

## ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Л.А. Серафимов, профессор, Т.В. Челюскина\*, профессор,

А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: cheluskina@mitht.ru

**Р**ассмотрены вопросы математического моделирования процессов разделения и химических процессов. Выявлены общие и отличительные черты, свойственные этим процессам. Показана возможность и выявлены некоторые особенности использования метода динамических систем для исследования указанных объектов.

**Ключевые слова:** математическое моделирование, динамическая система, химические процессы, массообменные процессы, виртуальные режимы.

Крупнотоннажное производство органических продуктов представляет собой сложную систему, состоящую из многих элементов. К ним относятся методы и способы получения веществ химическим превращением исходного сырья, а также методы и способы выделения целевого продукта из реакционных смесей, которые, в общем случае, являются многокомпонентными.

Любое крупнотоннажное производство органических продуктов может быть представлено в виде совокупности некоторого числа триад [1]. В каждую последующую триаду непрерывно поступает сырье, являющееся результатом функционирования предыдущей триады. В итоге, на выходе схемы получают целевой продукт и, как правило, ряд побочных продуктов, сопровождающих получение целевого продукта. Триада состоит из блока подготовки

сырья, блока химического превращения и блока выделения целевого и побочных продуктов. Каждый блок состоит из основных аппаратов и вспомогательного оборудования. Все блоки связаны прямыми и обратными потоковыми связями. В подавляющем большинстве случаев потоки представляют собой жидкие и газовые многокомпонентные смеси, состоящие из основного и сопутствующих веществ.

Принципиальная схема триады изображена на рис. 1. На один блок химического превращения приходится, как правило, два блока, состоящих из массообменных аппаратов. Характерными чертами производства органических веществ являются непрерывность, крупнотоннажность, энергоемкость, большой объем капитальных вложений [2].

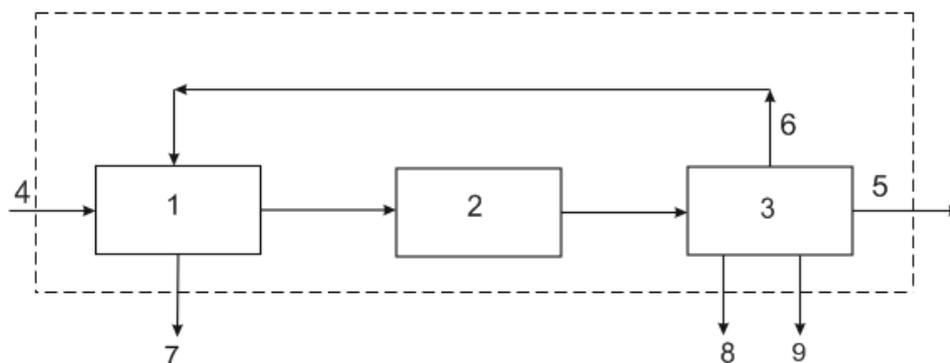


Рис. 1. Триада химического производства:

1 – блок подготовки сырья; 2 – блок химического превращения сырья; 3 – блок разделения реакционной смеси и выделения целевого продукта; 4 – поток сырья; 5 – поток целевого продукта; 6 – рецикл по сырью; 7 – балласт; 8, 9 – потоки побочных продуктов.

Непрерывность приводит к тому, что все рассматриваемые процессы являются стационарными. Нестационарные процессы используются только при пуске всей системы и выведении ее на стационарный режим. Энергоемкость и большие капитальные вложения предусматривают определенный уровень наукоемкости при предпроектной проработке процессов и их проектировании.

Если представить совокупность триад как некоторую информационную систему, то в ней можно выделить следующие подсистемы (рис. 2):

1. Подсистема теоретических (физико-химических) основ используемых методов.
2. Подсистема процессов, используемых в каждой триаде.
3. Подсистема аппаратов, используемых в каждой триаде.

4. Подсистема управления аппаратами и процессами триады.
5. Экономическая подсистема производства в целом.
6. Экологическая подсистема производства в целом.

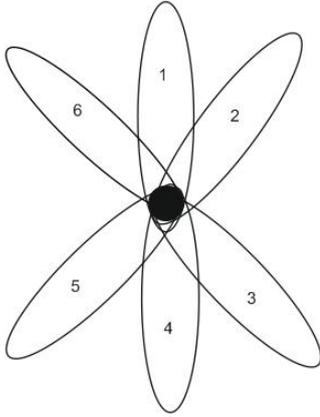


Рис. 2. Информационные подсистемы химического производства.

Последние две подсистемы характеризуют взаимодействие рассматриваемого производства с окружающей средой, будь то природа или рынок.

Кроме прямых и обратных связей между блоками каждой триады, в каждом блоке разделения при использовании функциональных комплексов, работающих по принципу перераспределения полей концентрации между областями разделения [3], возникают внутренние обратные связи между аппаратами блока. Что касается блока химического превращения, то здесь решается вопрос об использовании одного аппарата большой единичной мощности или батареи аппаратов, соединенных последовательными и параллельными связями [2]. Наличие прямых и обратных связей в каждой триаде предусматривает следующий подход к математическому моделированию. Вначале определяется общая структура технологической схемы, включающая реакционную и разделительную часть технологической схемы триады при заданной производительности производства. Затем рассчитывается каждый аппарат. Следует отметить, что любая технологическая схема как большая система определяет условия функционирования каждого аппарата, при этом оптимальный режим схемы в целом не есть аддитивная сумма оптимальных режимов, составляющих ее аппаратов [2]. Определяют такую ситуацию процессы разделения, которые допускают множество вариантов технологических схем даже в случае их однородности, т.е. при ориентации на один и тот же процесс разделения, например, ректификацию. Неоднородные технологические схемы разделения дают, как правило, большее число вариантов по сравнению с однородными

схемами. Все это приводит к тому, что при математическом моделировании необходимо двигаться от схемы к отдельным аппаратам, а не наоборот.

Каждый вариант схемы разделения имеет вполне определенную структуру. Независимо от линейности или нелинейности схемы (отсутствия или наличия обратных связей) выбор того или иного варианта диктуется первой информационной подсистемой, которая включает исследования физико-химических и термодинамических свойств отдельных компонентов и смеси в целом. Такие исследования должны ответить на вопрос: является ли концентрационное пространство, определяемое векторным полем равновесных нод, полностью совпадающим с концентрационным симплексом, или симплекс распадается на ряд областей развития процесса разделения с четко выраженными границами между областями.

В первом случае, который имеет место, например, при ректификации зеотропных смесей, речь идет о выборе одной из множества линейных схем. Если же смесь является азеотропной, то выбирается один из функциональных комплексов, однородных в случае ориентации на один метод разделения или разнородных, если используется несколько методов разделения.

При математическом моделировании технологических процессов основным является понятие динамической системы, развитое А.А. Андроновым [4]. Создание математических моделей различных технологических процессов является областью, принадлежащей не математикам, а специалистам-технологам; в то время как модель качественно анализируется и доводится до числа методами, ранее разработанными в определенном разделе математики.

Динамическая система есть математическая модель химико-технологического процесса, выраженная в форме дифференциального уравнения или системы дифференциальных уравнений. Простейшая математическая модель представляется в виде уравнений в полных производных. В частном случае это система однородных уравнений.

Динамическая система может быть реальной и виртуальной. Обычно динамическая система как математическая модель может иметь реальный аналог, отражая его главные характерные черты или свойства. Тогда обычно говорят о математическом моделировании реального процесса химической технологии, и при этом возникает проблема адекватности математической модели и реального объекта.

В то же время широкий круг самых различных свойств, характерных для химико-технологических объектов и широко используемых для расчетов и управления этими объек-

тами, не всегда может быть представлен реальными или близкими к реальным динамическими системами. Эти свойства, имеющие скалярную природу, могут быть представлены топографически как функции состава при закреплении определенных параметров. В этом случае таким свойствам могут быть поставлены в соответствие так называемые виртуальные динамические системы. Мгновенная скорость изменения таких систем определяется градиентом исследуемого свойства как функции состава. Здесь траектории виртуального процесса как бы скользят по гиперповерхности исследуемого свойства как функции состава, при этом в каждой точке концентрационного симплекса траектории пересекают многообразие уровня ортогонально. Такой метод позволяет проследить движение материальной точки вдоль каждой траектории и определить так называемые особые точки. Если же исследуемый процесс разделения определяется как равновесный (например, процесс открытого равновесного испарения), то он также относится к виртуальным процессам, при этом согласно правилу Шрайнемакера каждая траектория процесса пересекает изотермоизобару один раз, и угол пересечения градиента поля равновесных температур и вектора ноды равновесия жидкость – пар должен быть острым, а не равным  $90^\circ$ .

Во всех виртуальных процессах, подробно рассмотренных в [5], реализуются особые точки только типа обобщенного узла и седла.

В случае, когда рассматриваются скалярные свойства, матрица коэффициентов системы первого приближения, состоящая из вторых производных свойства по составу, симметрична. В случае виртуального процесса открытого равновесного испарения такая матрица может быть приведена к симметричной. Последнее объясняется тем, что скалярное поле равновесных температур испарения или конденсации при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ) связывается уравнением Ван-дер-Ваальса–Стронкина с векторным полем равновесных нод жидкость-пар [6].

Одному и тому же процессу могут соответствовать отличающиеся друг от друга режимы. Все эти режимы подразделяются на реальные и виртуальные. Реальные режимы могут быть осуществлены на практике. В этом случае динамическая система является математической моделью рассматриваемого реального процесса и появляется возможность организации вычислительного эксперимента с широким использованием ЭВМ и сравнением его результатов с результатами натурального эксперимента. При этом автоматически решается задача оценки адекватности математической модели.

Иная картина наблюдается в случае виртуальных режимов, которым также соответствуют

определенные модели. Совершенная на сегодня математическая модель того или иного процесса позволяет осуществить переход от реальных режимов к виртуальным режимам исследуемого химико-технологического процесса.

Каковы же характерные черты виртуального процесса и виртуального режима? Рассмотрим процессы разделения, к которым относят ректификацию, экстракцию, кристаллизацию, адсорбцию, абсорбцию и т.д. Все процессы разделения, как и все динамические системы, подразделяются на дискретные и дифференциальные. Дискретные динамические системы характерны для процессов, проходящих во многих однотипных ячейках, например, в колонных аппаратах ступенчатого типа. Этот особый тип динамических систем мы рассматривать подробно не будем. Отметим только, что здесь обычно используется понятие теоретической ступени. Каждая ступень есть ячейка, где встречаются потоки двух фаз, и происходит процесс массопереноса из фазы в фазу. Этот процесс может быть эквимольным и неэквимольным. При рассмотрении дифференциальных динамических систем понятие ячейки не применяется, поэтому возможно использование для математического моделирования дифференциальных уравнений, в частности, обыкновенных дифференциальных уравнений. При этом для колонных аппаратов вводится понятие единицы переноса и высоты, эквивалентной единице переноса [7].

В пределе на колонных аппаратах дискретного и дифференциального типа можно получить близкие друг к другу результаты разделения, хотя траектории дискретных и дифференциальных непрерывных динамических систем геометрически различаются, а топологически подобны [8]. В этом случае топологическое подобие предусматривает реализацию системами одних и тех же особых точек и конфигураций пучков траекторий.

Рассмотрим кратко виртуальные режимы на примере процесса ректификации [5]. Эти режимы нельзя воспроизвести натурным экспериментом, поэтому необходимо использовать математические модели более общего типа и осуществлять только математический эксперимент, получая важнейшие характеристики процесса, которые мы изложим ниже.

Прежде всего, характерной чертой виртуального режима является бесконечная высота (или число ступеней) колонны и, как следствие, невозможность его воспроизведения натурным экспериментом. Бесконечное число ступеней разделения (или единиц переноса) соответствует вполне определенным составам, т.е. некоторому набору особых точек, как в дискретных, так и в дифференциальных динамических системах. Эти особые точки характеризуют зоны

постоянного состава в ректификационной колонне. Так как каждой секции колонны соответствует вполне определенная динамическая система, очевидно, число динамических систем, функционирующих в ректификационной колонне, соответствует числу секций. Разбиение на секции определяется вводом в колонну и выводом из нее смесей определенного состава. В общем случае число секций  $Z$  определяется выражением:  $Z = (F^+ + F^-) - 1$ , где  $F^+$  – число вводов в колонну смесей определенного состава, а  $F^-$  – число выводов.

На концах каждой секции могут реализоваться особые точки разного типа, которым соответствуют зоны постоянного состава. Секции связаны между собой внутренними материальными балансами потоков. Здесь могут быть следующие случаи:

1. Из секции выходит поток пара или жидкости, распадающийся на два потока, один из которых возвращается в секцию, а второй является конечным продуктом. В этом случае может реализоваться особая точка типа узел, а соответствующий режим при этом называется режимом четкой ректификации [5].

2а. Поток жидкости из секции  $i$  при переходе в другую секцию  $j$  смешивается с входящим извне потоком. В этом случае реализуется материальный баланс:  $F_i + F^+ = F_j$ . Здесь вдоль одной траектории, которая является виртуальной и характеризует рассматриваемый процесс, в секции  $i$  или в секции  $j$  может реализоваться сложная особая точка типа неустойчиво-устойчивый узел  $NN^+$ . Вместе с тем, поток пара остается неизменным. Реализуемая сложная особая точка устойчива.

2б. Поток жидкости из секции  $i$  при переходе в другую секцию распадается на два потока, один из которых уходит из колонны, а второй переходит в секцию  $j$ . В этом случае  $F_i + F^- = F_j$ , и также может реализоваться особая точка типа неустойчиво-устойчивый узел.

3а. Особые точки, которым соответствуют зоны постоянного состава, могут реализоваться внутри любой из секций. Это происходит, когда потоки жидкости и пара изменяют свою компонентность без вмешательства внешних потоков. В этом случае реализуются особые точки типа обобщенного седла, если в конечных продуктах отсутствуют ряд или хотя бы один компонент.

3б. Если же осуществляется процесс ректификации при всех распределенных между фазами компонентах, то внутри секции может реализоваться особая точка типа седло-узел. Эти случаи встречаются при режиме минимального флегмового числа и соответствуют так называемому пинч-режиму [9]. Упомянутые режимы имеют место при разделении бинарных и многокомпонентных смесей.

4. При переходе из секции в секцию особая точка возникает одновременно в обеих секциях. Это реализуется в режиме первого класса фракционирования.

Таким образом, возникновение зон постоянного состава в виртуальных режимах является сложным и многопричинным явлением. Естественно, перед численным математическим моделированием желательнее провести качественное исследование математической модели.

При математическом моделировании химико-технологических динамических систем необходимо, прежде всего, выбрать координаты, в которых будет рассматриваться динамическая система. Например, в зависимости от выбора пространства стационарный процесс может быть выражен точкой или совокупностью траекторий, положение которых не зависит от времени. Последнее связано с тем, что при составлении системы дифференциальных уравнений параметр  $t$  может быть или физическим временем, или любым его аналогом. Например, в качестве такого параметра можно рассматривать время пребывания в реакторе  $\varphi$ ; высоту колонного аппарата  $h$ , независимо от того, является этот аппарат реактором, абсорбционной или ректификационной колонной; или количество жидкости в кипятильнике при периодической дистилляции ( $W$ ).

Физическое время всегда положительно, поэтому время пребывания реакционной смеси в реакторе непрерывного действия положительно  $d\varphi > 0$ . Положительной величиной будет также высота (или длина) аппарата  $dh > 0$ ,  $dl > 0$ . В то же время, количество жидкости в кипятильнике при испарении ее части не возрастает, а убывает, и потому  $dW < 0$ . Знак дифференциала используемого параметра показывает ориентацию траекторий динамической системы, определяя устойчивость или неустойчивость всех особых точек типа обобщенного узла и порядок обобщенного седла.

Рассмотрим ряд примеров.

1. Известно, что химические реакции и массоперенос, протекающие в одной фазе, существенно отличаются друг от друга, так как в физическом пространстве массоперенос имеет векторную природу, а химическая реакция – скалярную. В связи с этим, в терминах термодинамики необратимых процессов соотношения Онзагера при наличии химических реакций и, например, диффузии в одной и той же фазе становятся ассиметричными относительно этих процессов. Последнее является следствием известного закона Пьера Кюри, распространенного И.Р. Пригожиным на системы, в которых протекают одновременно химические и диффузионные процессы [10]. В связи с этим может показаться, что имеется противоречие с данными работ по совмещенным реакционно-

массообменным процессам, в которых как процессу массообмена, так и химическому процессу придается векторная форма представления.

Однако это противоречие легко устраняется, если учесть следующее обстоятельство. Оба процесса в этом случае рассматриваются не в физическом пространстве, а в концентрационном, в котором состав смеси является вектором. А так как и в массообменном, и в химическом процессе вектор состава, в общем, изменяется, очевидно, можно проследить это изменение состава в виде траектории процесса. Когда протекают оба процесса в двухфазной системе, химический процесс изменяет вектор состава в

обеих фазах. Определенное изменение вектора состава обуславливается и процессами массопереноса. Если в качестве базовой берется одна из фаз, то очевидно, изменение вектора состава в этом случае будет равно некоторой равнодействующей двух движущих сил, из них первая будет равна химически равновесному вектору состава минус текущий вектор состава, а вторая – фазовому равновесному вектору состава минус текущий вектор состава (рис. 3). Это и будет движущей силой совмещенного процесса. Конечно, в этом случае большое значение имеет соотношение скоростей этих процессов.

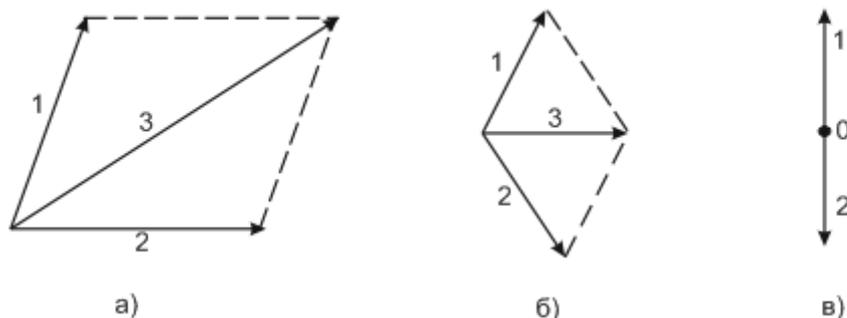


Рис. 3. Формирование вектора скорости совмещенного процесса: 1 – вектор скорости химического процесса; 2 – вектор скорости массообменного процесса; 3 – вектор общей скорости совмещенного процесса. а) векторы 1 и 2 – разные по модулю; б) векторы 1 и 2 – одинаковые по модулю; в) векторы 1 и 2 – одинаковые по модулю и противоположные по направлению (случай хемиазетропа).

2. Рассмотрим стационарный процесс ректификации. В зависимости от заданных параметров ректификации переход от начального состояния в конечное осуществляется по единственной траектории, которая направлена в точку, соответствующую стационарному состоянию (рис. 4). Последнее будет описываться точкой, если переходный режим рассматривается во времени. Так как обычно в качестве аналога времени используется протяженность колонны ректификации (например, ее высота), стационарный режим в этом случае представ-

ляется также единственной траекторией, в которой все переменные на каждой ступени разделения остаются постоянными во времени.

Известно, что направление процесса задается параметром  $t$ . Многолетняя практика использования натуральных экспериментов показывает, что все неравновесные процессы стремятся к состоянию равновесия. Динамическая система, образно говоря, «не знает своего равновесия». Вместе с тем, исследователи всегда могут его вычислить и рассматривать при этом степень удаленности данного процесса от равновесного состояния. Считается, что эта степень удаленности от равновесия является в случае феноменологического подхода движущей силой рассматриваемого процесса, которая может иметь скалярную или векторную природу.

Любая феноменологическая модель технологического процесса содержит движущую силу, некоторые кинетические параметры, носящие характер сопротивления или обратной величины сопротивлению, а также количественное выражение потока и коэффициент, учитывающий гидродинамику или величину, ее характеризующую. В целом, данный комплекс определяет мгновенную скорость изменения состава вдоль траектории рассматриваемого процесса, моделируемого с помощью динамической системы. Таким образом, в общем

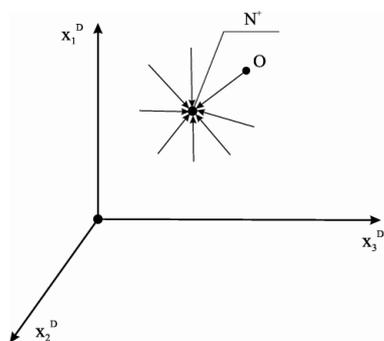


Рис. 4. Траектории динамической системы, приходящей в стационарное состояние.  $x_i^D$  – концентрация компонента  $i$  в дистилляте ( $i = 1, 2, 3$ );  $N^+$  – особая точка типа устойчивый узел;  $O$  – начальное состояние.

случае, движущей силой любого химико-технологического процесса является разность между определенными величинами какого-то свойства в равновесном и текущем состоянии системы.

Рассмотрим равновесное состояние динамических систем. Здесь проявляются существенные различия процессов, основанных на массопереносе, и химических процессов. Прежде всего, для процессов массопереноса, характерных для систем разделения, обязательным условием является наличие нескольких фаз, т.е. объектов, имеющих свое фундаментальное общее или частное уравнение состояния. Минимальное число фаз в этом случае равно двум. При массопереносе равновесие идентично равновесию фаз и предусматривает в фазах равенство давлений, температур и химических потенциалов каждого компонента [11]:

$$\begin{aligned} p^{(1)} &= p^{(2)} = p^{(3)} = \dots = p^{(r)} \\ T^{(1)} &= T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(r)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} \dots = \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} \dots = \mu_2^{(r)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \mu_n^{(3)} \dots = \mu_n^{(r)} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $\mu$  – химический потенциал, верхний индекс – принадлежность фазе, нижний – компоненту.

При этом в открытых системах параметры термодинамического равновесия связаны уравнением [11]:

$$f = n - r + 2. \quad (2)$$

Равновесие фаз предусматривает наименьший суммарный термодинамический потенциал системы двух фаз. При этом указанный минимум является аналитическим и реализуется относительно брутто-состава системы. Уравнение (2) учитывает только интенсивные свойства системы. Для рабочего процесса обычно используется величина так называемой большой вариантности [12], которая учитывает как интенсивные, так и экстенсивные свойства:

$$F = n + 2. \quad (3)$$

Поэтому фазовые процессы могут протекать и при  $f = 0$  [12].

Если же для организации массообмена используются сложные аппараты, часто состоящие из повторяющихся элементов, то обычно учитываются интенсивные, экстенсивные и конструктивные элементы. Например, вариантность ректификационного процесса, протекающего в двухсекционной колонне, содержащей  $m$  тарелок, определяется уравнением [13]:

$$\bar{f} = n + 2m + 10, \quad (4)$$

где величина  $m$  является суммой числа тарелок в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны, т.е.:  $m = m_1 + m_2$ .

В свою очередь химическое равновесие – это внутрифазовое равновесие, и здесь оно определяется минимумом функции Гиббса  $g$  в одной фазе, причем аналитическим минимумом, а именно:

$$\left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{PT} = 0. \quad (5)$$

Число таких условий будет равно  $n - 1$ .

Если реакция протекает в  $r$  фазах одновременно, и между фазами наблюдается равновесие, то уравнение (5) определяет химическое равновесие в каждой фазе. В этом случае соотношение между константами химического равновесия равно коэффициентам распределения каждого компонента между фазами [14]. Каждому химическому равновесию, если рассматривается реакция в одной фазе, соответствуют своя температура и свое давление. Если рассматривается течение химической реакции в нескольких равновесных фазах, то одновременно реализуются уравнения межфазного равновесия и химического равновесия.

Реальный сложный процесс развивается в условиях, далеких от химического и фазового равновесия.

Приведем несколько примеров математических моделей массообменных процессов:

1. Модель открытого равновесного испарения как виртуальная динамическая система характеризуется следующей системой уравнений, записанной в векторной форме [15]:

$$\frac{dx^*}{d \ln m} = \overline{y^* - x^*}. \quad (6)$$

Система уравнений составлена на основе материального баланса при допущении, что в каждом мгновении составы уходящего пара  $y^*$  и жидкой фазы в испарителе  $x^*$  равновесны. Здесь  $m$  – количество жидкости в испарителе.

Жидкость в испарителе в процессе постоянно уменьшается. Следовательно, аналог времени  $\ln m$  имеет как параметр отрицательное значение. Попытка изменить знаки справа и слева, как это сделано в работах [16–18], математически возможна, но лишает, как показано в работе [19], систему уравнений физического смысла.

Здесь кинетический фактор отсутствует, и модель характеризуется пучком траекторий в концентрационном симплексе, соответствующем жидкой фазе. Особые точки наблюдаются всякий раз, когда состав пара равен составу жидкости. Это соответствует точкам чистых

компонентов и азеотропов различной компонентности. Все траектории лежат в пределах границ концентрационного симплекса, причем ни одна из них не пересекает эти границы.

2. Модель реальной периодической дистилляции дается системой уравнений [20]:

$$\frac{d\bar{x}}{d \ln m} = (A)(\overline{y^* - x^*}), \quad (7)$$

где  $(A)$  является диагональной матрицей вида:

$$A = \begin{pmatrix} 1 - e^{-B_1 \Delta F_0} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 - e^{-B_2 \Delta F_0} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 - e^{-B_{n-1} \Delta F_0} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Здесь  $B_i$  – коэффициенты массопереноса,  $F_0$  – площадь контакта жидкой и паровой фаз,  $\Delta t$  – время контакта.

Эта модель реализует те же особые точки, что и модель динамической системы открытого равновесного испарения. Последнее подтверждается натурным экспериментом. Модель может быть использована для качественного анализа периодической дистилляции смесей любой физико-химической природы и сложности.

3. Модель непрерывной ректификации многокомпонентной смеси любой физико-химической природы, полученная и проанализированная в работах [21, 22], выглядит несколько сложнее. Она представлена системой дифференциальных уравнений и в векторной форме имеет вид:

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = \frac{A}{L}(B)\left[\overline{(y^* - x^*) - (y - x)}\right]. \quad (9)$$

Здесь  $(B)$  – квадратная симметрическая матрица коэффициентов массопереноса с положительным определителем;  $A$  – гидродинамический фактор, равный  $dF/dh$ , где  $F$  – поверхность массопереноса,  $h$  – высота колонны;  $L$  – число молей потока жидкой фазы в единицу времени;  $y^*-x^*$  – нода жидкость–пар термодинамического равновесия;  $y-x$  – рабочая нода, соединяющая составы жидкого и парового потока в каждом сечении колонны, в которой протекает дифференциальный процесс ректификации.

Рабочая нода получается с помощью балансового уравнения секции колонны:

$$y - x = (1 - m_i)(x^k - x), \quad (10)$$

где  $m_i$  – соотношение потоков жидкости ( $L$ ) и пара ( $V$ ) в секциях: для укрепляющей секции  $m_i = L/V$ , для исчерпывающей секции  $m_i = (L+F)/V$ , ( $F$  – количество исходной смеси при ее подаче в виде кипящей жидкости),  $x^k$  – состав конечного

продукта ректификации (дистиллята или кубового продукта).

В работе [23] установлено, что рассматриваемая математическая модель качественно отражает все режимы непрерывной ректификации, включая как реальные режимы, так и виртуальные. Расчеты с ее использованием пока затруднены из-за отсутствия данных по элементам матрицы  $(B)$ . Характерно, что траектории динамической системы ректификации могут пересекать границу концентрационного симплекса.

Что касается химических процессов, то в этом случае все обстоит намного сложнее. Во-первых, в отличие от массообменных процессов, покомпонентный баланс, например, простых химических реакций определяется постоянными величинами в виде стехиометрических коэффициентов. Это соответствует траекториям химической динамической системы простой двусторонней химической реакции в виде параллельных прямых в случае, если общее число молей остается неизменным в данной реакции. Такое плоскопараллельное поле траекторий пересекает многообразие химического равновесия (рис. 5а).

Если число молей в процессе реакции меняется, эти прямые имеют по одну из сторон многообразия химического равновесия центр, в котором все прямые траектории пересекаются (точка  $O$ ) (рис. 5б). В примере, представленном на рис. 5в, все траектории идут параллельно стороне  $BC$  концентрационного треугольника. Аналогично процессу ректификации, динамическая система, соответствующая простой двусторонней химической реакции, выходит за границы концентрационного симплекса [14]. Многообразие химического равновесия в этих случаях делит концентрационный симплекс на две области: прямой и обратной реакции. Таким образом, общая скорость движения фигуративной точки к многообразию химического равновесия в каждой из областей складывается фактически из скоростей двух реакций, имеющих разную направленность. В случае сложных реакций все траектории стремятся к многообразию химического равновесия, которое является пересечением многообразий простых реакций, т.е. имеет меньшую размерность. При этом пучки траекторий реакции приобретают определенную кривизну, величина которой является функцией состава. Если число независимых реакций на единицу меньше числа компонентов, то многообразие химического равновесия становится особой точкой, а динамическая система имеет всего одну область развития.

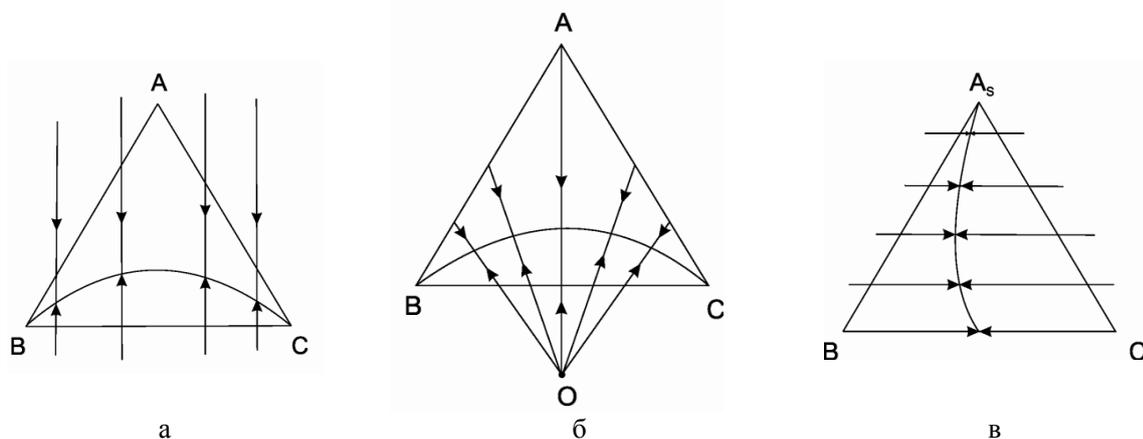


Рис. 5. Траектории динамической системы простой реакции:  
 а) реакция  $2A \leftrightarrow B + C$ ; б) реакция  $A \leftrightarrow B + C$ ; в) реакция  $B \leftrightarrow C$   
 в присутствии инертного растворителя  $A_s$ .

Математическое моделирование химических реакций, имеющих сложный механизм протекания через несколько интермедиатов, представляет собой довольно трудоемкую задачу, решаемую обычно только с помощью ЭВМ [24, 25]. Даже использование при этом безразмерных величин, что дает возможность представить динамическую систему на плоскости, не всегда существенно облегчает задачу. Последнее обусловлено тем, что динамические

системы, моделирующие реактор, в этом случае могут реализовать особые точки типа узла, седла, фокуса, а также особые многообразия типа предельных циклов и тора [25]. Исследования реакций со сложным механизмом протекания является магистральным направлением учения о химической кинетике в неидеальных средах. На рис. 6 представлены некоторые случаи траекторий сложных химических реакций [25].

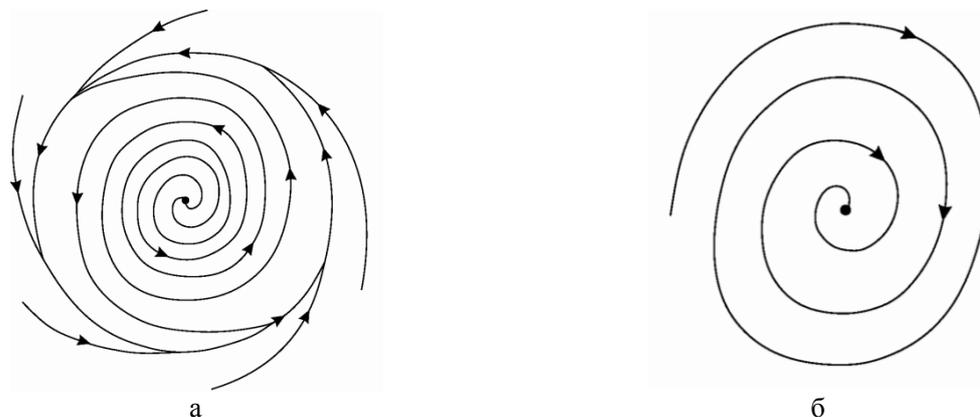


Рис. 6. Траектории химических реакций со сложным механизмом:  
 а) устойчивый предельный цикл с неустойчивым фокусом; б) устойчивый фокус.

Таким образом, область процессов, основанных на массопереносе, и область химических процессов имеют существенные различия, которые можно преодолеть только с использованием понятия динамических систем. Это связано с тем, что математика дифференциальных уравнений для двумерных и, частично, трехмерных пространств, разработана в достаточной мере. В связи с этим для многомерных химических процессов приходится идти на

понижение размерности задачи исследования. Для процессов, основанных на массопереносе, эта трудность снимается за счет того, что векторное поле равновесных нод связано со скалярным полем равновесных температур уравнением Сторонкина [6].

*Результаты получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Хайлов В.С., Брандт Б.Б. Введение в технологию основного органического синтеза. Л.: Химия, 1969. 560 с.
2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

3. Серафимов Л.А., Фролова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 184–192.
4. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 488 с.
5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. Специальные режимы ректификации многокомпонентных смесей и их значение в химической технологии // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 370–378.
6. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Части 1 и 2. Л.: ЛГУ, 1967. 448 с.
7. Гельперин Н.И. Дистилляция и ректификация. Л.: Госхимиздат, 1947. 312 с.
8. Серафимов Л.А. Направленное изучение фазового равновесия жидкость-пар и расчет ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М., 1961. 292 с.
9. Серафимов Л.А., Челюскина Л.А., Мавлеткулова П.О. Особые случаи определения минимального флегмового числа при ректификации бинарных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 286–297.
10. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 512 с.
11. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
12. Серафимов Л.А. Вариантность термодинамических систем // Ученые записки МИТХТ. 1999. Вып. 1. С. 2–13.
13. Фролова А.К., Хахин Л.А. К определению числа степеней свободы химико-технологических объектов (на примере ректификационной колонны) // Хим. технология. 2009. № 4. С. 237–245.
14. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 416 с.
15. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия. 1975. 240 с.
16. Doherty M.F., Perkins J.D. On the dynamics of distillation processes: I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogenous liquid mixtures // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 3. P. 281–301.
17. Doherty M.F., Perkins J.D. On the dynamics of distillation processes: II. The simple distillation of model solutions // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 5. P. 569–578.
18. Doherty M.F., Perkins J.D. On the dynamics of distillation processes: III. The topological structure of ternary residue curve maps // Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. № 12. P. 1401–1414.
19. Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. Особенности фазового обмена в двухфазных многокомпонентных системах // Ученые записки МИТХТ. 2004. Вып. 11. С. 92–97.
20. Серафимов Л.А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 252–256.
21. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
22. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Уравнение массопереноса в многокомпонентных смесях // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 3. С. 337–344.
23. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Анализ процесса ректификации с помощью уравнения массопереноса в многокомпонентных смесях // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 4. С. 407–414.
24. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: КомКнига, 2007. 325 с.
25. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: ИК СО РАН, 2004. 488 с.

## SPECIAL FEATURES OF MATHEMATICAL MODELLING OF CHEMICAL AND MASS TRANSFER PROCESSES

L.A. Serafimov, T.V. Chelyuskina<sup>@</sup>, A.K. Frolova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: cheluskina@mitht.ru

*Some problems of mathematical modeling of distillation and chemical processes were discussed. The common and distinguishing features of these processes were revealed. The possibility of using the method of dynamical systems for studying these objects was shown, and some of special characteristics were revealed.*

**Keywords:** mathematical modeling, dynamical systems, chemical processes, mass-transfer processes, virtual regimes.