всех коэффициентов регрессии при линейных членах, либо неадекватность уравнения регрессии. Если желаемые результаты регрессии при этом еще не достигнуты, переходим к уравнению регрессии более высокого порядка.

При большом числе факторов ($k > 3$) полный факторный эксперимент перестает удовлетворять требованию о минимизации числа опытов, так как количество опытов растет в степенной прогрессии, а число определяемых при этом коэффициентов уравнения регрессии равно всего лишь $k + 1$. Поэтому используют часть ПФЭ – дробный факторный эксперимент (ДФЭ), являющийся какой-то кратной долей от полного.

Число опытов ДФЭ определяется по формуле $n = 2^{k-p}$, где p – показатель дробности, принимающий значения 1, 2, 3, и т.д. Для построения матрицы планирования ДФЭ используется следующий алгоритм. Первые $(k-p)$ факторов строятся точно так же, как и в ПФЭ. Последующие факторы получаются по генерирующим соотношениям как произведения первых (независимых) факторов, например, $x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$.

Приведем пример матрицы планирования при $k = 5$, $p = 2$ (табл.9.3). В этом случае первые три фактора x_1 , x_2 , x_3 получаются как и раньше, а для последующих используем следующие генерирующие соотношения: $x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$, и $x_5 = x_1 \cdot x_2$.

Таблица 9.3 – Матрица планирования ДФЭ

№ опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y
1	-1	-1	-1	-1	+1	y_1
2	+1	-1	-1	+1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	-1	+1	y_4
5	-1	-1	+1	+1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	-1	-1	y_6
7	-1	+1	+1	-1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	y_8

Дальнейшая обработка результатов ДФЭ полностью соответствует обработке результатов ПФЭ.

9.2.2 Пример

Рассмотрим применение метода Бокса-Вильсона на примере оптимизации химического реактора. Допустим, что производительность химического реактора зависит от трех факторов: температуры процесса X_1 , объемной скорости потока X_2 и концентрации катализатора X_3 .

Начальные значения факторов: $x_{1н}=150$; $x_{2н}=20$; $x_{3н}=0,3$; интервалы варьирования: $\Delta x_1=20$; $\Delta x_2=4$; $\Delta x_3=0,05$.

Необходимо провести полный факторный эксперимент, рассчитать коэффициенты регрессии, проверить их на значимость, уравнение регрессии проверить на адекватность и осуществить движение по градиенту.

По формуле (5) находим значения верхнего и нижнего уровней каждого фактора

$$x_1(+1) = 150 + 20 = 170; \quad x_1(-1) = 150 - 20 = 130;$$

$$x_2(+1) = 20 + 4 = 24; \quad x_2(-1) = 20 - 4 = 16;$$

$$x_3(+1) = 0,3 + 0,05 = 0,35; \quad x_3(-1) = 0,3 - 0,05 = 0,25.$$

Составляем таблицу ПФЭ в условных и натуральных переменных (табл.9.4).

Таблица 9.4 – Таблица проведения эксперимента

№ опыта	X_1	X_2		X_3		Y	
1	–	130	–	16	–	0,25	28
2	+	170	–	16	–	0,25	38
3	–	130	+	24	–	0,25	22
4	+	170	+	24	–	0,25	31
5	–	130	–	16	+	0,35	33
6	+	170	–	16	+	0,35	42
7	–	130	+	24	+	0,35	26
8	+	170	+	24	+	0,35	36

Значения целевой функции Y снимаем на объекте при соответствующих значениях факторов. Для определения дисперсии воспроизводимости проводим четыре параллельных опыта в центре планирования. Результаты параллельных опытов: $y_{01} = 31$; $y_{02} = 31$; $y_{03} = 35$; $y_{04} = 31$.

По формуле (6) рассчитываем коэффициенты регрессии

$$b_0 = \frac{28+38+22+31+33+42+26+36}{8} = 32$$

$$b_1 = \frac{-28+38-22+31-33+42-26+36}{8} = 4,75$$

$$b_2 = \frac{-28-38+22+31-33-42+26+36}{8} = -3,25$$

$$b_3 = \frac{-28-38-22-31+33+42+26+36}{8} = 2,25$$

Для проверки значимости коэффициентов регрессии из результатов параллельных опытов по формуле (9.11) необходимо рассчитать дисперсию воспроизводимости S_y^2 . Сначала находим \bar{Y}

$$\bar{Y} = \frac{31+31+35+31}{4} = 32,$$

затем S_y^2 :

$$S_y^2 = \frac{(31-32)^2 + (31-32)^2 + (35-32)^2 + (31-32)^2}{3} = 4.$$

По формуле (9.12) определяем значение t -критерия для каждого коэффициента

$$t_0 = \frac{32 * \sqrt{8}}{\sqrt{4}} \approx 45;$$

$$t_1 = \frac{4,75 * \sqrt{8}}{\sqrt{4}} \approx 6,65;$$

$$t_2 = \frac{3,25 * \sqrt{8}}{\sqrt{4}} \approx 4,55;$$

$$t_3 = \frac{2,25 * \sqrt{8}}{\sqrt{4}} \approx 3,15.$$

Табличное значение t -критерия при уровне значимости $q = 0,05$ и числе степеней свободы $f_y = 3$: $t_{табл} = 3,18$. Сравниваем расчетные значения с табличными: $t_0, t_1, t_2 > t_{табл}$, следовательно, коэффициенты b_0, b_1, b_2 значимы; $t_3 < t_{табл}$, следовательно, коэффициент $b_3 = 0$.

Для проверки адекватности полученного уровня регрессии необходимо подсчитать расчетные значения путем подстановки в уравнение $y = 32 + 4,757x_1 - 3,257x_2$ значений факторов из матрицы планирования

$$y_1 = 32 + 4,757(-1) - 3,257(-1) = 30,5,$$

$$y_2 = 32 + 4,757(+1) - 3,257(-1) = 40,$$

$$y_3 = 32 + 4,757(-1) - 3,257(+1) = 24,$$

$$y_4 = 32 + 4,757(+1) - 3,257(+1) = 33,5,$$

$$y_5 = y_1 = 30,5, y_6 = y_2 = 40, y_7 = y_3 = 24, y_8 = y_4 = 33,5.$$

По формуле (9.13) определяем дисперсию адекватности

$$S_{ад}^2 = \frac{(30,5 - 28)^2 + (40 - 38)^2 + \dots + (33,5 - 36)^2}{8 - 3} = 8,2$$

Значение F-критерия находим по формуле (9.14)

$$F = \frac{8,2}{4} = 2,05.$$

Табличное значение критерия при уровне значимости $q = 0,05$, числах степеней свободы $f_{ad} = 5$ и $f_y = 3$: $F_{табл} = 9,0$; $F < F_{табл}$, следовательно, уравнение адекватно описывает исследуемый процесс.

Для составления таблицы движения по градиенту находим фактор с максимальным коэффициентом регрессии ($|b_1| > |b_2| > |b_3|$) и шаг движения по градиенту для него выбираем равным интервалу варьирования

$$\Delta x_1^* = \Delta x_1 = 20. .$$

Остальные шаги рассчитываем по формуле (9.17)

$$\Delta x_2^* = \left| \frac{b_2 * \Delta x_1}{b_1} \right| = \frac{3,25 * 4}{4,75} \approx 2,74;$$

$$\Delta x_2^* = -2,74, \text{ так как } b_2 < 0,$$

$$\Delta x_3^* = 0, \text{ так как } b_3 = 0.$$

Составляем табл.9.5 движения по градиенту и на объекте исследования определяем значение целевой функции.

Таблица 9.5 – Таблица движения по градиенту

№ опыта	X_1	X_2	X_3	Y
1	150	20	0,3	32
2	170	17,26	0,3	37
3	190	14,52	0,3	41
4	210	11,78	0,3	43
5	230	9,04	0,3	42

Значение производительности реактора при шаге 4 является максимальным в данном направлении, поэтому координаты этой точки принимаются за новый центр планирования.

9.2.3 Планирование второго порядка

Если линейное уравнение регрессии не является адекватным, то переходят к уравнению более высокого порядка, в данном случае – второго. Да и вообще, для более полного исследования изучаемого процесса уравнение второго порядка является наиболее приемлемым.

Согласно основным правилам обработки результатов эксперимента, чтобы получить второй порядок по фактору, он должен принимать в ходе эксперимента как минимум три различных значения. Следовательно, можно было бы предложить полный факторный эксперимент на трех уровнях, т.е. ПФЭ типа 3^k . Однако количество опытов в таком эксперименте при $k > 3$ явно не удовлетворяют требованиям о минимизации затрат, поэтому ПФЭ типа 3^k применяется сравнительно редко. Дробный факторный эксперимент как часть соответствующего полного также не нашел широкого применения.

При планировании второго порядка нет такого плана, который удовлетворял бы всем условиям (4) и минимизации числа опытов. Поэтому существует несколько различных планов, в которых за основу принято какое-то одно свойство. Наиболее распространены центральные композиционные ротатабельные и ортогональные планы.

В качестве примера планирования второго порядка рассмотрим центральное композиционное ротатабельное планирование (ЦКРП). Слово «центральное» в названии говорит о том, что получающийся план проведения эксперимента симметричен

относительно какой-то точки, являющейся центром плана. Слово «композиционное» говорит о том, что план получается добавлением (композицией) определенных точек к плану полного или дробного факторного эксперимента. Слово «ротатабельное» говорит о том, что получающееся в результате уравнение регрессии имеет свойство ротатабельности – одинаковые ошибки предсказания результатов во всех направлениях. Данное свойство позволяет интерпретировать значения целевой функции при исследовании поверхности отклика и при оптимизации одинаково, независимо от направления (в ортогональных планах при проведении оптимизации необходимо учитывать неравномерность распределения ошибок в разных направлениях от центра плана). Таким образом, ЦКРП является наиболее удобным при практических применениях получающегося уравнения регрессии.

План ЦКРП состоит из трех составных частей:

- 1) n_1 – ПФЭ или ДФЭ (при $k \geq 4$), т.е. $n_1 = 2^k$ или $n_1 = 2^{k-1}$;
- 2) $n_2 = 2 \cdot k$ – «звездные» точки;
- 3) n_0 – параллельные опыты в центре плана.

«Звездные» точки получаются следующим образом: все координаты, кроме одной равны 0 (соответствуют центру плана), а одна координата равна $\pm \alpha$, где α – «плечо» «звездной» точки, равное $\alpha = n_1^{1/2}$, т.е. корень из числа опытов ПФЭ или ДФЭ (рис.9.2).

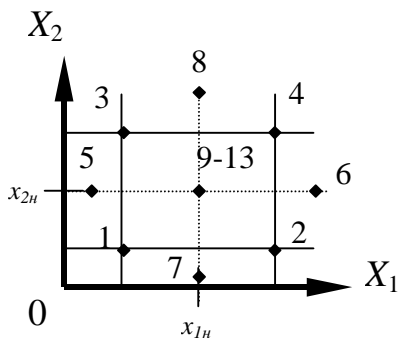


Рис.9.2 Геометрическая иллюстрация ЦКРП для $k = 2$

Количество опытов в центре плана определяется таким образом, чтобы план был как можно ближе к ортогональному (в ЦКРП условие ортогональности не выполняется). Все значения параметров плана ЦКРП приведены в табл.9.6.

Таблица 9.6 – Параметры планов ЦКРП

k	n_1	n_2	n_0	$n_{\text{ЦКРП}}$	α
2	4	4	5	13	1,414
3	8	6	6	20	1,682
4	8	8	7	31	2,0
5	16	10	6	32	2,0
6	32	12	9	53	2,378

В качестве примера приведем план центрального композиционного ротatableльного планирования в условных переменных для $k = 3$ (табл.9.7).

Таблица 9.7 – Матрица планирования ЦКРП

№ опыта	X_1	X_2	X_3	Y
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8
9	-1,682	0	0	y_9
10	+1,682	0	0	y_{10}
11	0	-1,682	0	y_{11}
12	0	+1,682	0	y_{12}
13	0	0	-1,682	y_{13}
14	0	0	+1,682	y_{14}
15	0	0	0	y_{15}
16	0	0	0	y_{16}
17	0	0	0	y_{17}
18	0	0	0	y_{18}
19	0	0	0	y_{19}
20	0	0	0	y_{20}

Значения, равные 0 в этой таблице соответствуют координатам центра планирования.

Условные значения переменных переводятся в натуральные значения при заданных координатах центра планирования и интервалах варьирования аналогично приведенному выше примеру.

После реализации плана на реальном объекте проводится обработка результатов в аналогичной последовательности, а именно, сначала рассчитываются коэффициенты регрессии, затем проверяется их значимость, а затем адекватность полученного уравнения. Формулы для расчетов достаточно сложны (так как план ЦКРП отличается от ортогонального) и здесь не приво-

дятся – существуют специальные стандартные программы для выполнения всех расчетов.

Полученное в результате ЦКРП уравнение второго порядка в дальнейшем может использоваться как для предсказания результатов эксперимента при различных значениях факторов, так и для оптимизации процесса по специальным алгоритмам.

9.3 Варианты заданий для самостоятельной работы

В табл.9.8 приведены задания 31-40, а именно результаты ПФЭ, начальные значения факторов X_{jn} , интервалы варьирования ΔX_j , а также результаты параллельных опытов в центре плана Y_{0i} . Первые 4 столбца табл.2.5 одинаковы для всех вариантов. Требуется восстановить матрицу планирования ПФЭ в натуральных переменных, рассчитать коэффициенты регрессии, проверить их значимость, а уравнение регрессии – на адекватность.

Таблица 9.8 – Задания для самостоятельной работы

	32	33	34	35	36	37	
7	22	8,1	9,3	29	28	54	
1	18	7,1	11,3	31	30	44	
3	20	7,5	10,3	25	24	68	
7	16	6,5	12,3	27	26	58	
3	24	9,5	7,7	23	34	62	
7	20	8,5	9,7	25	36	52	
9	22	8,9	8,7	19	30	76	
3	18	7,9	10,7	21	32	66	
0	0,5	2	50	1	5	20	1
5	0,05	10	0,3	40	1	3	
0	15	100	200	7	0,5	1	0
5	0,1	0,15	7	0,1	1	3	
1	0,01	2	0,02	5	0,1	0,5	
2	3	20	30	1	0,02	0,2	0
0	20	8,6	11	24	31	58	
1	18	7,6	9,2	27	27	51	
7	22	7,9	9,5	26	31	44	
2	20	7,9	10,3	23	31	47	

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. – Л.: Химия, 1989. – 327 с.
2. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 205 с.
3. *Бондарь А.Г.* Математическое моделирование в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1973. – 280 с.
4. *Кафаров В.В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 468 с.
5. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. – М.: Химия, 1991. – 312 с.
6. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л.* Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. – М.: Химия, 1979. – 320 с.
7. *Коган В.Б.* Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
8. *Левенишпиль О.* Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 624 с.
9. Методы и средства автоматизированного расчета химико-технологических систем: Учеб. пособие для вузов / *Н.В.Кузичкин* и др. – Л.: Химия, 1987. – 152 с.
10. *Налимов В.В., Чернова Н.А.* Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.-Л.: Наука, 1965. – 340 с.
11. *Островский Г.М., Бережинский Т.А.* Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика. – М.: Химия, 1984. – 239 с.

12. *Холоднов В.А. и др.* Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: Практическое руководство. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. – 480 с.

13. *Холоднов В.А. и др.* Химико-технологические системы. Синтез, оптимизация и управление / Под ред. *И.П.Мухленова.* – Л.: Химия, 1986. – 344 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
В.1 Иерархическая структура современного химического предприятия.....	7
В.2 Химико-технологическая система как большая система	8
В.3 Основные положения системного анализа	10
В.4 Понятие физико-химической системы.....	11
I Общие принципы моделирования	14
1 Общая характеристика задач химической технологии, решаемых с применением ЭВМ.....	14
1.1 Роль ЭВМ в автоматизированных системах научных исследований (АСНИ)	14
1.2 Система автоматизированного проектирования на базе ЭВМ – средство создания новой технологии проектирования	17
1.3 Применение ЭВМ для создания автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП).....	19
2 Математическое моделирование ХТП.....	22
2.1 Понятие модели. Классификация моделей	22
2.2 Виды моделирования	23
2.2.1 Физическое моделирование	24
2.2.2 Математическое моделирование	24
2.3 Классификация математических моделей	25
2.4 Принципы математического моделирования процессов химической технологии	27
2.5 Исследование химико-технологических процессов методом математического моделирования	32

2.5.1 Блочный принцип построения математической модели ХТП	34
2.6 Классификация уравнений модели.....	35
2.7 Этапы построения математической модели ХТП	36
II Детерминированный подход к моделированию	42
3 Математическое моделирование гидродинамической структуры однофазных потоков.....	42
3.1 Время пребывания элементов потока как случайная величина	43
3.2 Экспериментальное изучение распределения времени пребывания элементов потока	45
3.3 Интегральная и дифференциальная функции распределения времени пребывания элементов потока	46
3.4 Типовые модели структуры потоков.....	47
3.4.1 Модель идеального перемешивания	48
3.4.2 Модель идеального вытеснения	50
3.4.3 Однопараметрическая диффузионная модель	53
3.4.4 Ячеечная модель	55
3.4.5 Комбинированные модели	58
3.5 Алгоритм идентификации математического описания структуры потоков	66
3.6 Практический пример	69
3.7 Варианты заданий для самостоятельной работы	76
4 Математическое моделирование теплообменных процессов.....	78
4.1 Основы теплового расчета.....	81
4.1.1 Проектный расчет теплообменного аппарата	82
4.1.2 Проверочный расчет теплообменного аппарата	83
4.2 Математические модели теплообменников.....	83

4.3 Теплообменник типа «перемешивание-перемешивание»	86
4.4 Теплообменник типа «перемешивание-вытеснение»	87
4.5 Теплообменник типа «вытеснение-вытеснение»	88
4.6 Оптимальное проектирование теплообменного аппарата	89
4.6.1 Постановка задачи оптимального проектирования	89
4.6.2 Алгоритм расчета критерия оптимизации	91
4.7 Пример моделирования противоточного теплообменника	95
4.8 Варианты заданий для самостоятельной работы	100
5 Математическое моделирование	
кинетики химических реакций	102
5.1 Основные понятия химической кинетики	102
5.1.1 Классификация реакций	102
5.1.2 Скорость химической реакции	103
5.1.3 Кинетические уравнения	104
5.1.4 Механизм химической реакции. Простые и сложные реакции	105
5.1.5 Степень превращения	110
5.1.6 Степень полноты реакции	111
5.1.7 Стехиометрические уравнения. Стехиометрическая матрица	112
5.2 Методы упрощения математической модели кинетики	113
5.2.1 Стехиометрически линейно зависимые и стехиометрически линейно независимые реакции	113
5.2.2 Линейные инварианты	117
5.2.3 Ключевые вещества	121
5.3 Этапы идентификации математической модели кинетики химических реакций	122
5.3.1 Экспериментальное исследование кинетики химических реакций	123

5.3.2 Формулирование гипотез о возможных механизмах реакции.....	133
5.3.3 Разработка математической модели кинетики химических реакций	134
5.3.4 Формулирование критерия адекватности.....	136
5.3.5 Отыскание кинетических констант (параметрическая идентификация модели).....	138
5.4 Примеры моделирования кинетики.....	139
5.5 Варианты заданий для самостоятельной работы	144
6 Математическое моделирование массообменных процессов.....	146
6.1 Постановка задачи	147
6.2 Блочный принцип построения моделей массопередачи	148
6.3 Общая характеристика математического описания	149
6.3.1 Уравнение баланса массы	149
6.3.2 Уравнение равновесия	149
6.3.3 Уравнение кинетики	150
6.4 Моделирование массообменного процесса на примере моделирования процесса адсорбции	152
6.4.1 Уравнение материального баланса.....	153
6.4.2 Уравнение кинетики сорбции	155
6.4.3 Уравнение равновесия сорбции.....	156
6.4.4 Уравнение теплового баланса.....	158
6.4.5 Уравнение передачи тепла	158
6.4.6 Начальные и граничные условия.....	158
7 Математическое моделирование химических реакторов.....	160
7.1 Классификация химических реакторов.....	162
7.2 Математические модели процесса в реакторе.....	164

7.2.1 Математические модели реакторов идеального смешения.....	165
7.2.2 Математические модели химических реакторов идеального вытеснения	170
7.2.3 Каскад реакторов идеального смешения	173
7.3 Сравнение химических реакторов идеального смешения и идеального вытеснения и каскада РИС	176
III Вероятностный подход к моделированию	179
8 Функция одной переменной	179
8.1 Выбор вида и определение параметров эмпирической зависимости	179
8.2 Пример монотонной зависимости	182
8.3 Выбор вида и определение параметров немонотонной зависимости.....	186
8.4 Варианты заданий для самостоятельной работы	188
9 Функции многих переменных	190
9.1 Множественная регрессия	190
9.2 Планирование эксперимента.....	192
9.2.1 Полный факторный эксперимент	192
9.2.2 Пример	200
9.2.3 Планирование второго порядка.....	205
9.3 Варианты заданий для самостоятельной работы	209
Библиографический список.....	211