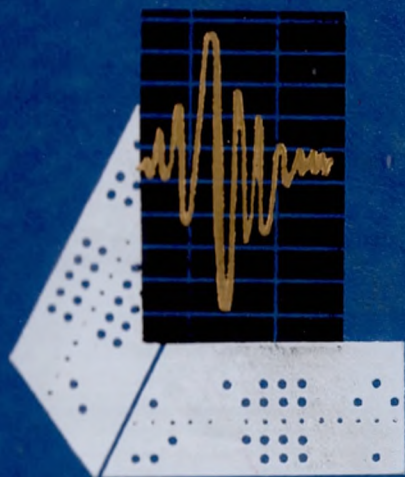


БНБ
К30

В. В. КАФАРОВ
МЕТОДЫ
КИБЕРНЕТИКИ
В ХИМИИ
и ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ



ХИМИЧЕСКАЯ КИБЕРНЕТИКА

Плюто В. П.

Практикум по теории автоматического регулирования химико-технологических процессов, 1969.

Бояринов А. И., Кафаров В. В.

Методы оптимизации в химической технологии, 1969.

Луценко В. А., Филякин Л. Н.

Аналоговые вычислительные машины в химии и химической технологии, 1969.

Таубман Е. И.

Расчет и моделирование выпарных установок, 1970.

Перов В. Л.

Основы теории автоматического регулирования химико-технологических процессов, 1970.

*Масленников И. М., Цирлин А. М.,
Добролюбов Г. В.*

Практикум по автоматике и системам управления производственными процессами химической промышленности, 1971.

24,5

K30

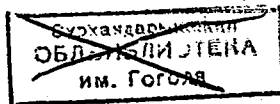
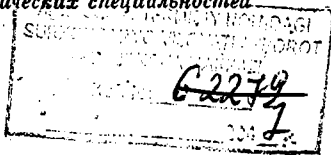
В. В. КАФАРОВ

МЕТОДЫ КИБЕРНЕТИКИ в ХИМИИ и ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Допущено

Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей
вузов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА • 1971

23937

**Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии
и химической технологии**

В книге в доступной и достаточно популярной форме изложены основные понятия кибернетики, описаны ее методы и средства (вычислительные машины), используемые в химии и химической технологии. Рассмотрены принципы кибернетического подхода к созданию новых процессов химической технологии. Большое внимание уделено использованию принципов кибернетики при анализе химико-технологических процессов (математические модели процессов и реакторов с учетом кинетики и переноса тепла; расчеты реакторов и их тепловая устойчивость). Изложены вопросы перехода от лабораторных аппаратов к промышленным. Приведены примеры оптимального проектирования химических реакторов.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов и химико-технологических факультетов политехнических вузов. Она может быть полезна также широкому кругу научных и инженерно-технических работников предприятий, исследовательских и проектных организаций химической и смежных с ней отраслей промышленности.

В книге содержится 233 рисунка, 75 таблиц и 180 библиографических ссылок.

2-5-2

70-71

Виктор Вячеславович Кафаров

Методы кибернетики в химии и химической технологии

Издательство «Химия», М., 1971 г.

496 с.

Редактор *М. Н. Ратманский*

Технический редактор *А. С. Кочетова*

Корректоры: *Н. К. Базыкина и З. И. Невская*

Т-15137. Подписано к печати 31/VIII 1971 г. Формат бумаги 60×90^{1/16}.

Печ. л. 31. Уч.-пзд. л. 31,37. Тираж 13 000 экз. Типогр. бум. № 2.

Цена 1 р. 26 к. Тем. план 1971 г., № 70. Зак. 520.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома
Компгета по печати при Совете Министров СССР. Московский проспект, 91.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
Глава I. Основные понятия кибернетики	9
1. Системы и процессы	9
2. Моделирование	13
Физическое моделирование	14
Математическое моделирование	15
3. Основные положения теории информации	21
4. Основные положения теории регулирования и управления	29
5. Основные типы регуляторов и их выбор	34
6. Информационные характеристики промышленных автоматических контрольно-измерительных приборов	37
7. Виды и системы автоматического регулирования (САР)	42
8. Автоматическое управление химико-технологическими системами	48
Основные принципы логики в управлении процессами химической технологии	48
Основные виды автоматического управления химико-технологическими системами	65
Автоматизированная система оперативного управления предприятием (АСУП)	78
9. Вычислительные машины — технические средства кибернетики	84
Аналоговые вычислительные машины (АВМ)	84
Цифровые вычислительные машины (ЦВМ)	91
Литература	101
Глава II. Использование методов кибернетики в анализе процессов химической технологии	102
1. Установление структуры математических моделей процессов	102
2. Типовые математические модели структуры потоков в аппаратах	110
Модель идеального вытеснения	110
Модель идеального смешения	110
Диффузионная модель	112
Ячеечная модель	113
Комбинированные модели	115
3. Основные этапы математического моделирования процессов	125
4. Оптимизация процессов с использованием математических моделей	139
Аналитические методы оптимизации	141
Математическое программирование	145
Градиентные методы оптимизации	153
Принцип максимума	163
Автоматические методы поиска оптимума	169

5. Составление математических моделей экспериментально-статистическими методами. Статистическая оптимизация	173
Основные понятия и определения	173
Методы регрессионного и корреляционного анализа	175
Методы планирования экспериментов	190
Л и т е р а т у р а	228
Глава III. Математические модели типовых процессов химической технологии	230
1. Тепловые процессы	230
2. Процессы массопередачи	239
Абсорбция в насадочных колоннах	239
Ректификация в тарельчатых колоннах	249
Жидкостная экстракция в насадочных колоннах	266
3. Перемешивание в жидких средах механическими мешалками	267
Л и т е р а т у р а	275
Глава IV. Математические модели химических реакторов	276
1. Основные понятия химической кинетики	276
2. Математические модели изотермических реакторов	285
Модель идеального вытеснения (трубчатые реакторы)	285
Реакторы периодического действия	287
Модель идеального смешения (проточные реакторы с мешалкой)	288
Диффузионная модель (трубчатые проточные реакторы смешения)	288
Модель каскада реакторов идеального смешения	290
3. Расчет реакторов по кривым отклика без учета макросостояния системы. Коэффициент эффективности реактора	294
4. Эффективность различных реакторов	299
5. Соотношения между выходом целевого продукта, селективностью и степенью превращения для различных моделей реакторов	305
6. Модели вытеснение — смешение и смешение — вытеснение. Эффект проскальзывания	307
7. Расчет реакторов по кривым отклика с учетом макросостояния системы	313
Расчет каскада реакторов с различными уровнями смешения	321
8. Математические модели реакторов с учетом переноса тепла	327
Сравнение неизотермических моделей реакторов	333
Комбинированные модели реакторов	338
Реакторы идеального вытеснения с байпасированием потоков	342
9. Устойчивость тепловых режимов реакторов	345
10. Определение оптимального температурного профиля в полиграфических реакторах	359
11. Автотермические реакторы	361
Л и т е р а т у р а	364
Глава V. Исследование микрокинетики процесса (получение информации о химическом процессе на лабораторных установках)	365
1. Интегральный метод анализа опытных данных	370
2. Дифференциальный метод анализа опытных данных	373
3. Дифференциально-интегральный метод определения порядка реакции (метод временных отношений)	376
4. Метод оценки кинетики и селективности сложных реакций (метод гипербола). Выбор модели реактора	381

5. Метод оценки кинетики с помощью полудогарифмической анаморфозы	386
6. Определение температурной зависимости константы скорости реакции	388
7. Оптимальное время отбора проб при изучении кинетики химических реакций	389
8. Определение лимитирующей стадии процесса в гетерогенных системах	391
9. Определение кинетики гетерогенных каталитических реакций	396
Подбор уравнения кинетики	397
Окончательная проверка найденного кинетического уравнения	407
Л и т е р а т у р а	410
Г л а в а VI. Исследование макрокинетики процесса (получение информации о процессе на опытной установке)	411
1. Общие положения	411
2. Масштабирование химических реакторов	418
3. Использование опытных данных для анализа условий работы и оптимального проектирования химических реакторов	435
4. Управление реакторами	456
Л и т е р а т у р а	465
Г л а в а VII. Основы синтеза и анализа химико-технологических систем	466
1. Постановка задач синтеза ХТС и методы их решения	468
2. Системный анализ в химической технологии	483
Л и т е р а т у р а	489
Предметный указатель	490

ПРЕДИСЛОВИЕ

За сравнительно короткий промежуток времени, прошедший после выхода первого издания книги (Изд. «Химия», 1968), методы кибернетики стали основными в анализе и синтезе процессов химической технологии. Теперь трудно представить сколь-либо солидную исследовательскую лабораторию или химическое предприятие, где бы не использовались математическое моделирование и технические средства кибернетики — вычислительные машины.

На всех ступенях иерархии химического предприятия — от единичного процесса до цехов и комбинатов — последовательно применяются методы кибернетики для целей управления и оптимального планирования. Химическая технология как наука использует метод математического моделирования для научно обоснованного прогнозирования и оптимизации.

В соответствии с требованием времени при подготовке второго издания отдельные разделы книги подверглись значительной переработке.

Заново написаны разделы по цифровым вычислительным машинам и автоматическому управлению химико-технологическими системами, а также главы по математическому моделированию типовых процессов химической технологии и основам синтеза и анализа химико-технологических систем и системному анализу. Введен раздел по составлению математических моделей экспериментально-статистическими методами и статистической оптимизации. Дополнены разделы по этапам математического моделирования, оптимизации (введено геометрическое программирование) и исследованию микро- и макрокинетики. Приведен расчет каскада реакторов при наличии микро- и макроуровней смещения и др.

Автор приносит глубокую благодарность сотрудникам кафедры «Кибернетика химико-технологических процессов» МХТИ им. Д. И. Менделеева за ценные советы и участие при подготовке второго издания книги. Выражаю признательность доценту кафедры С. Л. Ахназаровой, принимавшей участие в написании раздела по экспериментально-статистическим методам составления математических моделей процессов.

Автор с благодарностью примет все пожелания и замечания, которые будут высказаны читателями.

Автор

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИБЕРНЕТИКИ

Кибернетику можно определить как науку, изучающую системы любой природы, способные воспринимать, хранить и перерабатывать информацию для целей управления.

Таким образом, кибернетика включает такие понятия, как системы, информация, хранение и переработка информации и управление системами. При этом кибернетика широко пользуется методом математического моделирования и стремится к получению конкретных результатов, позволяющих анализировать и синтезировать изучаемые системы и прогнозировать их поведение.

Методы кибернетики приложимы к любым системам, поэтому очевидно, что они могут быть применены в химии и химической технологии и реализованы при помощи технических средств кибернетики — вычислительных машин¹⁻⁶.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением технических систем, относящихся непосредственно к химии и химической технологии.

1. СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ

Системы. Под *химической системой* понимается совокупность происходящих физико-химических процессов и средств для их реализации. Таким образом, химическая система включает: собственно химический процесс; аппарат, в котором он проводится; все средства для контроля и управления процессом и связи между ними. Всякая система состоит из взаимосвязанных частей и в определенном смысле представляет собой замкнутое целое, иначе ее нельзя было бы назвать системой.

Всякая система имеет входы и выходы из нее (рис. I-1): Входами могут быть перерабатываемое сырье, его состав, температура и т. д.; соответственно выходами могут быть готовый продукт, его качество, температура и т. п. Система обычно подвержена возмущениям, и для их компенсации используют управляющие воздействия.

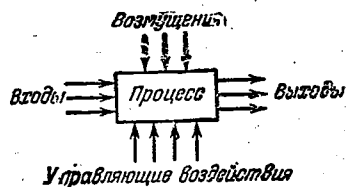
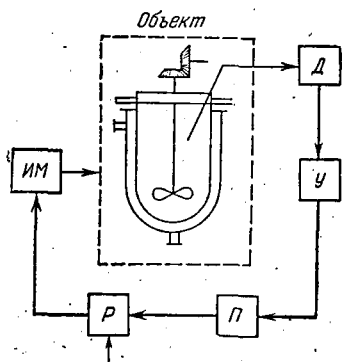


Рис. I-1. Простейшая структура системы.



Р и с. 1-2. Регулярный химический процесс как система.

с последним воздействием уменьшается либо увеличивается количество реагентов или теплоносителя.

Все системы можно условно разделить на малые и большие.

Малые системы однозначно определяются свойствами процесса и ограничены одним типовым процессом, его внутренними связями, а также особенностями аппаратурного оформления.

Большие системы представляют собой совокупность малых систем и отличаются от них в количественном и качественном отношениях. Большим системам присущи: 1) определенная целостность, наличие общих цели и назначения; 2) большие размеры, большое число выполняемых функций; 3) сложность поведения; 4) наличие состязательных, конкурирующих сторон (в системе могут протекать противоположно направленные процессы, стремящиеся уменьшить ее эффективность)⁴. Примером большой кибернетической системы может служить химический цех или завод.

Процессы. Следует иметь в виду, что любое химическое производство, любую технологическую цепочку можно расчленить на определенное число типовых технологических звеньев, в которых протекают типовые процессы химической технологии: абсорбция, ректификация, химическая реакция и др.

Типовой технологический процесс, идущий в аппаратуре определенного класса, является одновременно **типовым объектом управления**. Основным показателем, по которому процессы относят к тому или иному типу, является идентичность их физико-химических особенностей, т. е. материальных и энергетических внутренних связей. Типовой процесс содержит все необходимые и достаточные характеристики, позволяющие выделить его из большого многообразия физико-химических явлений. При этом учитывается также целевое назначение процесса.

По характеру материальных и энергетических внутренних связей все процессы химической технологии принято подразделять на сле-

В качестве примера такой системы можно привести любой регулируемый химический процесс, протекающий в объекте (реакторе), подлежащем управлению (рис. 1-2). Течение процесса регистрируется датчиком Д; поступающие от него сигналы усиливаются специально установленным усилителем У и далее подаются в преобразователь сигналов П (например, из электрических в механические). Преобразованные сигналы воздействуют на уставку регулятора Р, который выдает сигналы на исполнительный механизм ИМ (клапан на линии ввода сырья или теплоносителя). В соответствии

дующие классы; гидродинамические, тепловые, диффузионные, химические и механические.

В соответствии с целевым назначением и особенностью их реализации указанные выше классы процессов делятся на типовые. Например, диффузионные процессы включают следующие типовые процессы: абсорбцию (десорбцию); ректификацию; экстракцию; адсорбцию (десорбцию); растворение (кристаллизацию); сушку, теплообмен и т. д.

По своей природе процессы подразделяются на детерминированные и стохастические.

Детерминированным называется такой процесс, в котором определяющие величины изменяются непрерывно по вполне определенным закономерностям. При этом значение выходной величины, характеризующей процесс, однозначно определяется значением входной величины. Для описания детерминированных процессов применяются методы классического анализа и численные методы. Примером детерминированного процесса может служить процесс в проточном реакторе с мешалкой, в котором достигается равномерное перемешивание.

Стохастическим называется такой процесс, в котором изменение определяющих величин происходит беспорядочно и часто дискретно. При этом значение выходной величины не находится в соответствии с входной. Для описания стохастических процессов используются статистически-вероятностные методы. Примером стохастического процесса может служить контактно-каталитический процесс, в котором выход продукта изменяется с изменением активности катализатора в зависимости от старения его во времени.

Для больших химических систем все характернее становится замена однозначного детерминизма более свободной и многозначной стохастической, вероятностной картиной связи между событиями. Это является также общей особенностью новых физических наук (квантовой физики и т. д.) по сравнению со старыми (ньютоновская механика). Об указанном глубоком перевороте в науке уже много писалось⁴. Причиной этого является то, что от изучения простых систем и единичных явлений мы переходим к изучению сложных систем и массовых явлений, когда уже важен не результат отдельного события, а общий эффект основной массы событий.

Иерархия систем. Любое химическое производство представляет последовательность трех основных операций: подготовка сырья, собственно химическое превращение и выделение целевых продуктов. Эта последовательность операций воплощается в единую сложную химико-технологическую систему (ХТС). Современное химическое предприятие (комбинат или завод), как система большого масштаба, состоит из большого количества взаимосвязанных подсистем, между которыми существуют отношения соподчиненности в виде иерархической структуры с тремя основными ступенями (рис. 1-3). При этом системы, относящиеся к более низкой ступени иерархии и действующие совместно, выполняют все функции

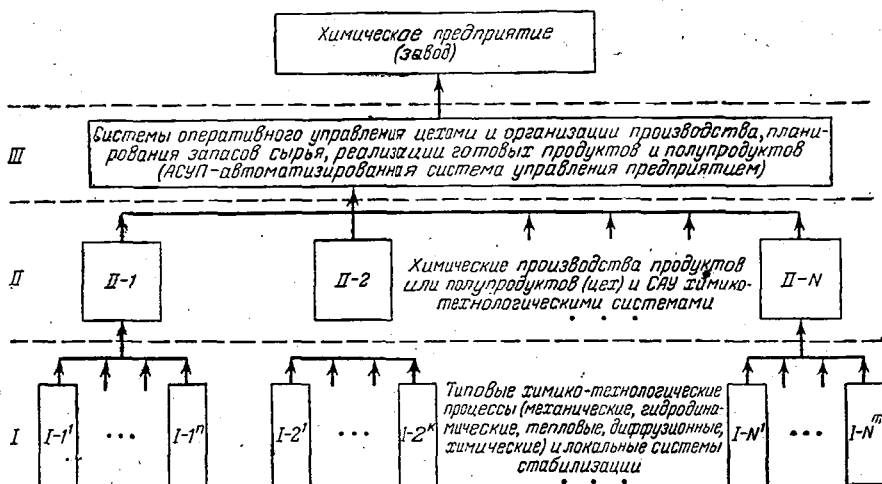


Рис. I-3. Иерархия химического производства.

подсистемы, принадлежащей следующей, высшей, ступени иерархии. Каждая подсистема химического предприятия представляет собой совокупность химико-технологической системы и системы автоматического управления (САУ), действующих как одно целое для получения заданного продукта или полупродукта.

Первую, низшую, ступень иерархической структуры химического предприятия образуют *типовые процессы* химической технологии в определенном аппаратном оформлении (механические, гидродинамические, тепловые, диффузионные и химические процессы) и *локальные системы управления ими* . Каждый типовой процесс в аппаратном оформлении или определенную взаимосвязанную совокупность типовых процессов рассматривают как систему или подсистему, имеющую некоторые входы и выходы (см. рис. I-1).

Входы, или *входные переменные* , — это количественные характеристики исходных материалов (расход, состав, температура и т. п.); выходы, или *выходные переменные* , — это количественные характеристики готовых продуктов и отработанных материалов технологического процесса (расход, состав, температура и т. п.).

При анализе функционирования систем входные переменные разделяют на возмущающие и управляющие переменные (воздействия). Возмущающие переменные, являющиеся количественной характеристикой внешних и внутренних возмущений, которым всегда подвержена любая система (изменение расхода и состава сырья, изменение температуры в аппаратах и т. д.), стремятся противодействовать целенаправленному протеканию процессов, отклоняя их от заданного направления. Для того чтобы при функционировании системы выходные переменные соответствовали заданным

(целевым) значениям и не отклонялись от них под влиянием возмущающих переменных, на систему необходимо воздействовать у п р а в л я ю щ и м и п е р е м е н н ы м и, являющимися количественной характеристикой управляющих воздействий системы (изменение расхода, состава или других характеристик исходного сырья).

Типовые процессы в определенном аппаратурном оформлении чаще всего представляют собой детерминированные системы, для которых выходные и все входные переменные заранее известны и между ними существует однозначная функциональная зависимость. На нижней ступени иерархии химического предприятия происходит структурное обогащение информации, характеризующей функционирование подсистем, а задачу управления подсистемами в основном сводят к локальной стабилизации технологических параметров типовых процессов.

Основу второй ступени иерархии (см. рис. I-3) химического предприятия составляют *производственные цеха и системы автоматического управления цехами*. Цех — это взаимосвязанная совокупность отдельных типовых технологических процессов и аппаратов, при взаимодействии которых возникают статистические распределенные по времени возмущения, т. е. существуют стохастические взаимосвязи между входными и выходными переменными подсистем. Для анализа функционирования подсистем второй ступени иерархии необходимо использовать статистико-вероятностные математические методы. Среди них широкое применение начинают получать сравнительно новые разделы математики, такие, как теория марковских цепей, теория графов, теория массового обслуживания и др. На этой ступени иерархии происходит статистическое обогащение информации, а при управлении подсистемами возникают задачи оптимизации и программирования для оптимальной координации работы аппаратов и оптимального распределения нагрузок между ними.

Третья, высшая, ступень иерархической структуры химического предприятия (см. рис. I-3) — это *системы оперативного управления совокупностью цехов, системы организации производства, планирования запасов сырья и реализации готовых продуктов*. На этой ступени иерархии происходит симантическое обогащение информации и возникают задачи ситуационного анализа и оптимального управления всем предприятием, для решений которых применяют математические модели системотехники — теории игр, теории информации, исследования операций, теории массового обслуживания и др., требующие привлечения различных специалистов в области экономики, исследования операций, организации производства и управления.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Особенностью современных процессов химической технологии, протекающих с высокими скоростями при высоких температурах и давлениях в многофазных системах, является их большая сложность.

Эта сложность проявляется в значительном числе и многообразии параметров, определяющих течение процессов, в большом числе внутренних связей между параметрами, в их взаимном влиянии, причем изменение одного параметра вызывает нелинейное изменение других параметров. Отмеченная сложность усиливается с возникновением множественных петель обратных связей (стр. 29) между параметрами, а также с развитием конкурирующих направлений процесса, изменяющих его ход. На процесс накладываются возмущения, статистически распределенные во времени.

Внешний потенциал информации о химико-технологических процессах очень велик. Для того чтобы пропустить информацию по весьма тесным каналам восприятия, мы вынуждены уменьшить этот потенциал и ограничить количество возможностей, между которыми делается выбор. Это достигается познанием процесса через модели — такие упрощенные системы, которые отражают отдельные ограниченные в нужном направлении стороны явлений рассматриваемого процесса. Потоки информации разбиваются на два этапа: на первом модель сравнивается с явлением и считается удовлетворительной, если расхождение невелико; на втором мы сравниваем наше *ожидание* с показанием модели. Этот процесс называется *моделированием*.

Различают два вида моделирования: *физическое* и *математическое*.

Физическое моделирование

При физическом моделировании изучение данного явления происходит при его воспроизведении в разных масштабах и анализе влияния физических особенностей и линейных размеров. Эксперимент производят непосредственно на изучаемом физическом процессе. Опытные данные обрабатывают представлением их в форме зависимостей безразмерных комплексов, составленных комбинаций различных физических величин и линейных размеров. Эта безразмерная форма позволяет распространить найденные зависимости на группу подобных между собой явлений, характеризующихся постоянством определяющих безразмерных комплексов, или критериев подобия. Безразмерные комплексы получают на основе дифференциальных уравнений либо методом теории размерностей.

Физическое моделирование сводится к воспроизведению постоянства определяющих критериев подобия в модели и объекте. Практически это означает, что надо в несколько этапов воспроизводить исследуемый физический процесс, т. е. переходить от меньших масштабов его осуществления к большим, закономерно варьируя определяющими линейными размерами (принцип подобия).

Таким образом, деформация физической модели производится непосредственно на самом объекте, где протекает физический процесс. Этот подход требует воспроизведения процесса во все больших масштабах (вплоть до заводских) и весьма сложных систем, с какими приходится иметь дело в химической технологии.

Для сравнительно простых систем (например, гидравлических или тепловых с однофазным потоком) принцип подобия и физическое моделирование оправдывает себя, поскольку приходится оперировать ограниченным числом критериев. Однако в случае сложных систем и процессов, описываемых сложной системой уравнения, получается большой набор критериев подобия, которые становятся одновременно несовместимыми и, следовательно, не могут быть реализованы. Принцип подобия оправдал себя при анализе детерминированных процессов, описываемых законами классической механики и протекающих в однофазных системах с фиксированными границами (обычно твердые стенки). Для анализа недетерминированных процессов с многозначной стохастической картиной связи между явлениями и, в частности, для анализа двухфазных систем со свободными поверхностями и процессов, осложненных химическими реакциями⁷, использование физического подобия затруднительно.

Математическое моделирование

Математическое моделирование является методом описания процессов с количественной и качественной стороны с помощью так называемых математических моделей.

При построении математической модели реальное явление упрощается, схематизируется и полученная схема описывается в зависимости от сложности явления с помощью того или иного математического аппарата.

От удачного выбора модели, от того, насколько правильно она отражает характерные черты рассматриваемого процесса, зависит успех исследования и ценность полученных выводов.

В модели должны быть учтены все наиболее существенные факторы, влияющие на процесс, и вместе с тем она не должна быть загромождена множеством мелких, второстепенных факторов, учет которых только усложнит математический анализ и сделает исследование труднообозримыми.

Математическое описание, составляющее структуру модели, в зависимости от процесса представляется в виде системы конечных или дифференциальных уравнений, отражающих взаимное влияние различных параметров, причем присутствие в математическом описании уравнений одного вида (например, конечных) не исключает возможности наличия уравнений и другого вида (дифференциальных).

Для нахождения вида зависимости между определяющими и определяемыми параметрами в явном виде из уравнений математического описания с помощью алгоритма для любой совокупности значений параметров можно рассчитать определяемые параметры.

Необходимо, чтобы модель достаточно верно описывала качественно и количественно свойства моделируемого процесса, т. е. она должна быть адекватна моделируемому процессу.

Для проверки адекватности математической модели реальному процессу нужно сравнить результаты измерения в ходе процесса с результатами предсказания модели в идентичных условиях (при определенных значениях параметров).

Таким образом, модель, отражающая соответствующий физико-химический процесс, представляется в виде определенной математической записи, объединяет опытные факты и устанавливает взаимосвязь между параметрами исследуемого процесса. При этом используются теоретические методы и необходимые экспериментальные данные. Конечной целью разработки математических моделей являются прогноз результатов проведения процесса и выработка рекомендаций по возможным воздействиям на его ход. При отсутствии достаточной информации об исследуемых явлениях их изучение начинается с построения простейших моделей, но без нарушения основной (качественной) специфики исследуемого процесса.

Из изложенного выше следует, что математическое моделирование включает три этапа: 1) формализацию изучаемого процесса — составление математического описания его модели; 2) создание алгоритма, моделирующего изучаемый процесс; 3) установление адекватности модели изучаемому объекту.

При математическом моделировании деформация модели процесса изучается не на физической модели, как при физическом моделировании, а непосредственно на самой математической модели при помощи электронных вычислительных машин.

Методы математического моделирования в сочетании с современными вычислительными средствами позволяют при относительно небольших материальных затратах исследовать различные варианты аппаратного оформления процесса, изучить его основные особенности и вскрыть резервы усовершенствования. При этом в рамках используемой модели всегда гарантируется отыскание оптимальных решений.

Следует иметь в виду, что математическое моделирование ни в коей мере не противопоставляется физическому моделированию, а, скорее призвано дополнить его имеющимся арсеналом средств математического описания и численного анализа. По существу, методы физического моделирования также базируются на тождественности математического описания процессов в исследуемом объекте и его физической модели. Однако они не рассматривают конкретных свойств математического описания, а ограничиваются лишь суждением о тождественности объектов на основании сравнения некоторых определяющих комплексов в общих математических уравнениях.

Методы физического моделирования в настоящее время приобретают новое качество: их можно использовать для нахождения границ деформации коэффициентов, входящих в уравнения математической модели, и тем самым — для масштабирования математически описанного процесса и установления адекватности модели изучаемому объекту.

Методы математического моделирования применяют для изучения свойств математически описанных процессов. В зависимости от степени полноты математического описания можно выделить два предельных случая: а) известны полная система уравнений, описывающая все основные стороны моделируемого процесса, и все численные значения параметров этих уравнений; б) полное математическое описание процесса отсутствует. Этот второй случай типичен для решения кибернетических задач, в которых приходится иметь дело с управлением процессами при наличии неполной информации об объекте и действующих на него возмущениях. При этом параллельно с решением задачи моделирования решают задачу создания модели, что существенно отличает данный случай от моделирования математически описанных процессов.

При математическом моделировании процесс исследуют, изменяя различные параметры, связанные в виде математической модели, на вычислительной машине. Это позволяет быстро получать сведения о различных вариантах изучаемого процесса. Важно отметить, что в относительно короткий срок можно воспроизвести оптимальные варианты модели, иными словами, осуществить оптимизацию математической модели и, следовательно, самого процесса. Математическое моделирование гораздо дешевле физического моделирования независимо от того, выражены стоимости в деньгах или во времени.

При математическом моделировании применяют также принцип изоморфности математических моделей для разных по физической природе явлений. Ниже приведены дифференциальные уравнения, описывающие указанные явления:

перенос количества энергии (сила трения)

$$\tau = -\mu \frac{dw}{dx} \quad (\text{закон Ньютона})$$

перенос тепла (тепловой поток)

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx} \quad (\text{закон Фурье})$$

перенос вещества (поток вещества)

$$q_v = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{закон Фика})$$

перенос электричества

$$i = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dU}{dx} \quad (\text{закон Ома})$$

Нетрудно видеть, что во все приведенные уравнения входят соответствующие градиенты: скорости dw/dx , температуры dt/dx , концентрации dc/dx и напряжения dU/dx . Очевидно, что, если ввести соответствующие пересчетные коэффициенты, любое явление можно смоделировать переносом электричества.

Этот принцип, аналогий, позволяет в результате решения одной конкретной задачи получить информацию о свойствах целого класса

2 Заказ 520 KUTUBXONA MARKIZI

Kol. № 622/19

200 у.

Сулхандарьинская
ОБЛАСТНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Гоголя

объектов, характеризующихся аналогичными математическими описаниями. Становится возможным использовать результаты, полученные при изучении одних объектов для исследования других, даже относящихся к различным областям науки и техники. Последнее обстоятельство является одним из важнейших следствий применения метода математического моделирования. На принципе аналогий основана работа аналоговых вычислительных машин, позволяющих моделировать физико-химические процессы различной природы.

Основные виды математических моделей. Виды математических моделей определяются конкретными условиями осуществления процесса в выбранной аппаратуре.

Если основные переменные процесса изменяются как во времени, так и в пространстве или если указанные изменения происходят только в пространстве с размерностью, большей единицы, модели, описывающие такие процессы, называют *моделями с распределенными параметрами* и представляют их в виде дифференциальных уравнений в частных производных.

При изменении основных переменных процесса только во времени модели, описывающие такие процессы, называют *моделями с сосредоточенными параметрами* и представляют их в виде обыкновенных дифференциальных уравнений.

Процессы химической технологии отличаются значительной сложностью. Это проявляется в большом количестве информации, содержащейся в таких системах, и во взаимном влиянии их параметров. Поэтому математические модели указанных процессов удобно составлять по отдельным участкам (блочный принцип), что значительно облегчает их реализацию на вычислительных машинах. В каждом конкретном случае полную модель процесса получают, комбинируя варианты отдельных участков (блоков). Схемы расчленения полной модели будут рассмотрены ниже после знакомства с принципами использования вычислительных машин.

Основная задача кибернетики состоит в управлении рассматриваемой системой или процессом. Вследствие этого полная математическая модель включает описание связей между основными переменными процесса в установившихся режимах (статическая модель) и во времени при переходе от одного режима к другому (динамическая модель) ?.

Статическая модель. Составление статической модели процесса предшествует анализ его физико-химической сущности, целевого назначения и основных уравнений, описывающих данный класс процессов и особенности этого процесса как типового.

Далее выявляют входные и выходные параметры процесса (рис. 1-4). К ним относятся: переменные, изменение которых связано с характером протекания процесса (*управляемые переменные*); переменные, изменение которых непосредственно влияет на ход процесса, — их можно измерять, а также целенаправленно изменять (*управляющие воздействия*); переменные, изменение которых непосредственно влияет на ход процесса, — их

целенаправленное изменение невозможно (возмущающие воздействия); переменные, изменение которых косвенно связано с характером протекания процесса (промежуточные переменные). Затем определяют связи между указанными переменными и граничные условия протекания процесса.

Статическая модель типового процесса должна быть построена с учетом всех возможных технологических режимов работы типового объекта.

Динамическая модель. Составление динамической модели сводится к получению так называемых динамических характеристик процесса, т. е. к установлению связи между его основными переменными при изменении их во времени. Динамические характеристики можно получить теоретически, экспериментально или сочетанием обоих методов.

Экспериментальное получение динамических характеристик основано на таком проведении опытов, когда на входе изучаемого объекта наносят возмущение и анализируют прохождение этого возмущения через объект, на выходе из него. Указанные эксперименты базируются на законах прохождения сигнала, изучаемых теориями информации и управления (см. ниже).

Динамическая модель процесса строится в виде передаточных функций, связывающих выбранную зависимую переменную с одной или несколькими переменными; теоретически полученных обыкновенных дифференциальных уравнений либо уравнений в частных производных, включающих все необходимые зависимые или независимые переменные; уравнений, полученных для отдельных элементов типового процесса, действия которых можно рассматривать независимо одно от другого.

Полная математическая модель процесса включает: основные переменные процесса, связи между основными переменными в статике, ограничения на процесс, критерий оптимальности, функции оптимальности, связи между основными переменными в динамике.

Схематические этапы построения полной математической модели представлены на рис. 1-5.

Жесткие и вероятностные модели. В соответствии с природой рассматриваемого явления — детерминированной или стохастической — различают следующие математические модели: аналитическую жесткую; численную жесткую; аналитическую вероятностную; численную вероятностную (модель «Монте-Карло»).

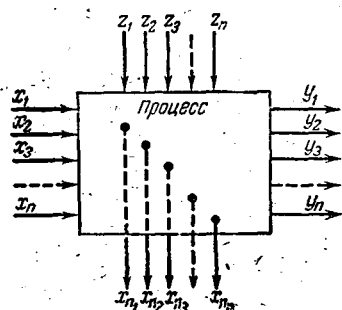


Рис. 1-4. Входные и выходные переменные процесса: $x_1, \dots, x_n$ — управляющие воздействия; $x_{n1}, \dots, x_{nn}$ — промежуточные переменные; $y_1, \dots, y_n$ — управляемые переменные; $z_1, \dots, z_n$ — возмущающие воздействия.

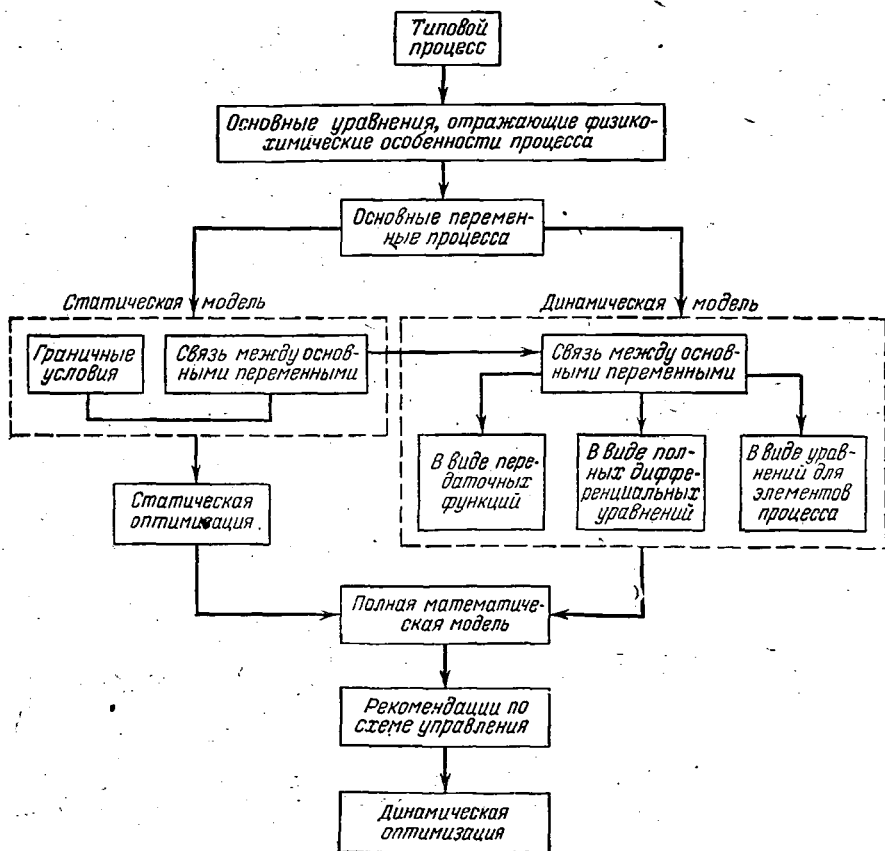


Рис. 1-5. Этапы построения полной математической модели процесса.

Однако отметим, что в ряде практических случаев создаются модели, которых нельзя отнести к одному из перечисленных типов. Выбор типа модели определяется простотой решения.

Жесткие модели (аналитическая и численная) обычно описывают детерминированные процессы без применения статистически вероятностных распределений. Из этого не обязательно следует, что лежащие в основе явления, особенно при использовании численной жесткой модели, не суть явления статистической природы. Это говорит только о том, что мы хотим иметь дело со средними значениями, а не с целыми распределениями.

Вероятностные модели (аналитическая и численная) обычно описывают стохастические процессы.

При построении жестких моделей используют различные классические методы математики: дифференциальные уравнения, линейные разностные уравнения, интегральные уравнения и операторы для

сведения к алгебраическим моделям. Вероятностные модели отражают законы распределения дискретных и непрерывных переменных, а также распределение статистик (выборок). Эти методы рассматриваются в теории вероятностей и математической статистике.

Статистические модели имеют перед аналитическими то преимущество, что они не требуют грубых упрощений и позволяют учесть большое число факторов. Но зато результаты такого моделирования значительно труднее поддаются анализу и осмысливанию. С этой точки зрения предпочтительнее могут быть более грубые аналитические модели. Наилучшие же результаты получаются при совместном использовании аналитических и статистических моделей: простая аналитическая модель позволяет разобраться в основных контурах явления и наметить пути дальнейших исследований, в которых могут быть применены статистические модели любой сложности.

Принцип «черного ящика». При анализе сложных процессов, когда не представляется возможным найти внутренние связи в системе, в кибернетике применяют принцип «черного ящика». Этот принцип заключается в том, что, не имея информации о существовании, внутренней структуре процесса, для его математического описания используют лишь зависимость выходных величин от входных.

Понятие «черного ящика» относится к основным понятиям кибернетики, помогая при изучении поведения систем, т. е. реакций на различные внешние воздействия, абстрагироваться от их внутреннего устройства. Многие системы, особенно большие, оказываются настолько сложными, что, даже имея полную информацию о состоянии их элементов, практически невозможно связать ее с поведением системы в целом. В подобных случаях представление такой сложной системы в виде некоторого «черного ящика», функционирующего аналогично, облегчает построение упрощенной модели. Анализируя поведение модели и сравнивая его с поведением системы, можно сделать ряд выводов о свойствах самой системы и при их совпадении со свойствами модели выбрать рабочую гипотезу о предполагаемом строении исследуемой системы.

Принцип «черного ящика» оказывается весьма полезным при замене одной системы другой, функционирующей аналогичным образом. Так, при автоматизации вредных производств возникает необходимость замены аппаратчика автоматическим устройством, способным выполнять те же функции.

3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ИНФОРМАЦИИ

Информация и ее количественная мера. При определении понятия системы мы установили, что она состоит из отдельных элементов, или звеньев. Линии, изображающие каналы передачи информации в системе (см. рис. 1-2), по существу являются ее связями. По линиям связи от одного звена к другому передается информация. Каждое звено системы имеет вход и выход. В кибернетиче-

ском понимании система представляет собой не разрозненное скопление отдельных элементов, а прочно связанную информационную сеть.

Поставим такие вопросы: что же следует понимать под информацией и какова ее количественная мера?

Информация — это любые сведения, первичным источником которых являются опыт, наблюдения *.

Сложные явления, к которым относятся и многие процессы химической технологии, обычно многообразны по своим внутренним связям и подвержены стохастическим изменениям. Поэтому сведения о таких процессах можно выразить статистически при ожидании определенного течения их, т. е. вычисление информации построено на учете вероятностей.

В случае, если эксперимент может иметь N различных результатов и благоприятными являются n результатов, тогда вероятность благоприятного результата

$$P = \frac{n}{N} \quad (1.1)$$

Согласно выражению (1.1), вероятность представляется в виде дроби, а рассмотрение отношений вероятностей приводит к неудобным многоэтажным дробям. Поэтому при выражении количества информации, имеющей дело с отношениями вероятностей, удобно ввести логарифмы вероятностей, так как в данном случае умножение и деление величин заменяются сложением и вычитанием их логарифмов. В соответствии со сказанным, количество переданной информации выражают отношением логарифма вероятности после получения информации (P_1) к логарифму вероятности до получения информации (P_2):

$$i = \frac{\lg_2 P_1}{\lg_2 P_2} \quad (1.2)$$

При этом логарифмы берутся по основанию 2.

За единицу информации принята двоичная единица, или *бит* (от английских слов «binary digit»), принимающая с равной вероятностью два различных значения (0 и 1), что особенно удобно для технических целей. Этим объясняется выбор двоичной системы счисления вместо обычно используемой нами десятичной. Однако этот выбор имеет и более глубокий смысл.

Один из основателей кибернетики Винер¹ определил ее как науку о связи человека и машины. В дальнейшем было установлено, что структура нервных цепей человека, состоящих из нервных клеток (нейронов), аналогична структуре связей в управляемых системах.

Оказалось, что процессы в указанных цепях и связях сходны: накопление и переработка информации имеют дискретный характер

* Эта формулировка не претендует на общее определение понятия «информация», а используется здесь в чисто прикладных целях для расчета химико-технологических систем.

по принципу «да — нет». Нервные клетки, как и триггеры (фиксирующие элементы) вычислительных машин, существуют только в двух состояниях — могут быть возбуждены или нет — соответственно «включено — выключено». Очевидно, проще построить вычислительную машину, которая распознает два состояния, чем распознающую 10 состояний — 10 знаков десятичной системы.

Отсюда непосредственно возникает использование двоичной системы счисления, как в оценке информации, так и в построении вычислительных машин. В этом случае фигурируют только два знака: 1 и 0, и весь счет ведется в различном сочетании 1 и 0.

Переход от десятичной системы счисления к двоичной системе весьма прост: число, выраженное в десятичной системе, достаточно разделить на основание двоичной системы, т. е. на 2, и выписать результаты и остатки после вычитания, начиная с последнего результата.

Пример I-1. Операция перевода числа 34 в двоичную систему представляется следующим образом (в десятичной системе это число записывается как $34 = 4 \cdot 10^0 + 3 \cdot 10^1$):

$$\begin{array}{r} 34 \\ 0 \overline{) 2} \\ 17 \overline{) 2} \\ 1 \overline{) 8} \overline{) 2} \\ 0 \overline{) 4} \overline{) 2} \\ 0 \overline{) 2} \overline{) 2} \\ 0 \overline{) 1} \end{array}$$

Таким образом, число 34 в двоичной системе запишется в виде 100 010.

Обратный переход из двоичной системы в десятичную также несложен: необходимо лишь расписать знаки по соответствующим разрядам с основанием 2 и выполнить элементарные действия возведения в степень и сложения:

$$0 \cdot 2^0 + 1 \cdot 2^1 + 0 \cdot 2^2 + 0 \cdot 2^3 + 0 \cdot 2^4 + 1 \cdot 2^5 = 34$$

Преимуществом двоичной системы являются простота вычислений и несложное использование математической логики, поскольку все алгебраические переменные могут принимать только два численных значения: 0 и 1. На основе принципа двоичного счисления английский математик Буль (1815—1864) разработал весьма совершенный математико-логический аппарат (булева алгебра).

Проиллюстрируем некоторые вычисления в двоичной системе.

Пример I-2. Операции умножения и сложения одноразрядных двоичных чисел представляются в виде следующих таблиц:

таблица умножения

$$\begin{array}{ll} 0 \cdot 0 = 0 & 1 \cdot 0 = 0 \\ 0 \cdot 1 = 0 & 1 \cdot 1 = 1 \end{array}$$

таблица сложения

$$\begin{array}{ll} 0 + 0 = 0 & 1 + 0 = 1 \\ 0 + 1 = 1 & 1 + 1 = 10 \end{array}$$

В последнем случае сложения в десятичной системе должно быть: $1 + 1 = 2$, но 2 в двоичной системе — это единица в следующем старшем разряде; поэтому записываем 0 и переносим 1 в старший разряд.

В 1948 г. Шенон⁸ предложил для расчета количества информации в случае неравновероятностных событий уравнение энтропии информации, аналогичное известной формуле энтропии Больцмана

$$i = -(P_1 \lg_2 P_1 + P_2 \lg_2 P_2 + \dots + P_m \lg_2 P_m) = - \sum_{j=1}^m P_j \lg_2 P_j \quad (1,3)$$

где $P_1, P_2, \dots, P_m$ — вероятности событий 1, 2, ..., j.

Знак минус в правой части уравнения Шенона взят потому, что все слагаемые $P \lg_2 P$ неположительны. Вероятность P , если не равна нулю, является положительным числом не больше 1, т. е. $\lg_2 P$ — отрицательное число или нуль и, следовательно, произведение $P \lg_2 P$ также будет отрицательным числом или нулем. Таким образом, знак минус делает правую часть этого уравнения положительной.

Из уравнения (1,3) следует, что мера количества информации обладает свойством аддитивности, так как в скобках стоит сумма количеств информации отдельных событий. Другими словами, уравнение энтропии информации, включающее ряд возможных событий и известные их вероятности, указывает на исход совокупности событий. Это значит, что снимается всякая неопределенность от исхода событий, т. е. информацию можно рассматривать как меру упорядоченности, или меру порядка системы.

В качестве примера рассмотрим три крайних случая:

1. Предположим, что одно из событий достоверно, т. е. вероятность его равна единице («при нагревании температура повышается»). В этом случае

$$i = -(1 \lg_2 1 + 0 + \dots + 0) = 0$$

т. е. система не содержит никакой неопределенности и сообщение о ее испытании не содержит никакой информации.

2. Если единичное событие имеет вероятность, равную нулю, то оно также не содержит никакой информации («при отсутствии химического взаимодействия состав не изменяется»), так как

$$i = -0 \lg_2 0 = 0$$

3. Наибольшее количество информации несут равновероятные события («при химическом взаимодействии температура в реакционном объеме распределяется равномерно»), т. е. когда $P_1 = 1/2$ и $P_2 = 1/2$, поскольку

$$i = -\left(\frac{1}{2} \lg_2 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \lg_2 \frac{1}{2}\right) = 1$$

Сигналы. Информация в системах передается в виде сигналов, всегда представляющих собой какое-нибудь проявление сил природы: механическое движение, тепло, распространение вещества, электрический ток, звук, свет, радиоволну и т. д. Сигнал всегда соответствует той системе, которая принимает его и исполняет, так как в ней содержится энергия, которая будет направлена на исполнение этого сигнала.

Сигналы характеризуются направленностью действия, т. е. в системе, состоящей из ряда звеньев, каждое звено является датчиком сигнала по отношению к последующему звену, которое таким образом служит приемником сигнала и датчиком для последующего звена. Это направление прохождения сигналов наглядно иллюстрируется ранее приведенной схемой (см. рис. 1-2).

Передача сигнала (воздействия) через звенья в данном случае осуществляется только в одном направлении: входной параметр звена всегда остается причиной изменения режима, а выходной — его следствием, и они не могут поменяться местами, т. е. направление действия не может меняться на обратное.

Датчики и приемники сигналов, составляющие систему, образуют канал связи. Таким образом, сигналы передают информацию по каналам связи.

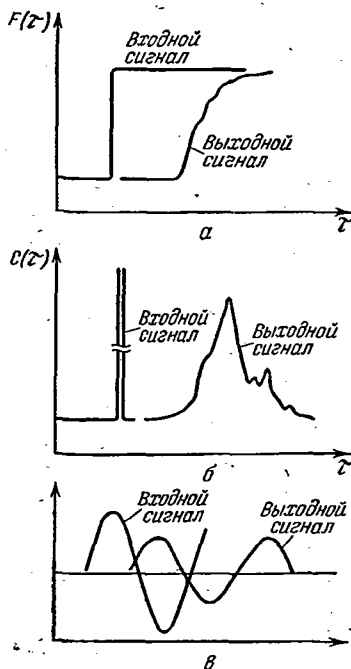
Типовые звенья системы. Характер прохождения сигнала через звено отражает его свойства. Все многообразие звеньев различных систем можно свести к некоторым типовым звеньям. Поэтому для количественной оценки свойств того или иного звена, для получения его математической модели сравнивают характер прохождения сигнала в этом звене с характером прохождения сигнала в типовых звеньях.

В зависимости от характера изменения сигнала на входе в звено меняется и характер сигнала на выходе из звена. Обычно при установлении математической модели звена сигнал на его вход подают тремя способами:

1. Меняют ступенчато входную величину (например, концентрацию индикатора в системе) до нового значения и получают так называемую F -выходную кривую (рис. 1-6, а) — ступенчатое возмущение.

2. Мгновенно изменяют входную величину (дельта-функция) и получают так называемую C -выходную кривую (рис. 1-6, б) — импульсное возмущение.

3. Изменяют входную величину по законам гармонического колебания и получают на выходе измененную по амплитуде и фазе синусоиду (рис. 1-6, в) — синусоидальное возмущение (частотные характеристики).



Р и с. 1-6. Виды входных и выходных сигналов: а — ступенчатая подача сигнала (F -кривая); б — импульсная подача сигнала (C -кривая); в — гармоническая подача сигнала (синусоида).

На примере основных типовых звеньев рассмотрим характер выходных кривых (F -кривых) при ступенчатом возмущении на входе.

Введем обозначения: x — значение входной величины (для ступенчатого воздействия); y — значение выходной величины; τ — время.

Безынерционное звено. Это звено называют также усилительным, беземкостным или пропорциональным. Для данного звена выходной сигнал пропорционален входному, т. е.

$$y = Kx \quad (I.4)$$

где K — коэффициент пропорциональности, или коэффициент усиления звена (стр. 31).

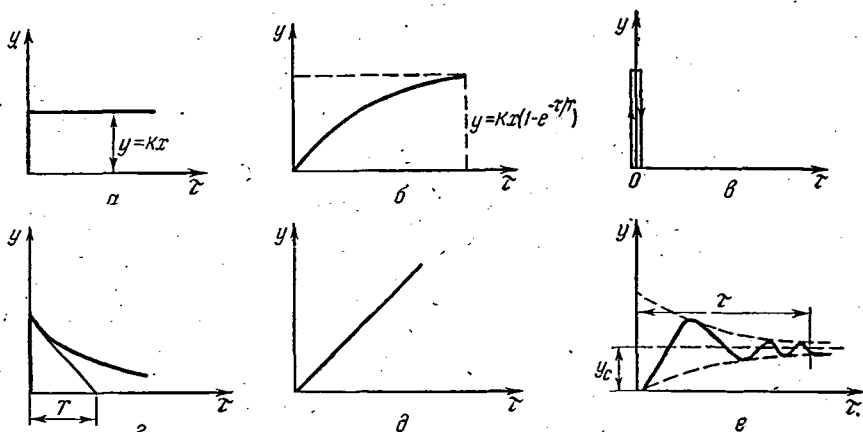
В координатах $y - \tau$ получим прямую линию (рис. I-7, а), т. е. если скачкообразно изменить входную величину, то выходная величина изменится также скачкообразно.

Инерционное звено. Это звено называют также аperiodическим, одноемкостным, статическим или релаксационным. Для данного звена выходной сигнал при скачкообразном изменении входного сигнала стремится аperiodически (по закону экспоненты) к новому установившемуся состоянию (рис. I-7, б). Уравнение звена:

$$y = Kx(1 - e^{-\tau/T}) \quad (I.5)$$

где T — постоянная времени, определяемая емкостью звена V и его пропускной способностью $V_{\text{сек}}$ (стр. 31).

Инерционное звено наиболее характерно для большинства процессов химической технологии, обладающих инерцией на поступающие возмущения (например, аппараты с мешалками, различные емкости и т. п.). Инерционному звену соответствует так называемая



Р и с. I-7. Виды выходных сигналов для типовых звеньев при ступенчатом входном сигнале:

а — безынерционное звено; б — инерционное звено; в — дифференцирующее звено; г — дифференцирующее звено с инерционностью (реальное дифференцирующее звено); д — интегрирующее звено; е — колебательное звено.

модель идеального смещения (стр. 110), широко используемая в химико-технологических расчетах.

Дифференцирующее звено. Для идеального без искажений дифференцирующего звена выходной сигнал $y(\tau)$ является производной по времени от входного сигнала:

$$y(\tau) = \frac{dx(\tau)}{d\tau} \quad (1,6)$$

При ступенчатом изменении входной величины до некоторого значения $x = x_c = \text{const}$ производная постоянной величины равна нулю и согласно уравнению (1,6) получим $y = 0$. Только в момент ступенчатого изменения x , т. е. лишь в самой точке $\tau = 0$, производная $dx/d\tau = \infty$ и выходная кривая имеет вид мгновенного импульса, выходной величины изменяется от нуля до бесконечности и снова возвращается к нулю (рис. 1-7, а).

Следует отметить, что в реальных звеньях мгновенное изменение выходной величины невозможно — вследствие инерционности она всегда изменяется в течение некоторого промежутка времени (стр. 34). Уравнение дифференцирующего звена с учетом инерционности имеет вид:

$$y = \frac{Kx_c}{T} e^{-\tau/T} \quad (1,7)$$

При $T = 0$ (идеальное дифференцирующее звено), описываемая уравнением (1,7) кривая (рис. 1-7, а) вырождается в импульс (рис. 1-7, а).

Интегрирующее звено. Это звено называют также астатическим или нейтральным. Для данного звена выходной сигнал при ступенчатом изменении входного сигнала пропорционален интегралу от него:

$$y = \frac{1}{T} \int_0^{\tau} x d\tau \quad (1,8)$$

При $x = x_c = \text{const}$

$$y = \frac{1}{T} x_c \tau \quad (1,8a)$$

В координатах $y - \tau$ формула (1,8a) представляет собой уравнение прямой, идущей из начала координат (рис. 1-7, б).

Звено чистого запаздывания. Это звено называют также звеном транспортного запаздывания, характеризуя тем самым время транспорта вещества по длине аппарата. Для данного звена выходной сигнал при ступенчатом входном воздействии повторяет по форме входной сигнал со сдвигом по времени на величину $-\tau_{\text{зап}}$:

$$y(\tau) = x(\tau - \tau_{\text{зап}}) \quad (1,9)$$

Звену чистого запаздывания соответствует так называемая модель идеального вытеснения (стр. 110), широко применяемая в расчетах процессов химической технологии.

Колебательное звено. Для этого звена выходной сигнал при ступенчатом изменении входного сигнала стремится к новому установившемуся значению y_c , совершая относительно него колебания с амплитудой, затухающей по закону экспоненты (пунктирные линии на рис. 1-7, е):

$$y = y_c \left[1 - e^{-\tau/T} \left(\cos \omega \tau + \frac{1}{T\omega} \sin \omega \tau \right) \right] \quad (1.10)$$

где T — постоянная времени затухания амплитуды колебаний; ω — частота колебаний.

Помехи (шумы). В реальных системах под влиянием посторонних явлений, протекающих в каналах связи, сигналы, передающие информацию, искажаются. Эти явления получили название *помех*, или *шумов*.

При реализации химического процесса часто наблюдается его «невоспроизводимость»: каждый раз он протекает иначе. Это объясняется высоким уровнем «зашумленности» химических процессов. Выделение полезной информации из шумового поля и является основной задачей анализа сложных процессов химической технологии.

Эффективность передачи информации при помощи сигналов, или эффективность связи, в рассматриваемой системе зависит от принципа действия и особенностей самой системы, аппаратуры и вида сигналов. Поскольку все практические каналы связи подвержены действию различных помех, в теории информации вводится понятие относительного среднего уровня сигнала H_c , равного отношению мощности сигнала P_c к мощности помехи P_m на выходе из системы, т. е.

$$H_c = \lg_2 \frac{P_c}{P_m} \quad (1.11)$$

Кроме того, сигнал характеризуется *длительностью* T_c и *полосой частот* Δf_c . Обобщенной характеристикой сигнала является так называемый *объем сигнала* V_c , определяемый по формуле:

$$V_c = H_c T_c \Delta f_c \quad (1.12)$$

Пропускная способность канала связи V_k в свою очередь определяется как произведение

$$V_k = H_k T_k \Delta f_k \quad (1.13)$$

где H_k — логарифм допустимого диапазона изменений мощности; T_k — время действия канала связи; Δf_k — полоса пропускаемых частот.

Для того, чтобы канал мог пропустить данный сигнал без искажений, необходимо выполнение условия $V_k \geq V_c$. Чем больше отношение V_k/V_c , тем выше точность передачи и выше помехоустойчивость, но тем ниже эффективность использования данного канала связи. Помехоустойчивость повышается по экспоненциальному закону с увеличением так называемой *избыточности*, определяемой по формуле:

$$i = \left(1 - \frac{1}{V_k/V_c} \right) \quad (1.14)$$

Сохраняя постоянство отношения V_k/V_c можно «обменять» уменьшение диапазона частот на увеличение диапазона мощности или удлинения времени передачи и т. д.

В. А. Котельников сформулировал теорему, согласно которой информацию, поступающую в виде непрерывных сигналов, можно свести к дискретной и, следовательно, определить число двоичных единиц информации в непрерывной функции⁶. Время квантования непрерывного сигнала связано с максимальной частотой соотношением:

$$\Delta\tau = \frac{1}{2f_{\max}} \quad (1,15)$$

4. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РЕГУЛИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ

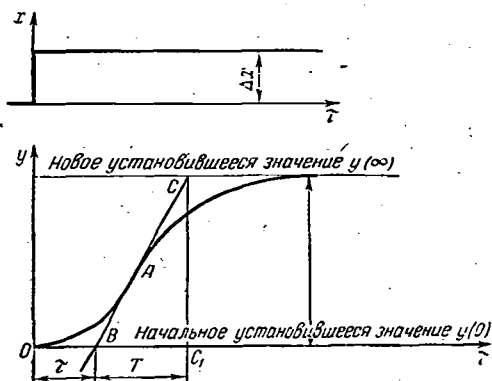
Обратная связь. Важнейшим понятием кибернетики как основы автоматизма в природе и технике является понятие *обратной связи*. Она проявляется в отраженном влиянии на процесс его собственного действия.

В замкнутых системах обратное воздействие может проявляться в двух направлениях. Если обратное воздействие усиливает процесс, говорят о *положительной обратной связи* (например, цепные реакции). Если же обратное воздействие замедляет процесс, говорят об *отрицательной обратной связи* (например, горение угля в замкнутом пространстве).

В технике обратную связь применяют для управления процессом, при этом сигнал с выхода системы используется для воздействия на вход. Примером может служить ранее рассмотренная замкнутая система с отрицательной обратной связью (см. рис. 1-2). Регулятор непрерывно «следит» за выходным параметром регулируемого процесса и сравнивает его с заданным значением. По разнице, обнаруживаемой при этом сравнении, прибор корректирует положение клапана (исполнительного механизма), возвращающего значение выходной характеристики на заданный уровень.

Системы с обратными связями могут быть *без запаздывания* и *с запаздыванием* (инерционные системы). В последних системах свойства, накапливаемые в них, могут проявляться не сразу, а по истечении некоторого времени. Например, выделение тепла при реакции может с запаздыванием отразиться на составе конечного продукта. Для химических систем (объектов или звеньев) характерна *большая инерционность* — постепенность изменения выходной величины при мгновенном изменении входной. Компенсация запаздывания и работа с предвидением составляют основную задачу теории и практики автоматического управления химическими процессами.

Кривые переходного процесса (кривые разгона). Для формулирования закона управления процессом строят его динамическую модель, общая структура которой описана выше (рис. 1-5). На основе математической модели составляют структурную схему управления



Р и с. 1-8. Время запаздывания, постоянная времени и коэффициент передачи объекта.

регулирования происходящего в объекте процесса устанавливают на основе анализа сигнала, проходящего через объект, или анализа выходных кривых сигналов. В теории управления выходные кривые, получаемые при нанесении ступенчатого возмущения, носят название также *кривых переходного процесса*, или *кривых разгона*, имея в виду, что процесс из состояния возмущения переходит к новому установившемуся состоянию.

По кривым переходного процесса получают следующие характеристики управляемости процесса: время запаздывания, постоянную времени и коэффициент передачи (рис. 1-8).

Время запаздывания. Проведем в точке максимальной скорости изменения выходной величины (точка А, рис. 1-8) касательную BC к кривой разгона и продолжим ее до пересечения с линией начального установившегося значения выходной величины (точка В). Тогда отрезок времени от момента внесения возмущения до точки пересечения касательной с осью (отрезок OB) определит общее (суммарное) время запаздывания объекта τ . Величина τ складывается из чистого (транспортного) и емкостного (переходного) запаздываний. Для решения практических задач обычно пользуются суммарным временем запаздывания объекта τ .

Постоянная времени. Отрезок времени от момента пересечения касательной с линией начального установившегося значения до момента пересечения ее с линией нового установившегося значения (отрезок BC_1 , рис. 1-8) называется *постоянной времени объекта Т*. Постоянная времени — это условное время изменения выходной величины от начального значения до нового установившегося, если бы это изменение происходило с постоянной и максимальной скоростью для данного переходного процесса.

В технологических объектах постоянная времени T соответствует обычно отношению объема аппарата ($V \text{ м}^3$) к объему жидкости

и далее подбирают технические средства автоматического управления. Однако ввиду большой сложности процессов химической технологии их динамические модели настолько громоздки, что реализация этих моделей часто становится затруднительной. Поэтому в настоящее время для построения схем автоматического регулирования и управления используют опытные данные, снятые непосредственно на рассматриваемом объекте.

Управляемость того или иного объекта, возможность

или газа (в m^3), пропускаемому через аппарат в 1 сек ($V_{сек}$), т. е.

$$[T] = [V/V_{сек}] = [m^3 \cdot m^{-3} \cdot сек] = [сек]$$

Таким образом, постоянная времени объекта характеризует способность объекта накапливать или рассеивать вещество или энергию. Чем больше постоянная времени объекта, тем больше его инерционность, тем он медленнее реагирует на регулирующие воздействия.

Выше уже отмечалось, что объекты химической технологии отличаются большой инерционностью и для них постоянная времени измеряется многими секундами, минутами и даже часами. В качестве безразмерного параметра, характеризующего инерционность, принимается величина отношения τ/T .

Одноемкостные и многоемкостные объекты. В соответствии с понятием постоянной времени инерционность объекта непосредственно связана с его емкостью. Чем больше емкость объекта, тем меньше скорость изменения параметров процесса при прочих равных условиях.

Величина емкости для одного и того же объекта может быть постоянной и переменной. Если резервуар, наполненный жидкостью, имеет одинаковый диаметр по всей высоте, емкость аппарата постоянна; в противном случае она будет переменной величиной. В тепловых объектах емкость также может иметь не постоянное значение, например, вследствие изменения теплоемкости жидкости.

Технологические объекты по числу емкостей подразделяются на одноемкостные и многоемкостные.

К **одноемкостным объектам** относятся все резервуары и аппараты, в которых регулируется уровень жидкости; аппараты с регулируемой температурой путем смешения двух жидкостей (или пара и жидкости); участки трубопроводов с регулируемым расходом или давлением; объекты, в которых регулируется давление пара и газа.

Многоемкостные объекты содержат две, три и более емкостей и по структуре представляют собой цепь последовательно соединенных одноемкостных звеньев.

Примером двухемкостного объекта является теплообменник с рубашкой, состоящий из тепловой емкости рубашки и тепловой емкости обогреваемого вещества. Строго говоря, чисто двухемкостного объекта в данном случае не существует, поскольку стенка между емкостями является как бы третьей емкостью. В стенке также аккумулируется тепло, но учитывая небольшую толщину стенки и хорошую теплопроводность металла, этой емкостью можно пренебречь и отнести ее к какой-либо из основных емкостей. Если бы эта стенка имела значительную массу, способную накапливать относительно большое количество тепла, число емкостей в объекте увеличилось бы до трех.

Коэффициент передачи (усиления) объекта представляет собой отнесенное к единичному возмущению на входе изменение выходной величины объекта при переходе из начального состояния в новое установившееся⁹.

В практике регулирования под единичным возмущением понимают единицу измерения расхода регулирующей среды или % хода регулирующего органа.

Таким образом, коэффициент передачи объекта определяется по кривой разгона как (см. рис. I-8)

$$K_{об} = \frac{y(\infty) - y(0)}{\Delta x} = \frac{\text{единица измерения выходной величины}}{\% \text{ хода регулирующего органа}} \quad (I,16)$$

где $y(0)$ — значение выходной величины в начальном установившемся состоянии; $y(\infty)$ — то же, для нового установившегося состояния; Δx — возмущение на входе, % хода регулирующего органа.

Вместо коэффициента передачи объекта используют также понятия «степень самовыравнивания».

Под *степенью самовыравнивания* понимают величину, обратную коэффициенту усиления объекта, т. е. отношение изменения входной величины к изменению выходной. При этом обычно рассматривают относительные значения этих величин: входную — по отношению к полному ходу регулирующего органа или расходу регулирующей среды, а выходную — к максимально возможному по технологическому режиму заданному значению выходной величины.

Таким образом, степень самовыравнивания представляется в виде:

$$\rho = \frac{\Delta x y_3}{[y(\infty) - y(0)] 100} \% \quad (I,17)$$

где y_3 — заданное значение выходной величины.

Статические и астатические объекты. В зависимости от характера изменения выходного сигнала все объекты делятся на статические и астатические.

Статическими называют объекты, в которых выходной сигнал после нанесения возмущения принимает новое установившееся значение. Статические объекты носят также название *объектов с самовыравниванием*.

Астатическими называют объекты, в которых выходной сигнал после возмущения не принимает установившегося значения. Астатические объекты носят также название *объектов без самовыравнивания*.

Определение динамических характеристик. Для расчета системы управления делают несколько измерений τ , T и $K_{об}$ при одинаковой нагрузке объекта и определяют среднеарифметические значения $\tau_{ср}$, $T_{ср}$ и $(K_{об})_{ср}$. Чтобы оценить точность полученных результатов, находят среднеквадратичную ошибку отдельного измерения в каждой группе опытов. Так, для времени запаздывания имеем:

$$\sigma_{\tau} = \sqrt{\frac{\sum (\tau - \tau_{ср})^2}{n}} \quad (I,18)$$

где n — число проведенных измерений.

Аналогично определяют ошибку и для других постоянных (T , $K_{об}$).

Соотношение (I,18) позволяет подсчитать число измерений n , необходимых для расчета средних значений τ, T и K_{00} с заданной степенью точности. Затем сравнивают результаты разных групп опытов, проведенных при различных нагрузках объекта. При этом ограничиваются средним значением τ/T во всем диапазоне нагрузок, а в качестве $(K_{00})_{\text{ср}}$ берут наибольшее значение, чтобы исключить возможность колебательности процесса регулирования.

Регулируемые величины и регулирующие воздействия. После нахождения динамических характеристик выявляют *регулируемые величины*. В качестве этих параметров выбирают выходные величины, наиболее полно характеризующие ход рассматриваемого технологического процесса и состояние объекта. Указанные величины должны прежде всего отражать производительность объекта, качество вырабатываемого продукта и экономичность процесса. Регулируемыми могут быть физико-химические величины, измеряемые непосредственно, и сводные показатели, которые непрерывно и автоматически вычисляются по результатам нескольких измерений.

В качестве *регулирующих воздействий*, используя принцип обратной связи, обычно выбирают входные величины объекта. Изменяя значения этих воздействий, компенсируют возмущения технологического режима и поддерживают необходимые значения регулируемых величин.

По основным для данного процесса каналам связи между входными и выходными величинами определяют, как указывалось выше, времена запаздывания τ , постоянные времени T и коэффициенты передачи K_{00} . Канал связи между y и x , в котором наблюдаются относительно большие значения K_{00} и меньшие значения τ и T , т. е. где наиболее заметно резкое влияние x на y , следует выбирать в качестве регулирующего воздействия на объект.

При сопоставленных значениях τ, T и K_{00} по разным каналам объект оценивается как многомерный. Для упрощения анализа в данном случае объект можно рассматривать состоящим из соответствующего числа независимых одномерных объектов. Однако это справедливо лишь при влиянии каждого из выбранных регулирующих воздействий только на одну регулируемую величину. В противном случае необходимо учитывать перекрестные связи.

Закон регулирования. Выявленные регулируемые величины и регулирующие воздействия позволяют перейти к выбору необходимых средств автоматического регулирования, т. е. к выбору *закона регулирования* и, соответственно, типа регулятора и его настроек.

Закон регулирования, по которому работает регулятор, представляется в виде так называемого уравнения регулятора, выражающего связь во времени между отклонением регулируемой величины от заданного значения y (входная величина регулятора и выходная объекта) и перемещением регулирующего органа x (выходная величина регулятора и входная объекта), которым данный регулятор управляет.

Формирование закона регулирования в регуляторах разных конструкций производится различным образом. Этот закон вырабатывается непосредственно в «прямом канале», т. е. в линии от входа к выходу регулятора, или при помощи разных обратных связей.

Работа регулятора при данном законе регулирования зависит, кроме того, от значений постоянных коэффициентов, входящих в уравнение регулятора (настройки регулятора). В промышленных конструкциях допускаются изменения постоянных коэффициентов в широком интервале, что позволяет настраивать регулятор на достаточно широкий диапазон изменения динамических характеристик объекта.

5. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕГУЛЯТОРОВ И ИХ ВЫБОР

Автоматические регуляторы, используемые в настоящее время для промышленных целей, подразделяются на устройства непрерывного и дискретного (импульсного) действия.

В устройствах непрерывного действия между выходными и входными величинами всех элементов существует непрерывная функциональная связь. Устройства непрерывного действия применяются обычно при регулировании отдельных типовых процессов.

В устройствах дискретного действия величина на выходе какого-либо элемента представляет собой последовательный ряд импульсов, амплитуда, длительность и частота которых в отдельные определенные моменты времени зависят от величины сигнала на входе.

Устройства дискретного действия применяются обычно при управлении совокупностью типовых процессов.

Ниже рассмотрены законы регулирования наиболее типичных регуляторов непрерывного действия.

В зависимости от формируемого закона регулирования устройства непрерывного действия делятся на четыре типа: регуляторы пропорционального действия (П-регуляторы); регуляторы интегрального действия (И-регуляторы); регуляторы пропорционально-интегрального действия (ПИ-регуляторы или изодромные регуляторы); регуляторы пропорционально-интегрально-дифференциального действия (ПИД-регуляторы).

П-регуляторы имеют следующий закон регулирования:

$$x = K_p y \quad (1.19)$$

где x — выходная величина регулятора (положение регулирующего органа или исполнительного механизма); y — входная величина (отклонение регулируемой величины от заданной); K_p — коэффициент передачи регулятора.

Настройка этого типа регулятора заключается в изменении величины K_p .

И-регуляторы имеют следующий закон регулирования:

$$x = K_{p1} \int y dt \quad (1.20)$$

где K_{p1} — коэффициент передачи регулятора, характеризующий скорость срабатывания его исполнительного механизма при данном отклонении y .

Настройка этого типа регулятора заключается в изменении величины K_{p1} .

ПИ-регуляторы имеют закон регулирования, совмещающий законы для П- и И-регуляторов:

$$x = K_p y + K_{p1} \int y d\tau = K_p \left(y + \frac{1}{T_n} \int y d\tau \right) \quad (I,21)$$

где T_n — так называемое время изодрома.

Настройка этого типа регулятора заключается в изменении коэффициента передачи K_p и времени изодрома T_n .

ПИД-регуляторы имеют закон регулирования, совмещающий закон ПИ-регуляторов с воздействием по первой производной (с предварением):

$$x = K_p y + K_{p1} \int y d\tau + K_{p2} \frac{dy}{d\tau} = K_p \left(y + \frac{1}{T_n} \int y d\tau + T_n \frac{dy}{d\tau} \right) \quad (I,22)$$

где K_{p2} — коэффициент передачи регулятора с учетом предварения (опережения); $T_n = K_{p2}/K_n$ — время предварения.

Настройка этого типа регулятора заключается в изменении коэффициента передачи K_p , времени изодрома T_n и времени предварения T_n .

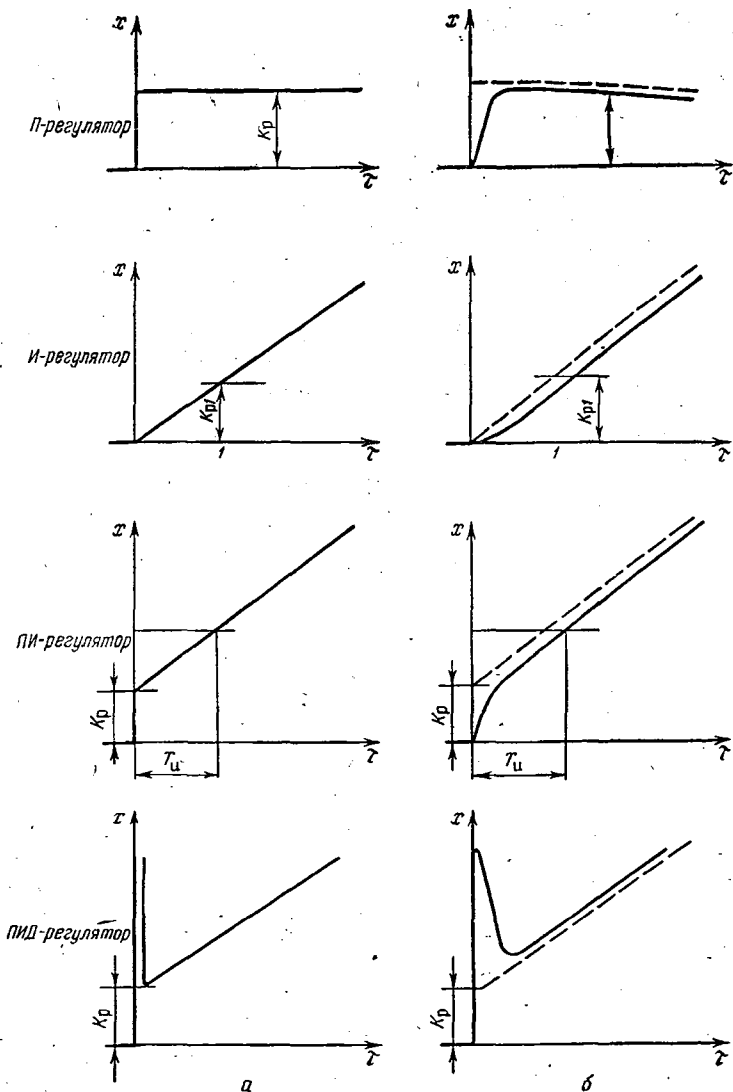
На рис. I-9 для рассмотренных выше регуляторов в соответствии с уравнениями (I,19—I,22) представлены кривые разгона при нанесении ступенчатого возмущения, а также кривые разгона реальных промышленных регуляторов¹⁰.

При выборе типа регулятора необходимо учитывать основные показатели качества регулирования данного процесса — максимальное отклонение регулируемых величин от заданных значений, время регулирования (допустимая продолжительность переходного процесса), остаточное отклонение регулируемой величины от заданного значения, допустимое перерегулирование. Конкретный тип регулятора и вид используемой в нем вспомогательной энергии (электрической, пневматической) зависят от номенклатуры регуляторов и условий эксплуатации.

После того, как регулятор выбран, решается совместно система уравнений объекта и регулятора.

Совместное решение уравнений объекта и регулятора с учетом возмущений, действующих на объект, приводит к созданию замкнутой системы регулирования. Это решение производится методом математического моделирования обычно на аналоговых вычислительных машинах. При моделировании на машинах легко изменяются параметры отдельных элементов исследуемой системы (свойства объекта, настройки регулятора) и выясняется влияние этих изменений на работу системы в целом.

Оптимальность процесса регулирования можно оценить по указанным выше показателям качества регулирования. С этой целью используются также интегральные оценки — значения



Р и с. 1-9. Кривые разгона типовых регуляторов:
а — идеализированные регуляторы; б — реальные регуляторы.

определенных интегралов во времени от некоторой функции регулируемой величины [например, квадратичная площадь отклонения $\int y^2 dt$ или интеграл вида $\int y(\tau) d\tau$ и др.). Процесс регулирования для данного технологического процесса считается оптимальным, если величины указанных интегралов минимальны.

6. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ АВТОМАТИЧЕСКИХ КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Важной и актуальной проблемой технической кибернетики является в настоящее время использование теории информации для получения критериев, характеризующих качество промышленных регулирующих устройств и информационную согласованность отдельных узлов таких устройств, критериев, которые стали бы научной основой проектирования, нормирования, стандартизации и применения измерительных приборов.

Ниже рассмотрена методика определения критериев, которые можно использовать для получения информационных характеристик некоторых распространенных типов контрольно-измерительных приборов ¹¹.

Основные понятия. В качестве одной из информационных характеристик можно принять *пропускную способность прибора*, т. е. максимально возможную скорость измерения, преобразования или регистрации информации, определяемую как количество информации, которое может выдавать в единицу времени прибор данной конструкции.

Предварительно рассмотрим цепочку из двух последовательно соединенных информационных звеньев, имеющих пропускную способность C_1 и C_2 . Пропускную способность всей цепочки обозначим через $C_{\text{ц}}$.

Назовем *коэффициентом структурного соответствия* K' (подразумевается структура информационной системы) отношение значений пропускных способностей последующего (C_2) и предыдущего (C_1) звеньев, т. е.

$$K' = \frac{C_2}{C_1} \quad (I.23)$$

Здесь возможны три случая:

а) случай структурного соответствия, если $C_2 = C_1$ и $K' = 1$; тогда пропускная способность цепочки определяется любым значением $C_{\text{ц}} = C_1$ или $C_{\text{ц}} = C_2$;

б) случай структурной избыточности при $C_2 > C_1$ и $K' > 1$; пропускная способность цепочки в этом случае ограничивается лишь значением C_1 и $C_{\text{ц}} = C_1$;

в) случай фильтрации, когда $C_2 < C_1$ и $K' < 1$; значение $C_{\text{ц}}$ ограничивается пропускной способностью второго звена ($C_{\text{ц}} = C_2$).

В зависимости от постановки задачи в качестве указанных информационных звеньев могут выступать измерительная и регистрирующая части прибора, либо датчик и вторичный прибор. Подобный подход удобен при анализе информационной цепи, которая в случае необходимости может состоять и из большего числа звеньев.

Пропускная способность измерительного устройства. Приборы, выпускаемые промышленностью, удовлетворяют установленному

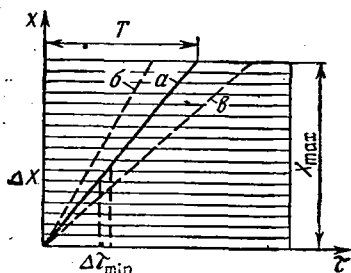


Рис. 1-10. Шкала измерительного прибора (ΔX — интервал квантования по уровню).

тальной потери информации (рис. 1-10), величина каждого интервала определяется формулой

$$\Delta X = \frac{2\xi}{100} (X_{\max} - X_{\min}) \quad (1,24)$$

где $X_{\max}$ и $X_{\min}$ — соответственно максимальное и минимальное значения измеряемой величины.

Число интервалов можно найти как

$$N = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{\Delta X} \quad (1,25)$$

Решая совместно уравнения (1,24) и (1,25), получим:

$$N = \frac{50}{\xi} \quad (1,25a)$$

Здесь и далее ξ — безразмерная величина.

Можно считать, что в процессе измерения за время T (где T — постоянная времени прибора, а для электронных потенциометров и мостов — время пробега каретки всей шкалы) определяемая величина с равной вероятностью может оказаться в любом интервале ΔX . Тогда энтропия шкалы прибора выразится как

$$H(X) = -\lg_2 P = \lg_2 N \quad (1,26)$$

где $P = 1/N$ — вероятность каждого интервала.

Подставляя в уравнение (1, 26) значение N из уравнения (1, 25a), найдем

$$H(X) = \lg_2 \left(\frac{50}{\xi} \right) \quad (1,27)$$

Из рис. 1-10 видно, что линия a однозначно определяет значение T , так как линия b не соответствует физическому воздействию прибора, а линия c лежит ниже его динамической возможности. Тогда пропускную способность измерительного прибора можно определить по формуле:

$$C_n = \frac{H(X)}{T} \quad (1,28)$$

или с учетом уравнения (I, 27)

$$C_n = \frac{\lg_2 \left(\frac{50}{\xi} \right)}{T} \quad (I, 28a)$$

Используя последнее выражение и задаваясь величинами ξ и T , можно решать соответствующие информационные задачи по конструированию приборов. Характер зависимости $C_n = f(\xi, T)$ показывает, что точные и медленные измерения несут столько же информации, сколько измерения менее точные, но более быстрые.

Особенностью и преимуществом информационных характеристик является одновременный учет динамики и точности контрольно-измерительных приборов. Кроме того, располагая величиной C для каждого отдельного звена, можно подойти к рациональному построению информационно-вычислительной системы, предназначенной для сбора и обработки массовой информации.

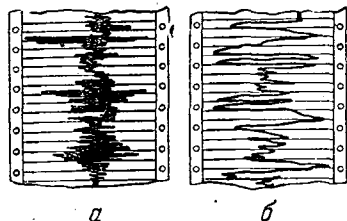
Значения C_n для некоторых типов серийных приборов представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, например, что цепь, вклю-

ТАБЛИЦА I-1
Пропускная способность для некоторых типов
серийных контрольно-измерительных приборов

Типы приборов	Класс точности прибора ξ	Постоянная времени прибора T , сек	Пропускная способность прибора C_n дв. ед./сек
Электронные автоматические потенциометры и мосты с дисковой диаграммой			
ЭПД-02 и ЭМД-102	0,5 (0,5) *	15 (5) *	0,443 (1,329) *
ЭП-102 и ЭМ-120	0,5	20	0,332
ЭПП-0,9 и ЭМП-109	0,5	8	0,830 (0,353) **
	0,5	2,5	2,657 (1,129) **
	0,5	1	6,644 (2,822) **
Электронные уравновешенные самопишущие приборы КВ/Т и КВ/В	0,5	1,5	4,429
Электронный дифференциально-трансформаторный прибор ЭПД	1,0	15	0,376
Прибор с ферродинамической системой передачи сигналов ВФ	0,5	20	0,332
Мембранный дифманометр ДМК-Р	1,0	2	2,822
Вторичный регистрирующий прибор 1РЛ-29А	1,0	0,5	11,288
Дифманометр пневматический компенсационный ДМПК-4	1,0	1	5,644
Дифманометр поплавковый ДП-280 на перепад давления 33330,5 н/м ²	1,5	4	1,261
Тягонапорометр ТНСК	2,5	25	0,173
Датчик газоанализатора ГИП-5	10,0	40	0,058
Термокондуктометрический газоанализатор ТКГ-5	5,0	180	0,018

* Значения ξ , T и C_n приведенные в скобках, относятся к ускоренному режиму.

** В скобках приведены значения C_n для узкопредельных ЭПП-02, у которых $\xi = 1$.



Р и с. 1-11. Запись сигнала на ленточной диаграмме:
а — $v = 60$ мм/с; б — $v = 240$ мм/с.

чающая датчик ГИП-5 и потенциометр ЭПД-02, обладает структурной избыточностью, так как $K' = 0,443/0,058 = 7,6$.

Запись информации. Дисковые и ленточные диаграммы, разграфленные в соответствующих единицах (или в процентах), являются носителями и хранителями выдаваемой прибором информации в виде, удобном для непосредственного использования; от того, как записана на них информация, зависит лег-

кость ее считывания. Плохая запись может быть причиной безвозвратной потери информации вследствие несоответствия между скоростью ее получения C_n и скоростью ее регистрации C_p .

Выше уже отмечалось, что измерительная и регистрирующая части прибора представляют собой два последовательных информационных звена. Для первого из них C_n была рассмотрена. Определим теперь C_p .

Пример 1-3. Одноточечный потенциометр ЭПП-09 регистрирует измеряемую величину на ленточной диаграмме. Скорость продвижения диаграммной ленты $v = 60$ мм/с; время прохождения кареткой всей шкалы $T = 8$ сек; ширина линии записи $b = 0,5$ мм.

При таких условиях пропускная способность C_p окажется меньше значения C_n , приведенного в табл. 1 ($C_p < C_n$ — случай фильтрования), и, как вытекает из теоремы № 21 Шенона⁸, потеря информации в подобной ситуации неизбежна. В нашем примере эта потеря выразится в наложении линий записи друг на друга, вся запись как бы сжимается. Это наглядно видно на рис. 1-11. Практически четко различать линии можно лишь при частоте нанесения не более двух линий на 1 мм ленты, т. е. когда они лежат рядом, вплотную. Несложный расчет показывает, что на ленте а их будет 7,5.

Для каждой скорости движения диаграммной ленты пропускная способность регистрации C_p различна и определится как

$$C_p = K' C_n \quad (1,29)$$

Значение коэффициента структурного соответствия здесь можно предположить в виде:

$$K' = \frac{\alpha T v}{b \cdot 3600} \quad (1,30)$$

где α — отношение диапазона изменения измеряемой величины ко всей шкале (на практике обычно выбирают $\alpha = 1/3$).

Подставляя известные значения в формулы (1,28) и (1,29), получим:

$$K' = \frac{8 \cdot 60}{3 \cdot 0,5 \cdot 3600} = 0,089$$

$$C_p = 0,089 \cdot 0,83 = 0,074 \text{ дв. ед./сек}$$

Из формулы (1,30) можно решить обратную задачу: найти оптимальную скорость $v_{\text{опт}}$, при которой $C_p/C_n = K' = 1$ (при $K' > 1$ будет перерасход ленты; при $K' < 1$ возможна потеря информации):

$$v_{\text{опт}} = \frac{b \cdot 3600}{\alpha T}$$

Более невыгодное соотношение измерительной и регистрирующей частей характерно для приборов с дисковой диаграммой; ввиду малой скорости ее вращения и разного масштаба времени по радиусу r скорость записи $v = \varphi(r)$ для таких приборов

$$C_p = K'_1 K'_2 C_n \quad (I,31)$$

Коэффициент K'_1 вычисляют по формуле (I, 30) при условии, что $v = 2\pi R/24$. Коэффициент K'_2 находят по формуле:

$$K'_2 = \frac{R + r_0}{2R} \quad (I,32)$$

где r_0 , R — радиусы начала и конца шкалы диаграммы, мм.

Величина K'_2 учитывает потерю информации из-за неравномерности скорости записи по радиусу. Например, для приборов ЭПД-02 и ЭМД-102, у которых $R = 133$ мм и $r_0 = 28$ мм, имеем $v = 35$ мм/ч и $K'_2 = 0,6$. Интересно отметить, что работа этих приборов в так называемом ускоренном режиме (время пробега стрелкой шкалы $T = 5$ сек) не увеличивает пропускную способность прибора ($C_{пр} = C_p$) и, более того, не зависит от времени T . Это нетрудно установить, заменив в формуле (I, 31) K'_1 и C_n соответствующими значениями из формул (I, 28а) и (I, 30) при $\alpha = 1$:

$$C_{пр} = \frac{K'_2 v}{b \cdot 3600} \lg_2 \left(\frac{50}{\xi} \right) \quad (I,33)$$

Здесь погрешность регистрации $\xi = 1$.

Для указанных типов дисковых приборов $C_p = C_{пр} = 0,067$ дв.ед./сек и $C_6 = 1,329$ дв.ед./сек; следовательно, $C_p/C_n = 0,05$. Другими словами, информационные возможности регистрирующей части приборов ЭПД и ЭМД составляют лишь 5% от возможностей, заложенных в их конструкции. И если подобные приборы продолжают работать на наших заводах, то только потому, что поступающие на их входы потоки информации в подавляющем большинстве случаев намного меньше их пропускной способности.

Здесь уместно поставить вопрос о структурном несоответствии между объектом измерения и измерительной системой. Кроме того, при необходимости вмешательства в технологический процесс (с учетом эффективности измерительных средств) в качестве нужной информации выступает лишь та, которая связана с отклонением измеряемой величины от некоторого заданного уровня. Остальная же информация, как правило, занимающая большую часть диаграммной бумаги, является по существу ненужным балластом.

Поэтому при решении проблем комплексной автоматизации весьма прогрессивны, на наш взгляд, например, идеи центротехники¹², удачно сочетающей многочисленность измеряемых параметров с высокой избирательностью, компактностью и эффективностью информационных средств.

7. ВИДЫ И СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ (САР)

Из предыдущего следует, что под регулированием понимаются различные воздействия, производимые над входными величинами для удовлетворения заданных требований на выходе из системы. Управляющие воздействия можно подразделить на разные виды, в зависимости от чего реализуется тот или иной тип регулирования и управления.

По функциональному назначению системы автоматического регулирования (САР) могут быть следующих видов.

Система стабилизации. В этом случае выходная величина под-держивается в пределах предварительно заданных значений:

$$\hat{y} - y \rightarrow 0 \quad (I.34)$$

где $\hat{y}$ — заданное значение выходного параметра; y — текущее значение выходного параметра.

При этом

$$\hat{y} - y = e_y \quad (I.35)$$

где e_y — величина ошибки, или сигнал рассогласования.

Под воздействием этого сигнала регулятор приводит в движение исполнительный механизм. Регулирующий орган, например клапан, непосредственно изменяет соответствующий технологический параметр, который в свою очередь вызывает изменение регулируемой величины.

Следящая система. В этом случае заданное значение выходного параметра меняется во времени $[\hat{y}(\tau)]$ случайным образом, например, в соответствии с изменяющимися требованиями оператора.

Система программного регулирования. При этом изменение $\hat{y}(\tau)$ должно следовать по определенной программе.

Система оптимального регулирования. В данном случае на систему управления возлагается поиск оптимального перехода процесса из одного установившегося состояния в другое.

Экстремальная система. Иногда не представляется возможным априори определить оптимальные условия протекания процесса; в этом случае на систему управления возлагаются задачи поиска таких условий (согласно выбранному критерию оптимизации) и их поддержания.

Самоадаптивная система регулирования. В этом случае на систему возлагается функция нахождения и реализации оптимальных условий протекания процесса при изменении его характеристик.

На все указанные выше виды систем регулирования и управления могут накладываться ограничения, связанные с коррекцией ошибок: а) ошибки рассогласования должны быть ограничены; б) ошибки необходимо уменьшить настолько быстро, насколько это возможно;

в) ошибки всегда должны быть одного знака, т. е. колебания процесса исключаются. Хорошая система регулирования обычно достигается компромиссным решением между первыми двумя ограничениями, т. е. малыми отклонениями и быстрой реакцией.

Реализация приведенных программ регулирования возможна на основе двух способов регулирования: *разомкнутого* и *замкнутого*.

Для простоты рассмотрения указанных способов регулирования проанализируем их на линейных системах. Большой и весьма важный класс задач регулирования составляют задачи регулирования таких систем, соотношения между выходами и входами элементов которых выражаются линейными дифференциальными уравнениями. Анализ этих уравнений сравнительно прост и его результаты применимы ко многим практически важным задачам.

Для линейной системы функция G , характеризующая ее состояние, может быть представлена в операторной форме (стр. 107). В этом случае связь между элементами контролируемой системы можно выразить простейшими соотношениями.

Выходная величина y связана с входной величиной x уравнением $y = G_n(x)$, где G — характеристика состояния системы при n состояниях. Тогда число элементов $G_1, G_2, G_3, \dots, G_m$ соединенных последовательно или параллельно, может быть представлено в операторной форме через один элемент:

$$G = \bar{y}/\bar{x} \quad (I,36)$$

где $\bar{y}$ и $\bar{x}$ — изображения соответствующих переменных.

Для элементов, соединенных последовательно, общая передаточная функция (оператор) G равна произведению отдельных передаточных функций:

$$\bar{y}/\bar{x} = G = G_1 G_2 G_3 \dots G_m \quad (I,37)$$

а для элементов, соединенных параллельно, — сумме отдельных передаточных функций:

$$\bar{y}/\bar{x} = G = G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_m \quad (I,37a)$$

Если принять, что в системе достигается требуемая выходная величина $\hat{y}$, по крайней мере, одним изменением входной величины $\hat{x}$, то система может быть скорректирована, т. е. принимает вид:

$$\hat{y} = G\hat{x} \quad (I,38)$$

При этом блок-схема системы имеет вид, представленный на рис. I-12 (сверху).

Разомкнутая система регулирования. Эту систему можно построить двумя способами. Используя принцип коррекции регулируемой системы, строят разомкнутую систему регулирования (рис. I-12); при этом входную величину корректируют по рассогласованию $e_x = \hat{x} - x$. Регулятор поддерживает значение входной величины x на уровне $\hat{x}$ перед входом в систему.

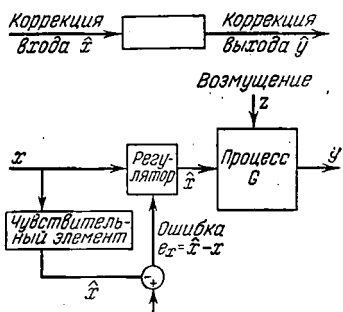


Рис. 1-12. Принципиальная схема разомкнутой системы регулирования (сверху — блок-схема скорректированной системы).

При действии на систему возмущения z выходная величина y будет отклоняться от значения $\hat{y}$ и возникнет рассогласование. Однако, так как $\hat{x}$ поддерживается постоянным независимо от поступающего возмущения, величина ошибки связана с величиной возмущения z следующими соотношениями. На основании уравнений (1,34—1,36) получим:

$$e_y = (\hat{y} - y) = G(\hat{x}) - y \quad (1,39)$$

Из рис. 1-12 следует:

$$y = G(\hat{x}) + G'(z) \quad (1,40)$$

откуда

$$e_y = G'(z) \quad (1,41)$$

где $G'(z)$ характеризует влияние неизвестного и неконтролируемого возмущения на выходной параметр процесса.

Примером разомкнутых систем могут служить процессы, регулируемые соответствующим изменением параметров (скажем, влажности) сырья, поступающего на обработку; при этом на выходе получают заданные значения параметров.

Регулирование с компенсацией возмущения. Если заранее известно, что свойства сырья изменяются, то возможны два случая:

а) чтобы поддерживать постоянным состав питания, используют готовый запас сырья и различные смесители;

б) допускают изменения свойств сырья, как неминуемые, и, изменяя задания (уставки) процессу, поддерживают выходные параметры постоянными.

При определении, насколько необходимо изменить задания процессу, чтобы приспособиться к изменениям сырья, часто полагаются на прошлый опыт: это регулирование по возмущению; оно невозможно без предварительных сведений о процессе.

На рис. 1-13 представлена принципиальная схема системы регулирования с компенсацией возмущения. Выразим отклонения на входе и выходе:

$$e_x = (\hat{x} - x) \quad e_y = (\hat{y} - y)$$

При отсутствии отклонений, т. е. при $x = \hat{x}$, $\hat{y} = G_1 \hat{x}$.

Согласно рис. 1-13 можно рассматривать выходную величину как результат трех воздействий: G_1 воздействует по x , G_2 — по x_e и G_3 — по z . Следовательно, согласно уравнению (1, 37а)

$$y = G_1 x + G_2 x_e + G_3 z \quad (1,42)$$

где x_e — выходная величина регулятора G_p , определяемая как

$$x_e = G_p e_x \quad (1,43)$$

Из уравнений (I,38), (I,42) и (I,43) находим:

$$y = G_1 x + G_2 G_p e_x + G_3 z$$

откуда также следует:

$$e_y = (G_1 - G_2 G_p) e_x - G_3 z \quad (I,44)$$

Следовательно, необходимыми условиями для полной компенсации возмущения будут:

при $z = 0$

$$(G_1 - G_2 G_p) = 0 \quad (I,45)$$

$$e_y = -G_3 z = 0 \quad (I,46)$$

Из уравнения (I,45) можно сделать вывод о том, что для выбора подходящего регулятора G_p необходимо знать воздействия G_1 и G_2 процесса и его входы, т. е. нужно предсказать поведение процесса.

Таким образом, точность регулирования с прямой связью зависит от точности предсказания параметров процесса. Следует также иметь в виду, что реакция на возмущения z в этой системе отсутствует [см. уравнение (I,46)].

Система регулирования с компенсацией используется в процессах, где основные возмущения известны и могут быть измерены.

Замкнутая система регулирования. В этом случае значение выходной величины используется для воздействия на вход системы путем введения обратной связи.

На рис. I-14 представлена принципиальная схема системы регулирования с обратной связью. По предыдущему для регулируемого объекта согласно уравнению (I,42) получим:

$$y = G_1 x + G_2 x_e + G_3 z$$

При наличии обратной связи выход с регулятора определится как

$$x_e = G_p e_y \quad (I,47)$$

Поэтому можно написать:

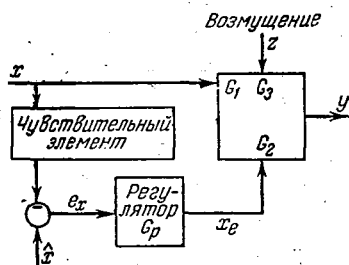
$$e_y = \frac{G_1 e_x - G_3 z}{1 + G_2 G_p} \quad (I,48)$$

Критерием для системы регулирования с обратной связью является:

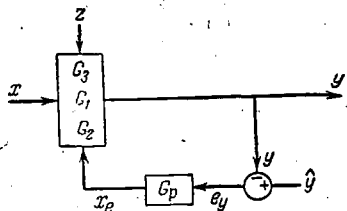
$$e_y \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad G_2 G_p \rightarrow \infty \quad (I,49)$$

Отсюда следует два важных преимущества системы с обратной связью:

1) в соответствии с уравнением (I,48) система приводит к уменьшению влияния возмущений и снижению рассогласования; 2) согласно уравнению (I,49) критерием получения малых отклонений служат положительное



Р и с. I-13. Принципиальная схема системы регулирования с компенсацией возмущения.



Р и с. I-14. Принципиальная схема системы регулирования с обратной связью.

значение и большая величина произведения $G_2 G_p$. Поэтому нет необходимости в точном знании самого регулируемого процесса.

Недостаток системы регулирования с обратной связью заключается в том, что коррекция ошибки входа осуществляется только после прохождения сигнала ошибки через объект.

Из уравнения (I,48) также следует, что при $1 + G_2 G_p \rightarrow 0$, т. е. при появлении где-либо в системе отрицательного знака, в ней возникает положительная обратная связь и $e_y \rightarrow \infty$.

В некоторых случаях необходимо знать время запаздывания системы. В противном случае некритическое использование системы с отрицательной обратной связью может привести к большим флуктуациям в системе, а не к ее регулированию.

При построении системы регулирования с обратной связью используют следующие законы регулирования (см. также стр. 34).

Пропорциональное регулирование. В этом случае сигнал регулятора пропорционален ошибке (отклонению регулируемой величины).

Поэтому уравнение (I,47) принимает вид:

$$x_e = K_p e_y \quad (I,47a)$$

где K_p — коэффициент усиления регулятора.

Если динамическая характеристика процесса выражается константами K_1 и K_2 , уравнение (I,48) преобразуется:

$$e_y = \frac{K_1 e_x}{1 + K_2 K_p} \quad (I,48a)$$

На практике произведение $K_2 K_p$ не может быть сколь угодно большим. Поэтому имеется остаточная ошибка e_y , которая носит название остаточной неравномерности регулирования.

Регулирование по интегралу. В данном случае регулятор работает по закону:

$$x_e = \frac{1}{T} \int e \, d\tau \quad (I,50)$$

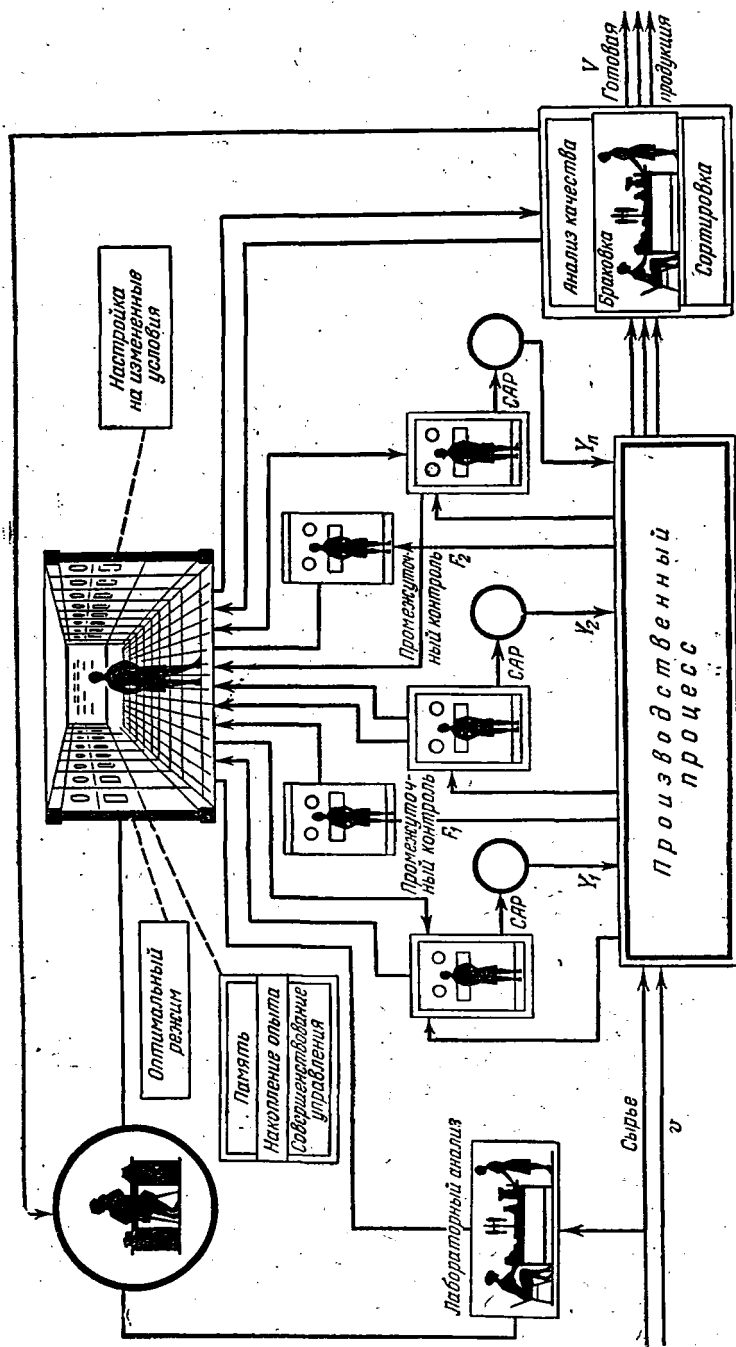
Сигнал регулятора увеличивается неопределенно долго, пока имеется ошибка. Использование интегрального регулирования вместе с пропорциональным позволяет избежать остаточной неравномерности регулирования. Постоянная времени T служит мерой интегрального воздействия.

Чем меньше T , тем интенсивнее регулятор стремится устранить ошибку процесса.

Регулирование по производной. В этом случае регулятор работает по закону:

$$x_e = T \frac{de}{d\tau} \quad (I,51)$$

Сигнал регулятора является наибольшим, когда ошибка (отклонение) изменяется наиболее быстро, однако он не реагирует на по-



Р и с. I-15. Система автоматического регулирования (САР), стабилизирующая параметры производственного процесса.

стоянную ошибку. Регулирование по производной приводит к стабилизации процесса вследствие быстрых регулирующих воздействий.

Совокупность различных законов регулирования используется для создания САР. На рис. 1-15 представлена САР, реализующая стабилизацию параметров процессов с помощью автоматического регулирования, позволяющая поддерживать процесс в определенном заданном режиме при любых возмущениях, которые компенсируются собственным действием САР.

8. АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ

Следует различать автоматическое регулирование процесса и автоматическое управление им. Как было указано выше, задачей *автоматического регулирования* обычно является поддержание определенных технологических величин на заданном уровне при помощи специальных устройств — регуляторов.

Регулирование обычно реализуется на нижней ступени иерархии химического производства на уровне типовых процессов химической технологии (рис. 1-3).

Задачей *автоматического управления* является активное вмешательство непосредственно в ход технологического процесса, выработка заданий регуляторам с целью оптимизации процесса в непрерывно меняющихся условиях производства. В этом случае в контур управления включается вычислительная техника.

Автоматическое управление химико-технологическими системами реализуется на второй и третьей ступенях иерархии химического производства — на уровне цеха, завода и т. п.

Основные принципы логики в управлении процессами химической технологии

В процессе решения задач управления и оптимизации химического производства поиск оптимальных вариантов использования оборудования во многих случаях приходится сочетать с целым рядом операций переключения. Эти операции выполняются в соответствии с некоторой оптимальной стратегией переключений, которая формулируется в виде алгоритма управления¹³⁻¹⁶.

Алгоритм управления должен предусматривать выполнение ряда условий, связанных с применением оборудования в различных технологических режимах (режимы пуска и остановки аппаратов, режимы нормальной эксплуатации, аварийные режимы).

Выбор оптимальной стратегии переключений, основанный на анализе возможных ситуаций, возникающих в ходе использования оборудования в разных режимах, формулируется первоначально в форме словесного предписания или технологического регламента.

Технологический регламент является той исходной предпосылкой, на базе которой строится автомат, реализующий заданную стратегию переключений. Однако существование технологического регламента в форме словесного предписания еще недостаточно для того, чтобы непосредственно по нему синтезировать автомат. Необходима определенная степень формализации записи технологического предписания в терминах, пригодных для использования в технике управления.

Алгебра логики. Для алгоритмизации задач переключения указанные термины заимствуются из алгебры логики. Использование аппарата алгебры логики для этих целей сегодня также необходимо, как, например, применение аппарата дифференциальных уравнений в частных производных для математического описания процессов, протекающих в аппаратах с распределенными параметрами. Алгебра логики является математическим аппаратом, который позволяет оперировать с логическими суждениями подобно операциям с алгебраическими символами в элементарной математике.

На возможность применения терминов алгебры логики для описания действия технических устройств впервые было обращено внимание в связи с рассмотрением электрических релейно-контактных схем. В настоящее время стало очевидным, что аппарат алгебры логики должен использоваться во всех случаях, когда производится описание решений и стратегий в виде двух взаимно исключающих альтернатив (например, либо применением контактного аппарата в рабочем режиме, либо остановка его для регенерации катализатора).

Сложность и емкость возникающих на практике задач управления, большой объем информации, которым нужно располагать при использовании управляющих систем, ставит инженеров перед необходимостью применения математического аппарата алгебры логики как средства решения задач алгоритмизации процессов переключения. В соответствии с этим возникла настоятельная необходимость ознакомить читателя с практическими аспектами приложения алгебры логики — с задачами алгоритмизации процессов управления в химическом производстве.

В настоящей главе проблемы алгоритмизации переключательных процессов переключения с применением методов алгебры логики рассмотрена на примере решения типовой задачи управления контактными аппаратами, широко распространенными в химической промышленности. В этой же главе приведены основные сведения об элементах математической логики, нужные для понимания существа разбираемой проблемы. Более подробные сведения о содержании предмета математической логики в объеме, соответствующем прикладному аспекту ее применения, можно найти в ряде специальных источников¹³⁻¹⁷.

Задачи переключения оборудования. Среди задач, возникающих при решении проблем оптимизации и автоматизации химического производства, существенное место занимают задачи переключения оборудования. Широкая распространенность таких задач в химии

обусловлена специфичкой химического производства, в котором важная роль отводится аппаратам периодического действия.

При управлении указанными аппаратами можно выделить три наиболее характерные задачи, решение которых требует выполнения определенной последовательности переключательных операций:

1. Оптимальные по экономии времени и эксплуатационным затратам пуск и остановка оборудования.

2. Защита агрегатов в случае возникновения аварийных ситуаций в ходе эксплуатации.

3. Согласование циклов работы отдельных аппаратов, работающих параллельно на один коллектор (задача замены оборудования при выводе аппаратов на регенерацию и в резерв).

Логическое управление. Перечисленные задачи переключения оборудования обычно реализуются при помощи автоматов, которые относятся к категориям систем, объединяемых термином «системы логического управления».

Под *логическим управлением* подразумевается обеспечение при помощи автомата заданной логической зависимости между сигналами от датчиков, подающих информацию о состоянии объекта, и управляющими воздействиями на исполнительные механизмы.

Любой автомат, как и всякая физическая система, характеризуется двумя факторами: а) схемой управления, которая в аналитическом виде может быть представлена системой уравнений алгебры логики и б) способом реализации этой схемы, который в свою очередь зависит от вида и конструкции используемых в автомате элементов (электронных, электромеханических, пневматических и других устройств релейного типа).

В соответствии с двумя указанными признаками автомата задача логического управления решается в два этапа:

1. Анализ работы объекта и составление алгоритма управления.
2. Синтез автомата, реализующего полученный алгоритм.

В качестве информации о процессе применяются сигналы двух уровней, условно обозначаемых символами «0» и «1» (см. стр. 22). Два уровня сигнала соответствуют двум возможным состояниям параметра.

Такая форма представления информации о процессе отвечает специфике задач автоматического пуска и защиты оборудования, поскольку отработка управляющих воздействий в системах переключения производится при условии перехода объекта в новое состояние. Этот переход фиксируется при достижении параметрами, характеризующими состояние объекта, некоторого установившегося критического значения.

При пуске аппарата, например, из холодного состояния для проведения последующей пусковой операции необходимо достигнуть заданной степени прогрета. При этом выход контролируемой температуры на уровень принятой уставки можно рассматривать как переход аппарата из некоторого состояния, обозначенного символом «0», в состояние, характеризующееся символом «1». Первому состоянию

ТАБЛИЦА I-2

x_1	x_2	x_3	...	x_j	...	x_N
0	0	1	...	0	...	1
1	0	0	...	0	...	0
0	1	0	...	1	...	0
1	0	0	...	0	...	1

ТАБЛИЦА I-3

x_1	x_2	x_3	y
0	0	0	0
0	1	0	0
0	0	1	1
0	1	1	0
1	0	0	0
1	1	0	1
1	0	1	1
1	1	1	1

соответствовало текущее значение температуры $t_{\text{тек}} < t_{\text{зад}}$; для второго состояния выполняется условие $t_{\text{тек}} \geq t_{\text{зад}}$.

Таблица состояний. В приведенном примере рассмотрены лишь два возможных состояния аппарата, поскольку для характеристики объекта использовался только один параметр. В общем случае состояние объекта в каждый момент времени характеризуется совокупностью дискретных («0» или «1») значений достаточно большого числа параметров и может быть представлено таблицей состояний (табл. I-2).

Каждая строка этой таблицы соответствует одному из возможных состояний объекта, для оценки свойств которого используется N параметров. В каждой строке фиксируется один из возможных наборов значений входных параметров $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$. Общее число теоретически возможных (с точки зрения переключательных операций) состояний объекта равно 2^N .

Таблицы включений. При управлении процессом каждому набору значений входных сигналов ставятся в соответствие определенные дискретные значения выходных, или управляющих, сигналов $y_1, y_2, \dots, y_N$. Взаимосвязь входных и управляющих сигналов можно выразить при помощи таблиц включений, одна из которых для случая трех входных и одного выходного параметров представлена в виде табл. I-3.

Зависимость между значениями входных и выходного сигналов, выраженная в табл. I-3, характеризует определенную стратегию переключений и поэтому может рассматриваться как алгоритм управления.

Приведенная таблица включений соответствует реализации некоторой логической зависимости общего вида $y = f(x_1, x_2, x_3)$, которую можно раскрыть при помощи элементарных функций алгебры логики. При этом принимается, что любая как угодно сложная функция алгебры логики выражается в виде формулы через три элементарные операции: логического сложения, логического умножения и отрицания. Трем указанным элементарным функциям соответствуют следующие таблицы включения и обозначения в символах алгебры логики:

1. Функция логического сложения («или») $y = x_1 \vee x_2$ (табл. I-4).
2. Функция логического умножения («и») $y = x_1 \cdot x_2$ (табл. I-5).

ТАБЛИЦА I-4

x_1	x_2	y
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

ТАБЛИЦА I-5

x_1	x_2	y
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

ТАБЛИЦА I-6

x	y
0	1
1	0

3. Функция отрицания («не») $y = \bar{x}$ (табл. I-6).

Любую сложную логическую зависимость можно представить как комбинацию элементарных функций алгебры логики. Можно также показать, что приведенной таблице включений (табл. I-3) соответствует логическая функция вида:

$$y = f(x_1, x_2, x_3) = (x_1 \cdot x_2) \vee (x_2 \cdot x_3)$$

Доказательство проведем построением таблицы включения (табл. I-7) непосредственно по уравнению

$$y = (x_1 \cdot x_2) \vee (\bar{x}_2 \cdot x_3)$$

воспользовавшись при этом таблицами включений, соответствующими трем элементарным операциям. Полученный результат тождественным, представленным в табл. I-3.

ТАБЛИЦА I-7

x_1	x_2	x_3	$\bar{x}_2$	$x_1 \cdot x_2$	$\bar{x}_2 \cdot x_3$	$y = (x_1 \cdot x_2) \vee \bar{x}_2 \cdot x_3$
0	0	0	1	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0
0	0	1	1	0	1	1
1	0	0	1	0	0	0
0	1	1	0	0	0	0
1	1	0	0	1	0	1
1	0	1	1	0	1	1
1	1	1	0	1	0	1

В общем случае задача алгоритмизации процесса переключений сводится к отысканию функционалов вида

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_j, \dots, x_N) \\ y_2 &= f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_j, \dots, x_N) \\ y_3 &= f_3(x_1, x_2, x_3, \dots, x_j, \dots, x_N) \\ y_M &= f_M(x_1, x_2, x_3, \dots, x_j, \dots, x_N) \end{aligned} \right\} \quad (I, 52)$$

обеспечивающих выполнение заданных логических соотношений между совокупностью значений входных параметров $x_1, x_2, \dots, x_N$ и управляющих (выходных) параметров $y_1, y_2, y_3, \dots, y_M$.

Использование таблиц включения в качестве исходного материала для составления алгоритма управления, выражаемого в терминах алгебры логики, оказывается не всегда возможным. Применение этих таблиц оправдано тогда, когда зависимость между сигналами относительно проста. При большом числе независимых переменных указанный метод становится неудобным, так как составление таблиц связано с перебором всех возможных сочетаний значений аргументов. Например, при $N = 10$ число строк таблицы включений составляет $2^{10} = 1024$! Кроме того, при помощи таблиц включения можно представить алгоритм управления лишь ограниченного класса логических автоматов, отличающихся неизменностью внутреннего состояния. В таких автоматах определенному набору значений входных аргументов x соответствуют строго определенные значения выходных функций y (рис. I-16).

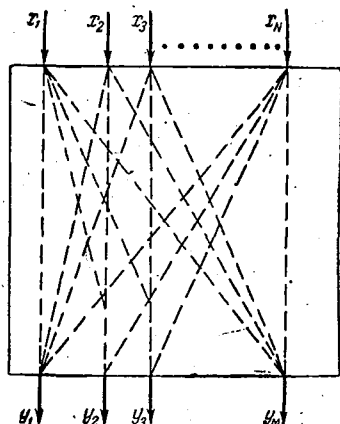


Рис. I-16. Входные аргументы и выходные функции в логических автоматах.

Системы управления с памятью. Однако большинство встречающихся на практике логических автоматов относится к категории систем управления с памятью, в которых набор выходных сигналов, вырабатываемых в некоторый отрезок времени, зависит не только от входных сигналов, поданных в тот же момент, но и от сигналов, поступивших ранее. Эти предшествующие внешние воздействия фиксируются в автомате путем изменения его внутреннего состояния. Реакция такого автомата определяется как поступившим набором входных сигналов, так и его внутренним состоянием в данный момент.

Характерной особенностью систем логического управления с памятью является наличие обратных связей в структуре автомата (рис. I-17). Существование обратных связей учитывается также в системе уравнений (I,53), соответствующей алгоритму управления системы с памятью:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2, \dots, x_N; y_1, y_2, \dots, y_M) \\ y_2 &= f_2(x_1, x_2, \dots, x_N; y_1, y_2, \dots, y_M) \\ y_3 &= f_3(x_1, x_2, \dots, x_N; y_1, y_2, \dots, y_M) \\ y_M &= f_M(x_1, x_2, \dots, x_N; y_1, y_2, \dots, y_M) \end{aligned} \right\} \quad (I, 53)$$

Отличительными признаками системы уравнений (I,53) является наличие в правой части символов выходных сигналов y . Значения сигналов $y_1, y_2, \dots, y_M$ определяют «внутреннее» состояние автомата в момент изменения какого-либо из входных сигналов x_j .

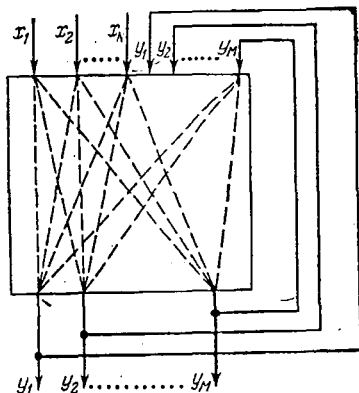


Рис. 1-17. Обратные связи в структуре логического автомата.

что следует из уравнения $y = 0 \vee (0 \cdot y)$, которое превращается в тождество вида $0 \cdot 0 \vee (0 \cdot 0)$.

2. Пусть теперь при $x_1 = 0$ сигнал $x_2 = 1$; тогда уравнение для ячейки запишется в виде $y = 0 \vee (1 \cdot y)$. При такой ситуации y может принимать значения как 0, так и 1. Однако в момент поступления $x_2 = 1$ параметр $y = 0$. Поэтому тождество примет вид $0 = 0 \vee (1 \cdot 0)$ и значение $y = 0$ сохранится.

3. При условии $x_2 = 1$ и $y = 0$ дадим теперь значение $x_1 = 1$. Тогда $y = 1 \vee (1 \cdot y) = 1$. Правая часть уравнения должна обращаться в 1 при любом значении y . Следовательно, $y = 1$ и это уравнение в данном случае превратится в тождество вида $1 = 1 \vee (1 \cdot 1)$.

4. При условии $y = 1$ и $x_2 = 1$ снова установим $x_1 = 0$. Тогда уравнение запишется в виде $y = 0 \vee (1 \cdot y)$. Поскольку было $y = 1$, тождество должно принять вид $1 = 0 \vee (1 \cdot 1)$, при котором $y = 1$ сохраняется. Таким образом, происходит «запоминание» $y = 1$ после того, как снова стало $x_1 = 0$.

5. Для того чтобы теперь установить $y = 0$, необходимо обеспечить $x_2 = 0$ при условии $x_1 = 0$. Тогда уравнение для ячейки примет вид $y = 0 \vee (0 \cdot y) = 0$, при котором восстановится тождество $0 = 0 \vee (0 \cdot 0)$.

Из рассмотрения уравнения ячейки памяти следует, что между значениями входных параметров x_1 и x_2 и функцией y нет жесткой однозначной связи, характерной для систем, не обладающих памятью.

Неоднозначность связей (см. пп. 2 и 4) между параметрами обусловливает необходимость составления ряда таблиц включения для описания одной функции с обратной связью вида $y = f(x_1, x_2, y)$. Использование серии таблиц включения при построении алгоритмов управления систем с памятью возможно лишь в немногих простейших случаях. Как правило же, алгоритмы процессов переключе-

Ячейка памяти. Простейшим автоматом, реализующим алгоритм с обратной связью, является блок, включающий элементарную ячейку памяти. Она осуществляет функцию запоминания на выходе поступившего ранее сигнала 1 после того, как на входе ячейки снова установится сигнал 0 .

Ячейке памяти соответствует уравнение вида $y = x_1 \vee (x_2 \cdot y)$. Рассмотрим возможные значения выходного параметра ячейки y в зависимости от различных состояний входных сигналов x_1 и x_2 .

1. Пусть начальное состояние ячейки характеризуется соотношением сигналов $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$. В этом случае y должен принять значение 0,

чения нужно сразу формулировать в терминах алгебры логики на основе анализа логических взаимосвязей параметров и выбранной стратегии управления. Применение метода логического анализа при составлении алгоритма управления связано, вообще говоря, с довольно сложными рассуждениями. Данный метод требует от составителя определенных навыков. Однако навыки приобретаются по мере решения практических задач, а сам метод логического анализа во многих случаях является единственным, с помощью которого удастся сформулировать алгоритм управления и записать его в аналитической форме.

Логические преобразования. Этап алгоритмизации процесса переключения заканчивается получением аналитического описания в форме системы логических уравнений, аналогичных уравнениям вида (I,53). Однако для того чтобы по заданному алгоритму осуществить синтез автомата, необходимо выполнить целый ряд логических преобразований, связанных с приведением системы уравнений к виду, при котором затрачивается минимальное число физических элементов схемы управления, реализующей заданную стратегию переключения.

Логические преобразования проводятся в соответствии с правилами, вытекающими из основных соотношений алгебры логики. Остановимся на рассмотрении некоторых из них.

1. Для функции логического сложения и умножения справедливы переместительный и сочетательный законы:

$$\left. \begin{aligned} x_1 \cdot x_2 &= x_2 \cdot x_1 \\ x_1 \vee x_2 &= x_2 \vee x_1 \\ x_1 (x_2 \cdot x_3) &= (x_1 \cdot x_2) \cdot x_3 \\ x_1 \vee (x_2 \vee x_3) &= (x_1 \vee x_2) \vee x_3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 54})$$

Для этих двух функций справедливы, помимо этого, два распределительных закона:

$$x_1 (x_2 \vee x_3) = (x_1 \cdot x_2) \vee (x_1 \cdot x_3) \quad (\text{I, 55})$$

$$x_1 \vee (x_2 \cdot x_3) = (x_1 \vee x_2) \cdot (x_1 \vee x_3) \quad (\text{I, 56})$$

Формулы (I,54) и (I,55) имеют сходство с аналогичными формулами в обычной алгебре. Формула (I,56) в обычной алгебре эквивалента не имеет.

2. Для функций алгебры логики справедливы также простые, но очень важные соотношения вида:

$$\left. \begin{aligned} \overline{(\bar{x})} &= x & x \cdot \bar{x} &= 0 \\ x \vee x &= x & x \vee 1 &= 1 \\ x \cdot x &= x & x \vee 0 &= x \\ x \vee \bar{x} &= 1 & x \cdot 0 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 57})$$

3. Кроме того, справедливы следующие основные формулы алгебры логики, которые чаще всего используются в логических преобразованиях:

$$\left. \begin{aligned} x_1 \cdot x_2 &= \overline{x_1 \vee \overline{x_2}} \\ x_1 \vee x_2 &= \overline{x_1 \cdot \overline{x_2}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 58})$$

Справедливость соотношений (I,58) можно показать при помощи ряда таблиц. Формуле $x_1 \cdot x_2 = \overline{x_1 \vee \overline{x_2}}$ соответствуют табл. I-8 и табл. I-9.

В формуле $x_1 \vee x_2 = \overline{x_1 \cdot \overline{x_2}}$ соответствуют табл. I-10 и I-11.

ТАБЛИЦА I-8

x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

ТАБЛИЦА I-9

x_1	x_2	$\overline{x_1}$	$\overline{x_2}$	$x_1 \vee \overline{x_2}$	$\overline{x_1 \vee \overline{x_2}}$
0	0	1	1	1	0
0	1	1	0	1	0
1	0	0	1	1	0
1	1	0	0	0	1

ТАБЛИЦА I-10

x_1	x_2	$x_1 \vee x_2$
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

ТАБЛИЦА I-11

x_1	x_2	$\overline{x_1}$	$\overline{x_2}$	$\overline{x_1} \cdot \overline{x_2}$	$\overline{\overline{x_1} \cdot \overline{x_2}}$
0	0	1	1	1	0
0	1	1	0	0	1
1	0	0	1	0	1
1	1	0	0	0	1

Как следствие из формул (I,58) следуют равенства:

$$\left. \begin{aligned} \overline{x_1} \cdot \overline{x_2} &= \overline{x_1 \vee x_2} \\ \overline{x_1 \vee x_2} &= \overline{x_1} \cdot \overline{x_2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 59})$$

Изложив необходимый минимум сведений об основных соотношениях алгебры логики, перейдем к рассмотрению конкретной задачи.

Получение алгоритма управления. Выше уже указывалось, что предлагаемый подход к решению проблемы алгоритмизации процессов переключения целесообразно проиллюстрировать на примере задачи управления для объекта, достаточно широко распространенного в химическом производстве. К числу таких объектов можно отнести контактные аппараты в каталитических процессах.

Пример I-4. Найти оптимальную стратегию переключения контактных аппаратов, если отделение контактирования с точки зрения задачи переключения представляет собой систему из K параллельных потоков по m включенных агрегатов в каждой; общее число агрегатов $K \cdot m$. Все агрегаты работают в перподписном режиме (контактирование — регенерация — контактирование), поэтому в любой момент времени в режиме контактирования находится только вполне определенное число агрегатов. Основные количественные показатели работы аппаратов: время контактирования, время регенерации, производительность агрегата, степень превращения, затраты на регенерацию и прибыль на единицу продукции.

Задача оптимального переключения контактных аппаратов состоит в нахождении такой стратегии переключений, при которой достигается экстремум некоторого критерия управления, определяемого через количественные показатели работы указанных аппаратов.

В качестве критерия целесообразно использовать среднюю прибыль R на единицу продукции, получаемой за некоторый интервал времени τ :

$$R(\tau) = \frac{\int_0^{\tau} [F x c_1 - Q c_2 - F c_3 - c_4] d\tau - P}{\tau + \Delta\tau_{\text{пер}}} \quad (\text{I, 60})$$

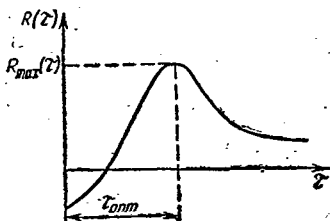
где F — количество расходуемого сырья; x — степень превращения; c_1, c_2 — стоимости соответствующих продуктов; c_3 — удельные затраты на транспортировку сырья; c_4 — фиксированные издержки; P — затраты на регенерацию; Q — расход тепла на поддержание реакции; $\Delta\tau_{\text{пер}}$ — время остановки на регенерацию катализатора.

Приведенная интегральная зависимость соответствует функции экстремального вида, в которой средняя прибыль R достигает экстремального значения в некоторый момент времени $\tau_{\text{опт}}$. Интервал времени $\tau_{\text{опт}}$, отсчитываемый от момента очередного пуска аппарата в работу при режиме контактирования до момента выхода параметра на экстремум, можно рассматривать как оптимальное время контактирования при заданных условиях использования аппарата (рис. I-18).

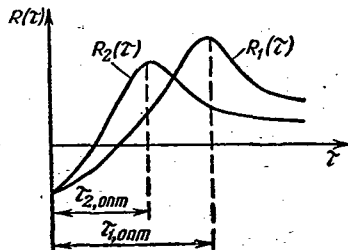
Постепенное старение катализатора, стохастический характер изменения свойств перерабатываемого сырья и колебания тепловых нагрузок приводят к постоянному дрейфу точки экстремума функции средней прибыли по отношению к оси времени (рис. I-19). Соответственно меняется оптимальное время контактирования для каждого аппарата и для каждого цикла контактирования.

Следовательно, оптимальную стратегию переключений необходимо строить в предположении, что для каждого i -го агрегата существует своя оптимальная (в смысле максимума средней прибыли за операцию) продолжительность процесса контактирования.

При условии оптимального использования аппаратов стратегию переключения можно сформулировать следующим образом:



Р и с. I-18. Зависимость средней прибыли от времени.



Р и с. I-19. Дрейф экстремума функции средней прибыли.

1. Переключения необходимо производить так, чтобы обеспечить постоянное число аппаратов, работающих в режиме контактирования в любой момент времени.

2. При выходе очередного агрегата из режима регенерации включается на регенерацию тот аппарат, который раньше других достиг своего оптимального времени контактирования $\tau_{\text{опт}, i}$.

Последнее требование может служить критерием переключения.

Для более доступного изложения задачи введем некоторые упрощения. Допустим, что система управления должна обеспечивать оптимальную стратегию переключения для аппаратов, расположенных только в одной нитке. Для одной нитки в режим регенерации устанавливается один аппарат. Остальные $m - 1$ аппаратов в это время работают в режиме контактирования.

При указанном допущении предполагается, что для каждой нитки устанавливается автономная система оптимального управления. Очевидно, что число таких систем, структура которых идентична, соответствует числу ниток.

Вывод контактных аппаратов на регенерацию осуществляется под воздействием сигнала от устройства, рассчитывающего среднесуточную функцию прибыли $R(\tau)$ по уравнению (1,60). При достижении функцией $R(\tau)$ экстремального значения устройство выдает сигнал готовности к регенерации. Если к моменту поступления сигнала готовности предыдущий аппарат не успел выйти из режима регенерации, то аппарат, от которого поступил сигнал готовности, становится в очередь и продолжает некоторое время нести нагрузку.

Адиплидность процесса переключения, связанная с различием оптимального времени переключения $\tau_{\text{опт}}$ для отдельных аппаратов, может привести к возникновению ситуации, при которой несколько аппаратов друг за другом подадут сигналы готовности к регенерации, в то время как один из аппаратов не закончил цикла регенерации. В этом случае необходимо, чтобы аппараты встали в свою очередь на регенерацию в порядке поступления от них сигналов о готовности. Таким образом, на систему управления аппаратами возлагается задача запоминания очередности поступления сигналов готовности аппаратов к регенерации.

Как только закончится обработка аппарата, находящегося на регенерации, он подключается к нагрузке и на его место становится тот аппарат, который встал в очередь первым. Этот аппарат к моменту вывода на регенерацию дальше других отойдет от своего оптимума, поэтому его дальнейшее использование в режиме контактирования наименее выгодно.

Установив критерий и стратегию переключений в форме словесного предписания, перейдем теперь к составлению алгоритма управления, выраженного в терминах алгебры логики. Рассмотрим начнем с простейшего случая, когда в одной нитке имеется всего два аппарата, один из которых находится в режиме контактирования, а другой — в режиме регенерации.

Пусть x_1 — сигнал от устройства расчета функции $R(\tau)$ для первого аппарата и x_2 — сигнал от аналогичного устройства для второго аппарата. Сигналы x_1 и x_2 принимают значение «0», если функции $R_1(\tau)$ и $R_2(\tau)$ не достигли своего экстремума. Соответственно x_1 и x_2 принимают значение «1» при переходе функций $R_1(\tau)$ и $R_2(\tau)$ через свои экстремальные значения. Значения сигналов $x_1 = 1$ и $x_2 = 1$ запоминаются до тех пор, пока соответствующий аппарат не пройдет стадию регенерации.

Пусть также y_1 и y_2 сигналы, по которым дается разрешение на работу аппаратов в режиме регенерации. Сигнал y_1 принимает значение «1», когда разрешается вывод на регенерацию первого аппарата. Вторым аппарат также начинает работать в режиме регенерации при выполнении условия $y_2 = 1$.

По условиям задачи параметр y_1 может принимать значение «1» только при $x_1 = 1$ (т. е. имеется сигнал готовности к регенерации первого аппарата). Соответственно $y_2 = 1$ может быть только при условии $x_2 = 1$.

Кроме того, должно удовлетворяться следующее требование. Если первый аппарат выводится на регенерацию раньше, чем соответствует $y_1 = 1$, то второй аппарат блокируется, т. е. условие $y_2 = 0$ должно соблюдаться до тех пор, пока первый аппарат не пройдет регенерацию. Данное логическое соотношение можно выразить уравнением

$$y_2 = x_2 \cdot \bar{y}_1$$

(I, 64)

Аналогичные рассуждения для случая, когда раньше включается на регенерацию второй аппарат, приводят к выражению:

$$y_1 = x_1 \cdot \bar{y}_2 \quad (\text{I, 62})$$

Система из двух полученных уравнений определяет алгоритм управления для двух аппаратов. Данный алгоритм реализует логическую задачу с памятью, которая находится в соответствии с принципом «кто раньше». Проверим найденный алгоритм, рассматривая различные сочетания значений аргументов:

1. Пусть первым пришел сигнал $x_1 = 1$. Поскольку в предыдущий момент соблюдалось условие $x_2 = 0$, то $y_2 = 0 \cdot y_1 = 0$ обязательно. Следовательно, $y_2 = 1$. Поэтому в уравнении (I, 62) получим $y_1 = 1 \cdot 1 = 1$. При таком сочетании сигналов первый аппарат включается на регенерацию.

2. Пусть теперь вслед за сигналом $x_1 = 1$ пришел сигнал $x_2 = 1$. Эта ситуация соответствует случаю, когда второй аппарат готов к регенерации, а первый аппарат еще не прошел стадию регенерации. Тогда $y_1 = 1$, а $y_2 = 0$. Следовательно, $y_2 = 1 \cdot 0 = 0$. Второй аппарат не может быть включен на регенерацию до тех пор, пока первый аппарат ее не пройдет.

3. Когда первый аппарат закончит работу в режиме регенерации, сигнал x_1 снова станет равен «0». Последует $y_1 = 0 \cdot y_2 = 0$, откуда $y_1 = 1$. Поскольку сигнал $x_2 = 1$ сохраняется, то $y_2 = 1 \cdot 1 = 1$ и второй аппарат включается на регенерацию.

4. Если теперь поступит сигнал $x_1 = 1$ в то время как второй аппарат не прошел регенерацию, то первый аппарат встанет в очередь. Это следует из того, что $y_2 = 1$ и $y_2 = 0$. Отсюда $y_1 = 1 \cdot 0 = 0$ при $x_1 = 1$. Следовательно, первый аппарат встал в очередь.

Перейдем теперь к рассмотрению общего случая, когда в одной нитке имеется m аппаратов, один из которых в каждый момент времени находится на регенерации. Из работающих m аппаратов первым может подать сигнал готовности любой аппарат, например, j -й. По условиям задачи сигнал y_j должен блокировать, т. е. запретить включение на регенерацию всех остальных $m - 1$ аппаратов. Для осуществления этого требования сигнал y_j должен быть связан логическим соотношением «кто раньше» с сигналами включения y всех остальных $m - 1$ аппаратов. Следовательно, связи сигналов для j -го аппарата с сигналами от других аппаратов выразятся при помощи следующих уравнений:

связь j -го аппарата с первым аппаратом

$$\left. \begin{aligned} y_j^1 &= x_j \cdot \bar{y}_1^1 \\ y_1^j &= x_1 \cdot \bar{y}_j^1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 63})$$

связь j -го аппарата со вторым аппаратом

$$\left. \begin{aligned} y_j^2 &= x_j \cdot \bar{y}_2^1 \\ y_2^j &= x_2 \cdot \bar{y}_j^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 64})$$

связь j -го аппарата с m -аппаратом

$$\left. \begin{aligned} y_j^m &= x_j \cdot \bar{y}_m^1 \\ y_m^j &= x_m \cdot \bar{y}_j^m \end{aligned} \right\}$$

В этих уравнениях для параметра y введен дополнительный верхний индекс. Он указывает, с аппаратом какого номера осуществляется связь «кто раньше». Нижний индекс, как и в простейшем случае для двух аппаратов, показывает номер аппарата, на который подается данный управляющий сигнал.

1. Параметр y_j' может принимать значения «1», если j -й аппарат подает сигнал готовности к регенерации раньше, чем первый аппарат. Это значит, что в момент поступления сигнала $x_i = 1$ будем иметь сигнал $x_1 = 0$. Тогда

Значит

$$\bar{y}_i^1 = x_i \cdot \bar{y}_1^i = 1 \cdot 1 = 1$$

2. Параметр y_j^i может принимать значение «1», если j -й аппарат подает сигнал готовности к регенерации раньше, чем второй аппарат. По аналогии с предыдущими можно утверждать, что $y_j^i = 1, y_j^j = 0$ и т. д.

Параметр y_j^n может принять значение «1», если j -й аппарат подает сигнал готовности к регенерации раньше, чем m -й аппарат. В этом случае $y_j^n = 1$ и $y_j^j = 0$.

По условиям задачи для включения j -го аппарата на регенерацию необходимо, чтобы сигнал готовности от этого аппарата пришел раньше всех остальных сигналов, т. е. все значения y_i^j , где $i = 1, 2, 3, \dots, j - 1, j + 1, \dots, m$, должны быть равны 1. Если же хотя бы один из сигналов, например от l -го аппарата поступит раньше, чем сигнал от j -го аппарата, то j -й аппарат не должен включаться, а должен встать в очередь за l -м аппаратом. Такой ситуации соответствует значение $y_j^j = 0$, в то время как $y_l^j = 1$.

Обозначим выходной управляющий параметр для j -го аппарата символом z_j . Согласно изложенной стратегии переключений, связь z_j с параметрами y_i , где $i=1, 2, 3, \dots, j-1, j+1, \dots, m$, можно представить следующим логическим соотношением:

$$z_i = y_i^1 \cdot y_i^2 \cdot y_i^3, \dots, y_i^{j-1} \cdot y_i^{j+1}, \dots, y_i^m$$

В самом деле, $z_j = 1$ только в том случае, если все значения y_{ij}^1 , где $i = 1, 2, 3, \dots, j-1, j+1, \dots, m$ равны «1». Если же хотя бы одно из значений y_{ij}^1 равно «0», то z_j также обращается в 0.

Совершенно очевидно, что поскольку индекс j может принимать любые значения ($j = 1, 2, 3, \dots, m-1, m$), для управляющих сигналов всех z_i аппаратов получим систему уравнений вида:

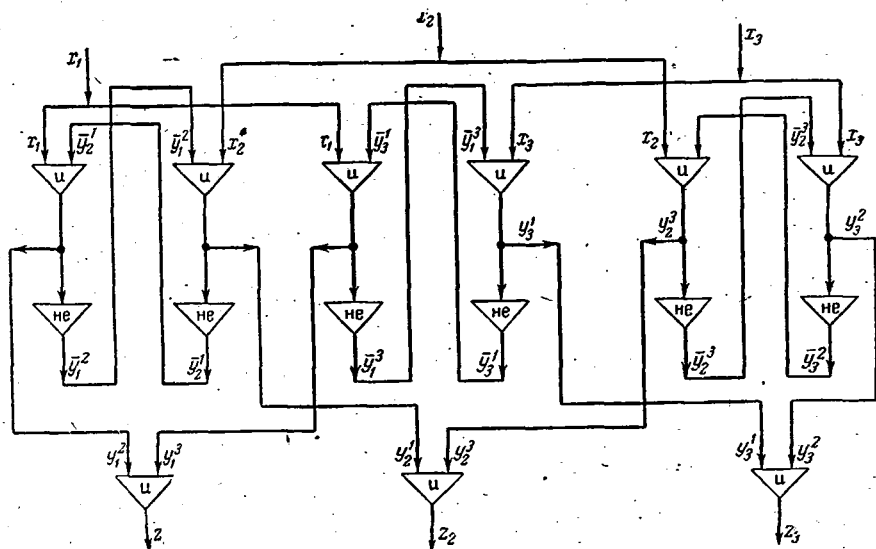
[illegible]

В данной системе уравнений все параметры y связаны между собой соотношениями вида

$$\left. \begin{aligned} y_j^i &= x_j \cdot \bar{y}_i^j \\ y_i^j &= x_i \cdot \bar{y}_j^i \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} j &= 1, 2, 3, \dots, m \\ i &= 1, 2, 3, \dots, m \end{aligned}$$

которые мы будем называть у р а в н е н и я м и с в я з и.

Определим теперь общее количество уравнений связи для случая m аппаратов. На каждые два аппарата из числа m приходится по два уравнения связи.



Р и с. I-20. Структурная схема алгоритма управления тремя аппаратами.

Если число возможных пар из числа m равно числу сочетаний из m по 2, т. е. $A_m^2 = [m(m-1)]/2$, то общее число уравнений связи составляет

$$2A_m^2 = m(m-1) \quad (I, 66)$$

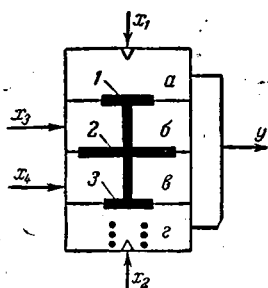
Полученный в аналитическом виде алгоритм управления можно представить в форме структурной схемы, показанной на рис. I-20 для случая $m = 3$.

Синтез логического автомата. Синтез системы управления, реализующей полученный в примере I-4 алгоритм, можно осуществить непосредственно по приведенной структурной схеме (см. рис. I-20). Для этого необходимо произвести коммутацию физических элементов, реализующих элементарные логические операции «не» и «и», в соответствии с этой структурной схемой.

Методика построения логической системы управления по структурной схеме аналогична методике формирования модели на аналоговой вычислительной машине, применяемой в технике моделирования непрерывных процессов.

При проведении синтеза логического автомата должны заранее оговариваться физические элементы, на основе которых строятся рабочие схемы управления. Для того чтобы алгоритм любой степени сложности мог быть реализован полностью, выбираемые элементы должны обладать функциональной полнотой.

Любой сложный логический алгоритм можно представить при помощи элементарных логических операций «не», «или», «и». Поэтому очевидно, что функциональная полнота выбранных элементов заключается в их способности реализовать как минимум именно эти три элементарные функции.



Р и с. 1-21. Пневматическое двухсопловое реле.

Однако во многих случаях физические элементы, применяемые на практике для синтеза логических автоматов, обладают большими логическими возможностями. Некоторые могут реализовать даже простейшие комбинации элементарных функций. Расширенные логические возможности таких элементов позволяют резко сократить общее число элементов, затрачиваемых на реализацию заданного алгоритма, и тем самым повысить надежность автоматов.

К числу универсальных элементов, для которых в зависимости от схемы их включения возможно получение целого ряда логических соотношений, относится *пневматическое реле*. Это реле отличается высокой надежностью, стабильностью в работе, простотой обслуживания и, конечно, взрыво- и пожаробезопасностью. Оно отвечает всем требованиям, которые предъявляются к элементам систем управления, внедряемым в химическое производство. Поэтому в дальнейшем проблему синтеза автомата по заданному алгоритму рассмотрим с учетом применения пневматического реле в качестве основного элемента логической системы управления.

Пневматическое двухсопловое реле, схема которого представлена на рис. 1-21, имеет три мембраны, жестко связанные между собой штоком. Мембраны образуют четыре камеры: «а», «б», «в» и «г». Камеры «б» и «в» являются входными. В них заводятся сигналы x_3 и x_4 . Камеры «а» и «г» соединяются между собой снаружи при включении реле в схему. Из этих камер отбирается выходной сигнал y .

Эффективные площади верхней мембраны 1 и нижней мембраны 3 в два раза меньше эффективной площади средней мембраны 2. При подаче в одну из входных камер например в камеру «б», сигнала избыточного давления величиной в 1 ат на мембранах 1 и 2 образуются усилия, направленные в противоположные стороны. Усилие F_1 , направленное вверх, равно $F_1 = 1 \text{ ат} \cdot S_1$, где S_1 — эффективная площадь верхней мембраны. Усилие, направленное вниз, равно $F_2 = 1 \text{ ат} \cdot S_2$, где S_2 — эффективная площадь средней мембраны. Поскольку $S_2 = 2S_1$, то результирующее усилие направлено вниз и равно $R_6 = F_2 - F_1 = 1 \text{ ат} \cdot (S_2 - S_1) = 1 \text{ ат} \cdot S_1$.

При отсутствии управляющих сигналов величиной в 1 ат в камерах «б» и «в» начальное положение мембранного блока, при котором закрыто верхнее сопло и открыто нижнее, устанавливается пружиной.

При подаче в камеру «б» сигнала $x_3 = 1 \text{ ат}$ усилие R_6 преодолевает усилие пружины и перемещает мембранный блок вниз, открывая верхнее сопло и закрывая нижнее. Если теперь в камеру «в» подать сигнал $x_4 = 1 \text{ ат}$, то возникает усилие R_v , которое направлено вверх. Поскольку силы R_6 и R_v равны и противоположно

направлены, то они взаимно компенсируются и мембранный блок под действием пружины снова переместится в верхнее положение.

Показанное на рис. 1-21 пневматическое реле реализует логическую функцию от четырех аргументов: $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$. Раскроем содержание данной логической функции, проанализировав работу реле.

Положение мембранного блока реле зависит от соотношения управляющих сигналов x_3 и x_4 . Введем некоторую функцию $z = f(x_3, x_4)$, при помощи которой опишем возможные состояния мембранного блока. Пусть $z = 0$, когда мембранный блок находится под действием пружины в верхнем положении. Тогда $z = 1$ соответствует положению мембранного блока в нижнем положении.

Значение выходного сигнала y в зависимости от положения мембранного блока можно выразить следующим логическим соотношением $y = x_1 \cdot z \vee x_2 \cdot \bar{z}$.

Действительно, когда $z = 0$ (мембранный блок в верхнем положении), на выход реле проходит сигнал x_2 , чему соответствует выражение $y = x \cdot 0 \vee x_2 \cdot 1 = x_2$. При $z = 1$ (мембранный блок в нижнем положении) на выходе реле через открытое верхнее сопло проходит сигнал x_1 . Данной ситуации соответствует соотношение вида:

$$y = x_1 \cdot 1 \vee x_2 \cdot 0 = x_1$$

Раскроем теперь значение функции $z = f(x_3, x_4)$. Мембранный блок может находиться в нижнем положении ($z = 1$) только при условии $x_3 = 1$ и $x_4 = 0$. Данную зависимость сигналов можно представить уравнением

$$z = x_3 \cdot \bar{x}_4$$

Подставляя выражение для z в исходную формулу y , получим

$$y = x_1 \cdot z \vee x_2 \bar{z} = [x_1 (x_3 \cdot \bar{x}_4)] \vee [x_2 (x_3 \cdot x_4)]$$

Используя преобразования алгебры логики, в данном случае формулу (1,58), окончательно находим:

$$y = [x_1 \cdot x_3 \cdot \bar{x}_4] \vee [x_2 (x_3 \vee x_4)] \quad (1, 67)$$

Давая в частных случаях постоянные значения некоторым аргументам, можно получить реализацию более простых логических функций. Пусть нижнее сопло связано с атмосферой. Тогда $x_2 = 0 = \text{const}$, следовательно, $y = x_1 \cdot x_3 \cdot \bar{x}_4$. Если же $x_1 = 0 = \text{const}$ (верхнее сопло связано с атмосферой), имеем $y = x_2 (x_3 \vee x_4)$. Далее, полагая поочередно x_1 и x_2 тождественно равными 1 (сопло постоянно связывается с магистралью питания), можно еще более упростить логические выражения.

Перейдем теперь к рассмотрению вопросов синтеза системы управления с учетом использования пневматического реле в качестве базового элемента схемы. Для простоты рассмотрим алгоритм управления тремя аппаратами, имея в виду, что применяемая методика справедлива в принципе для случая сколь угодно большого m .

В соответствии с выводами, полученными ранее, алгоритм управления, записанный в аналитической форме для случая $m = 3$, имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= y_1^2 \cdot y_1^3 \\ z_2 &= y_2^1 \cdot y_2^3 \\ z_3 &= y_3^1 \cdot y_3^3 \end{aligned} \right\} \quad (I, 68)$$

Здесь значения функций y определяются из уравнений связи, которые представлены следующими соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} y_1^2 &= x_1 \cdot \bar{y}_2^1 \\ y_2^1 &= x_2 \cdot \bar{y}_1^2 \end{aligned} \right\} \quad (I, 69)$$

$$\left. \begin{aligned} y_1^3 &= x_1 \cdot \bar{y}_3^1 \\ y_3^1 &= x_3 \cdot \bar{y}_1^3 \end{aligned} \right\} \quad (I, 70)$$

$$\left. \begin{aligned} y_2^3 &= x_2 \cdot \bar{y}_3^2 \\ y_3^2 &= x_3 \cdot \bar{y}_2^3 \end{aligned} \right\} \quad (I, 71)$$

Выполним некоторые логические преобразования с целью приведения уравнений связи к виду, удобному для их реализации при помощи пневматического реле. Для этого подставим в выражение для z_1 значение y_1^3 , записанное в уравнении связи. Получим: $z_1 = x_1 \cdot y_1^2 \cdot \bar{y}_3^1$. Аналогично в выражение для z_2 подставим значение y_2^1 , а в выражение z_3 — значение y_3^2 . Тогда найдем:

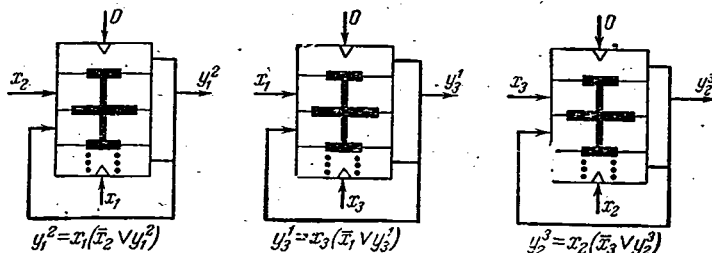
$$z_2 = x_2 \cdot \bar{y}_1^2 \cdot y_2^3 \quad \text{и} \quad z_3 = x_3 \cdot y_3^1 \cdot \bar{y}_2^3$$

Окончательно получим систему из трех уравнений:

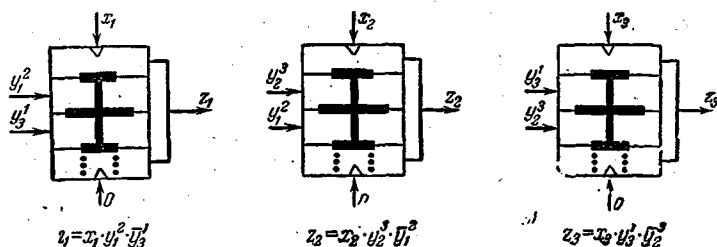
$$\left. \begin{aligned} z_1 &= x_1 \cdot y_1^2 \cdot \bar{y}_3^1 \\ z_2 &= x_2 \cdot \bar{y}_1^2 \cdot y_2^3 \\ z_3 &= x_3 \cdot y_3^1 \cdot \bar{y}_2^3 \end{aligned} \right\} \quad (I, 72)$$

В данную систему уравнений входят шесть параметров: x_1 , x_2 , x_3 , y_1^2 , y_3^1 и y_2^3 . Параметры x_1 , x_2 и x_3 являются аргументами.

Параметры y_1^2 , y_3^1 и y_2^3 сами являются функциями, значения которых необходимо раскрыть. Для этого воспользуемся уравне-



Р и с. I-22. Различные варианты включения пневматического реле по схеме с обратной связью.



Р и с. I-23. Схемы включения реле, реализующие алгоритмы управления z_1 , z_2 и z_3 .

ниями связи. В первой паре уравнений связи подставим $y_2^1 = x_2 y_1^2$ в уравнение $y_1^2 = x_1 \cdot y_2^1$. Получим:

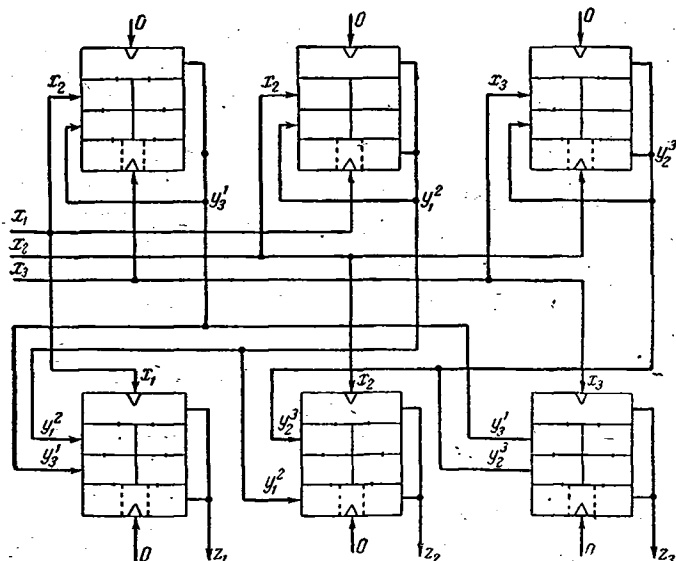
$$y_1^2 = x_1 \cdot y_2^1 = x_1 (\overline{x_2 \cdot y_1^2}) = x_1 (\bar{x}_2 \vee y_1^2)$$

Аналогичные подстановки осуществим во второй и третьей паре уравнений связи:

$$y_3^1 = x_3 (\bar{x}_1 \vee y_3^1) \quad \text{и} \quad y_3^2 = x_2 (\bar{x}_3 \vee y_3^2)$$

По виду полученных формул можно утверждать, что система управления обладает «памятью», поскольку в правой и левой частях уравнений стоят значения функций y .

Формулы для y_1^2 , y_3^1 и y_3^2 соответствуют включению пневматического реле по схеме с обратной связью (рис. I-22).



Р и с. I-24. Схема реализации алгоритма управления для трех аппаратов.

Схемы включения реле, реализующие полученные формулы для функций z_1 , z_2 и z_3 , показаны на рис. 1-23.

Учитывая взаимосвязь сигналов, осуществим коммутацию реле в схему, которая представлена на рис. 1-24. Данная схема реализует алгоритм управления для трех аппаратов. При $m > 3$ схема должна быть расширена в соответствии с найденным алгоритмом управления и схемами включения отдельных реле.

Основные виды автоматического управления химико-технологическими системами

Примером большой кибернетической системы может служить, как указывалось ранее, химическое производство. Наибольший экономический эффект при управлении такими системами, как химическое производство или химический комбинат, достигается с использованием вычислительных машин, выполняющих в этих случаях функции средств управления¹⁸⁻²⁶.

Выше неоднократно подчеркивалось, что отличительной чертой химического процесса является наличие нескольких существенных переменных, описывающих его течение. Поэтому простые одноконтурные системы автоматического управления обычно неспособны обеспечить близость реального режима к оптимальному. Появляется необходимость перехода к многоэлементным многоконтурным системам управления для ведения процесса в оптимальном режиме, т. е. возникает проблема комплексной автоматизации. Под *комплексной автоматизацией* в общем смысле понимается совокупность автоматических систем, обеспечивающая высокий технический уровень управления производством, при котором функции человека состоят лишь в контроле за работой автоматики и состоянием оборудования.

Вопросы управления, вопросы комплексной автоматизации приобретают не только большое значение, но и требуют принципиального нового подхода для своего решения. Таким новым подходом в настоящее время являются кибернетические методы управления, заключающиеся в математизации явлений и применений на ее основе вычислительной техники. Наличие быстродействующих точных вычислительных устройств дает возможность использовать многоконтурные системы управления, в которых с учетом непрерывно получаемой информации о реальном ходе процесса производится вычисление рабочих параметров (весовой расход, процентный состав веществ и т. п.); знание этих параметров позволяет не ограничиваться поддержанием заранее заданного режима, а подбирать оптимальный в данных условиях режим на базе известной математической модели процесса.

Использование систем автоматического управления с вычислительными машинами дает возможность в некоторых случаях коренным образом перестроить технологические процессы и диспетчерскую службу новых современных предприятий (интенсификация производства, применение новых производительных физических и хи-

мических методов, основанных на высоких скоростях протекания процессов и реакций, управление которыми нельзя осуществить при помощи обычных средств автоматики). Использование специализированных и универсальных цифровых и аналоговых управляющих машин совместно с другими средствами автоматики позволяет завершить работу по комплексной автоматизации наиболее сложных химических производств, дает возможность перейти к созданию цехов и заводов-автоматов. Залог успеха заключается в том, насколько удачно удастся соединить в одной эффективной замкнутой системе человека, вычислительную машину и объект.

В настоящее время на втором и третьем уровнях иерархии химического производства все большее значение приобретают следующие системы управления: 1) системы непосредственного цифрового управления (НЦУ); 2) системы взаимосвязанного автоматического управления; 3) системы оптимального автоматического управления; 4) самонастраивающиеся системы автоматического управления; 5) адаптивные системы автоматического управления и системы самообучения.

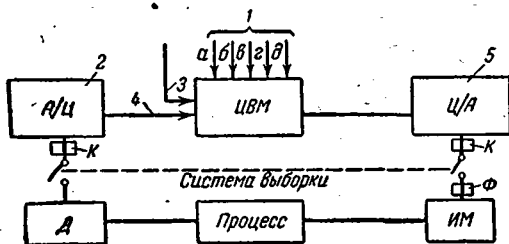
Системы непосредственного цифрового управления (НЦУ). Идея создания систем НЦУ возникла в связи с быстрым развитием вычислительной техники, в частности, с увеличением выпуска цифровых вычислительных машин (ЦВМ). Необходимость снижения стоимости ЦВМ, использовавшихся для целей оптимизации работы промышленных установок, вызвала появление идеи применения ЦВМ в более широких масштабах для замены стандартных устройств управления и контроля. Эта идея подкреплялась тем, что в промышленности к этому времени уже были внедрены цифровые методы измерения технологических параметров.

Основными вопросами при создании систем НЦУ являются: вопросы квантования, т. е. преобразования сигналов из непрерывных в дискретные и обратно, основанные на использовании теоремы Котельникова (см. стр. 29); вопросы времени выборки и оптимальной частоты расчетов цифровых регуляторов, зависящие от динамики управляемого процесса и используемого закона управления; разработка рабочих программ и алгоритмов управления.

Принципиальная схема системы НЦУ представлена на рис. I-25. Система работает следующим образом: сигнал от датчиков Д через

Р и с. I-25. Цифровая система регулирования:

1 — настройки составляющих закона регулирования: α — пропорционального, β — интегрального, γ — дифференциального, δ — по другим законам; 2 — аналого-цифровое преобразование; 3 — установка; 4 — значение измеряемой величины (квантованное); 5 — цифроаналоговое преобразование; А — непрерывный сигнал; Ц — дискретный (цифровой) сигнал; Д — датчик; ИМ — исполнительный механизм; К — коммутатор; Ф — фиксатор.



преобразователь сигнала — входной коммутатор К — и аналогово-цифровой преобразователь А/Ц поступает в ЦВМ, где записывается в «память» машины. Цифровые вычислительные машины, применяемые в качестве многоканальных регуляторов, заменяют обычные индивидуальные регуляторы и их выходные сигналы в конечном счете подаются на исполнительные механизмы ИМ регулирующих органов. Далее, согласно программе, определяемой законом регулирования, вычисляется значение управляющего сигнала, который через цифроаналоговый преобразователь Ц/А и выходной коммутатор К поступает на очередной фиксатор Ф. Последний запоминает управляющий сигнал на время интервала регулирования Т, т. е. до прихода на фиксатор нового значения регулирующего воздействия. После фиксатора выходной сигнал преобразуется и поступает на исполнительный механизм ИМ. Каждый контур регулирования замыкается лишь на время T/n , где n — число контуров регулирования. Программа машины может быть составлена как для независимой работы контуров, так и для связанного регулирования.

В системе НЦУ вопросы работы исполнительного механизма (ИМ), регулирования с обратной связью, времени выборки и квантования являются взаимосвязанными. Исходя из практических соображений надежности, упрощенных расчетов с помощью цифровой вычислительной машины (ЦВМ) и более мягкого перехода с ручного управления на автоматическое, в системе НЦУ предпочитают использовать сигнал об изменении положения ИМ из ЦВМ, а не сигнал абсолютного значения его положения.

Расчет настроек цифровых регуляторов может происходить периодически и без особых затруднений, так как все эти расчеты производятся на ЦВМ по соответствующей программе.

В системе НЦУ желательно для лучшего использования оборудования устанавливать максимально возможное время выборки, так как это снижает требования, предъявляемые к ЦВМ, к скорости выполнения операций (умножения) и расчетов. Такое положение допускает наличие в системе НЦУ большого числа контуров и более простой системы, обеспечивающей то же качество регулирования. С другой стороны, необходимо, чтобы контур регулирования быстро реагировал на изменения установки регулятора оператором.

Теоретически можно начать выполнение воздействия в момент изменения уставки, но это привело бы к асинхронному принципу действия и значительно более сложному программированию на ЦВМ. Кроме того, в аварийной ситуации автоматическую или ручную корректировку обычно лучше начинать, как можно быстрее. Это минимально сокращает время между измерениями и расчетами. Шум в системе измерения приведет к ошибочным считываниям ЦВМ, если его частота близка к частоте выборки или ее высоким гармоникам. Это могло бы привести к отклонению измеренной величины от ее истинного значения. Следовательно, входной сигнал должен фильтроваться, чтобы уменьшить шум измерений.

Минимальное время выборки для НЦУ потоками жидкости составляет 1,5 сек, а максимальное (для аварийных ситуаций) не должно превышать 10—20 сек. Время выборки может быть установлено по различным отношениям T/τ , где T — постоянная времени процесса, а τ — время выборки. При соотношении $T/\tau < 3$ система НЦУ дает неустойчивый переходный процесс, а при соотношениях $T/\tau = 3,2-10$ процесс получается устойчивым и с одинаковым показателем качества.

Проведенные исследования систем НЦУ по вопросам уровня квантования входных и выходных сигналов показали достаточную точность при величине кванта $1/1000$.

Пульс управления в системе НЦУ имеет следующие функции и средства связи с оператором:

1. Индикацию измерений процесса; значений параметров регуляторов; уставок аварийной сигнализации; уставок параметров объекта.
2. Цифровые устройства ввода, работающие с распределением во времени значений параметров регуляторов; уставок аварийной сигнализации.
3. Приборы для записи измерений и аварийных отклонений.
4. Сигнализацию неисправности в контурах регулирования.
5. Индикаторы сигнала положения отдельных ИМ.
6. Ручное (автоматическое) переключение отдельных ИМ.
7. Панели дистанционного управления ИМ.
8. Аналоговые регистрирующие приборы и индикаторы.
9. Устройства аварийной сигнализации.

Системы НЦУ являются централизованными системами регулирования. Это позволяет сократить промышленные площади, используемые для щитовых помещений. Кроме того, концентрация данных о ходе процессов и команд на центральном пульте создает большие удобства для управления производственными процессами.

С помощью систем НЦУ улучшается качество регулирования, так как заданные значения уставок точны и не дрейфуют. Обеспечивается большая гибкость регулирования. Все функции регулирования выполняются вычислительными программами, которые легко изменяются. Любое изменение алгоритма легко выполнимо без каких-либо новых технических средств. Например, переход от пропорционального к интегральному регулированию осуществляется легко, включая регулирование по нелинейным законам.

Алгоритмы НЦУ легко совмещаются с алгоритмами оптимизации, адаптивного управления или автоматического изменения уставок и т. д. На ЦВМ даже могут быть запрограммированы алгоритмы, которые очень дороги или не выполнимы в аналоговом исполнении. Надежность систем НЦУ гораздо больше, чем аналоговых. Испытания и обработка данных эксперимента по системе НЦУ гораздо проще, чем при использовании аналоговых принципов управления.

Системы взаимосвязанного автоматического управления. Большинство производственных процессов химической промышленности являются многосвязными объектами и поэтому

применение многоконтурных систем автоматического управления (САУ) весьма актуально.

Простейшим классом многосвязанных САУ являются *каскадные системы управления*, чаще всего состоящие из двух и трех каскадов.

Научный и технический интерес представляют методы сведения многосвязанных систем к более простым САУ. После приближенных структурных преобразований для многосвязанных САУ возникает задача аппроксимации математических моделей высокого порядка уравнениями более низкого порядка. Очень важной задачей является определение динамических характеристик, так как при экспериментах возмущение по одному каналу приводит в неустановившееся состояние входные и выходные параметры по другим каналам.

Системы оптимального автоматического управления. При создании систем оптимального автоматического управления (САО) различают статическую и динамическую оптимизацию.

Статическая оптимизация — один из методов управления при помощи машин, заключающийся в определении нового, наилучшего технологического режима, если необходимость в этом вызывается изменением внешних условий. Такая оптимизация предполагает, что процесс находится в установившемся состоянии и может быть мгновенно переведен в новое состояние.

В зависимости от степени знаний о процессе статическая оптимизация может выполняться при помощи вычислительных машин, использующих математическую модель процесса (знания о процессе достаточно полны и задача чисто математическая); на автоматических оптимизаторах, применяющих метод «чистого поиска» (создание статической модели процесса затруднено); при помощи комбинированных методов, сочетающих методы математического и экспериментального определения оптимума (рис. I-26).

В случае использования «чистого поиска» оптимальные условия отыскиваются по результатам непосредственных измерений. При этом необходимо учесть, что эффективность метода резко снижается с увеличением числа параметров (возрастает время поиска); наличие нескольких экстремумов требует применения более сложных оптимизаторов; метод подвержен влиянию помех, и качество поиска зависит от динамики процесса.

Комбинированные методы требуют незначительного и менее точного математического описания, однако эффективность поиска резко возрастает: грубый выход в район оптимума осуществляется по математической модели, а оптимум уточняется на объекте.

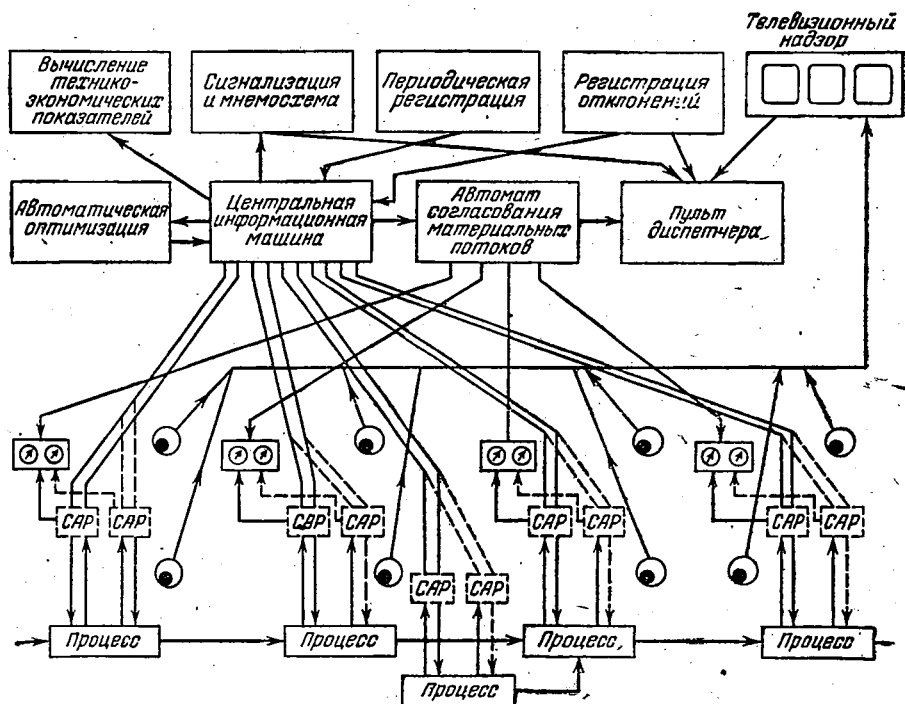
При статической оптимизации рассматриваются только установившиеся состояния процесса. Функция стоимости может быть представлена в следующем виде:

$$q = q(y_1, \dots, y_n, u_1, \dots, u_m; p_1, \dots, p_q) \quad (I, 73)$$

или

$$q = q(u_1, \dots, u_m; z_1, \dots, z_n; p_1, \dots, p_q) \quad (I, 74)$$

где $p_1, \dots, p_q$ — цены продуктов реакций и сырья; y — выходные величины; u — управляющие параметры; z — возмущающие величины.



Р и с. I-26. Автоматическое управление на уровне статической оптимизации производственных процессов.

При постоянных z_n и $p_1, \dots, p_q$ функция стоимости зависит от независимо устанавливаемых управляющих параметров. В этом случае она может быть представлена как поверхность в $(m + 1)$ -мерном пространстве. Для конечных значений u_k величина q может не иметь ни одного или иметь несколько минимальных значений.

Методы статической оптимизации пригодны для оптимального управления такими непрерывными процессами, которые после изменения управляющих величин достигают нового установившегося состояния за приемлемый отрезок времени.

Динамическая оптимизация — метод управления, при котором процесс не только поддерживается на оптимальном уровне в установившемся режиме, но и переход из одного режима в другой, осуществляется наилучшим образом. Функция оптимальности становится функцией времени, и задача оптимального управления сводится к максимизации или минимизации определенного критерия во времени. Динамическая оптимизация имеет некоторое сходство со статической, однако она более сложна, так как связана с необходимостью определять функцию времени, а не отдельные величины.

Задача управления в этом случае сводится к такому выбору в каждый момент времени совокупности управляющих воздействий,

чтобы при любой совокупности возмущающих воздействий достигалось в определенном смысле оптимальное поведение объекта управления. Под оптимальным поведением обычно понимается совокупность выходных переменных, обеспечивающая максимум некоторой «функции выгоды» (стр. 140), либо характер изменения выходных переменных в течение некоторого отрезка времени, обеспечивающий максимальное или минимальное значение заданного функционала от указанных переменных.

Для иллюстрации этого удобно воспользоваться понятием фазового пространства, в котором состояния объекта управления изображаются в виде точек. В общем случае произвольного числа n «выходных переменных» фазовое пространство представляется как n -мерное пространство, которое для числа переменных больше трех не имеет наглядной графической интерпретации. В случае, когда $n = 2$, фазовое пространство переходит в фазовую плоскость и изображение состояния объекта становится особенно наглядным (рис. I-27). В этом случае изображением состояния объекта при значениях выходных переменных y_1^0 и y_2^0 будет точка y^0 .

Для удобства анализа обычно используется векторная запись обозначения переменных объекта управления. При этом для характеристики состояния объекта применяется вектор Y , имеющий координатами совокупность выходных переменных $y_1, y_2, \dots, y_n$.

$$Y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (I, 75)$$

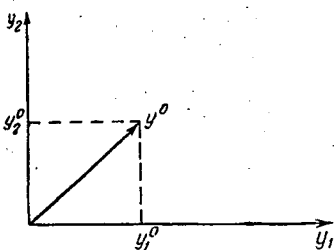
Аналогично для возмущающих и управляющих воздействий также вводится векторная запись:

$$\begin{aligned} \zeta &= (\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_m) \\ U &= (U_1, U_2, \dots, U_r) \end{aligned} \quad (I, 76)$$

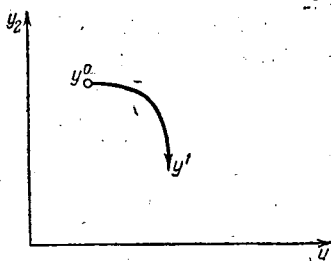
Следует сразу отметить, что в общем случае размерности векторов Y , ζ и U не равны между собой, т. е. не равны между собой числа n , m и r . Поэтому для изображения векторов ζ и U могут потребоваться фазовые пространства другой размерности.

Любое изменение векторов ζ и U переводит объект управления в некоторое новое состояние. В фазовом пространстве этот «переход» находит свое отражение как движение из начальной точки Y^0 в новую точку Y^1 по некоторой траектории, которая представляется в фазовом пространстве в виде непрерывной линии (или фазовой траектории), соединяющей начальную и конечную точки между собой (рис. I-28). Совокупность фазовых траекторий называется фазовым портретом рассматриваемой динамической системы.

Если нас не интересует процесс перехода из точки Y^0 в точку Y^1 , а оценка перехода производится сравнением начального и конечного состояний, то можно говорить, что задана определенная функция выгоды, являющаяся только функцией состояния объекта управления. Если же нас интересует и форма пути, по которому процесс переходит из начального состояния в конечное, то говорят, что в этом



Р и с. I-27. Фазовая плоскость.



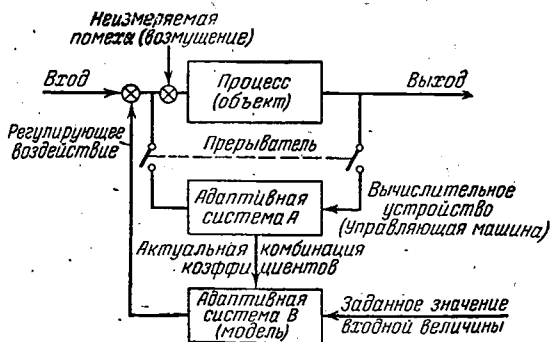
Р и с. I-28. Фазовая траектория.

случае задан некоторый функционал от траектории движения и требуется так выбрать данную траекторию, чтобы процесс перехода соответствовал минимальному или максимальному значению указанного функционала. В простейшем случае таким функционалом служит время перехода объекта из начального состояния в конечное, величина которого должна быть минимальной.

Для решения задач первой группы, т. е. когда функция выгоды зависит только от состояния объекта, используются методы математического программирования, в то время как для задач второй группы применяются методы вариационного исчисления, динамическое программирование, а также принцип максимума (стр. 163).

Область применения динамической оптимизации — это оптимальное управление процессами пуска, загрузки и процессами с большими постоянными времени и заранее определяемыми изменениями параметров.

Представляют интерес системы статической и динамической оптимизации с применением адаптивных моделей (рис. I-29). В этих случаях математическое описание получают методами математической статистики, обработав экспериментальные данные, характеризующие зависимость между входными и выходными величинами. Особенность адаптивных моделей заключается



Р и с. I-29. САО с применением адаптивных моделей.

в том, что их коэффициенты вычисляются снова после каждого очередного изменения выходной величины с помощью методов регрессионного анализа. Полученные данные рассматриваются как источник дополнительной информации к ранее найденным величинам. Приспособление подобных моделей к влиянию неконтролируемых внешних возмущений обеспечивается введением вероятностной оценки полученных данных (например, определенное число новых измерений учитывается с вероятностью 1, а другие более ранние измерения — с вероятностью 0). Это достигается посредством канала обучения, в котором вновь полученная информация накапливается, а предыдущая стирается или результаты измерений после каждого шага корректируются коэффициентом старения информации.

Для оценки вероятностной ошибки принимается так называемый коэффициент определенности, равный

$$\beta = 1 - \left(\frac{\sigma_R}{\sigma_E} \right)^2 \quad (I. 77)$$

Здесь σ_R , σ_E — среднеквадратичные отклонения управляющего воздействия на выходе и входе модели, определяемые из выражений

$$\sigma_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} (u_i - u_i^*)^2}{\alpha - 1} \quad \sigma_E^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} (u_i - \bar{u}_i)^2}{\alpha - 1} \quad (I. 78)$$

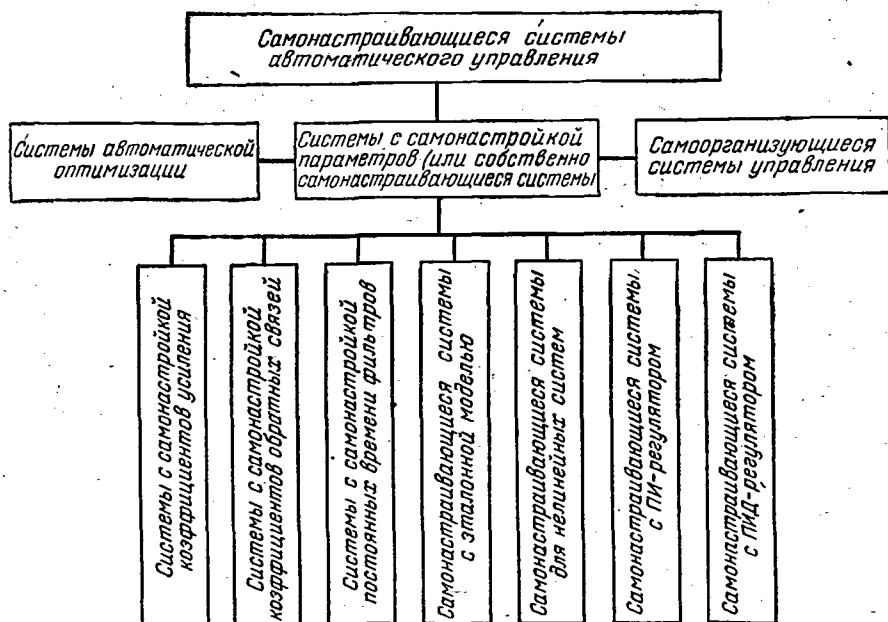
где $\bar{u}_i$ — среднее значение измеряемых величин управляющего воздействия; u_i^* — модельное значение управляющего воздействия; u_i — действительное значение управляющего воздействия.

Результаты технико-экономического анализа показывают, что внедрение систем автоматической оптимизации, включая электронные вычислительные машины, оправдано в тех производствах, в которых стоимость годовой продукции превышает затраты на создание и установку САО в 15 раз, а срок окупаемости САО не превышает 24 месяцев. Если после внедрения САО экономический эффект будет порядка 6%, то это свидетельствует о плохой организации производственного процесса.

Самонастраивающиеся системы автоматического управления. Самонастраивающиеся системы управления по принципу действия делятся на три класса:

1. *Экстремальные системы управления (системы автоматической оптимизации).* Эти системы осуществляют поиск и последующее поддержание оптимальных (экстремальных) значений параметров производственных процессов.

2. *Системы с самонастройкой параметров (собственно самонастраивающиеся системы управления).* Это системы, в которых автоматически, не заданным заранее образом, изменяются какие-нибудь параметры регулятора (или системы управления), т. е. коэф-



Р и с. I-30. Классификация самонастраивающихся систем управления.

эффициенты усиления, коэффициенты интенсивности введения производной и интеграла в закон регулирования, коэффициента обратных связей и постоянные времени фильтров.

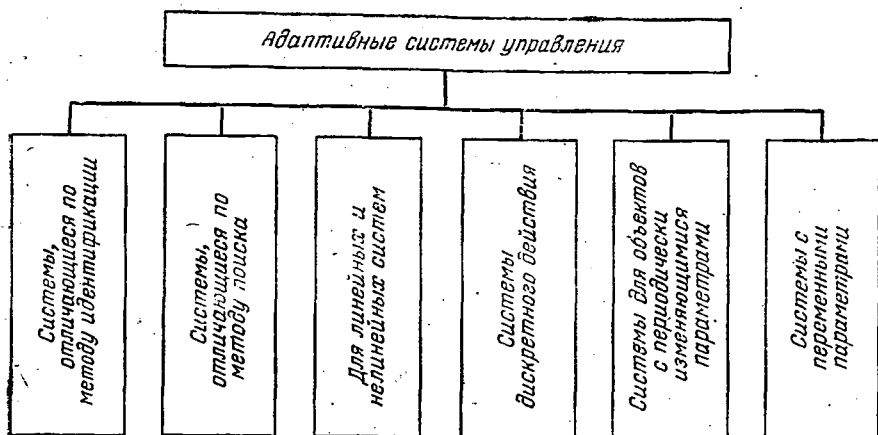
3. *Системы с самонастройкой структуры (самоорганизующиеся системы управления).* Это системы, в которых задачи самонастройки и некоторые новые задачи решаются путем изменения самой структуры регулятора не заданным заранее образом.

Классификация самонастраивающихся систем управления дана на рис. I-30.

Адаптивные системы автоматического управления и системы самообучения. Разработка систем адаптации, обучения и самообучения является новым важным направлением в области систем автоматического управления, возникшим сравнительно недавно.

Системами адаптации называются такие системы, в которых процессы изменения параметров, структуры и управляющих воздействий возникают на основе текущей информации и предназначены для того, чтобы достигнуть оптимального состояния системы при начальной неопределенности и изменяющихся условиях работы.

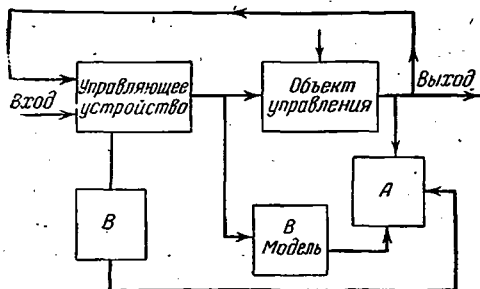
Обучающимися системами называются такие системы, в которых вырабатываются оптимальные управляющие воздействия на внешние сигналы путем многократных воздействий на систему и внешней корректировки.



Р и с. I-31. Классификация адаптивных систем управления.

Самообучающиеся системы отличаются от обучающихся систем отсутствием внешней корректировки. Можно считать, что к созданию адаптивных систем пришли в результате разработок систем оптимизации и самонастраивающихся систем, а также анализа работ обычных систем регулирования.

Обычные аналоговые системы регулирования не обеспечивают оптимального технологического режима, так как параметры производственных процессов с течением времени меняются (т. е. меняется математическая модель процесса), а коэффициенты настройки регулятора остаются неизменными и поэтому не оптимальными. Настройка регуляторов с помощью самонастраивающихся систем не эффективна, так как требует довольно продолжительного анализа характеристик систем. Поэтому наиболее целесообразно применение адаптивных систем управления, которые вырабатывают управляющие воздействия для достижения оптимального состояния системы на основе текущей информации.



Р и с. I-32. Схема адаптивной системы управления:

А — устройство для определения параметров, оптимальных в смысле критерия качества;
В — устройство для определения оптимального алгоритма управления.

Классификация адаптивных систем управления представлена на рис. I-31. Принципиальная схема адаптивной системы управления приведена на рис. I-32, а ее блок-схема — на рис. I-33.

Основное требование при адаптивном управлении заключается в том, чтобы модель точно представляла объект. Когда параметры

объекта значительно изменяются во времени, момент переключения, прогнозируемый моделью с фиксированными параметрами, определяется неточно и переходная характеристика значительно ухудшается. Чтобы переходная характеристика в этом случае была оптимальной, необходимо непрерывно оценивать параметры объекта и вводить эти новые параметры объекта в модель, чтобы она точно соответствовала объекту. Тип самонастраивающейся модели зависит от природы изменения параметров объекта.

Внедрение адаптивных систем в химической промышленности производится в основном за счет устройств оптимизации.

Надежность систем управления. При построении систем управления химическим производством возникает проблема *надежности систем управления*. Дело в том, что при создании таких систем управления возникают две противоречивые тенденции. С одной стороны, непрерывно повышаются требования к надежности систем управления в связи с увеличением мощности технологических объектов и переходом к комплексной автоматизации. При этом отказ систем управления вызывает более существенные экономические последствия.

С другой стороны, снижается фактически достигнутая надежность систем управления, так как круг функций, выполняемых системой управления, непрерывно расширяется: растет число элементов. Кроме того, комплексная автоматизация ведет к уменьшению численности обслуживающего персонала, что требует повышенной надежности системы управления.

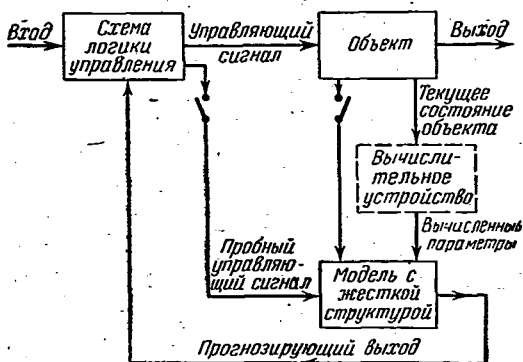
Высоконадежная система должна удовлетворять следующим условиям:

1. Число неисправностей основных элементов, приводящих к отказу системы в целом, должно быть очень малым.

2. Иметь устройство для быстрого обнаружения места и устранения неисправности при ее возникновении или устройство для быстрого извещения обслуживающего персонала о наличии аварийного состояния с указанием места его появления и выработанных рекомендаций.

3. Отдельные части системы должны быть автономны для обеспечения удобства обслуживания (секционирование, использование избыточности).

Развитие теории надежности идет по трем направлениям:



Р и с. 1-33. Блок-схема адаптивной системы управления.

1. Проблема структурной надежности — связана с определением общей надежности сложных устройств при различных соединениях элементов.

2. Определение надежности элементов — связано с изучением физических свойств элементов.

3. Проблема надежности передачи сигнала в условиях помех (применение помехоустойчивых кодов).

Разработка и изыскание новых принципов построения элементов систем автоматического управления представляют собой основу для развития современных технических средств автоматики (повышение чувствительности, стабильности, быстродействия при обеспечении заданной надежности, резкое сокращение потребления энергии и размеров элементов). Все большую роль играет агрегатно-б л о ч н ы й п р и н ц и п построения устройств автоматики, позволяющий из ряда типовых блоков создавать без специального конструирования требуемые модификации устройств и систем автоматики.

Существенным является разработка измерительных приборов с параметрами частоты. Частота легко измеряется с высокой степенью точности, а при передаче этого сигнала не вносятся ошибки. Используя частотное разделение сигналов по общему коаксиальному кабелю, можно передавать высокочастотные сигналы большого числа измерительных приборов, что устраняет необходимость в сложной кабельной системе и позволяет модифицировать измерительные приборы и увеличивать их число без изменения общего кабеля.

Автоматизированная система оперативного управления предприятием (АСУП)

На высшей ступени иерархии химического предприятия — на уровне химического комбината — реализуется *автоматизированная система оперативного управления предприятием (АСУП)*.

Задачами АСУП являются: а) централизованный сбор информации; б) переработка информации с целью определения технико-экономических показателей и их анализа для своевременного принятия решений; в) сигнализация и регистрация отклонения параметров работы отдельных установок; г) нахождение оптимальных режимов технологических процессов производства; д) сбор и обработка информации по материально-бухгалтерскому учету; е) передача необходимой информации в систему управления предприятием.

АСУП состоит из управляющих подсистем и объектов управления, связанных между собой информационными каналами. Управляющая подсистема формирует и передает управляемым подсистемам задания на осуществление производственного процесса. Выполнению задания обычно предшествует обработка некоторой информации, принятие решений об использовании оборудования, сырья, рабочей силы, выборе технологических режимов и т. п. Объект обрабатывает задание, причем на степень, качество и скорость выполнения влияют

как характеристики самого объекта, так и внешние возмущения случайного характера. Управляемые подсистемы по каналам обратной связи сообщают о ходе выполнения переданных команд и состоянии объекта управления. На основании этой информации, а также сведений, поступающих от других управляющих и управляемых подсистем и прочих источников информации, управляющая подсистема принимает новые решения об управлении производством.

Информационно-функциональная модель представляет собой информационную схему завода, на которой изображены все существующие связи между подсистемами (между заводом и внешними организациями, между различными подразделениями завода, между отдельными сотрудниками), указано, какие сведения передаются (план на месяц, количество сданной за день продукции, количество сырья, израсходованного в течение месяца на изготовление продукции в цехе и т. д.), в какой форме (в-виде программы, письма, письменного или устного приказа или распоряжения, сводки о выпуске продукции или состоянии на складе, технического, материально-производственного отчетов и т. п.), с какой периодичностью (ежедневно, раз в месяц, квартал, год, по мере необходимости), как обрабатывается информация и принимаются решения (в формализованном виде записываются методы обработки информации). Модель позволяет выявить существующие контуры управления, получить представление о всей управленческой деятельности предприятия. Поскольку подробная модель получается довольно громоздкой, ее заменяют группой моделей.

Одним из принципов дифференциации моделей может служить различная степень детализации информации. Так, общая схема информационных потоков может быть построена с использованием укрупненных блоков, которые затем расшифровываются в системе специализированных моделей. В основу другого принципа может быть положено функциональное разделение моделей, т. е. отдельно изображаются информационные контуры по сырью, планированию и выпуску продукции, использованию оборудования и т. д. Наконец, модели могут различаться по периодичности обработки и передачи информации.

Одной из основных задач управления является задача отыскания оптимальной производственной программы при условии ограниченных ресурсов производства. Решение этой задачи для производства требует построения математической модели, учитывающей особенности объекта управления, состояние материально-технического снабжения и сбыта. Как правило, возможности производства ограничены сырьевыми ресурсами, т. е. сырьем, находящимся на складе и поступающим туда в течение планируемого периода; запасами тары, производимой на заводе и присылаемой извне (новой и возвратной); сроком службы оборудования; наличием рабочей силы.

В этом случае перед АСУП ставится такая задача: отработать производственную программу (т. е. какое количество каждого вида

продукции, на каком оборудовании и по какому регламенту нужно выпустить за планируемый период), выполнение которой обеспечило бы заводу максимальную прибыль от реализации продукции. Обычно подобные задачи сводятся к построению модели, представляющей собой систему линейных неравенств.

Математическая модель производственного процесса имеет вид ¹⁷:

$$\alpha = \begin{cases} \bar{Y}^n x \leq \bar{y}^{\text{расп}} \\ \bar{U} x \leq \bar{u}^{\text{расп}} \\ \bar{V} x \leq \bar{v}^{\text{расп}} \\ \bar{T} x \leq \bar{t}^{\text{расп}} \\ x^{\text{гп}} \leq \bar{E}^{\text{г}} x \\ x^{\text{мп}} \leq \bar{E}^{\text{м}} x \leq x^{\text{м}}, \text{ сб} \\ c^{\text{п}} \leq \bar{C}^T x \\ 0 \leq x \\ p(x) = \bar{P}^T x \end{cases} \quad (\text{I}, 79)$$

Задача оптимизации формулируется следующим образом: найти $x_{\text{опт}}$, удовлетворяющий условию α , такой, что $p(x_{\text{опт}}) = \max p(x)$, по всем x , для которых выполняется условие α . Одним из основных элементов модели является вектор производственной программы x ; компоненты x_d ($d = 1, \dots, l$) несут информацию о количестве продукции, полученной в d -ом производственном режиме. Потребление сырья должно происходить в соответствии с плановыми нормами расхода, представленными в виде матрицы $\bar{Y}^n$, элементы $\bar{y}_{jd}^n$ которой равны количеству j -го сырья ($j = 1, \dots, m$), необходимому для производства одной тонны продукции в d -ом производственном режиме.

Элементы матрицы $\bar{Y}^n$ нужно рассчитывать с применением методов математической статистики и ЦВМ. Исходной информацией для расчета служат сведения о загрузке сырья и количестве снятой продукции, взятые из технологических карт. В матричной форме представляются и нормы расхода тары; элементы $\bar{u}_{kd}$ матрицы $\bar{U}$ говорят о количестве тары k -го вида, необходимом для съема одной тонны продукции, изготовленной в d -ом производственном режиме ($k = 1, \dots, k_n$). Для расчета потребности в рабочей силе может быть использована матрица удельной трудоемкости $\bar{V}$. Ее элементы $\bar{v}_{fd}$ ($f = 1, \dots, f_n$) равны времени (в человеко-часах), затрачиваемому f -ой группой основных производственных рабочих на изготовление одной тонны продукции в d -ом режиме. Элементы находят, используя данные статистической обработки фотографий рабочего дня.

Перейдем теперь к построению матрицы использования оборудования T . При определении значений ее элементов $\bar{t}_{qd}$ ($q = 1, \dots, q_n$),

являющихся временем (в аппарато-часах) использования аппарата q -ой группы, необходимым для производства одной тонны продукции в d -ом технологическом режиме, нужно учитывать, что в этом режиме на аппаратах q -ой группы может изготовляться либо только товарный продукт, либо только один из полуфабрикатов, либо и полуфабрикат и товарный продукт. Поэтому различают четыре варианта расчета:

1) $\bar{t}_{qd} = 0$, если d -ой производственный режим не осуществляется в аппаратах q -ой группы;

2) $\bar{t}_{qd} = \bar{\tau}_{qd}$, где $\bar{\tau}_{qd}$ — время, требующееся на изготовление одной тонны товарной продукции в аппарате q -ой группы в d -ом производственном режиме;

3) $\bar{t}_{qd} = \beta_d \bar{\tau}_{qd}^\beta$, где $\bar{\tau}_{qd}^\beta$ — время производства одной тонны полуфабриката в d -ом производственном режиме в аппарате q -ой группы; β_d — количество этого полуфабриката, необходимое для изготовления единицы товарной продукции;

4) $\bar{t}_{dq} = \bar{\tau}_{qd} + \beta_d \bar{\tau}_{dq}^\beta$.

Времена $\bar{\tau}_{qd}$ и $\bar{\tau}_{dq}$ рассчитывают по данным технологических карт с применением методов математической статистики и ЦВМ, а значения β_d берутся из регламентов. Вводятся также вектор цены на продукцию $\bar{C}$ и вектор прибыли $\bar{P}$ (плановой), получаемой от реализации одной тонны товарной продукции. Нужды планирования и учета требуют знания количества выпущенной продукции в марочном и групповом ассортименте. Для перехода от вектора производственной программы к вектору количества продукции в марочном ассортименте применяют матрицу E^M , элементы которой $e_{id}^M = 1$ при условии, что в d -ом режиме изготавливается продукция i -ой марки, и $e_{id}^M = 0$, когда в этом режиме i -ая продукция не производится. Аналогично вводится матрица E^r перехода от вектора производственной программы к вектору продукции в групповом ассортименте.

В отдельную группу выделяются элементы модели, учитывающие ресурсы предприятия. К этой группе относится вектор располагаемого сырья $y^{\text{расп}}$, вектор ограничения по количеству тары $u^{\text{расп}}$, векторы располагаемой рабочей силы $v^{\text{расп}}$ (в человеко-часах) и фондов времени работы оборудования $t^{\text{расп}}$ (в аппарато-часах).

Особую группу составляют ограничения планового и сбытового характера. Это $x^{\text{пл}}$ — вектор обязательных плановых поставок; $x^{\text{п}}$ — вектор планового выпуска продукции в групповом ассортименте; $c^{\text{п}}$ — план по реализации продукции в денежном выражении; $x^{\text{сб}}$ — вектор, учитывающий возможности сбыта.

Знакомство с введенными выше обозначениями позволяет разобратся в формализованной записи задачи, из которой следует, что будет отыскиваться оптимальная программа работы цеха в условиях ограниченных производственных ресурсов: критерием оптимальности является максимум прибыли. Кроме того, левая часть модели может быть использована для нахождения количества сырья, тары,

рабочей силы, времени работы оборудования, необходимых для осуществления заданной производственной программы, а также объема производства в марочном и групповом ассортименте, стоимости реализуемой продукции и прибыли, которую можно получить в результате реализации. Задача оптимизации решается на цифровой вычислительной машине с применением одного из алгоритмов симплексного метода.

Оптимальное планирование и управление осуществляются для разных временных интервалов и имеют иерархическую временную структуру. На первом этапе определяется оптимальная годовая производственная программа $x_{\text{опт}}$ (Г). Для этого применяют методы линейного программирования к модели I. Так как завод заинтересован в выполнении оптимальной производственной программы, то ищут все ее показатели путем умножения вектора $x_{\text{опт}}$ (Г) на соответствующие матрицы и векторы, заказываются сырье, тара и т. д. Годовой план разбивают по кварталам пропорционально количеству рабочих дней. Выбранная программа является ориентировочной, так как все ограничения взяты с большой степенью неопределенности, поэтому она неоднократно корректируется по мере уточнения информации.

Техническая реализация АСУП предусматривает использование локальных систем оптимизаций, стабилизации параметров, сигнализации, систем переключения и дистанционного оборудования.

Информация о ходе технологического процесса от производственных объектов через датчики Д и преобразователи П (рис. I-34) поступает на местные вводные устройства — коммутаторы, которые унифицируют полученные от датчиков сигналы и передают далее информацию на центральную информационно-вычислительную машину, находящуюся на центральном пункте управления производством.

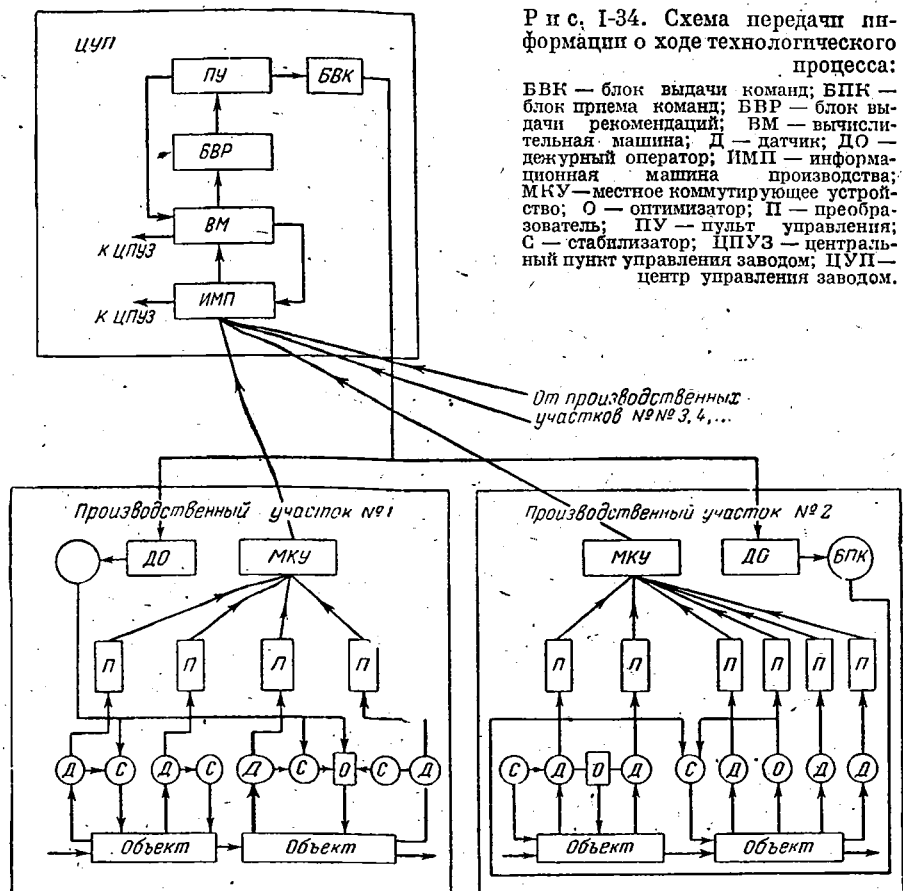
Современный уровень разработки локальных систем автоматизации и наличие достаточно надежных средств сбора и централизованной обработки информации, а также вычислительной техники позволяют управлять технологическими процессами отдельного производства из центрального пункта.

Информационная машина производит периодическую регистрацию технико-экономических показателей (ТЭП), сравнивает их с установочными, выдает сигналы при отклонении параметров и ТЭП за установленные пределы, регистрирует отклонения и выдает информацию на электронную вычислительную машину и в пункт управления предприятием. Вычислительная машина рассчитывает ТЭП участков производства по заложенным в программу формулам, а также производит математические и логические операции, в результате которых вырабатывается рекомендация на изменение технологических режимов.

Сменный инженер производства на основании анализа полученной рекомендации и информации о работе производственного участка принимает решение и дает команду оператору участка на изменение

Рис. 1-34. Схема передачи информации о ходе технологического процесса:

БВК — блок выдачи команд; БПК — блок приема команд; БВР — блок выдачи рекомендаций; ВМ — вычислительная машина; Д — датчик; ДО — дежурный оператор; ИМП — информационная машина производства; МКУ — местное коммутирующее устройство; О — оптимизатор; П — преобразователь; ПУ — пульт управления; С — стабилизатор; ЦПУЗ — центральный пункт управления заводом; ЦУП — центр управления заводом.



режима технологического процесса через блок выдачи команд (БВК). Оператор реализует команды, воздействуя на задатчики регуляторов и исполнительные органы.

Помимо названных операций, вычислительная машина выполняет работы по учету сырья и продуктов производства, разные исследовательские работы, связанные со снятием характеристик процесса, накоплением статистического материала и определением математических зависимостей между параметрами процесса для выработки алгоритмов управления. Оптимальные режимы определяются вычислительной машиной на основе полученной от процессов, информации и алгоритма управления, заложенного в машину.

Система централизованного управления производством должна: обладать достаточной надежностью (временный выход из строя отдельных элементов не должен вызвать серьезных нарушений в работе системы); строиться из унифицированных элементов;

обеспечить достаточную скорость обегания точек контроля, памяти, быстроту обработки информации и достоверность представленной информации.

Таким образом, АСУП объединяет и воспринимает информацию от всех предыдущих ступеней иерархии — локальных систем управления и стабилизации на уровне типовых процессов и аппаратов химической технологии, и систем управления комплексами аппаратов технологической схемы на уровне цеха.

9. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ — ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА КИБЕРНЕТИКИ

Анализ математических моделей, их реализация с целью оптимального проведения процессов и оптимального управления ими осуществляется при помощи вычислительных машин. Как кибернетические устройства вычислительные машины могут выполнять три функции: 1) проводить вычисления; 2) моделировать процесс; 3) управлять процессом.

Различают два класса вычислительных машин: непрерывного действия, или *аналоговые*, и дискретного действия, или *цифровые*.

Аналоговые вычислительные машины (АВМ)

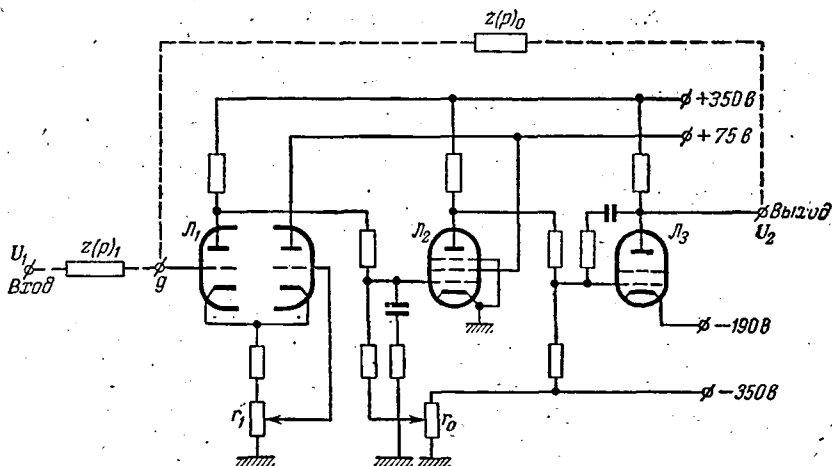
Эти машины называются аналоговыми вследствие использования в них принципа аналогий математических описаний не одинаковых по природе физико-химических явлений¹⁸⁻²².

Выше было показано (см. стр. 17), что такие различные по природе явления, как трение жидкости, теплопроводность, диффузия, поток электричества и другие описываются одинаковыми дифференциальными уравнениями, т. е. выражают изоморфность математических моделей разных процессов. Таким образом, пользуясь указанной аналогией математических описаний, уравнения физико-химических процессов можно решать как электрические уравнения при помощи аналоговой вычислительной техники. В этом смысле процесс, протекающий в химическом реакторе, аналогичен решению математической модели его на АВМ. Исследуя процесс на аналоговой машине, можно получить такие же результаты, как если бы мы воспроизводили работу реактора.

Использование аналоговой вычислительной техники строится на принципе, согласно которому переменные дифференциального уравнения процесса выражаются в единицах напряжения (вольтах), являющихся машинными переменными, а независимая переменная уравнения выражается через время, так как электрический процесс интегрирования машинных переменных развивается во времени. Аналоговые машины не производят дискретного счета; они производят непрерывные измерения напряжения, передаваемые на приборы и осциллограф.

Устройство аналоговой машины. Аналоговая машина представляет собой набор различных решающих блоков, осуществляющих отдельные математические операции с машинными переменными. Задача программирования уравнений на аналоговой машине сводится к определению способа соединения решающих блоков между собой с таким расчетом, чтобы полученная электрическая схема подчинялась по закону движения (в электрической форме) решаемому уравнению. Задача решения дифференциального уравнения, таким образом, сводится к регистрации изменений напряжений во времени в разных точках схемы. Определив способ соединения блоков машины, можно осуществить их электрическую коммутацию, т. е. набрать уравнение на машине и получить его решение в виде функции напряжения, представляющего исходную переменную, от времени в заданном масштабе для независимой переменной. При этом соблюдаются определенные соотношения между исходными переменными уравнения и машинными переменными (напряжением). Эти соотношения находят выражение в масштабах представления переменных. Действия над машинными переменными производятся одновременно и непрерывно во всех блоках машины.

Основным элементом аналоговой машины является операционный усилитель, представляющий собой усилитель постоянного тока с большим коэффициентом усиления (см. например, рис. I-35), меняющий знак напряжения (для этого он содержит обычно три каскада), снабженный специальной цепью обратной связи $[z(p)_0]$ и входной цепью $[z(p)_1]$. Здесь под обозначениями $z(p)$ следует понимать



Р и с. I-35. Принципиальная схема трехкаскадного усилителя постоянного тока:

$z(p)_0$ — комплексное сопротивление цепи обратной связи; $z(p)_1$ — комплексное сопротивление входной цепи операционного усилителя; L_1 — двойной триод типа 6Н9С; L_2 — пентод типа 6Ж8; L_3 — лучевой тетрод типа 6П6С; U_1 , U_2 — входное и выходное напряжения. Положение движка на сопротивлении r_1 подбирается по минимуму дрейфа выходного напряжения; положение движка на сопротивлении r_0 подбирается для приведения выходного напряжения к нулю («установка нуля»).

комплексные сопротивления соответствующих цепей в операторной форме.

В общем случае вид математической операции, выполняемой операционным усилителем, определяется отношением: $z(p)_0/z(p)_1$. Если обе цепи выполнены в виде активных сопротивлений (соответственно R_0 и R_1), то по первому закону Кирхгофа для точки g будем иметь:

$$U_2 = -U_1 \cdot \frac{R_0}{R_1}$$

Операционный усилитель, работающий в этом режиме, производит умножение машинной переменной на постоянный коэффициент.

При включении на вход усилителя трех сопротивлений в соответствии с первым законом Кирхгофа получим операцию суммирования:

$$U = -\left(U_1 \frac{R_0}{R_1} + U_2 \frac{R_0}{R_2} + U_3 \frac{R_0}{R_3}\right)$$

где U — выходное напряжение. Блок, реализующий операцию суммирования, называется сумматором.

Если в цепь обратной связи включен конденсатор C , операционный усилитель выполняет основную операцию при решении дифференциальных уравнений — интегрирование (соответствующий блок называется интегратором):

$$U_2 = -K \int U_1 dt$$

где $K = 1/RC$; R — сопротивление входной цепи.

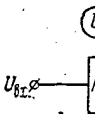
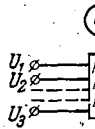
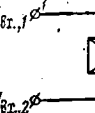
Условные обозначения указанных и других блоков аналоговых вычислительных машин, реализующих различные математические операции, представлены в табл. I-12.

Аналоговая машина «МН-7». Наиболее типичным представителем выпускаемых в СССР аналоговых машин является машина «МН-7» («Модель Нелинейная-7»). Эта машина имеет 16 операционных усилителей; 6 усилителей могут быть собраны по схеме интегрирования; 2 — по схеме дифференцирования; каждый из усилителей можно собрать по схеме суммирования, умножения переменной на постоянный коэффициент или инвертирования. Машина снабжена комплектом из четырех блоков нелинейности и имеет наборное поле для соответствующих коммутаций блоков.

Все переменные в машине изображаются напряжениями постоянного тока в диапазоне ± 100 в. В связи с этим блок умножения, представленный в табл. 2, при осуществлении операции умножения имеет перед сомножителями коэффициент 0,01. Поскольку максимальные значения сомножителей могут достигать 100 в, умножение на 0,01 гарантирует на выходе величину напряжения, не превышающую 100 в. Результат решения на машине наблюдается на осциллографе, а при медленно протекающих процессах — по стрелкам приборов. Кроме того, можно, остановив любое решение, измерить искомые величины.

ТАБЛИЦА I-12

Операции, выполняемые блоками аналоговых вычислительных машин,
и условные обозначения блоков

Решающее устройство	Выполняемая операция	Условные обозначения
Сумматор	$U_{\text{вых}} = -(a_1 U_1 + a_2 U_2 + \dots + a_n U_n) = -\sum_i a_i U_{\text{вх},i}$	
Интегрирующий блок (интегратор)	$U_{\text{вых}} = -K \int_0^t U_{\text{вх}} d\tau + U_0$, где $K = \frac{1}{RC}$; R — сопротивление; C — емкость конденсатора; U_0 — начальное условие	
Интегросумматор	$U_{\text{вых}} = U_0 - \sum_i K_i \int_0^t U_{\text{вх},i} d\tau$ $K_i = \frac{1}{R_i C}$	
Дифференцирующий блок	$U_{\text{вых}} = -K \frac{dU_{\text{вх}}}{d\tau}$	
Блок постоянных коэффициентов (масштабный элемент)	Умножение на постоянный коэффициент α : $U_{\text{вых}} = -\alpha U_{\text{вх}}$	
Инвертирующий блок	Перемена знака: $U_{\text{вых}} = -U_{\text{вх}}$	
Потенциометр	Умножение на постоянный коэффициент α без перемены знака: $U_{\text{вых}} = \alpha U_{\text{вх}}$ $0 \leq \alpha \leq 1$	
Блок умножения	$U_{\text{вых}} = 0,01 U_{\text{вх},1} \times U_{\text{вх},2}$	
Функциональный блок	Воспроизведение нелинейных зависимостей $U_{\text{вых}} = f(U_{\text{вх}})$	

При помощи модели «МН-7» решаются обыкновенные линейные и нелинейные дифференциальные уравнения до шестого порядка включительно или система, содержащая шесть уравнений первого порядка. Конструкция модели позволяет объединить в единую схему две машины и более, что соответственно увеличивает порядок уравнений моделируемого процесса.

Подготовка к набору уравнений на АВМ. Как уже указывалось, исходными данными для анализа процесса на аналоговой вычислительной машине являются дифференциальные уравнения, описывающие анализируемый процесс. Для набора дифференциальных уравнений на АВМ необходимо провести несколько подготовительных операций:

1. Составить структурную схему соединения решающих элементов, производящих математические операции над машинными переменными, согласно решаемому уравнению.
2. Выбрать масштабы представления переменных величин и времени.
3. Рассчитать параметры модели по коэффициентам исходных уравнений и выбранным значениям масштабов.
4. Определить начальные условия и возмущения модели в физических величинах, которые в АВМ представляют исходные переменные задачи.

Структурная схема для набора задачи на машине составляется путем сведения математических операций, заданных исходными уравнениями, к ряду операций, которые может выполнять АВМ, т. е. к интегрированию, суммированию, инвертированию (перемене знака) и функциональным преобразованиям.

Каждое исследуемое уравнение разрешается относительно соответствующей старшей производной, которая должна быть проинтегрирована цепочкой последовательно включенных интеграторов столько раз, пока на выходе этой цепочки не будет получена искомая переменная.

При помощи суммирующего блока получаем действительное значение старшей производной, руководствуясь структурой решаемого уравнения, разрешенного относительно старшей производной. При этом следует иметь в виду, что сумматор меняет знак напряжения, поэтому сумма оказывается умноженной на минус единицу. После интегрирования величины также оказываются умноженными на минус единицу.

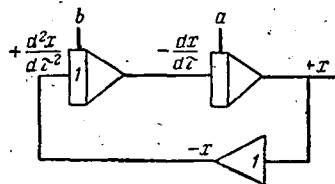
Приведем примеры составления структурных схем решения дифференциальных уравнений.

Пример I-5. Составить структурную схему для решения дифференциального уравнения с известными начальными условиями:

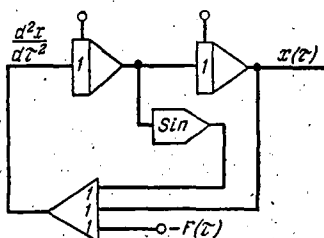
$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + x = 0 \quad x(0) = a \quad x'(0) = b$$

Уравнение переписываем относительно старшей производной:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = -x$$



Р и с. 1-36. Блок-схема решения уравнения (к примеру 1-5).



Р и с. 1-37. Блок-схема решения уравнения (к примеру 1-6).

Число интеграторов равно порядку решаемого уравнения. В данном случае необходимы два интегратора. Для образования старшей производной следует в соответствии с решаемым уравнением взять текущее значение искомой функции с обратным знаком; для этого используем один инвертирующий блок (рис. 1-36).

Пример 1-6. Составить структурную схему для решения нелинейного дифференциального уравнения при известных начальных условиях:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + \sin \frac{dx}{d\tau} + x = F(\tau)$$

Перепишем уравнение относительно старшей производной:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = F(\tau) - x - \sin \frac{dx}{d\tau}$$

Для получения искомой функции необходимы два интегратора, для получения $\sin(dx/d\tau)$ — один функциональный блок. Для введения внешнего воздействия $F(\tau)$ можно использовать специальный генератор либо воспроизводить эту величину при помощи решающих элементов машины. Для получения суммы членов правой части уравнения нужен один сумматор. Структурная схема представлена на рис. 1-37.

Масштабы представления переменных выбираются на основании фактических данных об исследуемом процессе с соблюдением условия минимальной погрешности решения задачи. Последнее обеспечивается выбором наибольшего допустимого напряжения на каждом решающем элементе в процессе решения задачи.

Независимая переменная уравнения в АВМ представляется временем. Масштаб времени выбирается исходя из постановки задачи и требования наилучших условий работы модели. На АВМ можно работать в натуральном, укороченном или растянутом масштабе времени.

Все физические величины, входящие в систему дифференциальных уравнений, выражаются в виде напряжений, умноженных на некоторый масштабный коэффициент. Если x — зависимая переменная, а U_x — представление этой переменной на АВМ, то, вводя некоторый коэффициент перехода N_x от исходных переменных задачи к машинным переменным, запишем: $x = N_x U_x$.

Часто для удобства исходные переменные измеряют в относительных единицах X с пределами изменения 0—1. В этом случае целесообразно рабочий диапазон напряжений машины (обычно от 0

до ± 100 е) считать за диапазон от 0 до ± 1 машинной единицы (т. е. 100 е эквивалентны 1 машинной единице). Масштабные коэффициенты при этом всегда численно равны 1, что очень удобно при определении коэффициентов передачи отдельных реагирующих элементов, в особенности при решении нелинейных дифференциальных уравнений. Так как при решении задач не всегда можно указать границы изменения параметра, то масштабные коэффициенты уточняются в ходе машинного решения.

Все последующие этапы решения задач расчета и моделирования на АВМ будут ясны из следующего примера.

Пример 1-7. Пусть в аппарате периодического действия при постоянной температуре проводится сложная реакция и скорости соответствующих простых реакций соответствуют стехиометрическим соотношениям:



где A, B — исходные компоненты; R, S — продукты реакции; w_{r1}, w_{r2} — скорости реакций; k_1, k_2 — константы скоростей реакций, C_A, C_B, C_R — соответствующие концентрации.

Напишем дифференциальные уравнения для каждого компонента:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B \quad \frac{dC_B}{d\tau} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_R$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = 2k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_R \quad \frac{dC_S}{d\tau} = 3k_2 C_B C_R$$

Преобразуем переменные кинетических уравнений, выражая их через напряжения (τ_M — машинное время):

$$\frac{dU_A}{d\tau_M} = \alpha_1 U_A U_B \quad \frac{dU_B}{d\tau_M} = -\alpha_2 U_A U_B - \alpha_3 U_B U_R$$

$$\frac{dU_R}{d\tau_M} = \alpha_4 U_A U_B - \alpha_5 U_B U_R \quad \frac{dU_S}{d\tau_M} = \alpha_6 U_B U_R$$

где

$$\alpha_1 = 100k_1 N_{CB} N_\tau \quad \alpha_2 = 100k_1 N_{CA} N_\tau$$

$$\alpha_3 = 100k_2 N_{CR} N_\tau \quad \alpha_4 = 2 \cdot 100k_1 \frac{1}{N_{CR}} N_{CA} N_{CB} N_\tau$$

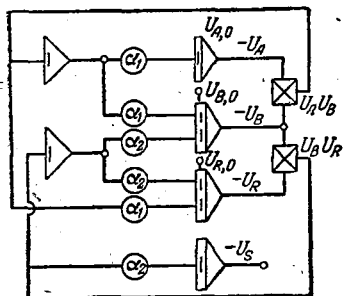
где

$$\alpha_5 = 100k_2 N_{CB} N_\tau$$

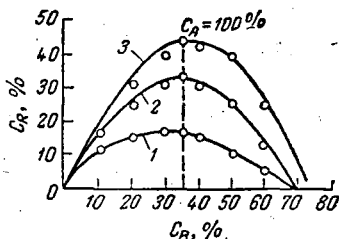
$$\alpha_6 = 3 \cdot 100k_2 \frac{1}{N_{CS}} N_{CB} N_{CR} N_\tau$$

Структурная схема набора задачи дана на рис. 1-38. В качестве начальных условий при $\tau_M = 0$ принимаем: $U_A = U_{A,0}$; $U_B = U_{B,0}$ и $U_R = U_{R,0} = U_S = 0$.

Задача заключается в выборе соотношений исходных компонентов A и B и соотношений констант скоростей реакций для получения максимального



Р и с. 1-38. Структурная схема набора задачи (к примеру 1-7).



Р и с. 1-39. Кривые выхода продукта R , полученные на аналоговой вычислительной машине:

1 — $k_1/k_2 = 0,5$; 2 — $k_1/k_2 = 1$;
3 — $k_1/k_2 = 2$.

выхода продукта R . Изменяя начальную концентрацию компонента B заданном ряда значений U_B , о, т. е. варьированием напряжения, задающего начальные условия, получим зависимость концентраций желаемого продукта реакции от C_B . Значения C_R фиксируются по вольтметру.

На рис. 1-39 показаны кривые выхода продукта R при трех отношениях констант скоростей реакции. Различные отношения k_1/k_2 достигаются подбором постоянных или переменных сопротивлений, которые легко коммутируются на наборном поле машины. Как следует из рис. 1-39 при $C_B = 35\%$ выявлен максимум C_R , который сохраняется независимо от отношения k_1/k_2 . Следовательно, при концентрациях $C_A = 100\%$ и $C_B = 35\%$ по отношению к продукту R выбраны оптимальные условия проведения реакции.

Цифровые вычислительные машины (ЦВМ)

Цифровая вычислительная машина может быть описана как некоторое устройство, предназначенное для выполнения ряда арифметических и логических операций. Ее использование для решения различных задач основано на том, что любой вычислительный процесс может быть также представлен в виде последовательности элементарных действий. При решении задач вручную человек руководствуется именно тем, в каком порядке необходимо выполнять эти элементарные действия, поскольку изменение очередности выполнения приведет к неправильному результату. Очевидно, если машине некоторым образом задать в виде отдельных инструкций характер и порядок переработки информации, то, обладая значительной скоростью выполнения отдельных операций, она может решить ту же задачу значительно быстрее. При решении задач на ЦВМ очередность выполнения отдельных операций задается программой, а вид перерабатываемой информации — в исходных данных.

В цифровых вычислительных машинах, в отличие от аналоговых, программа и исходные данные представляются в дискретной форме, т. е. в виде чисел. Поступая в машину, числовая информация

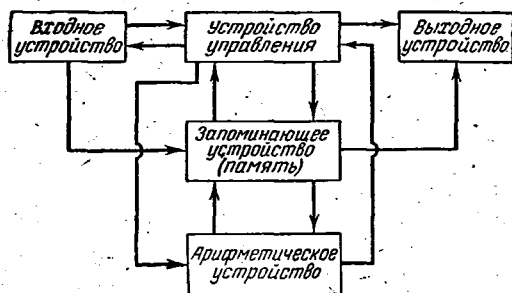
преобразуется в последовательности электрических импульсов, над которыми в дальнейшем выполняются все операции. Цифровые вычислительные машины, как правило, не оперируют с числами, записанными в десятичной системе счисления. Для представления чисел в машине обычно используется двоичная система счисления, когда все числа представляются в виде комбинаций цифр 0 и 1. Если даже числовая информация и вводится в машину в десятичном коде, она в дальнейшем преобразуется в двоичный. При конструировании ЦВМ двоичный код получил распространение лишь потому, что он просто реализуется технически.

ЦВМ может выполнять ряд операций — команд по переработке числовой информации. Набор команд, которые может выполнять машина, составляет ее систему команд. Но для того, чтобы машина начала считать, ей необходимо сообщить программу и исходные данные. Программа и числовая информация обычно представляются машине отдельно. Это позволяет использовать одну и ту же программу для решения задачи с различными исходными данными. Программа и исходные данные наносятся на материальный носитель (перфорированную бумажную ленту или перфокарты) в виде серии пробивок, соответствующих, например, международному телеграфному коду и вводятся в машину. После этого выполняются команды программы, которые сообщают машине, как выполнить необходимые вычисления на языке ее операций. По завершении вычислений машина выводит результаты в заданной форме на одно из устройств печати.

Эффективность использования ЦВМ для решения задачи определяется прежде всего тем, насколько быстро она может выполнять операции, имеющиеся в ее системе, и тем, насколько большие массивы чисел могут перерабатываться одновременно. В связи с этим в качестве основных характеристик мощности вычислительных машин используются такие, как быстродействие и объем запоминающего устройства. Быстродействие машины характеризуется числом отдельных операций, выполняемых в секунду, а объем запоминающего устройства — числом ячеек, отведенных для хранения программы и исходных данных. Каждая ячейка — единица памяти — может хранить только одно число или один код определенной длины. Современные вычислительные машины способны выполнять миллион и более операций в секунду и имеют практически неограниченный объем запоминающего устройства.

Все цифровые вычислительные машины подразделяются на два типа: универсальные и специализированные. *Универсальные машины* предназначены для решения широкого класса задач и имеют, как правило, развитую систему команд и большой объем запоминающего устройства. *Специализированные машины* предназначены для решения узкого класса задач и используются в конкретных технологических или иных условиях.

Независимо от характера использования вычислительной машины и ее использования структурно она может быть представлена в виде



Р и с. I-40. Блок-схема цифровой вычислительной машины.

блок-схемы (рис. I-40) и содержит следующие блоки или устройства: запоминающее устройство; устройство ввода; устройство вывода; арифметическое устройство; устройство управления. Краткая характеристика каждого из этих устройств представлена ниже.

Запоминающее устройство. Запоминающее устройство предназначено для хранения программы, исходных и промежуточных данных. Любой код, записанный в запоминающем устройстве в процессе решения задачи может быть передан в любое другое устройство машины, сохраняясь при этом на старом месте. Объем запоминающего устройства определяется количеством ячеек. Каждая ячейка характеризуется числом разрядов, или битов, количество которых, в конечном счете, определяет точность представления чисел в машине.

Важнейшей характеристикой запоминающего устройства является время выборки одного слова информации. При этом под «словом» понимается число или команда, а под временем выборки — время, необходимое для отыскания слова в общем массиве слов и передачи его в другое устройство машины. Величина времени выборки определяет такой показатель машины, как быстродействие, поскольку при выполнении программы как команды, так и числа выбираются из памяти машины.

Техническая реализация запоминающих устройств, обладающих малым временем выборки, обычно связано с определенными трудностями, такими, как, например, ограниченная длина слов в машине. Поэтому в современных вычислительных машинах обычно используются два типа запоминающих устройств — оперативные (ОЗУ) и долговременные (ДЗУ).

ОЗУ характеризуются малым временем выборки и постоянно используются в процессе вычислений. Их емкость не превышает порядка нескольких тысяч единиц информации. Наоборот, ДЗУ обладают значительным временем выборки, но практически неограниченным объемом.

Резкое различие характеристик оперативной и долговременной памяти определяется тем, что они выполняются конструктивно

по-разному. Наиболее распространенным материалом для изготовления оперативной памяти являются магнитные элементы, допускающие высокие скорости перемагничивания. Магнитные сердечники имеют два устойчивых состояния: положительная намагниченность (хранение единицы) и отрицательная намагниченность (хранение нуля). Переход из одного состояния в другое осуществляется под воздействием тока, равного току насыщения сердечника. Конструктивно ячейка оперативной памяти выполняется следующим образом. Группа сердечников, соответствующая одному слову информации, пронизывается проводами, по которым проходит ток записи или считывания. Помимо этого каждый сердечник имеет провода записи и считывания. Если в сердечники подается, например, ток, равный току насыщения сердечника, то он перемагнитится из одного состояния в другое и при наличии импульса записи в соответствующем сердечнике запишет ноль или единицу. Аналогично можно организовать и чтение информации, если подать, например, ток записи нуля. Если сердечник находился в «нулевом» состоянии, то он не будет перемагничиваться и в проводе считывания не будет наводиться э. д. с. перемагничивания, однако если он был в состоянии «1», то э. д. с. возникает.

Долговременные запоминающие устройства в качестве носителя информации имеют либо магнитные ленты (лентопротяжные механизмы), либо ферромагнитный диск, нанесенный на поверхность вращающегося диска (магнитные барабаны). В обоих случаях у поверхности носителя устанавливаются головки записи — считывания, которые либо наводят э. д. с. на поверхности носителя, либо снимают наводимую э. д. с. Время выборки таких устройств определяется скоростью перемещения носителя относительно головок записи — считывания и изменяется в пределах от десятков мсек до нескольких секунд.

В процессе решения задачи ОЗУ и ДЗУ осуществляется постоянный обмен информацией, причем этот обмен чаще всего производится целыми массивами чисел.

Устройство ввода. Устройство ввода предназначено для ввода в память машины программы и числовой информации. Ввод производится обычно при помощи электро-механических аппаратов, скорость работы которых на несколько порядков ниже скорости работы других электронных устройств машины. В зависимости от класса вычислительной машины широкое распространение имеют два типа устройства ввода: *автономные и синхронные*. Автономные устройства ввода работают независимо от остальных устройств машины и, как правило, имеют собственные запоминающие устройства. При вводе информация размещается в этом запоминающем устройстве, а машина может выполнять в это время другие действия. При необходимости она может выбирать из этой памяти нужную информацию и продолжать вычисления. Если же устройство ввода работает синхронно с машиной, то в процессе ввода она не может выполнять никаких других операций, кроме ввода.

Независимо от способа организации входных устройств они должны воспринимать информацию, представленную в виде серии пробивок на перфоленге или перфокартах и преобразовывать ее в последовательность импульсов. Если вводимая информация является числовой, то устройство ввода переводит ее из десятичного кода в код машины. Иногда процесс перевода чисел из одной системы счисления в другую производится по заранее составленным программам.

Устройство вывода. Устройство вывода предназначено для вывода промежуточных и конечных результатов расчета в форме, удобной для дальнейшего использования. В зависимости от типа выходного аппарата информация может быть выведена в виде двоичных или десятичных кодов, в виде таблиц или графиков. Вывод осуществляется электромеханическими устройствами и их скорость значительно ниже скорости работы машины. Поэтому, как и устройства ввода, в современных машинах они выполняются либо как автономные, либо как синхронные.

Арифметическое устройство. Любые операции над числами в вычислительной машине выполняются в арифметическом устройстве. Арифметическое устройство содержит различные блоки для выполнения отдельных операций (например, сложение — вычитание, умножение — деление). Для хранения чисел в процессе выполнения операций арифметическое устройство имеет собственные запоминающие устройства в виде специальных регистров, предназначенных для хранения одного числа. Количество регистров арифметического устройства обычно невелико и обычно не превышает 3—5, причем их содержимое индицируется на пульте управления.

Полный цикл работы арифметического устройства состоит из следующих этапов: а) вызов информации в регистры из запоминающего устройства; б) выполнение операции; в) передача результата в запоминающее устройство.

Устройство управления. Устройство управления машины обеспечивает автоматизацию вычислительных процессов в соответствии с программой. Программа решения задачи представляет собой определенный набор команд, порядок выполнения которых устанавливается при записи алгоритма вычислений. В соответствии с заданной программой устройство управления настраивает отдельные устройства машины на выполнение указанной последовательности команд. Попадая в устройство управления, команда расшифровывается и в другие узлы машины подаются соответствующие серии импульсов. Если это, например, арифметическая команда, то устройство управления обеспечит выбор операндов из запоминающего устройства, настроит арифметическое устройство на выполнение указанной операции и обеспечит засылку результата по указанному адресу.

Программирование. Цифровые вычислительные машины способны выполнять определенное число операций, заданное ее системой команд. Поэтому сложные вычисления должны быть разбиты на последовательность операций, присущих данной машине. Сведение

задачи к такой форме и запись ряда команд, по которым машина будет выполнять отдельные действия для получения решения, называется *программированием*, а последовательность команд называется *программой*.

Различают два вида программирования: ручное и автоматическое.

Ручное программирование основано на том, что вся последовательность действий, которую необходимо выполнять для получения конечного результата, записывается непосредственно в системе команд данной машины. Причем программа, составленная для одной вычислительной машины, не может быть реализована на другой, если их системы команд различаются. При ручном программировании программа составляется на уровне отдельных команд. Исходная задача представляется таким образом, чтобы ее решение можно было получить с помощью системы команд данной машины. Если, например, в системе команд отсутствует операция вычисления некоторой тригонометрической функции, то она должна быть заменена в программе последовательностью операций сложения, вычитания, умножения. Отсюда следует, что ручное программирование настолько специфично, что программист, работающий на одном классе машин, не может без дополнительных усилий на освоение системы команд составить программу для другой машины.

При составлении программ отдельные команды обычно располагаются по порядковым номерам и выполняются в этом же порядке. Однако этот порядок выполнения команд может быть нарушен, если в программе используются *команды передачи управления*. Команды передачи управления бывают двух типов — условного и безусловного перехода. Команда *у с л о в н о г о* перехода указывает конкретную команду, которая должна быть выполнена вместо следующей в последовательности команд только в том случае, если выполнено некоторое условие, например, число в данной ячейке больше числа, находящегося в регистре арифметического устройства. Команды *б е з у с л о в н о й* передачи управления изменяют указанную последовательность вычислений независимо от каких-либо условий. Эти команды используются для организации циклических вычислений, когда некоторую последовательность команд необходимо повторить несколько раз в зависимости от результатов промежуточных вычислений, или для организации разветвляющихся вычислительных процессов, когда в зависимости от результатов промежуточных вычислений необходимо выполнять расчет, например по различным формулам.

При ручном программировании весьма высока вероятность сделать ошибку при написании отдельных команд, так как команды отличаются только цифровыми кодами, а в программе их может быть десятки и сотни. Поэтому обычно для удобства программирования отдельные части программы, часто встречающиеся при решении различных задач, программируются однажды и помещаются в запоминающем устройстве. Подобные части программы носят название *стандартных программ*. Примерами стандартных про-

грамм могут служить программы вычисления элементарных функций, программы решения типовых задач вычислительной математики. Стандартные программы объединяются в б и б л и о т е к у стандартных программ и являются ценным подспорьем для любой вычислительной машины. Эти программы при необходимости могут включаться в данную программу без дополнительных затрат на их составление.

Программирование в машинных командах является относительно трудным для изучения: приходится изучать систему команд машины, запоминать коды операций, а полученная программа не имеет ничего общего с математической записью задачи. Кроме того, программа, составленная вручную, трудно отлаживается на машине, т. е. редко удается ее составить без ошибок.

Вследствие этого в последнее время значительное внимание уделяется вопросам *автоматизации программирования*. Автоматизация программирования заключается в том, что разрабатываются специальные языки записи алгоритмов решения, понятные человеку и машине. Алгоритм задачи, записанный с помощью обычного языка и алгебраических формул, наносится на перфоленту и вводится в память машины. Весь труд по выбору нужной последовательности команд и стыковке отдельных частей программы машин забирает на себя. Она составляет программу, при необходимости запоминает ее для дальнейших применений и решает задачу.

Преимущества автоматического программирования заключаются в легкости, с которой оно может быть освоено. Код языка автоматического программирования по сложности записи приближается к записи обычных математических формул и выбирается таким образом, что может быть применен на любой вычислительной машине независимо от системы команд. Поскольку он отличается от команд машины, то для его образования на язык машины используются специальные программы-трансляторы, заранее помещенные в запоминающее устройство машины.

В настоящее время из языков автоматического программирования для решения математических задач наибольшее распространение получили АЛГОЛ и ФОРТРАН. Эти языки являются общепринятыми и используются не только как средство программирования, но и как средство обмена алгоритмами между отдельными программами.

Порядок решения задач на ЦВМ. Процесс решения задачи на цифровой вычислительной машине состоит из нескольких взаимосвязанных этапов:

1. Составление математического описания процесса.
2. Выбор численного метода решения (оценка точности, затрат машинного времени) и разработка алгоритма.
3. Составление программы и ее отладка.
4. Решение.

Этап составления математического описания процесса — наиболее значительный и сложный в общем комплексе вопросов расчетного

исследования конкретного производства. Составление математического описания, адекватного реальному процессу, зависит, прежде всего от степени изученности последнего. Вместе с тем следует иметь в виду, что чрезмерное усложнение и детализация математического описания могут повлечь за собой серьезные вычислительные трудности, которые сделают невозможным решение задачи исследования даже при наличии мощных вычислительных машин. Поэтому на этапе составления математического описания необходимо всегда иметь четкое представление о вычислительных проблемах, связанных с решением используемых уравнений. Если подобная задача решается впервые и нет возможности воспользоваться опытом решения аналогичных задач, то следующим этапом является этап выбора численного метода и разработки алгоритма.

Выбор численного метода, в свою очередь, связан с характером решаемой задачи и часто диктуется возможностями имеющейся вычислительной машины. Например, нельзя решить систему линейных уравнений с того порядка на малой вычислительной машине прямыми методами, поскольку матрица ее коэффициентов может не поместиться в запоминающем устройстве или не может быть получена высокая точность. Таким образом, при анализе возможности решения математической задачи на ЦВМ требуется детальное знакомство с численными методами решения. С другой стороны, математическая задача в конкретной постановке является отображением физической сущности протекающего процесса со свойственными ему особенностями и ограничениями. Учет особенностей при составлении алгоритма решения часто значительно упрощает вычислительную процедуру без ограничения общности решения для процессов данного типа. Например, если известно, что решение лежит в области действительных чисел, то комплексные решения будут исключаться из рассмотрения при помощи логических операций.

После того, как выбран тот или иной численный метод решения задачи, целесообразно составить описание последовательности вычислительных операций, приводящих к конечному результату. С этой целью удобно воспользоваться представлением последовательности решения в виде блок-схемы. Последовательность действий, выполнение которой в указанном порядке приводит к решению задачи, носит название *алгоритма решения задачи*.

За составлением алгоритма решения непосредственно следует этап написания программы и ее отладки. В зависимости от уровня автоматизации программирования программа может составляться либо в терминах системы команд данной машины, либо в символах языка программирования. Составление программы на языке программирования выполняется значительно быстрее и с меньшим количеством ошибок, поскольку имеется возможность записи целой группы операций одним символом. Однако, как правило, программа, составленная автоматически, работает медленнее, чем программа, составленная вручную, и при относительно невысокой скорости машины с этим приходится считаться. Если программа составлена

в командах машины, то после ввода в память машины она сразу начинает выполняться. Однако программа, записанная в символах автоматического языка программирования, как правило, перед выполнением должна быть переведена в код машины, т. е. в рабочую программу.

Прежде чем приступить к решению задачи, необходимо убедиться, что программа составлена правильно, и что в процессе ее подготовки не были допущены различного рода ошибки. Убедиться в правильности работы программы можно путем сравнения промежуточных или конечных результатов машинного расчета с результатами ручного расчета отладочного варианта задачи. Может оказаться, что задача настолько сложна, что не может быть решена вручную. Тогда правильность работы программы можно оценить исходя из физической реализуемости получаемых промежуточных или конечных результатов. В зависимости от характера ошибок в программе весь процесс решения может повторяться, начиная с первого или любого другого этапа.

После того, как установлена, что программа работает правильно, выполняется решение при различных вариантах исходных данных.

Достоинства различных вычислительных машин. Достоинством цифровых машин является точность расчетов и большая скорость выполнения операций (от нескольких тысяч до сотен тысяч в секунду), что позволяет в кратчайший срок произвести такой объем вычислительной работы, на выполнение которой необходимы многие месяцы труда целой группы вычислителей.

ЦВМ особенно часто используются для решения такого типа задач, которые требуют применения методов последовательных приближений. ЦВМ являются средством оптимального проектирования, оптимального управления большими системами и при моделировании больших систем, которые недоступны для анализа и моделирования на аналоговых вычислительных машинах²³⁻²⁶. Наконец, ЦВМ применяются при статистическом анализе данных действующих производств, для определения характеристик управления и последующих оптимизационных исследований. Классификационная схема цифровых вычислительных машин представлена на рис. I-41.

Стоимость ЦВМ в первом приближении можно считать линейной функцией точности. В АВМ точность решения определяется точностью изготовления отдельных элементов схемы и стабильностью их работы. Линейной зависимости стоимости от точности здесь не наблюдается.

Цифровые машины, помимо большой точности, имеют большую гибкость и обладают в общем более широкими возможностями. Изготовление аналоговых машин на прецизионных элементах с точностью решения выше 0,01% нецелесообразно.

Следует иметь в виду, что отдавать предпочтение тому или другому типу машин можно, лишь тщательно изучив их возможности применительно к изучаемой проблеме.

1. Винер Н., Кибернетика, Изд. «Советское радио», 1958.
2. Красовский А. А., Поспелов Г. С., Основы автоматизации и технической кибернетики, Госэнергоиздат, 1962.
3. Якубайтис Э. А., Основы технической кибернетики, Изд. АН Латв. ССР, 1962.
4. Гуд Г. Х., Макоя Р. Э., Системотехника. Введение в проектирование больших систем, Изд. «Советское радио», 1962.
5. Бир Ст., Кибернетика и управление производством, Физматгиздат, 1965.
6. Иващенко А. Г., Техническая кибернетика, Изд. Техн. литературы, УССР, 1959.
7. Кафаров В. В., Хим. пром., № 4, 53 (1966); Кафаров В. В., Плюто В. П., Перов В. Л., Хим. пром., № 3 (1964).
8. Шенон К., Работы по теории информации и кибернетики, Издательство, 1963.
9. Капелович А. П., Инженерные методы расчета при выборе автоматических регуляторов, Металлургиздат, 1960.
10. Перов В. Л., Основы теории автоматического регулирования химико-технологических процессов, Изд. «Химия», 1970.
11. Сычевский Ю. В., Кафаров В. В., Измерительная техника, № 2, 5 (1965).
12. Темников Ф. Е., Теория отсчетных адаптаций, Труды МЭИ, Проблемы центротехники, вып. 62, МЭИ, 1963.
13. Айзерман М. А., Логика, автоматы, алгоритмы, Физматгиз, 1965.
14. Поспелов Д. А., Функция алгебры логики. Синтез и анализ схем, работа которых не зависит от времени, ч. II, МЭИ, 1960.
15. Беркли Э., Символическая логика и разумные машины, Издательство, 1961.
16. Труды I конгресса ИФАК, Изд. «Наука», 1961.
17. Ермоленко Б. В., Кафаров В. В., Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 61 (1969); ТОХТ, 3, № 6, 903 (1969).
18. Коган Б. Я., Электронные моделирующие устройства и их применение для исследования систем автоматического регулирования, Госэнергоиздат, 1963.
19. Малнев Ю. Н., Электронные математические машины, Книжки. изд., Куйбышев, 1963.
20. Левин Л., Методы решения технических задач с использованием аналоговых вычислительных машин, Изд. «Мир», 1966.
21. Кафаров В. В., Луценко В. А., Ж. ВХО Менделеева, 10, № 2 (1965). Труды МХТИ (Москва), вып. 51, 61 (1966).
22. Луценко В. А., Филякин Л. Н., Аналоговые вычислительные машины в химии и химической технологии, Изд. «Химия», 1969.
23. Ветохин В. Н., Бояринов А. И., Кафаров В. В. Основы вычислительной техники и программирования для инженеров-химиков, изд. МХТИ, Москва, 1971.
24. Китов А. И., Крипичев Н. А., Электронные вычислительные машины, Изд. «Наука», 1965.
25. Лоскутов В. И., Управляющие математические машины, Машгиз, 1962.
26. Данильченко И. А., Цифровая вычислительная машина, ЭСТ, Автоматизация производства и промышленная электроника, т. 4, Изд. «Советская энциклопедия», 1965, стр. 293.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ КИБЕРНЕТИКИ В АНАЛИЗЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

1. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ

Функции распределения. Структура математической модели любого процесса химической технологии, в котором происходит перемещение жидкостей и газов, определяется прежде всего гидродинамическими параметрами и проявляется в характере *распределения времени* пребывания частиц потока в рассматриваемой системе.

Этот характер распределения подвержен статистическим законам и находится по виду сигнала, проходящего через систему. В качестве такого сигнала используется подача вещества (индикатора) на вход системы в виде ступенчатого, импульсного или частотного возмущения (см. выше).

Статистическая *функция распределения* индикатора при нанесении импульсного возмущения (С-кривая) записывается в виде:

$$C = \int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau \quad (II,1)$$

Функция распределения времени пребывания $C(\tau)$ характеризует долю индикатора в выходящем потоке, находившуюся в системе времени, меньшее τ .

Среднее время пребывания $\bar{\tau}$ определяется из соотношения:

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} C(\tau) d\tau} \approx \frac{\sum \tau c}{\sum c} \quad (II,2)$$

Функцию распределения $C(\tau)$ представляют в виде:

$$C(\tau) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c}{c_0} = \frac{c}{\sum c \Delta\tau} \text{сек}^{-1} \quad (II,3)$$

где $\Delta\tau$ — интервал отбора проб.

Безразмерное время пребывания

$$\theta = \frac{\tau}{\tau} \quad (II,4)$$

При известном среднем времени пребывания C -кривую можно охарактеризовать уравнением

$$C = \frac{c}{c_0} = \tau C(\tau) \quad (II,5)$$

где c_0 — начальная концентрация на входе.

Д и с п е р с и я, или разброс рассматриваемой величины около среднего значения при непрерывном распределении для конечного числа эквидистантных точек (равные интервалы отбора проб), определяется по формуле:

$$\sigma_x^2 = \frac{\sum x_i^2 f(x_i)}{\sum f(x_i)} - \left[\frac{\sum x_i f(x_i)}{\sum f(x_i)} \right]^2 \quad (II,6)$$

Для дисперсии в единицах времени (σ_τ^2 , сек²) будем иметь:

$$\sum f(x_i) = \sum c_i \quad \sum x_i f(x_i) = \sum \tau_i c_i \quad \sum x_i^2 f(x_i) = \sum \tau_i^2 c_i \quad (II,7)$$

Для дисперсии в безразмерных единицах времени получим:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_\tau^2}{(\bar{\tau})^2} \quad (II,8)$$

Для C -распределения в безразмерном времени θ найдем:

$$\sigma^2 = \frac{\sum \theta^2 C}{\sum C} - 1 = \sum \theta^2 C \Delta \theta - 1 \quad (II,9)$$

Связь между функциями распределения при ступенчатом и импульсном возмущениях дается соотношениями:

$$F = \int_0^\theta C d\theta \quad C = \frac{dF}{d\theta} \quad (II,10)$$

Поскольку величина $C(\tau) d\tau$ характеризует долю вещества в выходящем потоке с возрастом τ и $\tau + d\tau$, то, умножив эту величину на концентрацию вещества c_A , остающуюся в элементе потока возраста $\tau + d\tau$, можно определить среднюю концентрацию c_A вещества, покидающего реальный аппарат:

$$\bar{c}_A = \int_{\tau=0}^{\tau=\infty} c_A C(\tau) d\tau \quad (II,11)$$

Расчет распределения времени пребывания частиц потока по приведенным выше соотношениям базируется на статистическом понятии *моментов* и связан с распределением плотности вероятностей. Нулевой момент распределения плотности вероятностей равен единице.

Первый момент есть математическое ожидание и измеряет положение. Второй момент есть дисперсия и измеряет рассеяние. Третий момент характеризует скошенность или асимметрию распределения. Четвертый момент характеризует остроту вершинности или крутость.

Теоретические моменты рассчитываются в пределах от 0 до ∞ по уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} M_0 &= \int_0^{\infty} C(\tau) d\tau \\ M_1 &= \frac{\int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} C(\tau) d\tau} \\ &\dots \dots \dots \\ M_m &= \frac{\int_0^{\infty} \tau^m C(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} C(\tau) d\tau} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},12)$$

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

$$\left. \begin{aligned} M_0 &= \sum_{i=1}^n c_i \Delta\tau \\ M_1 &= \frac{\sum_{i=1}^n c_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \\ &\dots \dots \dots \\ M_m &= \frac{\sum_{i=1}^n c_i \tau_i^m}{\sum_{i=1}^n c_i} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},13)$$

Однако расчет по формулам (II,13) в ряде случаев не дает достаточной точности. Особенно большие погрешности возникают при наличии затянутого «хвоста» экспериментальной C -кривой.

Ниже приводится более точный метод оценки параметров распределения, заключающийся в том, что при расчете используются осредненные ординаты C -кривой распределения при заданном пределе интегрирования. Последовательность расчета следующая:

1. Рассчитываются моменты для экспериментальной C -кривой по методу трапеций. Тогда для нулевого момента имеем

$$M_0^g = \int_0^a C d\tau \approx \sum_{i=1}^n c_{cp\ i} \Delta\tau \quad (II,14)$$

где $c_{cp\ i} = (c_{i+1} + c_i)/2$ — средняя ордината C -кривой на интервале $0 - a$.

Для момента любого порядка:

$$\begin{aligned} M_j^g &= \frac{\int_0^a \tau^j C d\tau}{\int_0^a C d\tau} = \frac{\int_0^a \left(\frac{\tau}{j+1} \right) d(\tau^{j+1})}{\int_0^a C d\tau} \approx \\ &\approx \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{c_{cp\ i}}{j+1} \right) \Delta(\tau^{j+1})}{\sum_{i=1}^n c_{cp\ i} \Delta\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{c_{cp\ i}}{j+1} \right) (\tau_{i+1}^{j+1} - \tau_i^{j+1})}{\sum_{i=1}^n c_{cp\ i} \Delta\tau} \end{aligned} \quad (II,15)$$

На основании уравнения (II,15) могут быть получены следующие соотношения:

$$M_1^g = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_{cp\ i} (\tau_{i+1} + \tau_i)}{\sum_{i=1}^n c_{cp\ i}} \quad (II,16)$$

$$M_2^g = \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n c_{cp\ i} (\tau_{i+1}^2 + \tau_{i+1}\tau_i + \tau_i^2)}{\sum_{i=1}^n c_{cp\ i}} \quad (II,17)$$

$$M_3^g = \frac{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n c_{cp\ i} (\tau_{i+1} + \tau_i) (\tau_{i+1}^2 + \tau_i^2)}{\sum_{i=1}^n c_{cp\ i}} \quad (II,18)$$

и т. д.

Расчет по приближенному соотношению (II,15) при интервале $\Delta\tau < 0,02\theta_{cp}$ дает результаты, практически полностью совпадающие с результатами расчета по точным теоретическим выражениям (II,12).

2. Рассчитываются моменты для моделей с пределами интегрирования от 0 до $\tau = a$, а не от 0 до ∞ , как это обычно делается, и решается система уравнений вида

$$\left. \begin{aligned} M_1^3 &= M_1^M \\ M_2^3 &= M_2^M \\ \dots &\dots \\ M_j^3 &= M_j^M \\ \dots &\dots \\ M_m^3 &= M_m^M \end{aligned} \right\} \quad (II,19)$$

где момент

$$M_j^M = \frac{\int_0^a \tau^j C \, d\tau}{\int_0^a C \, d\tau} \quad (II,20)$$

определен по модели.

Выбор точки обрыва кривой $\tau = a$ определяется условиями измерений (точностью и чувствительностью измерительных элементов), поскольку экспериментальная кривая служит для оценки правильности выбора самой модели. Число уравнений в системе (II,19) определяется количеством параметров модели. Для некоторых моделей (например, для ячеечной и для ячейки с застойной зоной, см. стр. 114) величина M_j^M может быть выражена в аналитической форме. В тех случаях, когда это сделать не удастся ввиду сложности аналитического решения уравнений модели, значение M_j^M следует искать непосредственным интегрированием решения уравнений модели.

Пример II-1². При установлении математической модели аппарата в результате наложения возмущения в виде дельта-функции (импульсный ввод индикатора) получены следующие значения концентрации индикатора на выходе из аппарата:

Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	35
Концентрация индикатора, г/м ³ жидкости	0	3	5	5	4	2	1	0

Построить кривую распределения.

Решение. Определяем функцию распределения $C(\tau)$ по уравнению (II,3). Для этого находим сначала сумму значений $\sum C \Delta\tau$ при интервале времени отбора проб $\Delta\tau = 5$ мин:

$$\sum C \Delta\tau = (3+5+5+4+2+1) 5 = 100 \text{ г} \cdot \text{мин} / \text{м}^3$$

Значения функции распределения $C(\tau) = c / \sum C \Delta\tau$ в зависимости от времени равны:

τ , мин	0	5	10	15	20	25	30
$C(\tau)$, мин ⁻¹	0	0,03	0,05	0,05	0,04	0,02	0,01

Чтобы получить функцию C , приводим время к безразмерному виду θ и $C(\tau)$ — к C . С этой целью находим среднее время пребывания в аппарате по уравнениям (II,2) или (II,13):

$$\bar{\tau} = \frac{\sum \tau c}{\sum c} = \frac{(5 \cdot 3) + (10 \cdot 5) + \dots + (30 \cdot 1)}{3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1} = \frac{300}{20} = 15 \text{ мин}$$

Безразмерное время на основании уравнения (II,4), составит:

$$\theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}} = \frac{\tau}{15}$$

Отсюда согласно уравнению (II,5) имеем:

$$C = \tau C(\tau) = \frac{15c}{\sum c \Delta \tau}$$

После подстановки соответствующих значений получим:

θ	0	1/3	2/3	1	4/3	5/3	2
C	0	0,45	0,75	0,75	0,60	0,3	0,15

По этим данным строим кривую распределения $C - \theta$ (рис. II-1).

Частотные характеристики. Эти характеристики получают циклическим вводом в аппарат индикатора (обычно по синусоиде) с определенной частотой; при этом на входе и выходе получают синусоидальные сигналы, отличающиеся друг от друга по амплитуде и фазе.

Частотный анализ позволяет заменять временные функции частотными при помощи операторного метода Лапласа. Оператор Лапласа определяется как:

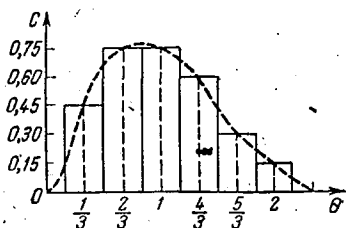
$$F(p) = \int_0^{\infty} e^{-p\tau} f(\tau) d\tau \quad (\text{II,21})$$

Это выражение означает, что если имеется функция $f(\tau)$, описывающая поведение какой-либо системы во времени, то ее можно заменить соответствующей функцией $F(p)$ комплексной переменной $p = j\omega$ (где $j = \sqrt{-1}$; ω — частота). Функция $f(\tau)$ называется оригиналом, функция $F(p)$ — изображением. Операция перехода от оригинала к изображению обозначается в виде:

$$F(p) \doteq f(\tau) \quad \text{или} \quad F(p) = L[f(\tau)]$$

Обратное преобразование Лапласа выражается равенством:

$$f(\tau) = \frac{1}{2\pi j} \int_{-j\infty}^{+j\infty} F(p) e^{+p\tau} d\tau \quad (\text{II,22})$$



Р и с. II-1. Построение кривой распределения (к примеру II-1).

Из этого выражения по величине $F(p)$ можно найти $f(\tau)$. Сокращенное обозначение перехода имеет вид:

$$f(\tau) \doteq F(p) \quad \text{или} \quad f(\tau) = L^{-1}[F(p)] \quad (II,22a)$$

По указанным соотношениям составлены таблицы перехода от $f(\tau)$ к $F(p)$ и обратно, обычно приводимые в литературе по автоматике.

Используя преобразования Лапласа, дифференциальные уравнения приводят к уравнениям в операторной форме. При этом производные заменяются выражениями в операторной форме согласно правилам:

$$\left. \begin{aligned} \frac{df}{d\tau} &\rightarrow pF(p) - pf(0) \\ \frac{d^2f}{d\tau^2} &\rightarrow p^2F(p) - p^2f(0) - pf'(0) \\ \frac{d^nf}{d\tau^n} &\rightarrow p^nF(p) - p^nf(0) - p^{n-1}f'(0) - pf^{(n-1)}(0) \end{aligned} \right\} \quad (II,23)$$

В частном случае, когда начальные условия для функций $f(\tau)$ вместе с производными до $(n-1)$ -го порядка равны нулю, приведенные выше формулы упрощаются:

$$\left. \begin{aligned} \frac{df}{d\tau} &\rightarrow pF(p) \\ \frac{d^2f}{d\tau^2} &\rightarrow p^2F(p) \\ \frac{d^nf}{d\tau^n} &\rightarrow p^nF(p) \end{aligned} \right\} \quad (II,23a)$$

и замена производной в исходном уравнении на преобразованное выражение в операторном уравнении сводится к умножению $F(p)$ на p^n , где n — порядок производной.

Аналогично можно также записать операторные выражения для членов, содержащих интегралы в исходном уравнении. При этом справедливо следующее правило:

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\tau f(\tau) d\tau &\rightarrow \frac{1}{p} F(p) \\ \int_0^\tau \dots \int_0^\tau f(\tau) d\tau &\rightarrow \frac{1}{p^n} F(p) \end{aligned} \right\} \quad (II,24)$$

При такой форме записи операторного уравнения на оператор p распространяются правила обращения с алгебраическими сомножителями, т. е. его можно выносить за скобки, производить сокращения и т. п. Это свойство оператора значительно облегчает многие действия над дифференциальными уравнениями, позволяя свести их к действиям над алгебраическими уравнениями.

Если выходную временную функцию преобразовать по Лапласу и отнести ее к входной временной функции, также преобразованной по Лапласу, то получим так называемую *передаточную функцию*:

$$W(p) = W(j\omega) = \frac{F_{\text{вых}}(p)}{F_{\text{вх}}(p)} = \frac{a}{A} e^{-j\varphi} \quad (\text{II}, 25)$$

где a/A — отношение амплитуд колебаний выходного и входного сигналов; φ — отставание по фазе выходного сигнала по сравнению с входным.

Построив передаточную функцию в широком диапазоне частот, можно получить диаграмму частотных характеристик, которая сравнивается затем с диаграммой известных частотных характеристик типовых моделей реакторов. В табл. II-1 (стр. 114) представлены передаточные функции типовых моделей аппаратов. Комбинацией различных моделей можно оценить передаточную функцию реального аппарата.

Рассмотрим получение передаточной функции на примере простого аппарата с мешалкой, в котором проводится реакция первого порядка.

Введем следующие обозначения: V_c — объемная скорость; $c_{\text{вх}}$ — состав на входе; $c_{\text{вых}}$ — состав на выходе; k — константа скорости реакции; V — объем аппарата; τ — время.

По материальному балансу имеем:

$$V_c c_{\text{вх}} - V_c c_{\text{вых}} - k V c_{\text{вых}} = V \frac{dc_{\text{вых}}}{d\tau} \quad (\text{II}, 26)$$

Проводя преобразования по Лапласу, получим:

$$V_c c_{\text{вх}}(p) - V_c c_{\text{вых}}(p) - k V c_{\text{вых}}(p) = V c_{\text{вых}}(p) p \quad (\text{II}, 27)$$

где p — оператор Лапласа.

Взяв отношение выхода к входу, найдем:

$$\frac{c_{\text{вых}}(p)}{c_{\text{вх}}(p)} = \frac{V_c/V}{(V_c/V + k + p)} \quad (\text{II}, 28)$$

Введем постоянную времени $T = V/V_c$. Тогда

$$\frac{c_{\text{вых}}(p)}{c_{\text{вх}}(p)} = \frac{1}{T \left(\frac{1}{T} + k + p \right)}$$

или

$$\frac{c_{\text{вых}}(p)}{c_{\text{вх}}(p)} = \frac{1}{Tp + Tk + 1} \quad (\text{II}, 29)$$

Полученное соотношение описывает изменение состояния системы во времени, т. е. неустановившееся состояние. Так как обычно измерения $c_{\text{вых}}/c_{\text{вх}}$ выполняются при установившемся состоянии, при котором p приближается к нулю, соотношение (II, 29) можно привести к виду:

$$\frac{c_{\text{вых}}(0)}{c_{\text{вх}}(0)} = \frac{1}{Tk + 1} \quad (\text{II}, 30)$$

Сравнивая уравнение (II,30) с передаточной функцией реактора полного смешения (см. табл. II-1 стр. 114), легко видеть, что уравнение кинетики реакции первого порядка в установившемся состоянии можно получить из передаточной функции заменой p на k . Это открывает путь оценки кинетики процесса по частотным характеристикам.

2. ТИПОВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В АППАРАТАХ

В зависимости от вида функции распределения все многообразие математических моделей потоков, возникающих в различных аппаратах, может быть представлено в виде некоторых типовых моделей, описанных ниже.

Модель идеального вытеснения

В соответствии с этой моделью принимается поршневое течение без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении субстанции в направлении, перпендикулярном движению (рис. II-2). Время пребывания в системе всех частиц одинаково и равно отношению объема системы к объемному расходу жидкости.

Математическое описание модели имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II},31)$$

где c — концентрация субстанции (вещества или энергии); τ — время; w — линейная скорость потока; x — координата.

Выходные кривые при ступенчатом $[F(\tau) = c/c_0]$ и импульсном $[C(\tau) = c/c_0]$ возмущениях представлены на рис. II-2. Как следует из вида выходных кривых, модели идеального вытеснения соответствует ранее рассмотренное звено чистого запаздывания (см. стр. 27). На графиках выходных кривых показано также безразмерное время $\theta = \tau V_c/V$, где V_c — объемная скорость потока; V — объем системы; τ — данное время.

Модели идеального вытеснения в первом приближении соответствуют процессы, происходящие в трубчатых аппаратах при отношении длины трубы к диаметру более 100.

Модель идеального смешения

Согласно этой модели принимается равномерное распределение субстанции во всем потоке (см. рис. II-2). Зависимость между концентрацией субстанции в потоке на входе ($c_{вх}$) и выходе ($c_{вых}$) имеет вид:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{V_c}{V} (c_{вх} - c_{вых}) \quad (\text{II},32)$$

Выходные кривые при ступенчатом и импульсном возмущении изображены на рис. II-2. Как следует из вида выходных кривых,

Типовые модели	Схема потока	Математическое описание	Характер отклика	
			сплюснутые возмущения	импульсное возмущение
1. Модель идеального вытеснения		$\frac{\partial c}{\partial z} = -w \frac{\partial c}{\partial x}$		
2. Модель идеального смешения		$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{V_0}{V} (c_{0x} - c)$		
3. Диффузионные модели вытеснения		$\frac{\partial c}{\partial z} = -w \frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$		
		$\frac{\partial c}{\partial z} = -\frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + R \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial c}{\partial R} \right)$		
4. Ячеечная модель		$\frac{1}{m} \frac{dc}{dz} = \sum_{i=1}^m (c_{i-1} - c_i)$		

Рис. II-2. Типовые модели структуры потоков в аппаратах химической технологии.

модели идеального перемешивания соответствует аperiodическое звено (см. стр. 00).

Функция отклика системы имеет вид:

$$C(\tau) d\tau = \frac{V_c}{V} e^{-V_c \tau / V} d\tau = \frac{e^{-\tau / \bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (\text{II},33)$$

где $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания в системе.

Модели идеального смешения следуют процессы, происходящие в цилиндрических аппаратах со сферическим дном в условиях интенсивного перемешивания при наличии отражательных перегородок.

Диффузионная модель

Различают однопараметрическую и двухпараметрическую диффузионную модели (см. рис. II-2).

Однопараметрическая модель. В данном случае основой является модель вытеснения, осложненная обратным перемешиванием, следующим формальному закону диффузии. Параметром, характеризующим модель, служит коэффициент турбулентной диффузии, или коэффициент продольного перемешивания D_L . При составлении однопараметрической диффузионной модели принимаются следующие допущения: изменение концентрации субстанции является непрерывной функцией координаты (расстояния); концентрация субстанции в данном сечении постоянна; объемная скорость потока и коэффициент продольного перемешивания не изменяются по длине и сечению потока.

При таких допущениях модель описывается уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w \frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{II},34)$$

Уравнение (II,34) отличается от уравнения (II,31) введением дополнительного члена $D_L \partial^2 c / \partial x^2$, учитывающего турбулентную диффузию или перемешивание (см. ниже). Величина D_L определяется опытным путем.

Двухпараметрическая модель. В этой модели учитывается перемешивание потока в продольном и радиальном направлениях, причем модель характеризуется коэффициентом продольного (D_L) и радиального (D_R) перемешивания. При этом принимается, что величины D_L и D_R не изменяются по длине и сечению аппарата, а скорость постоянна.

При условии движения потока в аппарате цилиндрической формы радиуса R с постоянной по длине и сечению скоростью уравнение двухпараметрической модели имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w \frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D_R}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial c}{\partial R} \right) \quad (\text{II},35)$$

При опытном определении коэффициентов продольного и радиального перемешивания D_L и D_R , их обычно представляют в виде безразмерных комплексов — критериев Пекле: $Pe = wL/D_L$ или $Pe_R = wL/D_R$, где L — определяющий линейный размер системы. Тогда уравнение диффузионной модели также приводится к безразмерному виду. С этой целью вводятся: безразмерная концентрация $c/c_0 = C$; безразмерная длина $l/L = z$ и время $\tau = L/w = V/V_c$, где V — объем системы; V_c — объемная скорость потока.

Учитывая, что объемная скорость принимается постоянной, уравнение (II,34) приводится к виду:

$$-\frac{dC}{dz} + \frac{D_L}{wL} \frac{d^2C}{dz^2} = 0 \quad (\text{II,36})$$

Если $D_L/wL = 0$ ($Pe = \infty$), то диффузионная модель переходит в модель идеального вытеснения; если $D_L/wL = \infty$ ($Pe = 0$), то диффузионная модель переходит в модель идеального смешения.

Выходные кривые диффузионной модели при ступенчатом или импульсном возмущении имеют вид, представленный на рис. II-2.

Для малых отклонений от потока идеального вытеснения, что часто наблюдается в трубчатых реакторах, С-кривые хорошо аппроксимируются нормальным гауссовским распределением, и связь между дисперсией σ^2 и D_L/wL дается уравнением:

$$\sigma^2 = 2 \frac{D_L}{wL} \quad (\text{II,37})$$

Ячеечная модель

Основой модели является представление об идеальном перемешивании в пределах ячеек, расположенных последовательно, и отсутствии перемешивания между ячейками (см. рис. II-2). Параметром, характеризующим модель, служит число ячеек m .

Математическое описание ячейечной модели включает m линейных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{dc}{d\tau} = \tau_n (c_{i-1} - c_i) \quad (\text{II,38})$$

где $i = 1, 2, \dots, m$.

Связь между распределением по С-кривой и числом ячеек m определяется из соотношения:

$$C = \frac{c}{c_0} = \frac{m\theta^{m-1}}{(m-1)!} e^{-m\theta} \quad (\text{II,39})$$

где $\theta = \frac{\tau}{V/V_c}$.

Соотношение между числом ячеек и дисперсией σ^2 дается в виде:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} = 2 \frac{D_L}{wL} - 2 \left(\frac{D_L}{wL} \right)^2 (1 - e^{-wL/D_L}) \quad (\text{II,40})$$

или с достаточной для практических расчетов точностью при $m > 10$

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} = 2 \frac{[D_L]}{wL} \quad (\text{II.40a})$$

При $m = 1$ ячеечная модель переходит в модель идеального смешения, а при $m = \infty$ — в модель идеального вытеснения. Выходные кривые ячеечной модели при ступенчатом и импульсном возмущениях имеют вид, представленный на рис. II-2.

Величина первых двух моментов кривой распределения для ячеечной модели, определяемых по экспериментальным данным, соответствует выражениям вида:

$$M_1^M = \frac{m}{b} \left\{ 1 - e^{-bx} \left[\frac{(bx)^m}{m!} + \frac{(bx)^{m-1}}{(m+1)!} + \dots + \frac{(bx)^2}{2!} + bx + 1 \right] \right\}$$

$$M_2^M = \frac{(m+1)m}{b^2} \left\{ 1 - e^{-bx} \left[\frac{(bx)^{m+1}}{(m+1)!} + \frac{(bx)^m}{m!} + \dots + \frac{(bx)^2}{2!} + bx + 1 \right] \right\}$$

где

$$b = m\varepsilon \quad \varepsilon = \frac{M_1^3}{V/V_c} \quad x = \frac{a}{M_1^3}$$

$$M_1^M = \left(\frac{M_1^3}{M_1^3} \right) = 1 \quad M_2^M = \frac{M_2^3}{(M_1^3)^2}$$

ТАБЛИЦА II-1
Передаточные функции типовых идеальных моделей

Типовые модели	Передаточная функция	Примечание
Модель идеального смешения	$\frac{1}{T_1 p + 1}$	$T_1 = V/V_c$, где V — объем аппарата; V_c — объемная скорость жидкости
Модель идеального вытеснения	e^{-pT_d}	$T_d = L/w$ — транспортное запаздывание аппарата, где L — длина аппарата; w — линейная скорость жидкости
m аппаратов идеального смешения равного объема в ряд	$\frac{1}{(T_1 p + 1)^m}$	—
m аппаратов идеального смешения неравного объема в ряд	$\frac{1}{(T_1 p + 1)(T_2 p + 1) \dots (T_n p + 1)}$	$[T_1 = V_1/V_c$
Модели идеального вытеснения и идеального смешения в ряд	$\frac{e^{-pT_d}}{T_1 p + 1}$	$\tau = V_T/V_c$

Кроме того, M_1^2 — величина первого момента кривой распределения, рассчитанная по опытным данным; M_2^2 — величина второго момента кривой распределения, рассчитанная по опытным данным; a — время, соответствующее моменту окончания опыта.

Ячеичной моделью оценивают функции распределения в последовательно соединенных аппаратах с мешалками, осуществляющими интенсивное перемешивание, абсорбционных и экстракционных колоннах при некоторых гидродинамических режимах, и, в первом приближении, в аппаратах с псевдооживленными слоями.

В табл. II-1 приведены передаточные функции типовых идеальных моделей.

Комбинированные модели

Не все реальные процессы удается описать при помощи рассмотренных выше моделей. В частности, это относится к процессам, включающим байпасные и циркуляционные потоки, а также к процессам при наличии застойных зон. В таких случаях используются комбинированные модели.

При построении комбинированной модели принимают, что аппарат состоит из отдельных зон, соединенных последовательно или параллельно, в которых наблюдаются различные структуры потоков: зона поршневого потока (идеального вытеснения), зона потока с идеальным перемешиванием; зона с продольным перемешиванием; застойная зона. Помимо этого, могут наблюдаться следующие локальные потоки: байпасный, циркуляционный, проскальзывание и т. д.

Наличие потоков указанных видов устанавливается по опытным кривым зависимости выходной величины от входной. Следует иметь в виду, что увеличением количества зон можно описать процесс любой сложности, но математическое моделирование одновременно усложняется.

На рис. II-3 представлены кривые отклика простейших комбинированных моделей на импульсное возмущение, расположенные под соответствующей компоновкой аппаратов.²

Рассмотрим пять наиболее общих комбинированных моделей, охватывающих широкий круг проточных аппаратов и реакторов (табл. II-2), в которых протекает реакция первого порядка.³ При расчете любого проточного аппарата в отсутствие химической реакции необходимо принять константу скорости реакции $k = 0$. Для указанных моделей представлены передаточные функции и уравнения для расчета при нанесении импульсного и частотного возмущений.

Анализируя данный реальный аппарат в соответствии с конкретными условиями процесса, всегда можно модель этого аппарата аппроксимировать одной из приведенных в табл. II-1 моделей.

Комбинированная модель смещения (рис. II-4). Модель составлена из двух контуров, включающих три зоны вытеснения (b), зону смещения (m) и две застойные зоны (d). Уравнения модели:

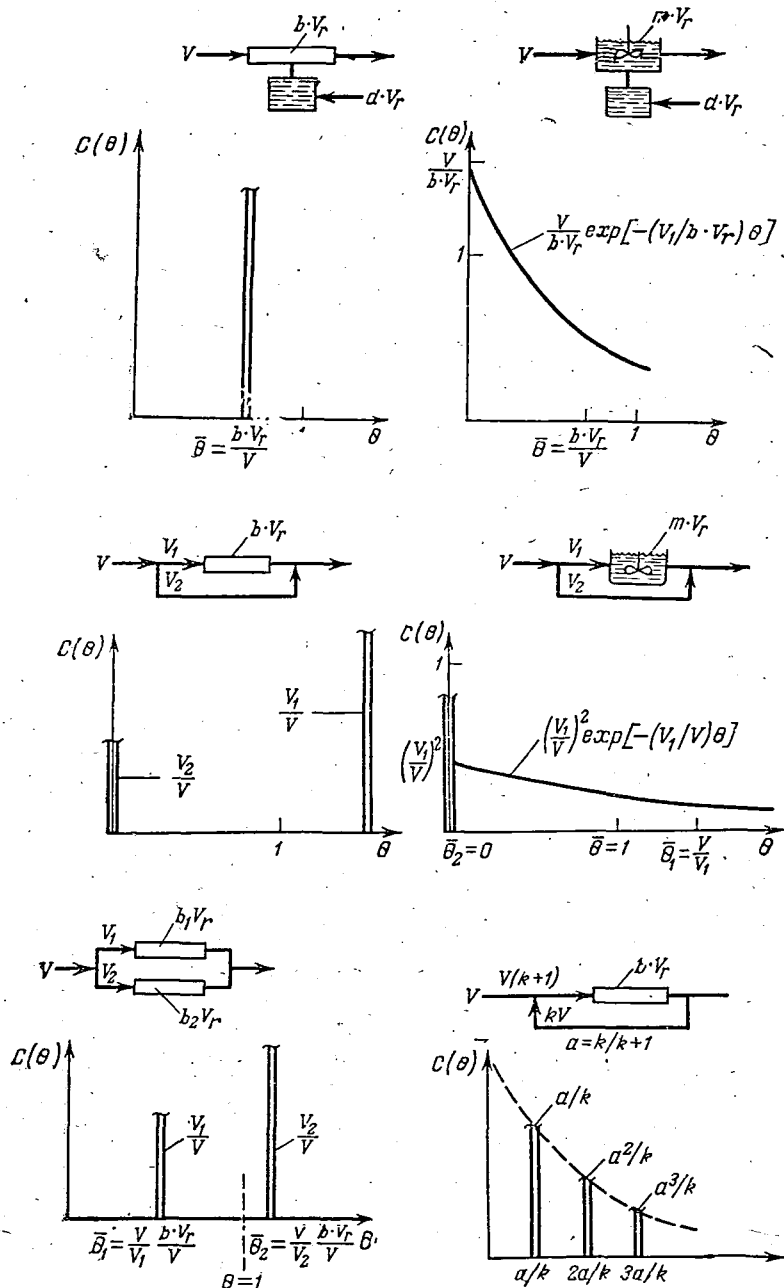
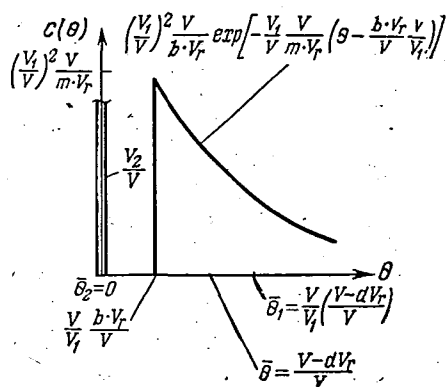
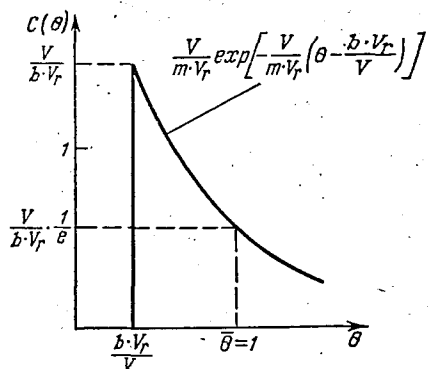
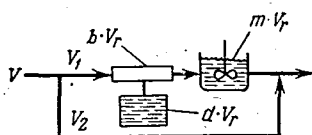
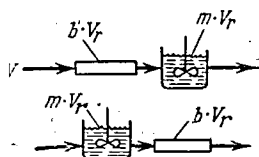
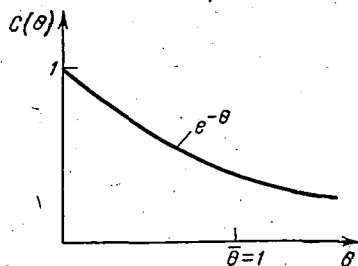
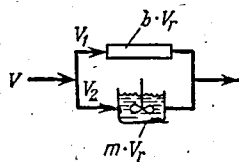
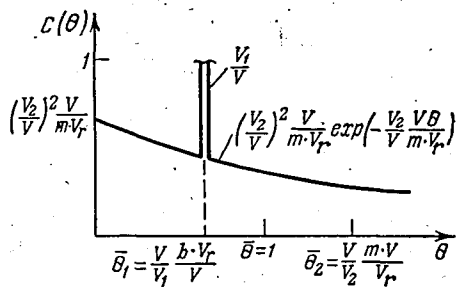
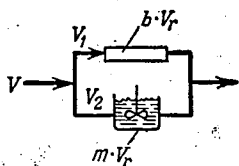


Рис. II-3. Импульсные кривые отклика
 v , v_1 , v_2 — объемные скорости; V_r — объем реактора; b — доля



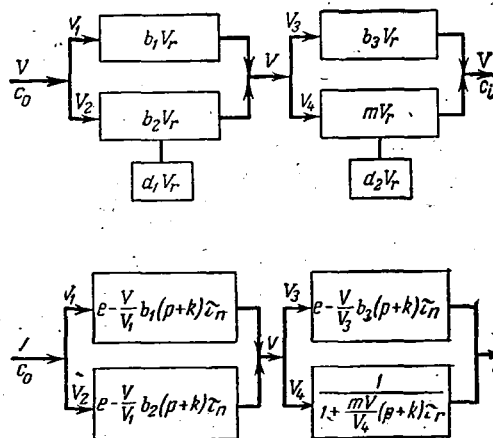
простейших комбинированных моделей:

оны вытеснения; m — доля зоны смешения; d — доля застойной зоны.

ТАБЛИЦА 11-2
Комбинированные модели непрерывных проточных аппаратов и проточных реакторов

Частный вид модели	Параметры	Характеристика модели	Области приложения моделей
Комбинированная модель смешения			
1. Идеальное смешение с застойной зоной	m	а) $V_1 = V_4 = V; V_2 = V_3 = 0; b_1 = b_2 = b_3 = d_1 = 0$ б) $m + d_2 = 1$	Смешение при малых скоростях вращения мешалки в цилиндрических или прямоугольных сосудах
2. Идеальное вытеснение с застойной зоной	b	а) $V_1 = V_3 = V; V_2 = V_4 = 0; b_2 = b_3 = m + d_2 = 0; b_1 = b$ б) $b + d_1 = 1$	Стационарный слой; экстракционные колонны
3. Идеальное смешение с проскальзыванием (стр. 341)	V_3 или V_4	а) $V_1 = V; V_2 = 0; b_1 = b_2 = b_3 = 0; d_1 = d_2 = 0$ б) $m = 1$	Смешение в аппарате при больших скоростях поступления исходных веществ и близко расположенных входе и выходе
4. Идеальное вытеснение с проскальзыванием (стр. 341)	V_1 или V_2	а) $V_3 = V; V_4 = 0; b = 0; b_2 = b_3 = 0; d_1 = d_2 = 0$ б) $b_1 = 1$	Насадочные аппараты; экстракционные колонны
5. Параллельные зоны идеального вытеснения	b_1 или b_2	а) $V_3 = V; V_4 = 0; b = 0$ б) $V_1 + V_2 = V$	Псевдооживленные слои; насадочные аппараты; экстракционные колонны
6. Последовательно соединенные зоны идеального смешения и идеального вытеснения	m или b	а) $V_1 = V_4 = V; V_2 = V_3 = 0; b_1 = b; b_2 = b_3 = d_1 = d_2 = 0$ б) $m + b = 1$	Аппараты с мешалками при вводе жидкости через крышку; стационарные слои; потоки в трубах; насадочные аппараты; экстракционные колонны
7. Параллельно соединенные зоны идеального смешения и идеального вытеснения	m или b V_3 или V_4	а) $V_1 = V; V_2 = 0; b_1 = b_2 = 0; b_3 = b; d_1 = d_2 = 0$ б) $b + m = 1$	Аппараты с мешалками при вводе жидкости через дно и выходе через крышку с хорошим смешением у лопастей; псевдооживленные слои
8. Идеальное смешение с проскальзыванием (стр. 341) и застойной зоной	m, V_3 или V_4	а) $V_1 = V; V_2 = 0; b_1 = b_2 = b_3 = 0; d_2 = 0$ б) $V_3 + V_4 = V; m + d_2 = 1$	Аппараты с мешалками; ввод и вывод жидкости через крышку при расположении мешалки на большом расстоянии от дна сосуда

Частный вид модели	Параметры	Характеристика модели	Области приложения моделей
Комбинированная модель с байпасом			
Различные сочетания зон	ε, η	б) с коррекцией факторов для каждого сочетания зон; б) идеальное $\eta=1$; смещение $\theta=0$ идеальное вытеснение $\varepsilon/\varepsilon_n=1$ $\eta=0$	Аппараты с мешалками; потоки в трубах; псевдооживленные слои; абсорбционные колонны
Модели с циркуляцией			
1. Циркуляция через два параллельных потока идеального вытеснения	N, V_1 или V_2 b_1 или b_2 $N, r/V$	а) $V+V_2=V_1$; б) $b_1+b_2=1$	Аппараты с мешалками и внутренней циркуляцией
2. Циркуляция с тремя различными замкнутыми контурами	N, V_1 или V_2	а) идеальное смещение и некоторое время пребывания в каждом контуре; б) одинаковые передаточные функции в каждом контуре; в) идеальное смещение $r/V=\infty$ а) $b_1=1; b_2=0$ б) $V+V_2=V_1$ в) $V_2 \ll V$	Аппараты с мешалками при высокой скорости внутренней циркуляции
3. Циркуляция над зоной идеального вытеснения	N, V_1 или V_2	То ж	То ж
Нечетная модель			
n ячеек идеального перемешивания в ряд	n	а) равные объемы и идеальное смещение в каждой ячейке; б) идеальное вытеснение $n=\infty$ в) идеальное смещение $n=1$	Аппараты с мешалками; псевдооживленные слои; абсорбционные колонны; экстракционные колонны; колонны с вращающимися дисками; газо-жидкостные контактные аппараты; стационарные слои



Р и с. II-4. Комбинированная модель смешения
и ее блок-схема.

передаточная функция

$$W(p) = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\frac{V_1 V_3}{V_2} e^{-\frac{V}{V_1} b_i (p+k) \tau_n}}{1 + \frac{mV \tau_n}{V_4} (p+k)} + \frac{V_1 V_3}{V_2} e^{-\frac{V}{V_1} b_i (p+k) \tau_n} - \frac{V}{V_3} b_3 (p+k) \tau_n \right] \quad (\text{II.41})$$

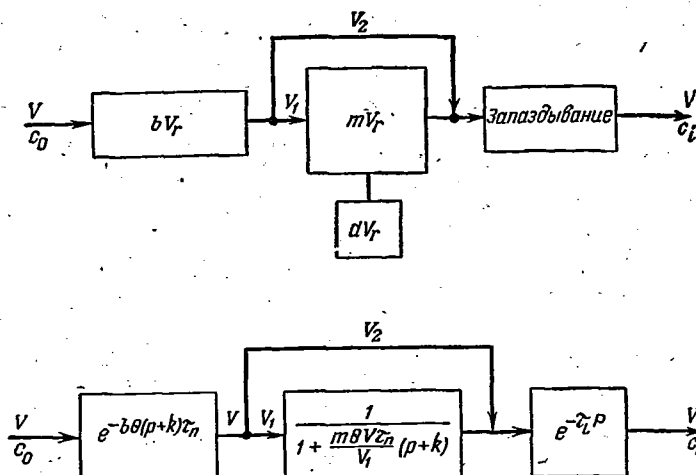
импульсная функция

$$C = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \sum_{i=1}^2 \frac{V_1 V_3}{V_2} e^{-\frac{V}{V_1} b_i k \tau_n} - \frac{V}{V_3} b_3 k \tau_n \delta \left(\theta - \frac{V}{V_1} b_i - \frac{V}{V_3} b_3 \right) + \\ + \frac{V_1 V_3}{mV} e^{-\frac{V}{V_1} b_i k \tau_n - \left(k \tau_n + \frac{V_4}{mV} \right) \left(\theta - \frac{V}{V_1} b_i \right)} v \left(\theta - \frac{V}{V_1} b_i \right) \quad (\text{II.42})$$

ступенчатая функция

$$F = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{V_1 V_3}{mV} \cdot \frac{e^{-\frac{V}{V_1} b_i k \tau_n}}{k \tau_n + \frac{V_4}{mV}} \times \right. \\ \times \left[1 - e^{-\left(k \tau_n + \frac{V_4}{mV} \right) \left(\tau - \frac{V}{V_1} b_i \right)} \right] v \left(\tau - \frac{V}{V_1} b_i \right) + \\ \left. + \frac{V_1 V_3}{V_2} e^{-\frac{V}{V_1} b_i k \tau_n} - \frac{V}{V_3} b_3 k \tau_n v \left(\theta - \frac{V}{V_1} b_i - \frac{V}{V_3} b_3 \right) \right\} \quad (\text{II.43})$$

где $V, V_1 - V_4$ — объемные скорости; $b_1 - b_3$ — доли зоны вытеснения; m — доля зоны смешения; $\delta(\tau)$ — единичная импульсная функция; $v(\tau)$ — единичная ступенчатая функция; p — оператор Лапласа; k — константа скорости реакции; $\tau_n = V_2/V$ — среднее время пребывания (V_2 — объем реактора); $\theta = \tau/\tau_n$ — безразмерное время.



Р и с. 11-5. Комбинированная модель с байпасом и ее блок-схема.

Комбинированная модель с байпасом (рис. 11-5). Модель составлена из зон вытеснения и смешения, застойной зоны, зоны запаздывания и байпаса. Уравнения модели:

передаточная функция

$$W(p) = \frac{e^{-\rho\epsilon - k(e - \tau_L)}}{\frac{\tau_n}{\eta}(p+k) + 1} \quad (11.44)$$

импульсная функция

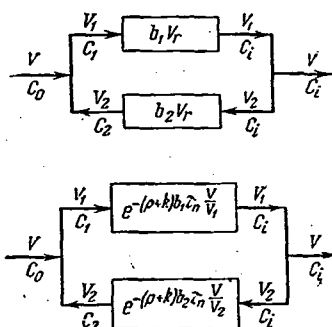
$$C = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \eta e^{-k(e - \tau_L) - (k\tau_n + \eta)\left(\theta - \frac{\epsilon}{\tau_n}\right)} \delta\left(\theta - \frac{\epsilon}{\tau_n}\right) \quad (11.45)$$

ступенчатая функция

$$F = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \frac{e^{-k(e - \tau_L)}}{k\tau_n + \eta} \left[1 - e^{-\frac{\tau_n}{k\tau_n + \eta}\left(k\tau_n + \eta\right)\left(\theta - \frac{\epsilon}{\tau_n}\right)} \right] v\left(\theta - \frac{\epsilon}{\tau_n}\right) \quad (11.46)$$

где ϵ — фазовый сдвиг системы (в единицах τ); η — коэффициент смешения (при идеальном смешении $\eta = 1$; при идеальном вытеснении $\eta = 0$); τ_L — время запаздывания.

Комбинированная модель с циркуляцией и зонами вытеснения (рис. 11-6). Уравнения модели:



Р и с. 11-6. Комбинированная модель с циркуляцией и зонами вытеснения и ее блок-схема.

передаточная функция

$$W(p) = \frac{\frac{V}{V_1} e^{-(p+k)\tau_n \frac{b_1 V}{V_1}}}{1 + \frac{V_2}{V_1} e^{-(p+k)\tau_n \left(\frac{b_1 V}{V_1} + \frac{b_1 V}{V_2} \right)}} \quad (\text{II.47})$$

импульсная функция

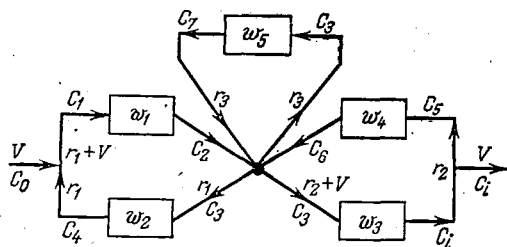
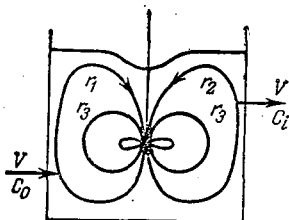
$$C = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \frac{V}{V_1} e^{-k\tau_n \frac{b_1 V}{V_1}} \sum_{N=1}^N \left\{ \left[\frac{V_2}{V_1} e^{-k\tau_n \left(\frac{b_1 V}{V_1} + \frac{b_2 V}{V_2} \right)} \right]^{N-1} \times \right. \\ \left. \times \delta \left(\theta - \frac{Nb_1 V}{V_1} + \frac{(N-1)b_2 V}{V_2} \right) \right\} \quad (\text{II.48})$$

ступенчатая функция

$$F = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \frac{V}{V_1} e^{-k\tau_n \frac{b_1 V}{V_1}} \sum_{N=1}^N \left\{ \left[\frac{V_2}{V_1} e^{-k\tau_n \left(\frac{b_1 V}{V_1} + \frac{b_2 V}{V_2} \right)} \right]^{N-1} \times \right. \\ \left. \times v \left(\theta - \frac{Nb_1 V}{V_1} - \frac{(N-1)b_2 V}{V_2} \right) \right\} \quad (\text{II.49})$$

где N — число рециклов.

Комбинированная модель с циркуляцией по трем замкнутым контурам (рис. II-7). Уравнения модели:



Р и с. II-7. Комбинированная модель с циркуляцией по трем замкнутым контурам и ее блок-схема.

передаточная функция

$$W(p) = \frac{\frac{V}{V+r} \left[\frac{N(V+r)}{V\tau_n} \right]^N}{\left[\frac{N(V+r)}{V\tau_n} + p + k \right]^N - a^N} \quad (\text{II},50)$$

импульсная функция

$$C = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \left(\frac{V+r}{r} \right)^{\frac{N-1}{N}} e^{-kN\theta} \sum_{i=0}^{N-1} \left\{ e^{a\tau_n\theta \cos \frac{2\pi i}{N}} \cos \left(a\tau_n\theta \sin \frac{2\pi i}{N} + \frac{2\pi i}{N} \right) \right\} \quad (\text{II},51)$$

ступенчатая функция

$$F = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \frac{\frac{V}{r} (a\tau_n)^N}{k_N^N - (a\tau_n)^N} + \left(\frac{V+r}{r} \right)^{\frac{N-1}{N}} e^{-kN} \times \\ \times \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{a\tau_n \cos \left(a\tau_n\theta \sin \frac{2\pi i}{N} \right) - k_N \cos a_1}{a_2 e^{-a\tau_n \cos \frac{2\pi i}{N}}} \right] \quad (\text{II},52)$$

где $r = r_1 + r_2 + r_3$ — объемная скорость циркуляции; N — число рециклов.

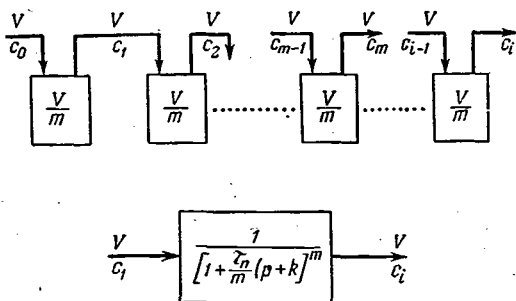
Здесь же обозначены:

$$a = \frac{N(V+r)}{V\tau_n} \left(\frac{r}{V+r} \right)^{1/N} \quad a_1 = \frac{2\pi i}{N} + a\tau_n\theta \sin \frac{2\pi i}{N} \\ a_2 = \left(a\tau_n \cos \frac{2\pi i}{N} - k_N \right)^2 + \left(a\tau_n \sin \frac{2\pi i}{N} \right)^2 \\ k_N = k\tau_n + \frac{N(V+r)}{V}$$

Ячеечная модель (рис. II-8). Модель составлена из ячеек идеального смешения. Уравнения модели:

передаточная функция

$$W(p) = \frac{1}{\left[1 + \frac{\tau_n}{m} (p+k) \right]^m} \quad (\text{II},53)$$



Р и с. II-8. Ячеечная модель и ее блок-схема.

импульсная функция

$$C = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \frac{m(m\theta)^{m-1}}{(m-1)!} e^{-m\theta} \left(1 + \frac{k\tau_n}{m}\right) \quad (\text{II},54)$$

ступенчатая функция

$$F = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{k\tau_n}{m}\right)^m} - \frac{e^{-m\theta} \left(1 + \frac{k\tau_n}{m}\right)}{\left(1 + \frac{k\tau_n}{m}\right)^m} \right] \times \\ \times \sum_{i=0}^{m-1} \left[\frac{1}{i!} (m\theta)^i \left(1 + \frac{k\tau_n}{m}\right)^i \right] \quad (\text{II},55)$$

где m — число ячеек.

Приведенные выше уравнения получаются на основании следующих преобразований. В качестве примера рассмотрим модель с двумя зонами вытеснения и циркуляцией (см. рис. II-6) при импульсном возмущении.

Материальный баланс для первой зоны вытеснения имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{V_1}{b_1} \cdot \frac{\partial c}{\partial V_r} - kc \quad (\text{II},56)$$

Уравнение (II,56) преобразуется по Лапласу при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} c &= 0 & \text{при} & \tau = 0 \\ c &= c_1 & \text{при} & V_r = 0 \end{aligned} \quad (\text{II},57)$$

Тогда уравнение (II,56) принимает вид:

$$\frac{c_i(p)}{c_1(p)} = e^{-(k+p) \frac{b_1 V_r}{V_1}} \quad (\text{II},58)$$

Так как $\tau_n = V_r/V$, уравнение (II,58) преобразуется

$$\frac{c_i(p)}{c_1(p)} = e^{-(p+k) b_1 \tau_n \frac{V}{V_1}} \quad (\text{II},59)$$

Аналогично для второй зоны вытеснения находим:

$$\frac{c_2(p)}{c_i(p)} = e^{-(p+k) b_2 \tau_n \frac{V}{V_2}} \quad (\text{II},60)$$

Уравнения (II,59) и (II,60) составляют два блока диаграммы II-6. С учетом материального баланса в точке выхода из системы (см. рис. II-6) получается общая передаточная функция всей системы.

Для импульсного изменения концентраций на входе выходная концентрация при введении оператора p определяется как:

$$c_i(p) = c_0 W(p) \quad (\text{II},61)$$

Таким образом, отклик системы при импульсном возмущении с учетом уравнения (II,23) можно представить в виде:

$$\frac{c_i(\tau)}{c_0} = L^{-1}[W(p)] = \frac{V}{V_1} e^{-k\tau_n b_1 \frac{V}{V_1}} L^{-1} \times \left\{ \frac{e^{-p\tau_n b_1 \frac{V}{V_1}}}{1 - \frac{V_2}{V_1} \exp\left[-(p+k)V\tau_n\left(\frac{b_1}{V_1} + \frac{b_2}{V_2}\right)\right]} \right\} \quad (\text{II,62})$$

Разлагая последний сомножитель в ряд и проводя обратное преобразование, получим:

$$\frac{c_i(\tau)}{c_0} = \frac{V}{V_1} e^{-k\tau_n b_1 V/V_1} \sum_{N=1}^N \left[\frac{V_2}{V_1} e^{-k\tau_n \left(\frac{b_1 V}{V} + \frac{b_2 V}{V_2}\right)} \right]^{N-1} \times \times \delta\left(\tau - \frac{Nb_1 V \tau_n}{V_1} + \frac{(N-1)b_2 V \tau_n}{V_2}\right) \quad (\text{II,63})$$

Полагая $\theta = \tau/\tau_n$, найдем импульсную функцию, представленную уравнением (II,48).

Используя ту же последовательность преобразований для получения ступенчатой функции, необходимо ввести соотношение:

$$\frac{c_i(\tau)}{c_0} = L^{-1} \frac{W(p)}{p} \quad (\text{II,64})$$

3. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ

Выбор и построение модели процесса. В каждом конкретном случае математическая модель создается, исходя из целевой направленности процесса и задач исследования, с учетом требуемой точности решения и достоверности используемых исходных данных. При анализе полученных результатов возможно повторное обращение к модели: после того как часть расчетов уже выполнена, в нее могут быть внесены коррективы.

Построение модели — самая тонкая и ответственная часть математического моделирования. При этом требуется не только и не столько знание математики, сколько глубокое понимание сущности описываемых явлений. Освоение методов кибернетики химиками-технологами создает базу для овладения принципами построения математических моделей процессов химической технологии. Построение любой математической модели начинают с формализованного описания объекта моделирования. При этом наиболее общим приемом разработки математического описания является блочный принцип (см. стр. 18). Согласно этому принципу составлению математического описания предшествует анализ отдельных «элементарных» процессов, протекающих в объекте моделирования. При этом

эксперименты по изучению каждого такого процесса проводят в условиях, максимально приближающихся к условиям эксплуатации объекта моделирования.

Вначале исследуют гидродинамическую модель процесса как основу структуры математического описания. Далее изучают кинетику химических реакций, процессов массо- и теплопередачи с учетом гидродинамических условий найденной модели и составляют математическое описание каждого из этих процессов. Заключительным этапом в данном случае является объединение описаний всех исследованных «элементарных» процессов (блоков) в единую систему уравнений математического описания объекта моделирования. Достоинство блочного принципа построения математического описания заключается в том, что его можно использовать на стадии проектирования объекта, когда окончательный вариант аппаратного оформления еще неизвестен.

В составе *математического описания*, разработанного на основе физической природы моделируемого объекта, можно выделить следующие группы уравнений:

1. Уравнения баланса масс и энергии, записанные с учетом гидродинамической структуры 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 для локальных элементов потоков. К этой группе относятся описания процессов массо- и теплообмена, химических реакций и др.

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

4. Ограничения на параметры процесса. При моделировании некоторых процессов необходимо принимать во внимание объективно существующие ограничения на диапазон изменения ряда параметров.

При отсутствии или весьма ограниченном объеме теоретических сведений о моделируемом объекте, когда неизвестен даже ориентировочный вид соотношений, описывающих его свойства, уравнения математического описания могут представлять собой систему эмпирических зависимостей, полученных в результате статистического обследования действующего объекта. Эти модели обычно называются *статистическими* и имеют вид корреляционных или регрессионных соотношений между входными и выходными параметрами объекта. Вывод указанных соотношений возможен лишь при наличии действующего объекта, который допускает выполнение определенного объема экспериментальных исследований. Помимо этого, недостатком таких моделей является относительная узость области изменения их параметров, расширение которой связано с серьезным усложне-

нием зависимостей. Разумеется, подобные модели в структуре уравнений не отражают физических свойств объекта моделирования, что затрудняет обобщение результатов, получаемых при их применении.

В отличие от статистических математические модели, которые построены с учетом основных закономерностей процессов, протекающих в моделируемом объекте, качественно более правильно характеризуют его даже при наличии недостаточно точных в количественном отношении параметров модели. Поэтому с их помощью можно изучать общие свойства объектов моделирования, относящихся к определенному классу.

При выборе модели необходимо учитывать следующее:

модель должна наиболее полно отражать характер потоков вещества и энергии при одновременно достаточно простом математическом описании;

параметры модели могут быть определены экспериментальным или другим способом;

при гетерогенных системах модели выбираются для каждой из фаз, причем модели для обеих фаз могут быть одинаковыми или различными (например, для тарельчатого массообменного аппарата — идеальное вытеснение для паровой или газовой фазы и идеальное смешение для жидкой фазы);

применительно к процессам, происходящим в гомогенных системах, с достаточной для практики точностью можно принять модель с сосредоточенными параметрами; для процессов, происходящих в гетерогенных системах, модель с сосредоточенными параметрами может быть принята при наличии сплошной фазы, а модель с распределенными параметрами — при наличии дисперсной (в случае жидкой дисперсной фазы применяется модель с сосредоточенными параметрами для обеих фаз, поскольку можно допустить идеальное смешение в пределах каждой капли);

отдельное рассмотрение каждой фазы гетерогенной системы допустимо при скоростях, значительно более низких, чем скорости инверсии или захлебывания; при достаточно больших скоростях фаз необходимо учитывать относительную скорость их движения или вводить фактор взаимодействия потоков. Следует принимать во внимание, что с изменением гидродинамического режима системы могут изменяться виды моделей. Тип математической модели существенно влияет на вид уравнений, используемых для построения математического описания.

К конечным уравнениям обычно сводится математическое описание стационарных режимов объектов, рассматриваемых как объекты с сосредоточенными параметрами, примером которых является реактор идеального смешения. Кроме того, уравнения этого типа применяют также при математическом описании более сложных объектов для выражения стационарных связей между разными параметрами.

Обыкновенные дифференциальные уравнения используют для математического описания нестационарных

режимов (динамики) объектов с сосредоточенными параметрами, а также стационарных режимов объектов с распределенными параметрами, в которых значения параметров зависят только от одной пространственной координаты. В первом случае в качестве независимой переменной в дифференциальных уравнениях применяют время, во втором — пространственную координату. Здесь следует отметить общность и даже тождественность математических описаний, которая иногда свойственна математическим моделям неодинаковых по аппаратурному оформлению объектов. Речь идет о нестационарных моделях периодически действующих реакторов идеального смешения и стационарных моделях реакторов идеального вытеснения. Тождественность математического описания при этом позволяет сделать заключение о тождественности оптимальных решений, хотя практическая реализация оптимальных условий в обоих случаях может быть существенно различной. Важной особенностью математического описания, куда входят обыкновенные дифференциальные уравнения, является то, что для них необходимо задание начальных условий.

Дифференциальные уравнения в частных производных используют для математического описания динамики объектов с распределенными параметрами или стационарных режимов таких объектов, в которых распределенность имеется более чем по одной пространственной координате. Для указанных уравнений при описании динамики объекта наряду с начальными условиями нужно также задавать условия, в общем случае задаваемые функциями времени. Для стационарных режимов объектов, характеризуемых уравнениями в частных производных, задают только граничные условия, которые могут зависеть от координат.

Исследование объектов, описываемых дифференциальными уравнениями, методом математического моделирования представляет иногда весьма трудную вычислительную задачу. Поэтому в ряде случаев вместо математического описания объекта дифференциальными уравнениями его характеризуют системой конечных уравнений, для чего от непрерывного объекта с распределенными параметрами переходят к дискретному с сосредоточенными параметрами, но имеющему ячеичную структуру. Формально математически замена непрерывного объекта дискретным эквивалентна замене дифференциальных уравнений разностными соотношениями. При этом для объектов, описываемых обыкновенными дифференциальными уравнениями, математическое описание представляют в виде системы конечно-разностных уравнений. Для процессов, характеризующих дифференциальными уравнениями в частных производных, результатом является система дифференциально-разностных уравнений.

Моделирующий алгоритм. Задачей разработки моделирующего алгоритма чаще всего является решение системы уравнений математического описания.

В простейших случаях, когда возможно аналитическое решение системы уравнений математического описания, необходимость спе-

циальной разработки моделирующего алгоритма, естественно, отпадает, так как вся информация получается из соответствующих аналитических решений. Когда математическое описание представляет собой сложную систему конечных и дифференциальных уравнений, от возможности построения достаточно эффективного моделирующего алгоритма может существенно зависеть практическая применимость математической модели. В особенности это важно при использовании модели для решения задач, в которые она входит в качестве составной части более общего алгоритма, например алгоритма оптимизации. Как правило, в таких случаях для реализации математической модели приходится применять средства вычислительной техники — аналоговые и цифровые вычислительные машины, без которых фактически нельзя ставить и решать сколько-нибудь сложные задачи математического моделирования и тем более — задачи оптимизации, где расчеты по уравнениям математического описания обычно повторяются многократно.

Математическая модель объекта, характеризующегося не очень сложными дифференциальными уравнениями, часто может быть реализована на аналоговой вычислительной машине. Однако самым универсальным средством решения задач математического моделирования являются цифровые вычислительные машины. При этом для решения системы уравнений математического описания необходимо иметь численный алгоритм.

Существующие в настоящее время методы численного анализа позволяют решать широкий круг задач математического моделирования. Тем не менее в некоторых случаях встречаются серьезные затруднения в применении общих методов численного анализа. К числу таких случаев прежде всего относятся следующие задачи математического моделирования: 1) решение систем конечных нелинейных уравнений с большим числом переменных; 2) интегрирование систем обыкновенных дифференциальных уравнений с краевыми условиями; 3) интегрирование систем дифференциальных уравнений в частных производных.

Для указанных проблем в численном анализе пока отсутствуют эффективные общие методы решения, поэтому в каждом конкретном случае при построении моделирующего алгоритма следует использовать особенности решаемой задачи. Существенную помощь может оказать знание физической природы получаемых решений, что иногда позволяет найти хорошие начальные приближения для итеративных процессов или даже разработать эффективные вычислительные алгоритмы. Примером является известный метод потарелочного расчета ректификационных колонн, при применении которого система нелинейных уравнений с большим числом неизвестных решается итеративным методом.

В ряде случаев моделирующий алгоритм бывает настолько сложным для реализации с помощью имеющихся в наличии вычислительных средств, что требуется изменить формулировку исходной задачи моделирования для упрощения математического описания. Это

упрощение часто достигается лишь ценой снижения точности математической модели путем замены некоторых аналитических выражений более простыми и, возможно, менее точными или за счет сокращения полноты математического описания при исключении из модели части параметров моделируемого объекта.

Проверка адекватности выбранной модели реальному объекту и ее коррекция. Проверка адекватности модели начинается с установления соответствия выбранной гидродинамической структуры потоков изучаемому объекту. Совпадение экспериментальной кривой отклика, найденной ступенчатым, импульсным или частотным методами, с графическим изображением решения является подтверждением возможности использования принятой модели. Экспериментальные кривые отклика получают на опытной установке, геометрически полностью подобной промышленной установке.

В большинстве случаев наличие застойных зон, а также байпасных и циркуляционных потоков можно установить визуально или при рассмотрении особенностей внутреннего устройства аппарата с учетом расположения точек ввода и вывода продуктов.

Наиболее просто установить адекватность рассматриваемого аппарата модели смешения путем нанесения опытных данных о распределении концентраций при ступенчатом вводе индикатора на график в координатах $\ln(1 - c_i/c_0) - \tau$. Если на таком графике получается прямая линия, то ее наклон и отсекаемые ею отрезки определяют параметры модели смешения или ее комбинаций. Это непосредственно вытекает из рассмотренных выше уравнений.

Так, для инерционного одностепенного звена, каким является модель смешения, при ступенчатом возмущении на основании уравнения (I,5) при коэффициенте усиления $K = 1$ имеем:

$$\frac{y}{x} = \frac{c_i}{c_0} = F(\tau) = (1 - e^{-\tau/T}) \quad (II,65)$$

Это уравнение непосредственно можно вывести из решения уравнения модели идеального смешения:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{1}{\tau_n} (c_0 - c_i) \quad (II,66)$$

где $\tau_n = V/V_c = T$.

Отсюда после разделения переменных и интегрирования получим:

$$\ln \left(1 - \frac{c_i}{c_0} \right) = -\frac{\tau}{\tau_n} \quad (II,67)$$

или

$$\frac{c_i}{c_0} = 1 - e^{-\tau/\tau_n} \quad (II,68)$$

Следовательно, в координатах $\ln(1 - c_i/c_0) - \tau$ — модель смешения при ступенчатом вводе индикатора должна давать прямую линию, тангенс угла наклона которой обратно пропорционален времени пребывания в зоне смешения l/τ_n или, соответственно, $1/m$, где m — объем зоны смешения.

Весьма наглядным графиком для оценки кривых отклика, отражающих ту или иную модель потока, является график функции интенсивности $\lambda(\tau)$. По физическому смыслу функция интенсивности есть мера вероятности выхода частицы потока из аппарата, которая находилась в нем в течение времени τ и покинула аппарат в течение промежутка времени $(\tau, \tau + d\tau)$. Функция интенсивности рассчитывается по уравнению

$$\lambda(\tau) = -\frac{d}{d\tau} \ln [\bar{\tau}(1 - F(\tau))] \quad (\text{II}, 69)$$

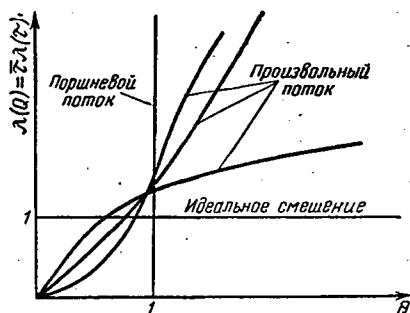
Для модели идеального смешения $\lambda(\tau)$ должна быть величиной постоянной, так как вероятность выхода частиц из такой системы не зависит от ее предыстории. Для потока поршневого типа тот факт, что все частицы потока покинут аппарат в момент времени $\bar{\tau} = V/V_c$, является достоверным, поэтому функция интенсивности в этом случае графически изображается в виде отрезка прямой, параллельной оси координат и проведенной из точки $\theta = 1$, где $\theta = \tau/\bar{\tau}$ на оси абсцисс (рис. II-9).

Функции интенсивности произвольных потоков без ярко выраженной неравномерности в средних характеристиках возрастного распределения располагаются, как показано на рис. II-9, между двумя взаимно перпендикулярными прямыми, соответствующими λ -функциям идеальных систем. Возрастающий характер этих функций объясняется тем, что чем дольше элемент жидкости остается в аппарате, тем больше вероятность того, что он его покинет.

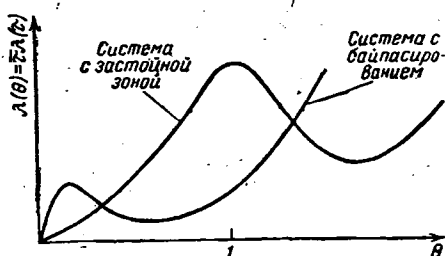
По той же причине вначале, когда аппарат покидает главная (проточная) часть потока, будет наблюдаться возрастание λ -функции и для системы с застойными зонами. После выхода основной массы частиц из проточных зон вероятность выхода из системы для оставшихся частиц уменьшается, так как большинство их принадлежит застойным зонам. Таким образом, в этом случае функция интенсивности не будет возрастать неограниченно, а, пройдя через максимум, начнет уменьшаться (рис. II-10). С течением времени частицы среды, попавшие в застойные зоны, постепенно начнут покидать систему. При этом опять чем дольше они будут оставаться в аппарате, тем больше будет вероятность их выхода из системы, т. е. λ -функция, пройдя через минимум, начнет неограниченно возрастать.

Характер функций интенсивности для потоков с байпасированием объясняется аналогичным образом. При этом по сравнению с предыдущим случаем меняются лишь относительные объемы проточной (байпасной) и застойной (в данном случае основной) части системы. Последнее наглядно отражается в характере зависимости для соответствующей λ -функции, изображенной на рис. II-10. Главное достоинство функций интенсивности заключается в том, что с их помощью факт существования в системе застойных зон устанавливается весьма просто и наглядно.

Для аппаратов, описываемых циркуляционными моделями, имеющими один или несколько циркуляционных контуров с ячейками



Р и с. II-9. Зависимость функции интенсивности от безразмерного времени для различных моделей потоков.



Р и с. II-10. Зависимость функции интенсивности от безразмерного времени для систем с застойной зоной и байпасированием.

идеального смешения, функции распределения времени пребывания удобно находить с помощью математического аппарата цепей Маркова^{5, 6}. Стохастическая матрица вероятности перехода, которая является определяющей при применении этого метода, полностью характеризует такую модель. Нетрудно найти определитель матрицы для крайних режимов работы аппаратов (идеальное смешение и идеальное вытеснение). Для режима идеального смешения:

$$K = \begin{bmatrix} 1 - \tau_n \Delta \tau & \tau_n \Delta \tau \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II},70)$$

где $\det K \rightarrow 1$; $\Delta \tau$ — интервал разбиения $\tau_n = V/V_c$.

При малых $\Delta \tau$ определитель матрицы (II,70) $\det \rightarrow 1$.

Модель идеального вытеснения можно представить в виде каскада m ячеек идеального смешения при стремлении $m \rightarrow \infty$ и постоянном объеме всей системы. Поэтому

$$K = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\tau_n}{m} \Delta \tau & \frac{\tau_n}{m} \Delta \tau & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 - \frac{\tau_n}{m} \Delta \tau & \frac{\tau_n}{m} \Delta \tau & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 1 - \frac{\tau_n}{m} \Delta \tau & \frac{\tau_n}{m} \Delta \tau \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II},71)$$

Матрица (II,71) является диагональной, и при малом $\Delta \tau$ и $m \rightarrow \infty$ определитель $K \rightarrow 0$. Для промежуточных режимов будем иметь $1 > K > 0$. Таким образом, в качестве критерия неидеальности смешения можно взять определитель матрицы вероятности перехода, изменение которого будет давать ширину спектра функций распределения времени пребывания. Предложен-

ный критерий неидеальности смешения позволяет оценить область применения любой модели (показывает ширину спектра функций распределения, т. е. универсальность модели).

На рис. II-11 представлено изменение определителя матрицы вероятности перехода двухконтурной циркуляционной модели для аппаратов с мешалкой и переменной структурой^{5, 6}. Модель с переменной структурой, как и следовало ожидать, описывает широкий спектр функций распределения для аппаратов с мешалкой (определитель изменяется от 1 до 0,9), что характеризует ее большую гибкость и универсальность. Чувствительность предлагаемого критерия к изменениям таких параметров аппарата, как положение мешалки и положение входа и выхода, говорит, что данный критерий учитывает такие неидеальности, как застойные зоны и просок, которые критерий Пекле характеризовать не может.

Для сравнения предложенного критерия и критерия Пекле возьмем ячеечную модель с прямым и обратным потоками, имеющую наиболее широкий спектр функций распределения времени пребывания. На рис. II-12 представлены изменения критерия Пекле и критерия неидеальности смешения K в зависимости от числа ячеек n и доли обратного потока α . Для примера найдем оба критерия для аппарата, описываемого моделью, содержащей десять ячеек, и долю обратного потока α , равную 1,6. Критерий Пекле для этой модели составляет 4,8, а предлагаемый критерий неидеальности смешения равен 0,97. Как тот, так и другой критерий показывают, что данная модель близка к модели идеального смешения.

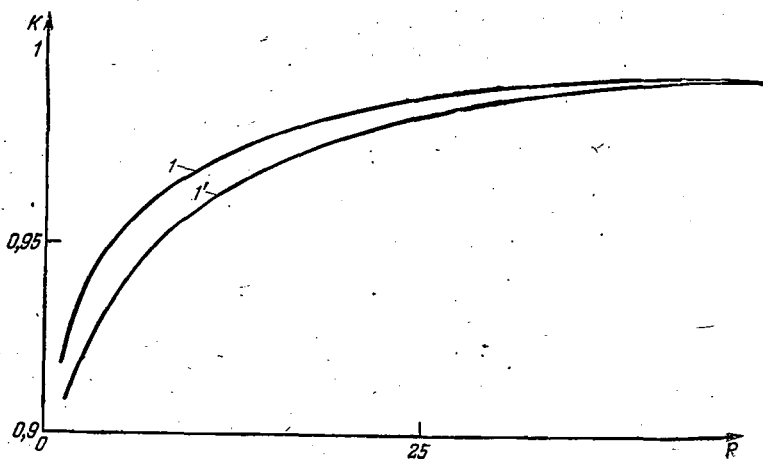
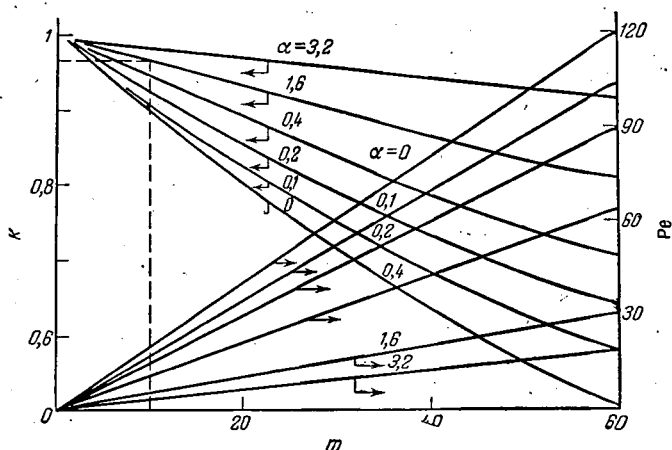


Рис. II-11. Зависимость критерия неидеальности смешения для аппаратов с мешалкой, описываемых двухконтурной циркуляционной моделью, от отношения циркуляционного потока к входному (R) и положений входа и выхода:

1 — вход и выход в верхней части аппарата; 1' — вход в верхний, выход в нижней части аппарата.



Р и с. II-12. Зависимость критерия неидеальности смешения $K = f(m)$ и критерия Пекле $Re = \varphi(m)$ для аппаратов колонного типа, описываемых ячеечной моделью с прямыми и обратным потоками, от числа ячеек m и доли обратного потока α .

Таким образом, критерий неидеальности смешения является оценкой для характеристики степени неидеальности смешения не менее универсальной, чем критерий Пекле, и характеризует широкий класс аппаратов: аппараты колонного типа — ячейчные модели, аппараты с мешалкой — циркуляционные модели.

Поскольку при разработке математических моделей приходится так или иначе использовать приближенные данные о возможных величинах некоторых параметров уравнений модели, возникает *задача коррекции модели*. Естественно, что решить задачу можно лишь при моделировании существующего процесса. Вместе с тем для коррекции математической модели могут быть с успехом применены и физические модели, воспроизводящие в сравнительно небольших масштабах основные физические закономерности объекта моделирования. Если в данном случае математическая модель удовлетворительно описывает свойства физических моделей, которые между собой также различаются масштабами, например лабораторная и полупромышленная установки, то можно допустить, что, по крайней мере в части основных свойств, математическая модель этой же структуры будет соответствовать и промышленному объекту.

Для того чтобы произвести коррекцию математической модели по результатам измерений на самом процессе или физической модели, необходимо прежде всего дать количественную оценку адекватности модели. Предположим, в общем случае, что в математической модели имеется m параметров, значения которых не могут быть заданы априорно. Пусть при обследовании реального процесса доступны для измерений i переменных, характеризующих состояние объекта.

Тогда можно составить следующую функцию, которая будет служить количественным выражением адекватности модели:

$$\Phi = \sum_{i=1}^m \alpha_i (\zeta_i - \bar{\zeta}_i)^2 \quad (\text{II}, 72)$$

где ζ_i — значения переменной величины в модели; $\bar{\zeta}_i$ — соответствующие ей значения, полученные в результате прямого измерения на моделируемом объекте; α_i — весовой коэффициент.

Весовые коэффициенты можно выбрать из соображений важности тех или иных переменных для последующего использования математической модели. Так, например, в простейшем случае, когда математическая модель процесса разрабатывается при изучении влияния условий разделения на характеристики конечных продуктов, наибольшие значения весовых коэффициентов принимаются для переменных, которые представляют в модели эти характеристики. Естественно, что чем больше измеряемых переменных может быть включено в выражение (II, 72), тем точнее производится оценка адекватности модели реальному процессу.

С другой стороны, функция Φ может рассматриваться как функция n параметров модели λ_k и r переменных v_k , описывающих внешние условия процесса. Математически задачу коррекции модели можно сформулировать как задачу определения такой совокупности n параметров модели, которая обеспечивала бы минимальное значение функции Φ во всей допустимой области изменения величин v_k . При этом к v_k могут быть отнесены внешние условия в более широком смысле, чем это принимается в процессе собственно моделирования (например, число тарелок в колонне, ее диаметр, конструктивные параметры тарелок и т. д.).

Минимизацию функции Φ можно выполнить одним из методов определения экстремума функции многих переменных (см. стр. 139). Принципиально выбор параметров модели может быть сделан для какой-либо одной совокупности переменных v_k ($k = 1, \dots, n$). При этом найденное минимальное значение Φ служит количественной оценкой корректности принятой структуры уравнений математической модели.

Разумеется, что для другой совокупности внешних условий и при том же выборе параметров модели величина Φ может отличаться от найденного минимального значения. Вообще говоря, минимальному значению Φ для другой совокупности внешних условий соответствует некоторый другой набор параметров модели. Если различие в значениях параметров модели, определяемых при разных совокупностях внешних условий из области их возможного изменения, невелико, то математическую модель можно использовать для интерполяции свойств объекта моделирования в этой области. Если к тому же функция Φ незначительно изменяет свою величину в пределах исследованной области изменения внешних условий, то возможна экстраполяция модели за пределы этой области.

Следует еще отметить, что коррекция математической модели обычно представляет собой довольно сложную вычислительную задачу, реализация которой требует применения вычислительных машин достаточно большой мощности.

Пример II-2. Оценить, какой математической модели соответствует аппарат, для которого построена кривая распределения, представленная на рис. II-1.

Решение. Для полученной кривой распределения вычисляем критерий $Pe = wL/D_L$. С этой целью по уравнению (II,6) находим дисперсию σ^2 , для чего предварительно воспользуемся уравнением (II,7):

$$\sum f(x_i) = \sum c_i = 3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1 = 20$$

$$\sum x_i f(x_i) = \sum \tau_i c_i = (5 \cdot 3) + (10 \cdot 5) + \dots + (30 \cdot 1) = 300$$

$$\sum x_i^2 f(x_i) = \sum \tau_i^2 c_i = (25 \cdot 3) + (100 \cdot 5) + \dots + (900 \cdot 1) = 5450$$

Следовательно,

$$\sigma^2 = \frac{\sum x_i^2 f(x_i)}{\sum f(x_i)} - \left[\frac{\sum x_i f(x_i)}{\sum f(x_i)} \right]^2 = \frac{5450}{20} - \left(\frac{300}{20} \right)^2 = 46$$

В безразмерных единицах, согласно уравнению (II,8), имеем:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{(\tau)^2} = \frac{46}{(15)^2} = 0,204$$

На основании уравнения (II,30) находим значение $1/Pe = D_L/wL$:

$$\sigma^2 = 2 \frac{D_L}{wL} = 0,204$$

откуда

$$\frac{D_L}{wL} = 0,102 \quad \text{и} \quad Pe = \frac{wL}{D_L} \approx 10$$

Критерий Пекле для полученной кривой распределения показывает, что аппарат соответствует промежуточной модели между идеальным смешением и идеальным вытеснением.

Пример II-3. Для лабораторного реактора с мешалкой получено ³ время распределения индикатора при ступенчатом возмущении (рис. II-13). Устано-

вить модель аппарата при следующих данных. Обращаемая система: раствор соли в дистиллированной воде; входное возмущение; введение раствора соли ступенчатым методом.

Реактор — цилиндрический аппарат высотой 330 мм и диаметром 100 мм; дно слегка сферическое; трубка для ввода жидкости погружена в аппарат на 150 мм выше дна; трубка для вывода жидкости расположена у верха аппарата; мешалка находится в центре — на 125 мм выше дна; условия работы: скорость потока 61,4 см³/мин; скорость вращения мешалки 156 мин⁻¹.

Решение. Сначала произведем выбор модели, а затем установим ее адекватность.

Выбор модели. На основании опытных данных, представленных на рис. II-13, принимаем, что рассматриваемый аппарат должен близко следовать модели смешения. Степень

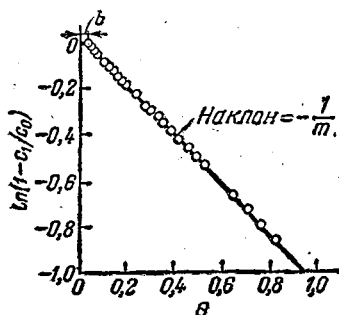


Рис. II-13. Время распределения индикатора в лабораторном реакторе с мешалкой.

смещения изменяется с изменением числа оборотов и положения мешалки и скорости потока. Можно предположить существование малой части потока в виде зоны вытеснения и застойной зоны. Выбираем комбинированную модель смещения.

Установление адекватности модели. При наличии ступенчатого возмущения воспользуемся уравнением (II,43) при условии: $k = 0$; $V_1 = V_4 = V$; $V_2 = V_3 = 0$; $b_2 = b_3 = d_1 = 0$; $b_1 = b$; $m + b + d_2 = 1$.

Из уравнения (II, 43) находим

$$\ln \left(1 - \frac{c_t}{c_0} \right) = - \frac{1}{m} (\theta - b) v (\theta - b)$$

По опытному графику (см. рис. II-13) устанавливаем параметры модели: $m = 0,952$; $b = 0,02$; $d = 0,03$.

Пример II-4. Для псевдооживленного слоя при ступенчатом вводе индикатора получены опытные данные, представленные на рис. II-14: Установить модель слоя при следующих условиях. *Обрабатываемая система:*

азотно-воздушная смесь при пропускании через псевдооживленный слой катализатора гидрогенизации бутана. *Входное возмущение:* ввод азота ступенчатым методом. *Условия работы аппарата:* смещение газа изучалось при комнатной температуре; диаметр реактора (колонны) составляет 135 мм; отношение высоты слоя к диаметру аппарата равно 5; средний размер частиц катализатора 310 мкм.

Решение. Прежде всего выберем соответствующую модель.

Выбор модели. Наклонная прямая на рис. II-14 указывает на наличие зоны идеального смешения. Горизонтальная прямая указывает на наличие зоны идеального вытеснения и проскальзывания. Вход и выход газа расположены у двух концов колонны, поэтому существование зоны проскальзывания практически невозможно. Выбираем модель последовательно соединенных зон идеального смешения и идеального вытеснения (см. табл. II-2).

Установление адекватности модели. При наличии ступенчатого возмущения воспользуемся уравнением (II,43) при условии: $k = 0$; $V_1 = V_4 = V$; $V_2 = V_3 = 0$; $b_1 = b$; $b_2 = b_3 = d_1 = d_2 = 0$.

Из уравнения (II,43) получим

$$\ln \left(1 - \frac{c_t}{c_0} \right) = - \frac{1}{m} (\theta - b) v (\theta - b)$$

По графику (см. рис. II-14) устанавливаем параметры модели: $m = 0,4$; $b = 0,6$.

Пример II-5. Для стационарного слоя катализатора при ступенчатом вводе индикатора получены опытные данные, представленные на рис. II-15. Установить модель слоя при следующих условиях. *Обрабатываемая система:* углеводороды в стационарном слое катализатора десульфирования. *Входное возмущение:* ступенчатый ввод индикатора (газ, меченный ^{14}C).

Решение. Обоснуем сначала выбор модели.

Выбор модели. Построение графика II-16 в координатах $\ln \left(1 - \frac{c_t}{c_0} \right) - \theta$ указывает на отсутствие линейной зависимости; поэтому в верхней части графика модель смещения выбирать нельзя. Стационарные слои лучше аппроксимируются диффузионной или ячеечной моделью. Принимаем ячеечную модель.

Установление адекватности модели. На основании уравнения (II,54) при $k = 0$ имеем: $m = 11$.

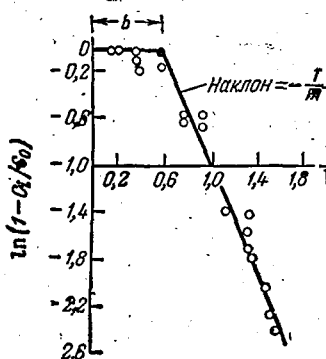
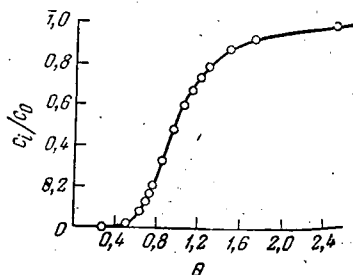
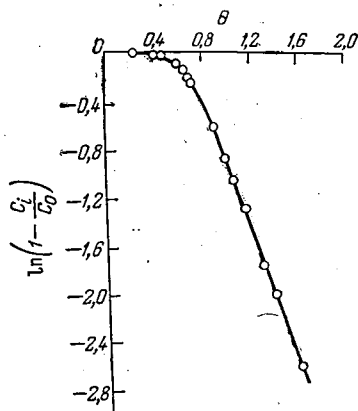


Рис. II-14. Время распределения индикатора в псевдооживленном слое опытного реактора.



Р и с. II-15. Время распределения индикатора для стационарного слоя опытного реактора.



Р и с. II-16. Время распределения индикатора в стационарном слое опытного реактора в координатах $\ln \left(1 - \frac{c_i}{c_0} \right) - \theta$.

Пример II-6. В результате наложения возмущения в виде дельта-функции (импульсный ввод индикатора) получены следующие значения концентрации индикатора на выходе из аппарата:

Время, мин	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
Концентрация индикатора, г/м ³	0	1,5	3,0	4,5	5,0	5,2	5,0	4,5
Время, мин	20,0	22,5	25,0	27,5	30,0	32,5	35,0	
Концентрация индикатора, г/м ³	4,0	4,0	2,0	1,0	0,5	0,2	0	

Точка обрыва кривой $a = 35$ мин. Рассчитать среднее время пребывания жидкости в аппарате и число ячеек идеального смешения m при условии, что процесс представляется ячейочной моделью.

Р е ш е н и е. 1. Рассчитываем значение первого момента функции распределения из опытных данных по уравнению (II-13):

$$\begin{aligned}
 M_1^3 &= \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i c_i}{\sum c_i} = \\
 &= \frac{(2,5 \cdot 1,5) + (5,0 \cdot 3,0) + (7,5 \cdot 4,5) + (10,0 \cdot 5,0)}{1,5 + 3,0 + 4,5 + 5,0 + 5,2 + 5,0 + 4,5 + 4,0 + 3,0 + 2,0 + 1,0 + 0,5 + 0,2} + \\
 &+ \frac{(12,5 \cdot 5,2) + (15,0 \cdot 5,0) + (17,5 \cdot 4,5) + (20,0 \cdot 4,0) + (22,5 \cdot 3,0)}{1,5 + 3,0 + 4,5 + 5,0 + 5,2 + 5,0 + 4,5 + 4,0 + 3,0 + 2,0 + 1,0 + 0,5 + 0,2} + \\
 &+ \frac{(25,0 \cdot 2,0) + (27,5 \cdot 1,0) + (30,0 \cdot 0,5) + (32,5 \cdot 0,2)}{1,5 + 3,0 + 4,5 + 5,0 + 5,2 + 5,0 + 4,5 + 4,0 + 3,0 + 2,0 + 1,0 + 0,5 + 0,2} = \\
 &= 14,4 \text{ мин}
 \end{aligned}$$

2. Рассчитываем значение второго момента функции распределения из опытных данных по уравнению (II-13):

$$\begin{aligned}
 M_2^2 &= \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i^2 c_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \\
 &= \frac{(2,5^2 \cdot 1,5) + (5,0^2 \cdot 3,0) + (7,5^2 \cdot 4,5) + (10,0^2 \cdot 5,0)}{1,5 + 3,0 + 4,5 + 5,0 + 5,2 + 5,0 + 4,5 + 4,0 + 3,0 + 2,0 + 1,0 + 0,5 + 0,2} + \\
 &+ \frac{(12,5^2 \cdot 5,2) + (15,0^2 \cdot 5,0) + (17,5^2 \cdot 4,5) + (20,0^2 \cdot 4,0) + (22,5^2 \cdot 3,0)}{1,5 + 3,0 + 4,5 + 5,0 + 5,2 + 5,0 + 4,5 + 4,0 + 3,0 + 2,0 + 1,0 + 0,5 + 0,2} + \\
 &+ \frac{(25,0^2 \cdot 2,0) + (27,5^2 \cdot 1,0) + (30,0^2 \cdot 0,5) + (32,5^2 \cdot 0,2)}{1,5 + 3,0 + 4,5 + 5,0 + 5,2 + 5,0 + 4,5 + 4,0 + 3,0 + 2,0 + 1,0 + 0,5 + 0,2} = \\
 &= \frac{9934}{39,4} = 252 \text{ мин}^2
 \end{aligned}$$

3. Рассчитываем величину x и составляем систему уравнений относительно двух неизвестных величин m и ε (см. стр. 114):

$$x = \frac{a}{M_1^2} = \frac{35}{14,4} = 2,43$$

$$\left. \begin{aligned}
 M_1^M &= \frac{M_1^2}{M_1^2} = 1 \\
 M_2^M &= \frac{M_2^2}{(M_1^2)^2} = 1,21
 \end{aligned} \right\}$$

Получаем систему уравнений в виде:

$$\left. \begin{aligned}
 1 &= \frac{m}{b} \left\{ 1 - (e^{-bx}) \left[\frac{(bx)^m}{m!} + \frac{(bx)^{m-1}}{(m-1)!} + \dots + \frac{(bx)^2}{2!} + bx + 1 \right] \right\} \\
 1,21 &= \frac{(m+1)m}{b^2} \left\{ 1 - (e^{-bx}) \left[\frac{(bx)^{n+1}}{(m+1)!} + \frac{(bx)^n}{m!} + \dots + bx + 1 \right] \right\}
 \end{aligned} \right\}$$

$$\text{где } b = m\varepsilon; \varepsilon = \frac{M_1^2}{V/V_c}.$$

Численное решение системы уравнений даст: $m = 4$; $b = 3,84$.

Из соотношения $b = m\varepsilon$ находим $\varepsilon = 3,84 : 4 = 0,96$. Отсюда

$$\frac{V}{V_c} = \frac{M_1^2}{\varepsilon} = \frac{14,4}{0,96} = 15 \text{ мин}$$

Таким образом, среднее время пребывания жидкости в аппарате составляет $V/V_c = 15 \text{ мин}$, при этом число ячеек $m = 4$.

4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Оптимизация любого процесса заключается в нахождении оптимума рассматриваемой функции или соответственно оптимальных условий проведения данного процесса.

Для оценки оптимума необходимо прежде всего выбрать *критерий оптимизации*. В зависимости от конкретных условий в качестве критерия оптимизации можно взять технологический критерий, например, максимальный съем продукции с единицы объема аппарата; экономический критерий — минимальная стоимость продукта при заданной производительности и др.

На основании выбранного критерия оптимизации составляется так называемая *целевая функция*, или *функция выгоды*, представляющая собой зависимость критерия оптимизации от параметров, влияющих на его значение. Задача оптимизации сводится к нахождению экстремума (максимума или минимума) целевой функции.

Следует иметь в виду, что проблема оптимизации возникает в тех случаях, когда необходимо решать компромиссную задачу преимущественного улучшения двух или более количественных характеристик, различным образом влияющих на переменные процессы, балансируя одну против другой. Например, эффективность процесса балансируют против производительности; качество — против количества; запас единиц продукции — против реализации их; производительность — против затрат и т. д.

Для автоматически управляемых процессов или систем, различают две стадии оптимизации: статическую и динамическую (см. стр. 70).

Статическая оптимизация решает вопросы создания и реализации оптимальной модели процесса, а *динамическая* — создания и реализации системы оптимального управления процессом.

В зависимости от характера рассматриваемых математических моделей принимаются различные математические методы оптимизации. Многие из них сводятся к тому, чтобы найти минимум или максимум целевой функции. Линии, вдоль которых целевая функция сохраняет постоянное значение при изменении входящих в нее параметров, называются *контурными линиями* и, или *линиями уровня*. На рис. II-17 показана поверхность отклика, выражающая зависимость выхода продукта от температуры и давления. Контурные замкнутые линии дают значения выхода для различных значений температур и давлений.

Линии уровня, соответствующие разным значениям целевой функции, не пересекаются. Внутри линии уровня,

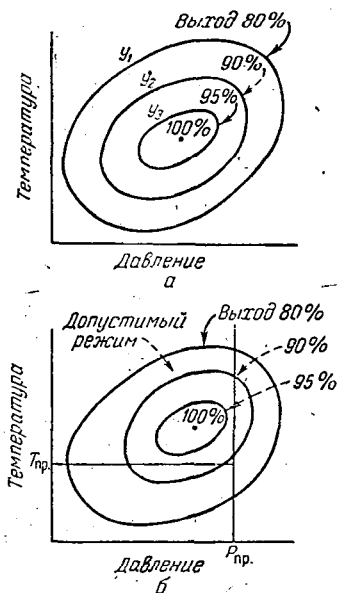


Рис. II-17. Поверхность отклика, выражающая зависимость выхода продукта от температуры и давления: а — без ограничений; б — с ограничениями.

отвечающей определенному числу y_1 (выход продукта), находятся полностью все линии уровня, соответствующие числам y большим, чем y_1 в случае максимума и меньшим чем y_1 в случае минимума. Целевая функция может быть задана как без ограничений, так и с ограничениями на значения отдельных параметров. На рис. II-17, б представлена поверхность отклика целевой функции, на которую наложены ограничения в виде предельного изменения температур $T_{пр}$ и давлений $P_{пр}$, влияющих на выход продукта.

Применяемые методы оптимизации систематизированы в табл. II-3. При выборе метода оптимизации необходимо учитывать могущие возникнуть вычислительные трудности: объем вычислений, сложность самого метода, размерность задачи и т. п. Целесообразно производить по возможности предварительные оценки положения оптимума какой-либо конкретной задачи. Для этого необходимо рассмотреть исходные и основные соотношения между переменными. Для сокращения размерности задачи часто используется прием выделения наиболее существенных переменных.

Целесообразно применение однотипных вычислительных схем. При использовании вычислительных машин с помощью стандартных подпрограмм удастся упростить расчеты и лишь для целевых функций требуется создавать специальную программу (например, при динамическом программировании).

Не представляется возможным изложить твердые правила упрощения задач для всех возможных случаев; необходимо каждый раз подходить к выбору метода оптимизации и решению задачи, исходя из конкретного существа самой задачи. Ниже излагаются основные принципы различных методов оптимизации, наиболее широко используемых в химии и химической технологии.

Аналитические методы оптимизации

Аналитические методы являются классическими методами определения экстремального значения функции (минимума или максимума). Они применяются, когда оптимизируемые функции заданы аналитически и число независимых переменных невелико. При большом числе переменных возникает так называемый барьер многомерности и применение аналитических методов становится затруднительным. Затрудняет применение аналитических методов также наличие ограничений. Вследствие этого использование аналитических методов в их классическом виде на практике довольно ограничено. Краткая характеристика этих методов приведена ниже. Принцип максимума для удобства изложения описан после характеристики градиентных методов оптимизации.

При определении оптимума в задачах, где независимыми переменными являются неизвестные функции, могут применяться *вариационные методы* (см. табл. II-3). В этих случаях задача сводится к нахождению экстремума функционала, зависящего от одной или нескольких неизвестных функций.

Систематизация методов оптимизации применительно к процессам химической технологии

Методы оптимизации	Характер процесса и решаемые задачи
Аналитические методы	
Аналитический поиск экстремума	Детермированные процессы, описываемые дифференцируемыми функциями
Метод множителей Лагранжа	Детермированные процессы, описываемые дифференцируемыми функциями с ограничениями в виде равенств
Варпацционные методы	Критерии оптимальности в виде функционалов. Решение ур. Эйлера, Многослойные адиабатические реакторы. Оптимальный температурный режим обратимых экзотермических реакций в слоях идеального вытеснения; оптимальный температурный режим химических реакторов при наличии ограничений на область изменения температур и т. д.
Принцип максимума Понтрягина	Задачи широкого класса; особенно для задач оптимального управления
Математического программирования	
Геометрическое программирование	Оптимизация алгебраических функций
Линейное программирование	Характерные задачи: задача изготовления различной продукции с максимальным доходом при различных видах сырья; задача оптимального использования оборудования; транспортная задача
Динамическое программирование	Многостадийные процессы: процессы ректификации, экстракции, абсорбции. Каскад реакторов, многосекционные адиабатические слои, взаимодействие цепочки аппаратов и т. д. Марковские процессы.
Градиентные методы	
Все разновидности	Наиболее общие методы оптимизации линейных и нелинейных функций без ограничений и с линейными и нелинейными ограничениями. Большинство сложных процессов химической технологии; отдельных объектов и каскада аппаратов с перекрестными связями
Автоматические методы с самонастраивающимися моделями	
Все разновидности	Сложные объекты химической технологии
Статистические методы	
Регрессионный анализ	Объекты бездетерминированного описания
Корреляционный анализ	Оптимизация и планирование эксперимента
Метод Брандона, Бокса-Уильсона и др.	

Аналитический поиск экстремума (см. табл. II-3) целевой непрерывной функции $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$, где $x_1, x_2, \dots, x_1, \dots, x_n$ независимые переменные, сводится к приравниванию ее частных производных нулю:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i = 0 \quad (\text{II,73})$$

Так как дифференциалы dx_i можно выбрать независимо, то

$$\sum_{i=1}^n \frac{dF}{dx_i} = 0 \quad i=1, 2, \dots, n \quad (\text{II,74})$$

Классический метод анализа для функций одного независимого параметра $F(x_1)$ позволяет найти координаты точек экстремумов из условия $F'(x_1) = 0$. При этом вид экстремума выясняется по известным правилам для второй производной:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{если } F''(x_1) \geq 0, & \text{то } \min^+ \\ \text{если } F''(x_1) < 0, & \text{то } \max^- \end{array} \right\} \quad (\text{II,75})$$

При $F''(x_1) = 0$ следует провести анализ поведения $F''(x_1)$ в окрестности точки или исследовать высшие производные. При этом, если первая высшая производная, не равная нулю, имеет четный порядок, то экстремум имеется; если же сначала отлична от нуля производная нечетного порядка, то экстремум отсутствует. Так, для кубической параболы не будет ни максимума, ни минимума.

$$y = x^3 \quad y' = 3x^2 = 0$$

$$y'' = 6x = 0 \quad y''' = 6 \neq 0$$

Если число переменных больше единицы, то трудности нахождения экстремума становятся весьма существенными. Для функции двух переменных $F(x_1, x_2)$ имеем $F'_{x_1}(x_1, x_2) = 0$ и $F'_{x_2}(x_1, x_2) = 0$; при этом каждая пара значений дает одну точку. Для проверки экстремума исследуется выражение:

$$\Delta = F''_{x_1 x_1} F''_{x_2 x_2} - (F''_{x_1 x_2})^2 \quad (\text{II,75a})$$

Если $\Delta > 0$, то экстремум есть; если $\Delta < 0$, то экстремума нет; при $F''_{x_1 x_2} < 0$ имеется максимум; при $F''_{x_1 x_2} > 0$ имеется минимум.

Метод множителей Лагранжа. Этот метод обычно используется, когда на переменные накладываются ограничения типа равенств. Так, если требуется найти экстремум функции $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ при наличии ограничений типа равенств на независимые переменные

$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (i = 1, \dots, m; m < n)$, то для решения этой задачи вводится вспомогательная функция

$$\varphi(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_m) = F(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^m \lambda_i f_i(x_1, \dots, x_n) \quad (\text{II.76})$$

где $\lambda_i \quad (i = 1, \dots, m)$ — неопределенные множители Лагранжа.

Экстремальные точки функции $F(x_1, \dots, x_n)$ в этом случае определяются решением системы уравнений, получаемой приравниванием нулю производных от функции $\varphi(x_1, \dots, x_n; \lambda_1, \dots, \lambda_m)$ по всем независимым переменным $x_k \quad (k = 1, \dots, n)$ и по всем множителям Лагранжа $\lambda_i \quad (i = 1, \dots, m)$.

Находимая в результате система уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varphi(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_m)}{\partial x_k} &= 0 & k=1, \dots, n \\ \frac{\partial \varphi(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_m)}{\partial \lambda_i} &= f_i(x_1, \dots, x_n) = 0 & i=1, \dots, m \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.77})$$

содержит $n+m$ уравнений, из которых можно исключить m неопределенных множителей Лагранжа, имеющих вспомогательное значение, и найти координаты экстремальных точек $x_k \quad (k = 1, \dots, n)$, которых в общем случае может быть и несколько, т. е. $l = 1, 2, \dots, n$.

Каждое ограничение добавляет еще одно уравнение и на каждое ограничение вводится один множитель Лагранжа. Следует отметить, что множители Лагранжа используют также в качестве вспомогательного средства и при решении специальными методами задач других классов с ограничениями типа равенств, например, в вариационном исчислении и динамическом программировании. Особенно эффективно применение множителей Лагранжа в методе программирования, где с их помощью иногда удается снизить размерность решаемой задачи.

Пример II-7. Определить размеры открытого прямоугольного бака емкостью 1000 м^3 при условии получения минимальной поверхности дна и стенок. Объем бака $V = lbh$, где l — длина, b — ширина и h — высота.

Решение. Целевая функция: минимизировать площадь, т. е. минимизировать функцию.

$$F(l, b, h) = 2hb + lb + 2hl$$

Ограничения: $f(l, b, h) = 0$, т. е. $f(l, b, h) = lbh - V$.
Вспомогательная функция имеет вид:

$$\varphi(l, b, h, \lambda) = F(l, b, h) + \lambda(lbh - V)$$

или

$$\varphi(l, b, h, \lambda) = 2hb + lb + 2hl + \lambda(lbh - V)$$

Берем частные производные по l , b , h и λ :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial l} = b + 2h + \lambda bh = 0 \quad (a)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b} = 2h + l + \lambda lh = 0 \quad (б)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial h} = 2b + 2l + \lambda lb = 0 \quad (в)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = lbh - V = 0 \quad (г)$$

Для нахождения значений l , b , h и λ решаем систему полученных уравнений. Из уравнения (а) находим:

$$\lambda = \frac{-(b+2h)}{bh} \quad (д)$$

Подставляя значение λ в уравнение (б) и решая его относительно b , получим: $b = 1$. Из уравнения (в) находим: $\lambda = -4/b$. Из уравнения (а) следует, что $b = 2h$. Следовательно

$$V = lbh = (b) (b) \left(\frac{b}{2} \right) = \frac{b^3}{2} = 1000 \text{ м}^3$$

откуда $l = 12,6 \text{ м}$; $b = 12,6 \text{ м}$ и $h = 6,3 \text{ м}$.

Математическое программирование

Геометрическое программирование. Этот метод применим для минимизации алгебраических выражений следующего вида:

$$F(x_1 x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^l C_j P_j(x_1 x_2, \dots, x_n) \quad (II, 78)$$

где C_j — положительные константы.

$$P_j(x_1 x_2, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ij}} = x_1^{a_{1j}} x_2^{a_{2j}}, \dots, x_n^{a_{nj}} \quad (II, 79)$$

где a_{ij} — действительные числа.

Геометрическое программирование основано на теореме о среднем, по которой среднеарифметическое положительных чисел всегда больше или равно их среднегеометрическому, т. е.

$$\left(\frac{1}{2} \right) y_1 + \left(\frac{1}{2} \right) y_2 \geq (y_1 y_2)^{1/2} \quad (II, 80)$$

Определив величины δ_i следующим образом:

$$\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_m = 1 \quad (II, 81)$$

можно обобщить равенство (II, 80)

$$\delta_1 y_1 + \delta_2 y_2 + \dots + \delta_m y_m \geq y_1^{\delta_1} y_2^{\delta_2} \dots y_m^{\delta_m} \quad (II, 82)$$

В соответствии с неравенством (II,82) можно записать

$$M = M_1 + M_2 + \dots + M_m = \delta_1 \left(\frac{M}{\delta_1} \right) + \delta_2 \left(\frac{M}{\delta_2} \right) + \dots + \delta_m \left(\frac{M}{\delta_m} \right) \geq \left(\frac{M_1}{\delta_1} \right)^{\delta_1} \left(\frac{M_2}{\delta_2} \right)^{\delta_2} \dots \left(\frac{M_m}{\delta_m} \right)^{\delta_m} \quad (\text{II},83)$$

где $M_1, M_2, \dots, M_m$ — положительные числа; $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_m$ определяются соотношением (II,81).

В общем случае, число M_j есть функции многих переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$; тогда левая часть соотношения (II,83) есть функция только переменных x_i ($i = 1, 2, \dots, n$), а правая — x_i ($i = 1, 2, \dots, m$) и $\delta_i = (j = 1, 2, \dots, m)$.

Пусть теперь M_j есть

$$M_j = C_j P_j (x_1 x_2, \dots, x_n) = C_j (x_1)^{a_{1j}}, (x_2)^{a_{2j}}, \dots, (x_n)^{a_{nj}} \quad (\text{II},84)$$

где все $x_i \geq 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$).

В соответствии с равенством (II,84), величина M в соотношении (II,83) равна $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ в соотношении (II,78).

С учетом (II,84) соотношение (II,83) можно записать в следующем виде:

$$F(x_1 x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^m C_j \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ij}} \geq \prod_{j=1}^m \left(\frac{C_j}{\delta_j} \right) \left(\prod_{i=1}^n x_i^{a_{ij}} \right)^{\delta_j} \quad (\text{II},85)$$

Функция $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ достигает минимума в том случае, если в соотношении (II,85) достигается равенство, а это возможно при выполнении следующих условий:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} \delta_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{II},86)$$

Таким образом, числа δ_j должны удовлетворять условиям (II,81) и (II,86). Следовательно, решение задачи минимизации функции $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ сводится к нахождению величин δ_j для функции u

$$[u = \prod_{j=1}^m \left(\frac{C_j}{\delta_j} \right) \left(\prod_{i=1}^n x_i^{a_{ij}} \right)^{\delta_j}] \quad (\text{II},87)$$

таких, которые удовлетворяют уравнениям (II,81) и (II,87), т. е.

$$\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_m = \sum_{j=1}^m \delta_j = 1$$

$$a_{i1} \delta_1 + a_{i2} \delta_2 + \dots + a_{im} \delta_m = \sum_{j=1}^m a_{ij} \delta_j = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, m$$

При этом в соотношении (II,85) достигается равенство и, следовательно, $u = F^*$, где F^* — минимальное значение $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Существенным преимуществом метода является то, что он позволяет свести сложную задачу оптимизации нелинейного соотношения к решению системы линейных алгебраических уравнений. Кроме того, в результате вычисления чисел δ сразу определяется минимальное значение критерия оптимальности без вычисления значений переменных доставляющих этот минимум.

Пример II-8. Используя метод геометрического программирования, рассчитать необходимое число циклов фильтрации объема V_f при общем минимальном времени фильтрации.

Время одного цикла фильтрации

$$\theta = \theta_f + \theta_n + \theta_d$$

где θ_f — время фильтрации; θ_n — время промывки; θ_d — время разгрузки и очистки фильтра.

Для фильтрации при постоянном давлении время фильтрации объема V_f составляет

$$n\theta = nKV_c^2$$

где $V_c = V_f/n$ — объем фильтра, перерабатываемый за цикл; n — число циклов; K — коэффициент пропорциональности.

Время для промывки, если объем промывной воды пропорционален V_c , будет

$$n\theta_w = \beta nKV_c^2$$

где β — коэффициент пропорциональности.

Время для разгрузки и чистки составит величину $n\theta_d$.

Таким образом, общее время для переработки фильтра объема V_f :

$$\theta_t = (KV_f^2 + \beta KV_f^2) \frac{1}{n} + \theta_d n$$

Для решения задачи оптимизации требуется вычислить число циклов n , при котором θ_t будет минимальным.

Решение. Обозначим $A = KV_f^2 + \beta KV_f^2$, тогда время переработки объема V_f будет:

$$\theta_t = An^{-1} + \theta_d n$$

Записываем функцию u :

$$u = \left(\frac{A}{\delta_1}\right)^{\delta_1} \left(\frac{\theta_d}{\delta_2}\right)^{\delta_2}$$

Записываем условия для величин δ_j :

$$\left. \begin{aligned} \delta_1 + \delta_2 &= 1 \\ (-1)\delta_1 + (+1)\delta_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Решая эту систему относительно δ_1 и δ_2 , получим $\delta_1 = \delta_2 = 1/2$.

Таким образом, значение минимального времени фильтрации будет

$$\theta_{t \min} = u = (4A\theta_d)^{1/2} = 2(A\theta_d)^{1/2}$$

Кроме того, равенство $\delta_1 = \delta_2$ означает, что для достижения минимального времени фильтрации необходимо, чтобы время разгрузки и чистки θ_d было

равно сумме времени фильтрации и промывки $\theta_f + \theta_w$. Число циклов n рассчитывается из этого условия, т. е.

$$(A\theta_d)^{1/2} = An_{\text{опт}}^{-1} = \theta_d n_{\text{опт}}$$

$$n_{\text{опт}} = \left(\frac{A}{\theta_d} \right)^{1/2}$$

Линейное программирование. Нахождение экстремума критерия оптимальности в задачах с линейными уравнениями представляет собой задачу метода линейного программирования. Целевая функция выражается в виде:

$$F = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n \quad (\text{II}, 88)$$

Ограничения задаются в виде линейных неравенств

$$a_{i1} x_1 + a_{i2} x_2 + \dots + a_{im} x_m \geq b_i \quad (\text{II}, 89)$$

$$x_1, \dots, x_n \geq 0 \quad (\text{II}, 90)$$

где x — оптимизируемые параметры.

Наиболее типичными примерами являются следующие задачи:

1. Задача изготовления различной продукции с максимальным доходом при различных видах сырья.

2. Задача оптимального использования оборудования. Например, необходимо за время τ выпустить N_1 единиц продукта P_1 и N_2 единиц продукта P_2 . Для выпуска этой продукции используются две установки A и B различной мощности и стоимости. Надо так организовать процесс, чтобы расходы на эксплуатацию оборудования были минимальны.

3. Транспортная задача. Необходимо наиболее экономично перевозить продукт из пунктов A_1 и A_2 в пункты потребления B_1 , B_2 и B_3 . Стоимость перевозок должна быть минимальной и план должен быть выполнен. Решение проводится шаговым методом, или симплекс-методом.

Для двухмерных задач симплекс-метод означает, что прямая перемещается параллельно самой себе (см. рис. II-18). Для n -мерной задачи система неравенств определяет границы выпуклого многогранника и параллельно самой себе перемещается не прямая, а гиперплоскость. Решение всегда находится в вершине (если оно единственное) или заполняет ребро многогранника. Алгоритм последовательности приближений закладывается в программу для вычислительной машины.

Пример II-9^о. Предположим, что выпущены продукты A и B и стоимость их каждой единицы составляет соответственно 3 и 5 руб. Найти максимальную прибыль и количество единиц каждого продукта x_A и x_B . Решим эту двухмерную задачу методом линейного программирования.

Функция, которую необходимо максимизировать, имеет вид:

$$F(x) = 3x_A + 5x_B$$

Линейные ограничения формулируются следующим образом. По условиям проведения процесса должно соблюдаться неравенство $x_A - x_B \leq 3$. Произ-

водство имеет ограничения по общему количеству выпускаемых продуктов A и B $x_A + x_B \leq 10$. Расход исходного сырья ограничен соотношением $3x_A + 9x_B \leq 75$. Необходимым условием является также неравенство $x_A, x_B \geq 0$.

Решение. На рис. II-18 представлено графическое решение задачи. Ограничения представлены сплошными линиями, а различные значения целевой функции — пунктирными линиями. Любая точка в пределах заштрихованной площади удовлетворяет линейным ограничениям, а так как решение находится в положительном квадранте, то удовлетворяется последнее условие задачи. Максимум целевой функции найдем по пунктирной линии, проходящей через точку O , которая лежит на экстремальной точке заштрихованной площади и таким образом также удовлетворяет принятым ограничениям. Оптимум представляет собой прибыль в 45 руб. от производства A в количестве $x_A = 2,5$ единиц и B в количестве $x_B = 7,5$ единиц.

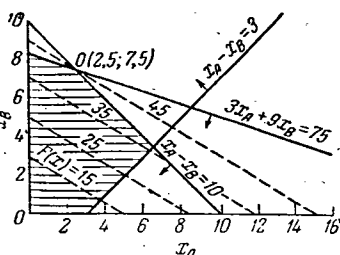


Рис. II-18. К примеру решения задачи методом линейного программирования.

Динамическое программирование. Этот метод применяется для многостадийных процессов, характеризующихся последовательностью решений, когда состояние системы зависит только от предыдущего шага и не зависит от ранее сделанных шагов.

В таких случаях используется принцип оптимальности, формулируемый в следующем виде: оптимальная стратегия обладает таким свойством, что, каково бы ни было начальное состояние и начальное решение, последующие решения должны приниматься, исходя из оптимальной стратегии относительно состояния, получаемого в результате первого решения^{10,12}.

Основная идея динамического программирования и заключается в том, что если какой-либо поток изменяется на каждой стадии процесса, то если на последней стадии режим работы (независимо от режима работы на всех стадиях) не будет оптимальным по отношению к поступающему на нее потоку, не будет оптимальным и режим всего многостадийного процесса в целом.

Применение метода динамического программирования состоит в определении такого режима работы стадии, который максимизирует доход на этой и всех последующих стадиях для любых возможных состояний поступающего на нее потока. Обычно рассмотрение начинается с последней стадии процесса. Оптимальный режим всего процесса определяется по стадийно.

Таким образом метод динамического программирования предполагает разбиение анализируемого процесса во времени или пространстве на стадии или ступени. В качестве стадии можно принять единицу времени (минута или час), единичный элемент оборудования, (тарелка в дистилляционной колонне или реактор в цепочке реакторов).

В любом случае стадия или ступень — это математическая абстракция, применяемая для представления в дискретном виде

непрерывной переменной. Состояние системы характеризуется совокупностью переменных, описывающих систему на любой стадии процесса.

На рис. II-19 представлен многостадийный процесс (N — общее число стадий в процессе). Каждая стадия характеризуется переменной x и имеет входы и выходы. При помощи управляющих воздействий y оптимизируется переменная x и $\varphi_N(y_N)$ и выражает выигрыш, получаемый на N -й стадии при надлежащем выборе y_N в пределах от 0 до x .

Основным уравнением динамического программирования является функциональное уравнение вида:

$$F_N(x) = \max_{y_{N-1}} [\varphi_N(y_N) + F_{N-1}(x - y_N)] \quad (\text{II},91)$$

где $F_N(x)$ — оптимизируемая функция в N -стадийном процессе и индекс N означает число стадий, которые еще предстоит пройти в процессе; x — состояние системы на стадии N .

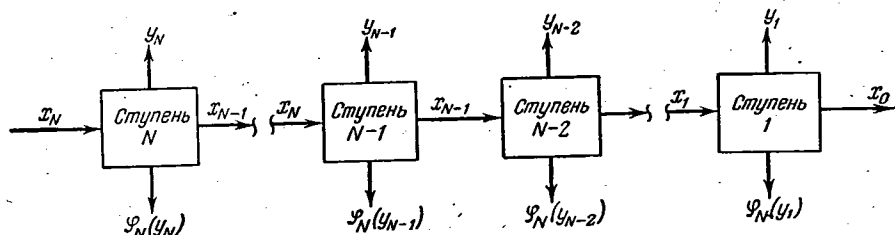
Символ «max» связан с переменной y_N и означает, что максимизация достигается подбором надлежащего значения y_N в пределах 0 — x . Член $\varphi_N(y_N)$ выражает выигрыш, получаемый на N -й стадии при надлежащем выборе y_N в пределах от 0 до x .

Член $F_{N-1}(x - y_N)$ представляет собой значение оптимизируемой функции на последующих $N - 1$ стадиях после выбора y_N .

Обозначим оптимально выбранное значение y_N через y_N^* . Тогда, если состояние системы изменяется от x на стадии N до $x - y_N^*$ на стадии $N - 1$, то оптимальное значение функции, которое будет достигнуто после прохождения через $N - 1$ оставшихся стадий, дается выражением $F_{N-1}(x - y_N^*)$. Это выражение представляет собой результирующий доход, получаемый по завершении $N - 1$ оставшихся стадий, начиная с состояния $x - y_N^*$ и может быть найдено по уравнению:

$$F_{N-1}(x - y_N^*) = \max_{y_{N-1}} [\varphi_N(y_{N-1}) + F_{N-2}(x - y_N^* - y_{N-1})] \quad (\text{II},92)$$

Из последнего уравнения следует, что выбор y_{N-1} ограничен интервалом значений от 0 до $x - y_N^*$, так как исходная величина уменьшилась до $x - y_N^*$ вследствие производственного выбора



Р и с. II-19. К методу динамического программирования.

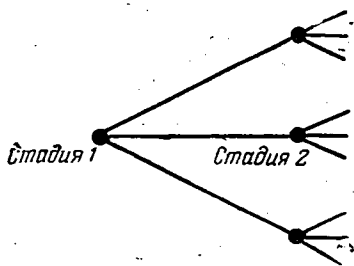
величины y_N^* на N -й стадии. Стратегия решения выражается системой выбранных значений y_i — членов уравнения (II,91), где $i = 1, 2, \dots, N$; система дает решение функционального уравнения. Оптимальная стратегия выражается системой функций y_i , которые максимизируют правую часть уравнения (II,91), а именно: $y_1^*, y_2^*, \dots, y_N^*$ для $i = 1, 2, \dots, N$.

Часто важнее знать сам характер оптимальной стратегии, нежели значение оптимизируемой функции. В ходе определения функции $F_N(x)$ получают одновременно последовательность решений y_i или стратегию также в виде функции номера стадии i . Для этого принимается исходное состояние x . Первое решение — выбор $y_N = y_N^*$. Остальные решения определяются, исходя из выражения $F_{N-1}(x - y_N^*)$.

Решение функциональных уравнений обычно выполняется численными методами. Часто используется следующая последовательность расчета с применением вычислительной машины: сначала находят $F_1(x)$, затем по найденному значению функции $F_1(x)$ по уравнению (II,91) определяют функцию $F_2(x)$; далее последовательно определяют $F_3(x)$ из $F_2(x)$ и т. д.

Преимущества метода динамического программирования поясним на следующем примере. Рассмотрим N -стадийный процесс, в котором на каждой стадии принимается K -решений (рис. II-20, где $K = 3$ и $N = 2$). Для каждого возможного решения, принимаемого на N -й стадии, имеется K возможных решений, принимаемых на $(N - 1)$ -й стадии. Для каждого возможного решения, принимаемого на $(N - 1)$ -стадии, существует K возможных решений, принимаемых на $(N - 2)$ -й стадии, и т. д. Таким образом, чтобы найти оптимальное решение, перед началом процесса нужно проанализировать полное число K^N возможных путей решения. Хотя подобный анализ в принципе и возможен, практически при достаточно больших значениях K и N он неосуществим даже в случае применения самых быстродействующих вычислительных машин.

Динамическое программирование исключает необходимость исследования одновременно всех K^N решений; последовательно рассматривается каждая стадия в отдельности и для каждой стадии выбирается наилучшее из K решений. При использовании метода динамического программирования вместо K^N комбинаций требуется проанализировать только NK комбинаций. Так, например, при $K = 3$ и $N = 10$ обычный подход требует в этом случае анализа $3^{10} \approx 5,9 \cdot 10^4$ комбинаций, в то время как метод динамического программирования — только 30 комбинаций. Если далее рассмотреть процесс $K = 3$ и $N = 100$, то при обычном методе



Р и с. II-20. Двухстадийный процесс.

потребуется анализ $3^{100} \approx 5,15 \cdot 10^{47}$ комбинаций; при использовании же метода динамического программирования достаточно проанализировать лишь 300 комбинаций. Следовательно, динамическое программирование резко сокращает объем вычислений и облегчает решение задачи.

Недостатки метода динамического программирования:

1. Метод используется для оптимизации или минимизации функций, но ничего не говорит о том, как выполнять оптимизацию (подбирать значения y_N).

2. Применение метода осложняется для процессов с ридиклами.

3. Применение метода ограничено при появлении многомерных задач из-за вычислительных трудностей.

Пример II-10¹³. Методом динамического программирования найти общий минимальный объем и объемы каждого из трех реакторов смешения в изотермическом каскаде для простой реакции первого порядка. Конечная степень превращения $x_{A3} = 1 - \frac{c_{A3}}{c_{A0}} = 0,9$.

Решение. Составляем материальный баланс для реакторов (стр. 109), нумеруемых по ходу потока, 1, 2 и 3:

$$\frac{c_{A1}}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k\tau_1}$$

$$\frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{1}{1 + k\tau_2}$$

$$\frac{c_{A3}}{c_{A2}} = \frac{1}{1 + k\tau_3}$$

Начиная с последнего (третьего) реактора, выразим $k\tau_3$. Тогда

$$k\tau_3 = \frac{c_{A2}}{c_{A3}} - 1 =$$

$$= \frac{c_{A2}}{c_{A0}} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{A3}} - 1 = \frac{c_{A2}}{c_{A0}} \cdot \frac{1}{0,1} - 1$$

Полученное соотношение представлено прямой линией в нижней половине рис. II-21.

Для второго реактора выразим $k\tau_2$. Тогда

$$k\tau_2 = \frac{c_{A1}}{c_{A2}} - 1 = \frac{c_{A1}}{c_{A0}} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{A2}} - 1$$

Полученное соотношение представлено в виде семейства гипербол в верхней половине рис. II-21 с отношением c_{A1}/c_{A0} как параметром. Минимальное значение $k(\tau_2 + \tau_3)_{\min}$ находим графически (рис. II-21, а), как минимальное расстояние между данными кривыми и наклонной прямой.

Минимальное значение целевой функции $k(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)_{\min}$ определяем аналогичным построением, как минимальное расстояние между двумя кривыми (рис. II-21, б) при соответствующем значении c_{A1}/c_{A0} .

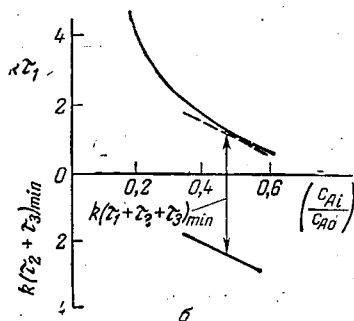
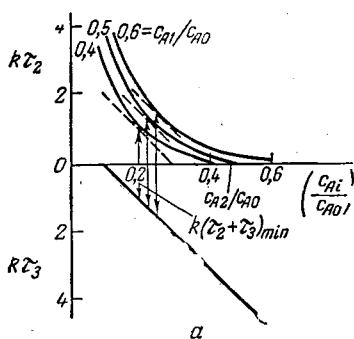


Рис. II-21. Определение общего минимального объема изотермического каскада реакторов.

На основании указанных построений имеем:

$$k(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)_{\min} = 3,45$$

$$k(\tau_2 + \tau_3)_{\min} = 2,30$$

$$k(\tau_3)_{\min} = 1,15$$

и при $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$

$$\frac{c_{A1}}{c_{A0}} = \frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{c_{A3}}{c_{A2}} = 0,465$$

Градиентные методы оптимизации

Градиентные методы оптимизации относятся к численным методам поискового типа. Эти методы универсальны, хорошо приспособлены для современных цифровых вычислительных машин и весьма эффективны в большинстве случаев поиска экстремального значения нелинейных функций с ограничениями и без них, а также, когда функция вообще аналитически неизвестна. Вследствие этого градиентные или поисковые методы широко применяются на практике.

Сущность указанных методов заключается в определении значений независимых переменных, дающих наибольшие изменения целевой функции. Обычно это достигается при движении вдоль градиента, ортогонального к контурной поверхности в данной точке.

Различные поисковые методы в основном отличаются друг от друга способом определения направления движения к оптимуму, размером шага и продолжительностью поиска вдоль найденного направления, критериями окончания поиска, простотой алгоритмизации и применимостью для различных ЦВМ. Техника поиска экстремума основана на расчетах, которые позволяют определить направление наиболее быстрого изменения оптимизируемого критерия.

Если критерий задан уравнением

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (II,93)$$

то его градиент в точке $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ определяется вектором:

$$\text{grad } F = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_n} \right) \quad (II,94)$$

Частная производная dF/dx_i , пропорциональна косинусу, образуемому вектором градиента с i -й осью координат. При этом:

$$\frac{\frac{\partial F}{\partial x_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2}} = \cos(\text{grad } F, x_i) \quad (II,95)$$

Основным вопросом, решаемым в методах градиента, наряду с определением направления градиентного вектора является выбор шага движения по градиенту. Выбор величины шага в направлении $\text{grad } F$ в значительной степени зависит от вида поверхности. Если шаг слишком мал, это потребует продолжительных расчетов. Если наоборот размеры шага слишком велики, можно проскочить оптимум. Размер шага Δx_i должен удовлетворять условию, чтобы все шаги от базисной точки лежали в том же самом направлении, как и направление градиента в базисной точке. Размеры шага по каждой переменной x_i вычисляются из значений частных производных в базовой (начальной) точке:

$$\Delta x_i = \frac{K \frac{\partial F}{\partial x_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)^2}} \quad (\text{II},96)$$

где K — константа, определяющая размеры шага и равна для всех i -х направлений. Только в базовой точке градиент строго ортогонален к поверхности. Если же шаги слишком велики в каждом i -м направлении, вектор из базисной точки не будет ортогонален к поверхности в новой точке.

Выбор удовлетворительного шага предполагает, что производная в следующей точке существенно близка к производной в базисной точке.

Для линейных функций градиентное направление не зависит от положения на поверхности, для которой оно вычисляется. Если поверхность имеет вид:

$$F = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3$$

то

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = c_1 \quad \frac{\partial F}{\partial x_2} = c_2 \quad \frac{\partial F}{\partial x_3} = c_3$$

и компонента градиента в i -м направлении равна

$$\frac{c_i}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}} \quad (\text{II},97)$$

Для нелинейной функции направление градиентного вектора зависит от точки на поверхности, в которой он вычисляется.

Несмотря на существующие между градиентными методами различия, последовательность операций при поиске оптимума в большинстве случаев одинакова и сводится к следующему: а) выбирается базисная точка; б) определяется направление движения от базисной точки; в) находится размер шага; г) определяется следующая точка поиска; д) значение целевой функции в данной точке сравнивается с ее значением в предыдущей точке; е) вновь определяется направление движения и т. д. до достижения оптимального значения.

Методы наискорейшего спуска (крутого восхождения) и градиента. Опишем принцип использования градиентных методов на примере функций двух переменных¹⁴.

$$F = F(x_1, x_2) \quad (\text{II},98)$$

при наличии двух дополнительных условий

$$H_1(x_1, x_2) \leq 0 \quad H_2(x_1, x_2) \leq 0 \quad (\text{II},99)$$

Этот принцип без изменения переносится на любое число переменных, а также на любое число дополнительных условий.

Рассмотрим плоскость x_1, x_2 (рис. II-22). Каждой точке этой плоскости, согласно формуле (II,98), соответствует некоторое значение F . Линии $F = \text{const}$ на этой плоскости представлены на рис. II-22 в виде замкнутых линий, окружающих точку M^* , в которой F минимально. Пусть в начальный момент значения x_1 и x_2 соответствуют точке M_0 . Цикл расчета начинается с серии пробных шагов. Сначала величине x_1 дается небольшое приращение $\delta x_1 > 0$, причем в это время значение x_2 неизменно. Затем определяется полученное при этом приращение δF_1 величины F , которое можно считать пропорциональным значению величины частной производной

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} \approx \frac{\delta F_1}{\delta x_1} = \text{const } \delta F_1 \quad (\text{II},100)$$

(если величина δx_1 всегда одна и та же). Далее производится приращение $\delta x_2 > 0$ величины x_2 . В это время $x_1 = \text{const}$. Получаемое при этом приращение δF_2 величины F является мерой другой частной производной

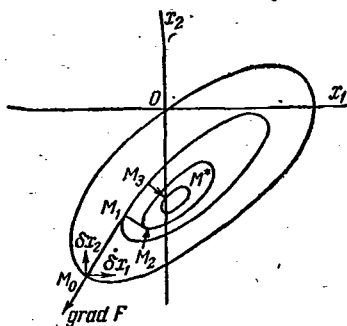
$$\frac{\partial F}{\partial x_2} \approx \frac{\delta F_2}{\delta x_2} = \text{const } \delta F_2 \quad (\text{II},101)$$

Определение частных производных (II,100) и (II,101) означает, что найден вектор с координатами $\partial F / \partial x_1$ и $\partial F / \partial x_2$, который называется градиентом величины F и обозначается как

$$\text{grad } F = \left\{ \frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2} \right\} \quad (\text{II},102)$$

Известно, что направление этого вектора (см. рис. II-22) совпадает с направлением наиболее крутого возрастания величины F . Противоположное ему направление — это направление «наискорейшего спуска», или, другими словами, наиболее крутого убывания величины F .

После нахождения составляющих градиента пробные движения прекращаются и начинаются рабочие шаги по направлению,



Р и с. II-22. Поиск минимума функции методом градиента.

противоположному направлению градиента, причем величина шага тем больше, чем больше абсолютная величина вектора $\text{grad } F$. Эти условия осуществляются, если величины рабочих шагов Δx_1 и Δx_2 пропорциональны полученным ранее значениям частных производных:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x_1 &= -\alpha \frac{\partial F}{\partial x_1} \\ \Delta x_2 &= -\alpha \frac{\partial F}{\partial x_2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.103})$$

где α — положительная константа.

После каждого рабочего шага оценивается приращение ΔF величины F . Если оно оказывается отрицательным, это означает, что движение происходит в правильном направлении и нужно двигаться в том же направлении $M_0 M_1$ дальше. Если же в точке M_1 результат измерения показывает, что $\Delta F > 0$, то рабочие движения прекращаются и начинается новая серия пробных движений. При этом определяется градиент $\text{grad } F$ в новой точке M_1 , затем рабочее движение продолжается по новому найденному направлению наискорейшего спуска, т. е. по линии $M_1 M_2$ и т. д. Этот метод называется *методом наискорейшего спуска*, или *методом крутого восхождения*.

Когда система находится вблизи минимума, показателем чего является малое значение величины

$$\varepsilon = \left| \frac{\partial F}{\partial x_2} \right| + \left| \frac{\partial F}{\partial x_1} \right| \quad (\text{II.104})$$

происходит переключение на более «осторожный» метод поиска, так называемый *метод градиента*. Последний отличается от метода наискорейшего спуска тем, что после определения градиента $\text{grad } F$ делается лишь один рабочий шаг, а затем в новой точке опять начинается серия пробных движений. Такой метод поиска обеспечивает более точное установление минимума, чем метод наискорейшего спуска, между тем, как последний позволяет быстрее приблизиться к минимуму. Если в процессе поиска точка M доходит до границы допустимой области и хотя бы одна из величин H_1, H_2 меняет знак, метод меняется и точка M начинает двигаться вдоль границы области.

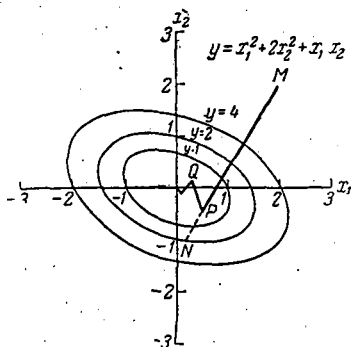
Эффективность метода крутого восхождения зависит от выбора масштаба переменных и вида поверхности отклика. Поверхность со сферическими контурами дает быстрое стягивание к оптимуму.

Недостатки метода крутого восхождения:

1. **Ограниченность экстраполяции.** Двигаясь вдоль градиента, мы основываемся на экстраполяции частных производных целевой функции по соответствующим переменным. Однако форма поверхности отклика может изменяться и необходимо изменять направление поиска. Другими словами, движение на плоскости не может быть продолжительным (см. пример II-11).

2. Трудность поиска глобального оптимума. Метод применим для отыскания только локальных оптимумов.

Метод крутого восхождения при наличии ограничений. При наличии ограничений на изменение параметров целевой функции базисная точка выбирается так, чтобы она лежала в пределах ограничений, и поиск начинают по методу крутого восхождения. После расчета следующей точки оценивается: не произошло ли нарушения ограничений; если нарушения нет, поиск продолжается. Когда какое-либо ограничение нарушено, производят расчет градиента в соответствии с учетом ограничений (см. ниже).



Р и с. 11-23. Поиск экстремума методом крутого восхождения.

Может быть использован также метод¹⁵, согласно которому при одном нарушении ограничений точка возвращается на линию ограничений. Когда существует более чем одно ограничение, и в каждый момент времени новое ограничение нарушается, метод требует, чтобы точки были перенесены к новому ограничению. В этом методе принимается, что оптимум лежит на ограничении.

По методу Розенброка¹⁶ функция цели видоизменяется введением множителей. Всякий раз, как одно из переменных нарушает ограничения, множитель равен нулю, т. е. функция цели умножается на нуль и поэтому равна нулю. Если значения переменных находятся в пределах допустимого режима, множитель равен 1 и целевая функция принимает ее полное значение. Однако, когда значения переменных снижаются до пределов, предписываемых «пограничной зоной», множительный фактор изменяется параболически от 0 до 1 в пределах пограничной зоны и целевая функция изменяется от 0 до ее полного значения.

Пример 11-11¹⁷. Методом крутого восхождения найти оптимум целевой функции, имеющей вид:

$$y = x_1^2 + 2x_2^2 + x_1x_2$$

Начальные координаты поиска: $x_{10} = 2$ и $x_{20} = 2$ (точка М, рис. 11-23).

Решение. Направление градиента определяем, вычисляя значения частных производных по соответствующим осям:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 2x_1 + x_2 \qquad \frac{\partial y}{\partial x_2} = 4x_2 + x_1$$

В начальной точке М значения частных производных соответственно равны:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 2(2) + 2 = 6 \qquad \frac{\partial y}{\partial x_2} = 4(2) + 2 = 10$$

Обе частные производные положительны, поэтому значения целевой функции изменяются в том же направлении, как и x_1 и x_2 . Если необходимо

минимизировать функцию, то нужно уменьшать значения x_1 и x_2 до достижения минимального значения y в отношении,

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} : \frac{\partial y}{\partial x_2} = 6 : 10 = 0,6$$

Изменение x_2 на первом шаге примем равным 0,5; соответственно x_1 изменится как $0,6 \cdot 0,5 = 0,3$. Тогда можно записать:

$$x_{10} = 2 \quad x_{20} = 2 \quad y_0 = 16$$

$$x_1 = x_{10} - 0,3 = 2 - 0,3 = 1,7$$

$$x_2 = x_{20} - 0,5 = 2 - 0,5 = 1,5 \quad y = (1,70)^2 + 2(1,5)^2 + (1,7)(1,5) = 9,94$$

На протяжении всего уменьшения целевой функции мы будем двигаться вдоль этой линии градиента, и продолжая расчеты, получим:

$$x_{12} = 1,4 \quad x_{22} = 1,0 \quad y_2 = 5,36$$

$$x_{13} = 1,1 \quad x_{23} = 0,5 \quad y_3 = 2,26$$

$$x_{14} = 0,8 \quad x_{24} = 0,0 \quad y_4 = 0,64$$

$$x_{15} = 0,5 \quad x_{25} = -0,5 \quad y_5 = 0,50$$

$$x_{16} = 0,2 \quad x_{26} = -1,0 \quad y_6 = 1,84$$

Линия MN представляет собой линию круглого восхождения (наискорейшего спуска) от начальной точки M . Точка N соответствует значениям x_{16} и y_6 . Так как нами пройдено минимальное значение функции, соответствующее значению y_6 , то мы возвратимся в точку P , отвечающую значению y_5 и вычислим новое направление градиента из точки P для $x_1 = 0,5$ и $x_2 = -0,5$:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 2x_1 + x_2 = 1,0 - 0,5 = 0,5$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 4x_2 + x_1 = -2,0 + 0,5 = -1,5$$

Из полученных равенств следует, что $\partial y / \partial x_1$ — положительно, а $\partial y / \partial x_2$ — отрицательно, и, следовательно, y изменяется в противоположном направлении от x_2 . Для того, чтобы получить уменьшение целевой функции, x_2 должно увеличиваться. Мы подошли близко к оптимуму и поэтому уменьшим шаги продвижения x_2 с 0,5 до 0,3. Так как отношение Δx_1 к Δx_2 равно 1 : 3 (что следует из значения частных производных), то соответствующее изменение x_1 будет 0,1.

Таким образом, для шестого шага получим новые значения:

$$x_{16} = x_{15} - 0,1 = 0,5 - 0,1 = 0,4$$

$$x_{26} = x_{25} + 0,3 = -0,5 + 0,3 = -0,2$$

$$y_6 = (0,4)^2 + 2(-0,2)^2 + (0,4)(-0,2) = 0,16$$

Двигаясь вдоль новой линии градиента, найдем:

$$x_{17} = 0,3 \quad x_{27} = 0,1 \quad y_7 = 0,14$$

$$x_{18} = 0,2 \quad x_{28} = 0,4 \quad y_8 = 0,44$$

Последняя из полученных точек указывает, что мы вновь перешли минимум, так как y_8 больше y_7 .

Вновь изменяем направление (точка Q), как показано на рис. II-23, и продолжаем подобные расчеты, пока не достигнем оптимальных условий или, в нашем случае, минимального значения y .

Пример II-12¹⁷. Найти минимум значения функции $x_1^2 + x_2$ при наличии ограничения $x_1 + x_2 \geq 4$. Начальная точка имеет координаты $x_1 = 3$ и $x_2 = 1$. Дать графическую интерпретацию метода.

Решение. По условиям задачи целевая функция, подлежащая минимизации, имеет вид:

$$y = x_1^2 + x_2$$

Находим частные производные целевой функции по переменным x_1 и x_2 :

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 2x_1, \quad \frac{\partial y}{\partial x_2} = 1$$

Следовательно, отношение изменения x_2 к изменению x_1 равно $1/2x_1$. Для начальной точки получим: $1/[(2) \cdot (3)] = 1/6$.

Взяв приращение x_1 на 0,5; найдем приращение x_2 на 0,08. Тогда при начальной точке $x_1 = 3$ и $x_2 = 1$ получим:

$$x_{12} = x_1 - 0,50 = 3,0 - 0,50 = 2,50$$

$$x_{22} = x_2 - 0,08 = 1,0 - 0,08 = 0,92$$

Учитывая ограничения $x_1 + x_2 \geq 4$, для найденных значений x_{12} и x_{22} получим:

$$x_{12} + x_{22} = 2,50 + 0,92 = 3,42$$

что нарушает ограничения.

Обозначим ограничения через z , т. е. $z = x_1 + x_2$. Возьмем частные производные для ограничений:

$$\frac{\partial z}{\partial x_1} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{\partial z}{\partial x_2} = 1$$

Так как частные производные равны между собой, то для x_1 и x_2 берем одинаковые приращения. Зададимся приращением, равным 0,35. Поскольку сумма значений x_1 и x_2 была слишком мала, очевидно, их значения должны быть увеличены, чтобы удовлетворить ограничения в виде неравенства. Следовательно

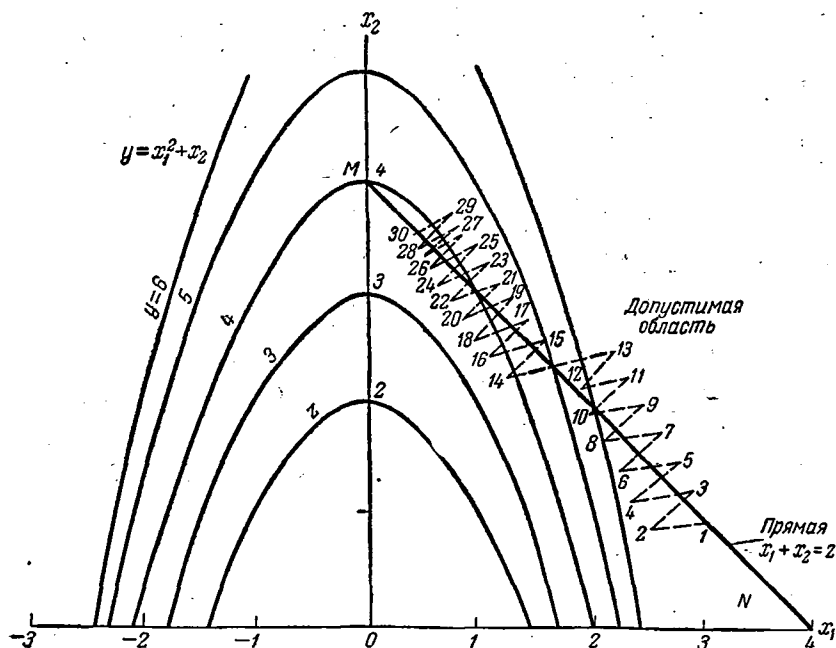
$$x_{13} = x_{12} + 0,35 = 2,50 + 0,35 = 2,85$$

$$x_{23} = x_{22} + 0,35 = 0,92 + 0,35 = 1,27$$

На рис. II-24 представлена графическая интерпретация рассмотренного метода. Параболы представляют собой контуры целевой функции. Линия MN дает ограничения в виде неравенства. Только для значений x_1 и x_2 , лежащих на линии или вправо от нее, возможно решение задачи. Начальная точка есть точка 1 и следующая точка есть точка 2. На графике видно нарушение ограничений и точка 3 возвращает нас обратно в допустимую область. Решением задачи являются значения переменных $x_1 = 0,50$ и $x_2 = 3,5$.

Рассмотренный метод означает движение из нежелательной области ортогонально к ограничению целевой функции.

Метод двух производных. Этот метод поиска оптимального значения функции основан на том, что на каждом шаге поиска непрерывно к значению независимого переменного добавляется инкремент, равный для данной переменной отрицательному значению отношения первой частной производной ко второй. Указанное добавление осуществляется до тех пор, пока не будут достигнуты оптимальные условия¹⁸.



Р и с. II-24. Поиск оптимума при наличии ограничений.

Основу метода проиллюстрируем на следующем простом примере. Возьмем функцию одного переменного в виде квадратного уравнения:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{а})$$

График этой функции представлен на рис. II-25. Из графика следует, что оптимальное значение функции в точке $P(x_{\text{опт}}, y_{\text{опт}})$ достигается рядом последовательных продвижений от какой-либо начальной точки $P(x_0, y_0)$. Точка оптимума $P(x_{\text{опт}}, y_{\text{опт}})$ характеризуется равенством нулю в этой точке первой производной уравнения (а). Выражение первой производной, представленное на графике II-25, имеет вид:

$$\frac{dy}{dx} = 2ax + b \quad (\text{б})$$

Уравнение (б) есть уравнение прямой с наклоном $2a$, численно равным второй производной (d^2y/dx^2) исходной функции. Вторая производная в данном случае — величина постоянная, и дальнейшие расчеты не выполняются. Идеально оптимальная точка могла бы быть достигнута сразу после первого шага от точки x_0 до точки $x_{\text{опт}}$ прибавлением к начальному значению x величины ($x_{\text{опт}} - x_0$), т. е.

$$x_{\text{опт}} = x_0 + (x_{\text{опт}} - x_0) \quad (\text{в})$$

Анализ прямой линии, описываемой уравнением (6), показывает, что выражение для $(x_{\text{опт}} - x_0)$ можно получить, когда известно, что первая производная в точке $P(x_{\text{опт}}, y_{\text{опт}})$ равна нулю, т. е.,

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_{\text{опт}}, y_{\text{опт}}} = 0 \quad (г)$$

Очевидно, что наклон прямой линии, равный $2a$, должен быть равен также выражению:

$$\frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_{\text{опт}}, y_{\text{опт}})} - \left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_0, y_0)}}{x_{\text{опт}} - x_0} = 2a = \frac{d^2y}{dx^2} \quad (д)$$

Переписывая уравнение (д), найдем:

$$I_x = x_{\text{опт}} - x_0 = - \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_0, y_0)}}{\frac{d^2y}{dx^2}} \quad (е)$$

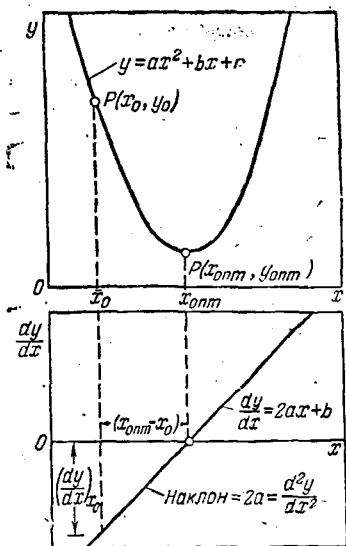


Рис. 11-25. Поиск экстремума методом двух производных.

Полученное соотношение характеризует сущность метода двух производных, в котором величина или инкремент I_x , выраженный через отрицательное отношение первой производной данной функции ко второй производной, должен быть прибавлен к переменной в рассматриваемой точке.

Таким образом, I_x , вычисленный для точки $P(x_0, y_0)$ и прибавленный к значению x_0 точно (в случае квадратичной функции), приводит к значению $x_{\text{опт}}$. Например, возьмем функцию $y = x^2 - 10x$, для которой оптимальные значения $x_{\text{опт}} = 5$ и $y = -25$. Взяв в качестве начальной точки $x_0 = 1$ и используя уравнение (е), получим значение шага $I_x = -(-8)/(2) = 4$; тогда найдем, что значение $x = (1 + 4) = 5$ и является оптимальным. Какое-либо другое значение начальной точки привело бы к тому же оптимальному значению. После того, как мы подошли к точке $P(x_{\text{опт}}, y_{\text{опт}})$, использование уравнения (е) для данной точки дает значение инкремента, равное нулю; это указывает на то, что оптимум уже достигнут и дальнейшей коррекции не требуется.

Для функции одного независимого переменного, отличной от квадратичной, вторая производная вычисляется в точке $P(x_0, y_0)$, так как в общем случае она может изменяться с x и выражение для инкремента принимает вид:

$$I_{x, 0} = - \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_0, y_0)}}{\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{(x_0, y_0)}} \quad (11,105)$$

Возьмем в качестве функции выражение $y = 300x - x^2$ при ограничении $x > 0$, начиная отыскание оптимума из начальной точки ($x_0 = 5$ и $y_0 = 1,375$). Метод двух производных после трех шагов дает значения $x_3 = 10,003$ и $y_3 = 1999,997$, которые близки к оптимальному $x_{\text{опт}} = 10,0$ и $y_{\text{опт}} = 2000,0$.

Для функции многих независимых переменных $\varphi = f(x, y, z, \dots)$ инкремент рассчитывается для каждого независимого переменного:

$$I_x = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}} \quad (\text{II},106)$$

$$I_y = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial y}}{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}} \quad (\text{II},107)$$

При вычисленных инкрементах для каждой переменной каждый шаг в продвижении к оптимуму состоит в последовательном добавлении определенного инкремента к соответствующей переменной. В продвижении от точки $P(x_0, y_0, \dots)$ к точке $P(x_1, y_1, \dots)$ получают систему равенств:

$$x_1 = x_0 + I_{x,0}$$

$$y_1 = y_0 + I_{y,0}$$

Для иллюстрации найдем оптимум функции $y = x_1^2 + 2x_2^2 + x_1 x_2$, ранее найденный методом крутого восхождения (см. стр. 157). В качестве начальных координат, как и прежде, возьмем значения $x_{10} = 2$ и $x_{20} = 2$. В табл. II-4 приведено сравнение поиска оптимума методом крутого восхождения и методом двух производных.

ТАБЛИЦА II-4
Сравнение поиска оптимума методами крутого восхождения и двух производных

№ шага	Метод крутого восхождения			Метод двух производных		
	x_1	x_2	y	x_1	x_2	y
0	2,00	2,00	16,00	2,0000	2,0000	16,0000
1	1,70	1,50	9,94	1,0000	-0,5000	2,0000
2	1,40	1,00	5,36	0,2500	0,2500	0,2500
3	1,10	0,50	2,26	-0,1250	-0,625	0,0312
4	0,80	0,00	0,64	0,0312	0,0312	0,0039
5	0,50	-0,50	0,50	-0,0156	-0,0078	0,0004
6	0,20	-1,00	1,84	0,0039	0,0039	0,0000
6*	0,40	-0,20	0,16			
7	0,30	0,10	0,14			
8*	0,20	0,40	0,44			

* В этих точках взято новое направление.

Аналитическое решение дает значения: $x_{1, \text{опт}} = 0,0$; $x_{2, \text{опт}} = 0,0$ и $y = 0,0$. Как следует из представленной таблицы, метод двух производных обеспечивает более быстрое продвижение к оптимуму. То же самое получается при сравнении метода двух производных с методом градиента.

Принцип максимума

Принцип максимума представляет собой совокупность ряда теорем теории оптимальных процессов, содержание которых устанавливает необходимые условия для построения оптимального закона управления объектом¹⁹. Было показано²⁰, что эти условия в большинстве случаев являются и достаточными. При этом предполагается, что управляемый объект описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \dots, x_n, u_1, \dots, u_m) \quad i=1, \dots, n \quad (\text{II},108)$$

В уравнениях (II,108) под x_i ($i = 1, \dots, n$) понимается совокупность переменных величин, полностью характеризующих состояние изучаемого объекта в любой момент времени; $u_1, \dots, u_m$ — управляющие воздействия.

Совокупность переменных величин x в теории оптимальных процессов обычно называется **ф а з о в ы м и к о о р д и н а т а м и**. Если ввести в рассмотрение n -мерное пространство переменных x_i , то в этом пространстве, называемом **ф а з о в ы м**, положение объекта в любой момент времени t изобразится некоторой точкой с координатами $x_1(t), \dots, x_n(t)$. С течением времени положение точки в фазовом пространстве, вообще говоря, изменяется. При этом точка в своем движении описывает некоторую траекторию, называемую **ф а з о в о й т р а е к т о р и е й** движения объекта. Параметры этой траектории, т. е. закон изменения фазовых координат объекта, определяются решением системы дифференциальных уравнений (II,108). Таким образом, если задано начальное состояние объекта:

$$x_i|_{t=0} = x_{i0} \quad i=1, \dots, n \quad (\text{II},109)$$

то его дальнейшее поведение находится решением системы уравнений (II,108) при начальных условиях (II,109).

Наряду с фазовыми координатами x_i в уравнении движения объекта входят также **у п р а в л я ю щ и е в о з д е й с т в и я** u_k ($k = 1, \dots, m$), которые могут, вообще говоря, произвольным образом изменяться в некоторых пределах, определяемых системой соотношений:

$$\alpha_k \leq u_k \leq \beta_k \quad k=1, \dots, m \quad (\text{II},110)$$

Изменение управляющих воздействий u_k приводит к тому, что траектория объекта в фазовом пространстве изменяется. Если теперь с траекторией движения связан некоторый количественный

критерий оценки ее эффективности, возникает задача оптимального управления. Эта задача заключается в выборе такого закона управления $u_k(\tau)$ ($k = 1, \dots, m$), чтобы заданный критерий оптимальности принимал максимальное или минимальное значение. Рассмотрим некоторые примеры подобных задач.

В качестве первого примера разберем задачу управления периодически действующим реактором идеального смешения, в котором протекает произвольная экзотермическая реакция типа $A \xrightarrow{k} B$. Допустим, что управление реактором производится изменением температуры хладагента в охлаждающей рубашке реактора. Основные уравнения, которые описывают поведение реактора в данном случае, имеют вид:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -w_r(c_A, T) \quad (II,111)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q_r}{c_p} w_r(c_A, T) - \frac{K_V F}{V c_p} (T - T_x) \quad (II,112)$$

где c_A — концентрация исходного реагента A в реакторе в момент времени τ ; T — температура в реакторе в момент времени τ ; $w_r(c_A, T)$ — скорость химической реакции, которая может быть произвольной функцией концентрации c_A и температуры T ; q_r — тепловой эффект реакции; c_p — теплоемкость реакционной массы в реакторе; V — объем реакционной массы в реакторе; K_V — коэффициент теплопередачи в реакторе; F — поверхность теплообвода через стенку реактора; T_x — температура хладагента (управляющее воздействие).

Задача оптимального управления в данном случае состоит в том, чтобы выбрать такой закон изменения температуры T_x во времени, при котором заданная степень превращения реагента A достигалась бы за минимальное время. В качестве начальных условий для системы уравнений (II,111 и II,112) используются исходные характеристики сырья, загружаемого в реактор:

$$\left. \begin{aligned} c_A|_{\tau=0} &= c_{A0} \\ T|_{\tau=0} &= T_0 \end{aligned} \right\} \quad (II,113)$$

Приведенный пример является типичным случаем задачи на быстроедействие, когда требуется достигнуть какого-либо результата за минимальное время течения процесса.

В качестве второго примера рассмотрим задачу выбора оптимального температурного профиля в реакторе идеального вытеснения для реакции произвольной сложности. Уравнения, описывающие изменение концентраций реагирующих веществ по длине реактора, для этого случая могут быть представлены в виде:

$$\frac{dc_i}{dl} = w_{ri}(c_1, \dots, c_n, T) \quad i = 1, \dots, n \quad (II,114)$$

где w_{ri} — скорость образования i -го компонента реагирующей смеси, отнесенная к единице длины реактора (в общем случае зависит от концентраций всех компонентов и температуры в рассматриваемом сечении реактора).

Для реактора идеального вытеснения возможны различные варианты постановки задачи оптимизации. Как и в предыдущем примере, здесь можно сформулировать задачу оптимизации, как задачу на быстроедействие; при этом требуется так выбрать закон изменения температуры по длине реактора, чтобы получить заданные количества продуктов реакции на его выходе при минимальной длине.

Другим вариантом постановки задачи оптимизации является выбор такого профиля температур, при котором для реактора заданной длины L достигается максимума или минимума некоторая функция концентраций реагентов на выходе из реактора, имеющая, в частности, вид:

$$F = \sum \gamma_i c_i(L) \quad (\text{II}, 115)$$

где γ — заданные постоянные величины; некоторые из них (но не все!) могут быть равны нулю.

Начальными условиями для системы уравнений (II, 114) являются концентрации реагентов на входе в реактор:

$$c_i|_{L=0} = c_{i0} \quad (\text{II}, 116)$$

Естественно, что если некоторые из продуктов реакции отсутствуют в исходном сырье, то соответствующие им величины c_{i0} полагаются равными нулю.

Рассмотрим методику использования принципа максимума для выбора оптимального температурного профиля в реакторе идеального вытеснения максимизирующего функцию F , заданную уравнением (II, 115). Общая процедура решения состоит в том, что вводится система вспомогательных функций ψ_i , которые являются решениями системы линейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\psi_i}{d\tau} = - \sum_{j=1}^n \frac{\partial w_{ji}^2}{\partial c_i} \psi_j \quad j=1, \dots, m \quad (\text{II}, 117)$$

при следующих граничных условиях:

$$\psi_i|_{L=L} = \gamma_i \quad i=1, \dots, n \quad (\text{II}, 118)$$

Здесь следует заметить, что в отличие от граничных условий для системы уравнений (II, 116), заданных в начале реактора, граничные условия для вспомогательных функций ψ_i задаются в конце реактора.

Далее вводится в рассмотрение функция H , составленная из функций w_{ri} и ψ_i согласно выражению:

$$H = \sum_{i=1}^n \psi_i w_{ri} \quad (\text{II}, 119)$$

При помощи функции H системы уравнений (II,114) и (II,117) можно записать в следующем компактном виде:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial H}{\partial \psi_i} \quad (\text{II,120})$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial H}{\partial c_i} \quad (\text{II,121})$$

Доказывается²⁸, что если $T_{\text{опт}}(l)$ — оптимальный закон изменения температуры по длине реактора, при котором величина F максимальна, то в каждом сечении реактора функция H , определяемая выражением (II,119), принимает максимальное значение. При этом для вычисления H берутся функции w_{ri} , в которые в качестве $c_i(l)$ подставляются решения системы уравнений (II,114), полученные при начальных условиях (II,116) и оптимальном законе изменения температуры $T_{\text{опт}}(l)$, а функции ψ_i определяются из решения системы уравнений (II,117) с граничными условиями (II,118).

Таким образом, задача выбора оптимального температурного профиля сводится к тому, что в каждом сечении реактора температура выбирается так, чтобы обеспечить максимальное значение функции H . Рассмотрим ее решение для случая последовательных реакций первого порядка:



Задача состоит в выборе температурного профиля для получения максимального значения концентрации продукта реакции R на выходе из аппарата идеального вытеснения длины L . Критерий оптимальности F в рассматриваемом случае имеет вид:

$$F = C_R(L) \quad (\text{II,123})$$

Полагая, что константы скорости реакций зависят от температуры согласно уравнению Аррениуса

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_{01} e^{-E_1/RT} \\ k_2 &= k_{02} e^{-E_2/RT} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II,124})$$

запишем уравнения, описывающие изменение концентраций по длине реактора, в следующей форме:

$$\frac{dc_A}{dl} = -k_1 c_A \quad (\text{II,125})$$

$$\frac{dc_R}{dl} = k_1 c_A - k_2 c_R \quad (\text{II,126})$$

* Ввиду сходства уравнений (II,120) и (II,121) с известными уравнениями движения аналитической механики функцию H иногда также называют гамильтонианом.

с граничными условиями:

$$\left. \begin{aligned} c_A|_{l=0} &= c_{A0} \\ c_R|_{l=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},127)$$

Система дифференциальных уравнений для вспомогательных функций ψ_i с учетом (II,117) имеет вид:

$$\frac{d\psi_1}{dl} = k_1\psi_1 - k_1\psi_2 \quad (\text{II},128)$$

$$\frac{d\psi_2}{dl} = k_2\psi_2 \quad (\text{II},129)$$

Запишем граничные условия для системы уравнений (II,128) и (II,129):

$$\left. \begin{aligned} \psi_1|_{l=L} &= 0 \\ \psi_2|_{l=L} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},130)$$

Составим функцию H согласно выражению (II,119):

$$\begin{aligned} H &= -\psi_1 k_1 c_A + \psi_2 (k_1 c_A - k_2 c_R) = \\ &= k_1 c_A (\psi_2 - \psi_1) - k_2 c_R \psi_2 \end{aligned} \quad (\text{II},131)$$

В соответствии с общей процедурой использования принципа максимума температура в каждом сечении должна быть выбрана так, чтобы обеспечить максимальное значение функции H при данных величинах c_A , c_R , ψ_1 и ψ_2 .

Температуру, при которой H достигает максимального значения можно найти из уравнения, полученного приравняв нулю производной $\partial H/\partial T$:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{k_1 E_1}{RT^2} c_A (\psi_2 - \psi_1) - \frac{k_2 E_2}{RT^2} c_R \psi_2 = 0 \quad (\text{II},132)$$

Из уравнения (II,132) оптимальную температуру в произвольном сечении реактора можно выразить как функцию величин c_A , c_R , ψ_1 и ψ_2 :

$$T_{\text{опт}} = \frac{E_2 - E_1}{F \ln \left\{ \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \frac{c_R \psi_2}{c_A (\psi_2 - \psi_1)} \right\}} \quad (\text{II},133)$$

Подставляя значение $T_{\text{опт}}$ из уравнения (II,133) в уравнения (II,125), (II,126), (II,128) и (II,129), получим систему четырех уравнений с четырьмя неизвестными функциями c_A , c_R , ψ_1 и ψ_2 с граничными условиями (II,127) и (II,130). Эта задача по существу представляет собой краевую задачу с двухточечными граничными условиями. Решая эту задачу и определяя функции $c_A(l)$, $c_R(l)$, $\psi_1(l)$ и $\psi_2(l)$, можно затем подставить их в формулу (II,133) и тем самым определить оптимальное значение температуры как функцию расстояния от входа в реактор, что и требовалось в исходной постановке задачи оптимизации.

Для того чтобы определить качественный характер изменения температуры по длине реактора, в данном случае не обязательно выполнять решение указанных систем дифференциальных уравнений до конца. С этой целью можно ограничиться некоторыми свойствами решений, получаемых из общего вида уравнений (II,125), (II,126), (II,128) и (II,129).

Из уравнения (II,129) и граничного условия (II,130) для функции ψ_2 следует, что эта функция ψ_2 положительно возрастает во всем интервале изменения l . Очевидно, что характер изменения температуры по длине реактора определяется характером изменения дроби:

$$\frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \frac{c_R \psi_2}{c_A (\psi_2 - \psi_1)} \quad (\text{II,134})$$

стоящей под знаком логарифма в уравнении (II,133).

Рассмотрим в отдельности числитель и знаменатель выражения (II,134). При помощи уравнений (II,126) и (II,129) легко показать, что

$$\frac{d}{dl} (c_R \psi_2) = k_1 c_A \psi_2 \quad (\text{II,135})$$

Аналогично можно найти выражение для производной знаменателя:

$$\frac{d}{dl} [c_A (\psi_2 - \psi_1)] = k_2 c_A \psi_2 \quad (\text{II,136})$$

Теперь запишем производную выражения (II,134):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dl} \left(\frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \frac{c_R \psi_2}{c_A (\psi_2 - \psi_1)} \right) &= \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{c_A \psi_2}{[c_A (\psi_2 - \psi_1)]^2} \times \\ &\times [k_1 c_A (\psi_2 - \psi_1) - k_2 c_R \psi_2] = \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{c_A \psi_2}{[c_A (\psi_2 - \psi_1)]^2} H \end{aligned} \quad (\text{II,137})$$

Из последнего выражения следует, что знак производной дроби совпадает со знаком функции H в уравнении (II,131).

Ограничимся рассмотрением случая, когда $E_1 < E_2$. Можно показать, что при этом предположении характер зависимости H от температуры имеет вид кривой 1, изображенной на рис. II-26. Кривая 2 соответствует случаю, когда у функции H , рассматриваемой

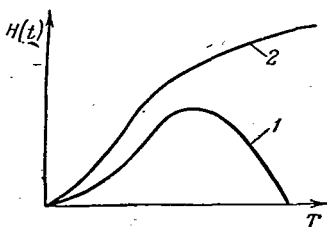


Рис. II-26. Вид зависимости функции H (гамплитонна) от температуры.

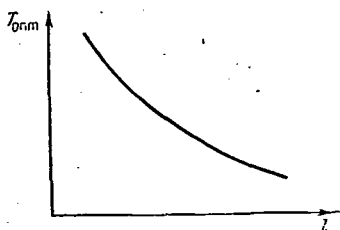
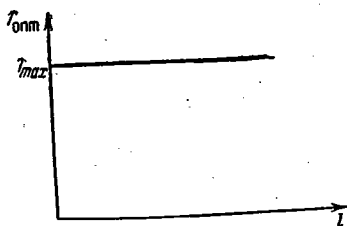


Рис. II-27. Оптимальный температурный профиль.



Р и с. II-28. Максимальная начальная температура в реакторе.



Р и с. II-29. Оптимальный температурный режим при максимальном значении температуры по всей длине реактора.

как функция температуры, отсутствует стационарная точка. В обоих случаях оптимальному значению температуры, максимизирующему H , отвечает положительное значение функции H . Следовательно, производная (II,137) выражения (II,134) оказывается положительной величиной и соотношение возрастает с увеличением l . Последнее означает, что оптимальное значение температуры, определяемое формулой (II,133), уменьшается с ростом l . Поэтому оптимальный температурный профиль может иметь вид, изображенный на рис. II-27.

Если пределы изменения температуры ограничены

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \quad (\text{II,138})$$

возможны также случаи, когда в начале реактора температура должна поддерживаться максимальной ($T_{\max}$, см. рис. II-28). Кроме того, для случая, когда зависимость H от температуры имеет вид монотонно возрастающей функции (см. рис. II-26, кривая 2), оптимальный температурный режим будет при максимальном значении температуры по всей длине реактора (рис. II-29).

Выше уже указывалось, что для точного количественного расчета оптимального температурного профиля в общем случае необходимо решение системы уравнений (II,125), (II,126), (II,128) и (II,129) при двухточечных граничных условиях (II,127) и (II,130). Решение такой задачи сопряжено с известными вычислительными трудностями, и как правило, требует использования цифровых вычислительных машин.

Более детальное изложение методов оптимизации, применяемых в химической технологии, можно найти в книгах А. И. Бояринова, В. В. Кафарова²¹, Г. М. Островского и Ю. М. Волина²².

Автоматические методы поиска оптимума

Эти методы применяются для нахождения заданного оптимума непосредственно на объекте.

Простейшие системы автоматической оптимизации, в которых обеспечивается автоматическое достижение и поддержание

экстремума без дополнительных условий, часто называются экстремальными системами. Они представляют собой подкласс систем автоматической оптимизации. Управляющее устройство A в системе автоматической оптимизации называют автоматическим оптимизатором. Различные типы автоматических оптимизаторов для одной переменной x описаны в литературе.

В системах автоматической оптимизации широко используется аппаратура вычислительной техники в виде оптимизаторов, моделей, устройств вычисления критериев и т. д. В простейших системах, где не требуется высокая точность, можно успешно применять недорогие вычислительные устройства непрерывного действия. В более сложных случаях используются специализированные вычислительные устройства. Примером могут служить многоканальные оптимизаторы, являющиеся устройствами гибридного типа, частично непрерывного, а частично дискретного действия. Некоторые типы оптимизаторов представляют собой чисто дискретные устройства. Наконец, в особо сложных случаях, когда процессы очень сложны, требуется весьма полное обследование их характеристик, причем необходима высокая точность вычислений. В этих случаях можно применять универсальные цифровые машины, в которые вводится программа оптимизации.

Процесс автоматической оптимизации усложняется, если требуется управлять несколькими входными воздействиями, подаваемыми на объект (рис. II-30). Например, в химическом реакторе можно управлять процессом, изменяя давление, температуру, а также состав поступающего сырья. Таким образом, в общем случае (см. рис. II-30) выходные величины объекта $y_1, y_2, \dots, y_n$ и следовательно, критерий качества F — суть функции нескольких переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$. Цепи этих переменных иногда называют каналами. Задача состоит в такой установке переменных x_i , чтобы обеспечить условие минимума (или максимума) величины F :

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{экстремум} \quad (a)$$

Другое усложнение заключается в том, что оптимальный режим часто должен удовлетворять, помимо приведенного условия, некоторым дополнительным требованиям — ограничениям. Например, в дистилляционной колонне можно потребовать минимальной затраты пара на единицу продукции, но при соблюдении дополнительных условий.

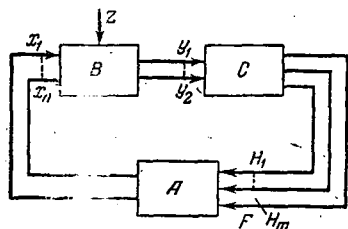


Рис. II-30. Схема автоматической оптимизации объекта:

A — оптимизатор; B — объект; C — вычислительное устройство.

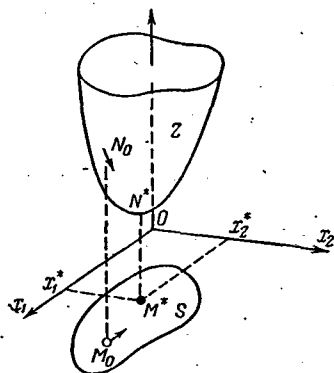
Вообще, в любом случае оптимизации некоторые величины (ограничения) $H_j = (j = 1, \dots, m)$, являющиеся функциями входных переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$ объекта B (см. рис. II-30), не должны

выходить за определенные пределы. Эти дополнительные условия можно сформулировать в таком виде:

$$H_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq 0 \quad (6)$$

где $j = 1, \dots, m$.

Величины H_j измеряются на выходе объекта B или вычисляются специальным устройством C (см. рис. II-30). Указанные величины подаются на многокаскадный автоматический оптимизатор A вместе минимизируемой величиной F . Задача многоканального автоматического оптимизатора сводится к такой установке величин $x_1, \dots, x_n$, чтобы удовлетворить условию экстремума при дополнительных ограничениях.



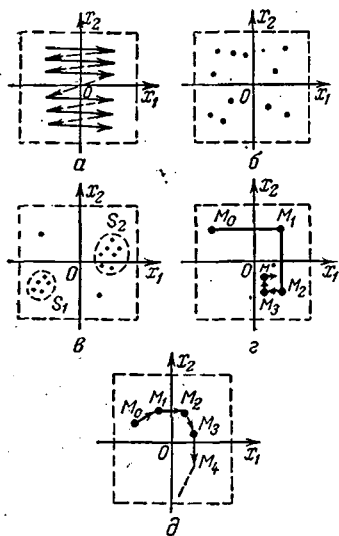
Р и с. II-31. К автоматическому поиску оптимума.

На рис. II-31 задача оптимизатора поясняется при помощи геометрической интерпретации для случая двух переменных x_1 и x_2 . Отложим значения этих переменных в виде декартовых координат на плоскости. Пусть значение $F = F(x_1, x_2)$ откладывается по третьей вертикальной координате, перпендикулярной плоскости (x_1, x_2) . Зависимости $F(x_1, x_2)$ изображается поверхностью z в трехмерном пространстве. Задача состоит в установке таких значений x_1^* и x_2^* , соответствующих точке N^* на плоскости (x_1, x_2) , при которых значение F минимально и равно высоте точки N^* . Между тем в начальный момент времени значения x_1 и x_2 отвечают точке M_0 и величина F измеряется высотой точки N_0 . Последующие изменения x_1 и x_2 должны происходить таким образом, чтобы точка M с координатами (x_1, x_2) , выйдя из положения M_0 , устремилась к M^* , а точка N с координатами (x_1, x_2, F) из положения N_0 устремилась к N^* .

Движение точки M и ее окончательное положение должны быть такими, чтобы всегда соблюдалось условие (б). Это условие ограничивает перемещение точки M некоторой допустимой областью S на плоскости (x_1, x_2) .

Как вести поиск, чтобы найти значения x_1^* и x_2^* , обеспечивающие минимум величины F ? Основные виды поиска описаны ниже.

Слепой поиск. На рис. II-32 показана для примера в виде прямоугольника на плоскости (x_1, x_2) область допустимых изменений) этих переменных. В общем случае данная область может иметь любой вид и даже быть многосвязной, т. е. состоять из нескольких отдельных частей. Метод слепого поиска заключается в просмотривании точек допустимой области в заранее установленном порядке или без всякого порядка и в отборе такой точки, для которой значение F минимально. На рис. II-32, а показана одна из форм слепого поиска — *сканирование*, при котором точки области одна за другой просматриваются в определенном порядке, например, строчка за строчкой.



Р и с. 11-32. Автоматический поиск оптимума:

а — сканирование; б — чисто случайный поиск; в — локальный поиск; г — метод Гаусса-Зейделя.

Другой формой слепого поиска является *чисто случайный поиск*, при котором точки на плоскости (x_1, x_2) выбираются случайно с неизменным законом распределения (рис. 11-32, б). Слепой поиск пригоден лишь для сравнительно простых случаев, и область его применения ограничена.

Поиск с анализом промежуточных результатов. В этой группе методов программа поиска не установлена заранее, а зависит от результатов предшествующих наблюдений. Пусть, например, в результате слепого поиска, проведенного в первом цикле работы устройства, меньшие значения F оказались сгруппированными в двух обведенных пунктиром подобластях S_1 и S_2 (рис. 11-32, в). В таком случае возникает «подозрение», что функция F имеет два минимума, расположенных в этих подобластях. Тогда в следующем цикле поиск следует производить исключительно или преимущественно в этих подобластях. Например, если про-

изводится случайный поиск, в следующем цикле вероятностный закон образования значений x_1 и x_2 перестраивается так, чтобы случайные точки чаще попадали в подобласти S_1 и S_2 .

Методы локального поиска. Эта подгруппа имеет особенно важное практическое значение. При локальном поиске изображающая точка M с координатами (x_1, x_2) перемещается по некоторой линии, причем пробные перемещения позволяют определить направление, в котором следует перемещаться, чтобы уменьшить значение F .

На рис. 11-32, г, например, из точки M_0 происходит перемещение вдоль оси x_1 в таком направлении, чтобы уменьшить F . При этом $x_2 = \text{const}$ и F зависит лишь от одного переменного x_1 . Пусть минимум F соответствует точке M . В следующем цикле изменяется аналогичным образом величина x_2 , а x_1 остается постоянной. Движение идет из точки M параллельно оси x_2 , скажем, до точки M_2 в которой наблюдается новый минимум F . В следующем цикле опять изменяется x_1 , движение происходит по линии M_2M_3 и т. д. В результате изображающая точка M приближается к положению M^* , соответствующему минимуму F .

Локальные методы поиска можно организовать так, чтобы движение изображающей точки M на плоскости (x_1, x_2) совершалось по некоторой кривой $M_0, M_1, M_2, \dots$ (рис. 11-32, д). Такие усовершенствованные методы (методы наискорейшего спуска и метода градиента) были описаны выше.

5. СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ

Основные понятия и определения

В тех случаях, когда информации о рассматриваемом процессе недостаточно или процесс настолько сложен, что невозможно составить его детерминированную модель, прибегают к экспериментально-статистическим методам. Процесс при этом рассматривают как «черный ящик». Различают пассивный и активный эксперимент.

Пассивный эксперимент является традиционным методом, когда ставится большая серия опытов с поочередным варьированием каждой из переменных. К пассивному эксперименту относится также сбор исходного статистического материала в режиме нормальной эксплуатации на промышленном объекте. Обработка опытных данных в этом случае для получения математической модели проводится методами классического регрессионного и корреляционного анализа.

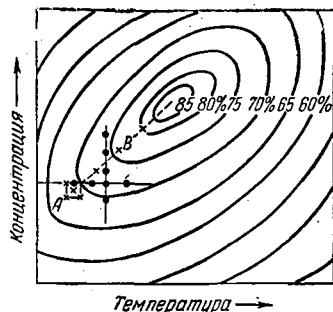
Активный эксперимент ставится по заранее составленному плану (*планирование эксперимента*), при этом предусматривается одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, что позволяет сразу установить силу взаимодействия параметров и поэтому сократить общее число опытов.

Используя при обработке опытных данных принципы регрессионного и корреляционного анализа, удастся найти зависимость между переменными и условия оптимума. В обоих случаях математической моделью является *функция отклика*, связывающая *параметры оптимизации*, характеризующий результаты эксперимента, с переменными параметрами, которыми экспериментатор варьирует при проведении опытов:

$$y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (\text{II.139})$$

Принято называть независимые переменные $x_1, x_2, \dots, x_k$ — *факторами*, координатное пространство с координатами $x_1, x_2, \dots, x_k$ — *факторным пространством*, а геометрическое изображение функции отклика в факторном пространстве — *поверхностью отклика*.

Эту поверхность можно представить в виде контурной диаграммы (рис. II-33), отражающей, например, зависимость выхода реакции (в %) от температуры и концентрации. В рассматриваемом случае оптимальный выход сосредоточен в малой области поверхности. Если бы опыты и их обработка осуществлялись традиционным методом,



Р и с. II-33. Поверхность отклика с оптимумом.

когда изменяется только одна переменная, а все остальные поддерживаются постоянными, возникает большая вероятность попасть в ложный оптимум (точки на рис. II-33). В то же время планирование эксперимента позволяет быстро выйти в район оптимума (крестики на рис. II-33), двигаясь вдоль линии АВ.

При использовании статистических методов математическая модель представляется в виде полинома — отрезка ряда Тейлора, в который разлагается неизвестная зависимость (II-139):

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k \beta_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \dots \quad (\text{II}, 140)$$

где

$$\beta_j = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right|_{\vec{x}=0}; \quad \beta_{uj} = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_u \partial x_j} \right|_{\vec{x}=0}; \quad \beta_{jj} = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j^2} \right|_{\vec{x}=0};$$

В связи с тем, что в реальном процессе всегда существуют неуправляемые и неконтролируемые переменные, изменение величины y носит случайный характер. Поэтому при обработке экспериментальных данных получаются так называемые выборочные коэффициенты регрессии b_0, b_i, b_{uj}, b_{jj} , являющиеся оценками теоретических коэффициентов $\beta_0, \beta_j, \beta_{uj}, \beta_{jj}$. Уравнение регрессии, полученное на основании опыта, запишется следующим образом:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots \quad (\text{II}, 141)$$

Коэффициент b_0 называют свободным членом уравнения регрессии; коэффициенты b_j — линейными эффектами; коэффициенты b_{jj} — квадратичными эффектами; коэффициенты b_{uj} — эффектами взаимодействия.

Коэффициенты уравнения (II,141) определяются методом наименьших квадратов из условия:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (\text{II}, 142)$$

Здесь N — объем выборки из всей совокупности значений исследуемых параметров. Разность между объемом выборки N и числом связей l , наложенных на эту выборку, называется числом степеней свободы выборки f :

$$f = N - l \quad (\text{II}, 143)$$

При отыскании уравнения регрессии число связей равно числу определяемых коэффициентов.

В табл. II-5 показано число коэффициентов, которые должны быть определены, чтобы получить уравнения (полиномы) различных степеней для условий от 2 до 5 независимых параметров.

ТАБЛИЦА II-5

Число факторов (независимых параметров)	Степенное уравнение			
	первой степени	второй степени	третьей степени	четвертой степени
Число коэффициентов				
2	3	6	10	15
3	4	10	20	35
4	5	15	35	70
5	6	21	56	126

Из таблицы II-5 следует, что число коэффициентов, подлежащих определению увеличивается быстро, как с числом независимых параметров, так и с порядком уравнения.

Вид уравнения регрессии выбирается путем экспериментального подбора.

Методы регрессионного и корреляционного анализа

При изучении зависимости от одного переменного параметра полезно для определения вида уравнения регрессии построить эмпирическую линию регрессии. Для этого весь диапазон изменения x на поле корреляции (рис. II-34) разбивается на равные интервалы Δx .

Все точки, попавшие в данный интервал Δx_j , относят к его середине x_j . Для этого подсчитывают частные средние $\bar{y}_j$ для каждого интервала:

$$\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} x_{ji}}{n_j} \quad (\text{II.144})$$

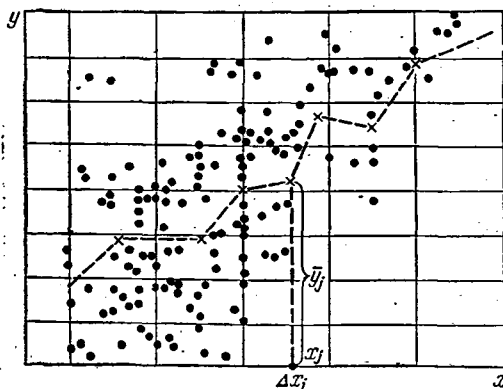


Рис. II-34. Корреляционное поле.

Здесь n_j — число точек в интервале Δx_j .

$$\sum_{j=1}^k n_j = N \quad (\text{II}, 145)$$

где k — число интервалов разбиения; N — объем выборки.

Затем последовательно соединяют точки $(x_j, \bar{y}_j)$ отрезками прямой. Полученная ломаная называется эмпирической линией регрессии y по x . По виду эмпирической линии регрессии можно подобрать уравнение регрессии $\hat{y} = f(x)$.

Задача определения параметров уравнения регрессии сводится практически к определению минимума функции многих переменных. Если

$$\hat{y} = f(x, b_0, b_1, b_2, \dots) \quad (\text{II}, 146)$$

есть функция дифференцируемая и требуется выбрать $b_0, b_1, b_2, \dots$ так, чтобы

$$\Phi = \sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)]^2 = \min \quad (\text{II}, 147)$$

необходимым условием минимума $\Phi(b_0, b_1, b_2, \dots)$ является выполнение равенств

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_0} = 0 \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_1} = 0 \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_2} = 0 \dots \quad (\text{II}, 148)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^N 2 [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} &= 0 \\ \sum_{i=1}^N 2 [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} &= 0 \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}, 149)$$

После преобразований получим:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} - \sum_{i=1}^N f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots) \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} &= 0 \\ \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} - \sum_{i=1}^N f(x_i, b_0, b_1, b_2) \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} &= 0 \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}, 150)$$

Система уравнений (II, 150) содержит столько же уравнений, сколько неизвестных коэффициентов $b_0, b_1, b_2, \dots$ входит в уравнение регрессии и называется в математической статистике системой нормальных уравнений.

Величина $\Phi \geq 0$ при любых $b_0, b_1, b_2, \dots$; следовательно, у нее обязательно должен существовать хотя бы один минимум. Поэтому, если система нормальных уравнений имеет единственное решение, то оно и является минимумом для величины Φ . Решать систему (II,150) в общем виде нельзя. Для этого надо задаться конкретным видом функции f .

Линейная регрессия от одного параметра. Требуется определить по методу наименьших квадратов коэффициенты линейного уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x \quad (\text{II,151})$$

по выборке объемом N .

Система нормальных уравнений для этого случая имеет вид:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N (b_0 + b_1 x_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^N y_i x_i - \sum_{i=1}^N (b_0 + b_1 x_i) x_i &= 0 \end{aligned}$$

или

$$\left. \begin{aligned} N b_0 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i &= \sum_{i=1}^N y_i \\ b_0 \sum_{i=1}^N x_i + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 &= \sum_{i=1}^N x_i y_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{II,152})$$

Коэффициенты b_0 и b_1 легко найти в этом случае с помощью определителей

$$b_0 = \frac{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N y_i & \sum_{i=1}^N x_i \\ \sum_{i=1}^N x_i y_i & \sum_{i=1}^N x_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^N x_i \\ \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i \sum_{i=1}^N x_i^2 - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \quad (\text{II,153})$$

$$b_1 = \frac{\begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^N y_i \\ \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N x_i y_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^N x_i \\ \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \quad (\text{II,154})$$

Коэффициент b_0 проще найти по известному b_1 из первого уравнения системы (II, 152):

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (\text{II, 155})$$

где $\bar{y}$, $\bar{x}$ — средние значения y и x .

Последнее уравнение показывает, в частности, что между коэффициентами b_0 и b_1 существует корреляционная зависимость.

Для оценки силы линейной связи (II, 151) вычисляется выборочный коэффициент корреляции r^* :

$$r^* = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N-1) s_x s_y} \quad (\text{II, 156})$$

где s_x , s_y — выборочные среднеквадратичные отклонения.

Из уравнения (II, 154) и (II, 156) имеем:

$$r^* = \frac{b_1 s_x}{s_y} = b_1 \sqrt{\frac{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}{N \sum_{i=1}^N y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2}} \quad (\text{II, 157})$$

После того, как уравнение регрессии найдено, необходимо провести статистический анализ результатов. Этот анализ состоит в следующем: проверяется значимость всех коэффициентов регрессии в сравнении с ошибкой воспроизводимости и устанавливается адекватность уравнения. Такое исследование носит название *регрессионного анализа*.

Для проведения регрессионного анализа необходимо выполнение следующих условий:

1. Входной параметр x измеряется с пренебрежимо малой ошибкой. Появление ошибки в определении y объясняется наличием в процессе невыявленных переменных, не вошедших в уравнение регрессии.

2. Результаты наблюдений над выходными величинами $y_1, y_2, \dots, y_N$ представляют собой независимые нормально распределенные случайные величины.

3. При проведении эксперимента с объемом выборки N при условии, что каждый опыт повторен m раз, выборочные дисперсии $s_1^2, s_2^2, \dots, s_N^2$ должны быть однородны.

Определение однородности дисперсий сводится к следующему:

1. Определяется среднее из результатов параллельных опытов

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II, 158})$$

2. Определяются выборочные дисперсии:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II}, 159)$$

3. Находится сумма дисперсий:

$$\sum_{i=1}^N s_i^2 \quad (\text{II}, 160)$$

4. Составляется отношение:

$$G_{\max} = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2} \quad (\text{II}, 161)$$

где $s_{\max}^2$ — максимальное значение выборочной дисперсии.

Если дисперсии однородны, то

$$G_{\max} < G_p(N, m-1) \quad (\text{II}, 162)$$

где $G_p(N, m-1)$ — табулированное значение критерия Кохрена при уровне значимости p^{23} .

Если выборочные дисперсии однородны, то рассчитывается дисперсия воспроизводимости:

$$s_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N} \quad (\text{II}, 163)$$

Число степеней свободы этой дисперсии f равно

$$f = N(m-1) \quad (\text{II}, 164)$$

Дисперсия воспроизводимости необходима для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии (II, 151). Оценка значимости коэффициентов производится по критерию Стьюдента:

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \quad (\text{II}, 165)$$

где b_j — j -й коэффициент уравнения регрессии; s_{b_j} — среднее квадратичное отклонение j -го коэффициента.

Если t_j больше табулированного $t_p(f)$ для выбранного уровня значимости p и числа степеней свободы f , то коэффициент b_j значимо отличается от нуля; s_{b_j} определяется по закону накопления ошибок²³:

$$s_{b_j} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial b_j}{\partial y_i} \right)^2 s_i^2} \quad (\text{II}, 166)$$

Если $s_1^2 = s_2^2 = \dots = s_N^2 = s_{\text{воспр}}^2$, получим

$$s_{b_0} = \sqrt{\frac{s_{\text{воспр}}^2 \sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (\text{II}, 167)$$

$$s_{b_1} = \sqrt{\frac{s_{\text{воспр}}^2 N}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (\text{II}, 168)$$

Незначимые коэффициенты исключаются из уравнения регрессии. Оставшиеся коэффициенты пересчитываются заново, поскольку коэффициенты закоррелированы друг с другом. Адекватность уравнения проверяется по критерию Фишера²³

$$F = \frac{s_{\text{ост}}^2}{s_{\text{воспр}}^2} \quad (\text{II}, 169)$$

где $s_{\text{воспр}}^2$ — дисперсия воспроизводимости; $s_{\text{ост}}^2$ — остаточная дисперсия

$$s_{\text{ост}}^2 = \frac{m \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{N - l} \quad (\text{II}, 170)$$

и l — число коэффициентов в уравнении регрессии.

Если отношение (II,170) меньше табличного $F_p(f_1, f_2)$, уравнение адекватно.

При отсутствии параллельных опытов и дисперсии воспроизводимости можно оценить качество аппроксимации принятым уравнением, сравнив $s_{\text{ост}}^2$ и дисперсию относительно среднего s_y^2 .

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}$$

по критерию Фишера

$$F = \frac{s_y^2}{s_{\text{ост}}^2}$$

В этом случае критерий Фишера показывает, во сколько раз уменьшается рассеяние относительно полученного уравнения регрессии по сравнению с рассеянием относительно среднего. Чем больше значение F превышает табличное $F_p(f_1, f_2)$ для выбранного уровня значимости p и чисел степеней свободы $f_1 = N - 1$ и $f_2 = N - l$, тем эффективнее уравнение регрессии.

Параболическая регрессия. Если уравнение регрессии представляет собой полином некоторой степени, то при применении метода наименьших квадратов коэффициенты этого полинома находят решением системы линейных уравнений. Например, требуется

определить по методу наименьших квадратов коэффициенты квадратичной функции — параболы второго порядка:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2 \quad (\text{II}, 171)$$

В этом случае

$$\frac{\partial f(x)}{\partial b_0} = 1 \quad \frac{\partial f(x)}{\partial b_1} = x \quad \frac{\partial f(x)}{\partial b_{11}} = x^2$$

и система нормальных уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} b_0 N + b_1 \sum x_i + b_{11} \sum x_i^2 &= \sum y_i \\ b_0 \sum x_i + b_1 \sum x_i^2 + b_{11} \sum x_i^3 &= \sum x_i y_i \\ b_0 \sum x_i^2 + b_1 \sum x_i^3 + b_{11} \sum x_i^4 &= \sum x_i^2 y_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}, 172)$$

Аналогичными по структуре уравнениями будут определяться коэффициенты параболы любого порядка.

Трансцендентная регрессия. При малых объемах выборки N увеличение порядка полинома может привести к росту остаточной дисперсии. Для того чтобы уменьшить число неопределенных коэффициентов, используют трансцендентную регрессию. Вычисление коэффициентов трансцендентной регрессии может оказаться весьма трудоемким вследствие необходимости решать систему нелинейных уравнений. Вычисление упрощается, если провести замену переменных. Например, зависимости показательного типа и дробно-степенную

$$\hat{y} = b_0 b_1^x \quad \hat{y} = b_0 x^{b_1} \quad (\text{II}, 173)$$

линеаризуются путем логарифмирования

$$\lg \hat{y} = \lg b_0 + x \lg b_1$$

$$\lg \hat{y} = \lg b_0 + b_1 \lg x$$

Положив

$$\lg \hat{y} = \hat{z} \quad \lg b_0 = a$$

$$\lg b_1 = a_1 \quad \lg x = t$$

получим линейные уравнения относительно новых переменных:

$$\hat{z} = a_0 + a_1 x \quad z = a_0 + b_1 t$$

Коэффициенты a_0 , a_1 , b_1 определяются по методу наименьших квадратов. По полученным a_0 и a_1 определяются коэффициенты b_0 и b_1 . Следует, однако, иметь в виду, что полученные таким образом коэффициенты регрессии (II, 173) являются смещенными оценками для соответствующих генеральных коэффициентов.

Оценка тесноты нелинейной связи. Если считать, что уравнение регрессии найдено с достаточной точностью, то остаточная дисперсия обусловлена только наличием дисперсии воспроизводимости, т. е.

$$s_{\text{ост}}^2 \approx s_{\text{воспр}}^2$$

Чем меньше доля $s_{\text{ост}}^2 \approx s_{\text{вспр}}^2$ в общей дисперсии s_y^2 , тем сильнее связь между y и x , ибо тем меньше доля случайности в этой связи. Поэтому силу связи можно характеризовать величиной

$$\xi = \frac{(N-1) s_{\text{ост}}^2}{(N-1) s_y^2} \quad (\text{II}, 174)$$

Связь тем сильнее, чем меньше ξ . Величина

$$\sqrt{1-\xi} = \theta \quad (\text{II}, 175)$$

называется корреляционным отношением. Чем больше θ , тем сильнее связь

$$0 \leq \theta \leq 1 \quad (\text{II}, 176)$$

Если $\theta = 1$, то существует функциональная зависимость между параметрами. При $\theta = 0$, однако, величины y и x нельзя считать независимыми, так как связь между ними, не сказываясь на дисперсиях, может проявить себя в моментах более высокого порядка. Только в случае нормального распределения равенство нулю корреляционного отношения однозначно свидетельствует об отсутствии связи между случайными величинами. Корреляционное отношение, как и коэффициент корреляции в линейной регрессии, характеризует тесноту связи между случайными величинами. Вообще анализ силы связи по θ называют *корреляционным анализом*.

В случае линейной регрессии корреляционное отношение равно коэффициенту корреляции:

$$\theta = \sqrt{1 - \frac{N-2}{N-1} \cdot \frac{s_{\text{ост}}^2}{s_y^2}} = r^*$$

Метод множественной корреляции ²⁴. Если необходимо исследовать корреляционную связь между многими величинами, то пользуются уравнениями множественной регрессии:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \quad (\text{II}, 177)$$

Здесь мы имеем дело уже не с линией регрессии, а с поверхностью регрессии при $k = 2$ и с гиперповерхностью при $k > 2$. В общем

ТАБЛИЦА II-6

№ опыта	x_1	x_2	x_3		x	y
1	x_{11}	x_{21}	x_{31}		x_{k1}	y_1
2	x_{12}	x_{22}	x_{32}		x_{k2}	y_2
3	x_{13}	x_{23}	x_{33}		x_{k3}	y_3
.	.	.	.		.	.
N	x_{1N}	x_{2N}	x_{3N}		x_{kN}	y_N

случае, как указывалось выше, эту поверхность называют поверхностью отклика.

При построении поверхности отклика на координатных осях факторного пространства откладываются численные значения параметров (факторов). Исходный статистический материал представляют в виде табл. II-6.

Прежде всего перейдем от натурального масштаба к новому, проведя нормировку всех значений случайных величин по формулам²⁵:

$$y_i^0 = \frac{y_i - \bar{y}}{s_y} \quad x_{ji}^0 = \frac{x_{ji} - \bar{x}_j}{s_{x_j}} \quad \begin{matrix} i=1, 2, \dots, N \\ j=1, 2, \dots, k \end{matrix} \quad (\text{II}, 178)$$

где y_i^0, x_{ji}^0 — нормированные значения соответствующих факторов; $\bar{y}, \bar{x}$ — средние значения факторов; s_y, s_{x_j} — среднеквадратичные отклонения факторов:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N-1}} \quad s_{x_j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{N-1}}$$

В табл. II-7 приведен исходный статистический материал в новом масштабе.

ТАБЛИЦА II-7

№ опыта	x_1^0	x_2^0	x_3^0		y^0
1	x_{11}^0	x_{21}^0	x_{31}^0		y_1^0
2	x_{12}^0	x_{22}^0	x_{32}^0		y_2^0
3	x_{13}^0	x_{23}^0	x_{33}^0		y_3^0
.	.	.	.		.
N	x_{1N}^0	x_{2N}^0	x_{3N}^0		y_N^0

В новом масштабе имеем:

$$\begin{matrix} \bar{x}_j^0 = 0 & \bar{y}_0 = 0 \\ s_{x_j^0} = 1 & s_{y^0} = 1 \end{matrix} \quad (\text{II}, 179)$$

Выборочный коэффициент корреляции при этом равен

$$\left. \begin{aligned} r_{y^0 x_j^0}^* &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N y_i^0 x_{ji}^0 \\ r_{x_l^0 x_m^0}^* &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N x_{li}^0 x_{mi}^0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}, 180)$$

$l > m \quad l, m = 1, 2, \dots, k$

цов табл. II-7. Для многопараметрических процессов система (II,184) оказывается высокого порядка и для ее решения необходимо использовать вычислительную машину.

Решив систему (II,184), рассчитывают коэффициент множественной корреляции R :

$$R = \sqrt{a_1^* y_{x_1} + a_2^* y_{x_2} + \dots + a_k^* y_{x_k}} \quad (\text{II},185)$$

Коэффициент множественной корреляции служит показателем силы связи в случае множественной регрессии:

$$0 \leq R \leq 1 \quad (\text{II},186)$$

В случае выборок небольшого объема в величину R необходимо внести коррекцию на систематическую ошибку. Чем меньше число степеней свободы выборки $f = N - l$, тем сильнее преувеличивается сила связи, оцениваемая коэффициентом множественной корреляции. Формула для коррекции²⁵

$$R' = \sqrt{1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l}} \quad (\text{II},187)$$

где R' — скорректированное значение коэффициента множественной корреляции; l — число коэффициентов уравнения регрессии (в случае (II,177) величина $l = k + 1$).

Для практического использования уравнения (II,181) необходимо перейти к натуральному масштабу по формулам

$$\begin{aligned} b_j &= a_j \frac{s_y}{s_{x_j}} & j &= 1, 2, \dots, k \\ & & j &\neq 0 \\ b_0 &= \bar{y} - \sum_{j=1}^k b_j \bar{x}_j \end{aligned} \quad (\text{II},188)$$

При наличии параллельных опытов можно рассчитать дисперсию воспроизводимости и провести статистический анализ уравнения регрессии.

Регрессионный анализ в матричной форме²⁶. Регрессионный анализ в матричной форме удобен для решения задач на ЦВМ. Методом наименьших квадратов необходимо найти коэффициенты уравнения регрессии по данным табл. II-7;

$$\hat{y} = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \quad (\text{II},189)$$

где x_0 — фиктивная переменная, равная 1.

Представим исходный статистический материал в матричной форме. Будем называть матрицу

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{0N} & x_{1N} & \dots & x_{kN} \end{bmatrix} \quad (\text{II},190)$$

Умножив матрицу X^* на вектор наблюдений Y , получим:

$$X^*Y = \begin{bmatrix} \sum x_{0l} y_l \\ \sum x_{1l} y_l \\ \vdots \\ \sum x_{kl} y_l \end{bmatrix} \quad (\text{II.197})$$

Из уравнения (II.194) матрица-столбец коэффициентов B определяется следующим образом:

$$B = (X^*X)^{-1} X^*Y \quad (\text{II.198})$$

где $(X^*X)^{-1}$ — матрица, обратная матрице (X^*X) :

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} c_{00} & c_{01} & \dots & c_{0k} \\ c_{10} & c_{11} & \dots & c_{1k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{k0} & c_{k1} & \dots & c_{kk} \end{bmatrix} \quad (\text{II.199})$$

Элементы обратной матрицы определяются соотношением

$$c_{jk} = \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_{ki} x_{ji} \right)'}{\Delta} \quad (\text{II.200})$$

где Δ — определитель матрицы X^*X ; $(\sum x_{ki} x_{ji})'$ — алгебраическое дополнение элемента $(\sum x_{ki} x_{ji})$ в матрице X^*X .

Для существования обратной матрицы (X^*X) должна быть невырожденной. В связи с этим при использовании рассматриваемого вычислительного метода необходимо, чтобы переменные $x_1, x_2, \dots, x_k$ были линейно независимыми. Тогда в матрице независимых переменных элементы одного столбца не будут линейной комбинацией соответствующих элементов других столбцов.

Необходимо заранее рассчитать выборочные коэффициенты корреляции между независимыми факторами. Если два фактора сильно коррелированы, один из них исключается из рассмотрения.

Для определения остаточной дисперсии определяют матрицу-столбец $\hat{Y}$:

$$\hat{Y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_N \end{bmatrix} = XB \quad (\text{II.201})$$

Числитель остаточной дисперсии получается умножением матриц:

$$[Y - \hat{Y}]^* [Y - \hat{Y}] = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{II.202})$$

Обозначим через β вектор-столбец коэффициентов истинной регрессии, при этом математическое ожидание B равно $M(B) = \beta$. Тогда

$$M[(B - \beta)(B - \beta)^*] = \begin{bmatrix} \sigma_{b_0}^2 & \text{cov}_{b_0 b_1} & \dots & \text{cov}_{b_0 b_k} \\ \text{cov}_{b_1 b_0} & \sigma_{b_1}^2 & \dots & \text{cov}_{b_1 b_k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \text{cov}_{b_k b_0} & \text{cov}_{b_k b_1} & \dots & \sigma_{b_k}^2 \end{bmatrix} \quad (\text{II.203})$$

где σ_{b_j} — генеральная дисперсия коэффициента b_j ; $\text{cov}_{b_j b_k}$ — ковариация, или корреляционный момент между коэффициентами b_j и b_k .

Таким образом, диагональные члены матрицы представляют собой дисперсии коэффициентов, необходимые для проверки гипотезы значимости, а недиагональные — ковариации соответствующих коэффициентов регрессии, определяющие статистическую зависимость между коэффициентами.

Выразим матрицу $M[(B - \beta)(B - \beta)^*]$ через результаты наблюдений, имея в виду, что $B = (X^*X)^{-1}X^*Y$.

Введем вектор-столбец

$$\overset{0}{Y} = Y - M(Y) = \begin{bmatrix} y_1 - m(y_1) \\ y_2 - m(y_2) \\ \vdots \\ y_N - m(y_N) \end{bmatrix}$$

Это случайный нормальный вектор с независимыми компонентами, имеющими дисперсии σ_y^2 . Тогда получим:

$$M[(B - \beta)(B - \beta)^*] = M\{(X^*X)^{-1}X^*\overset{0}{Y}[(X^*X)^{-1}X^*\overset{0}{Y}]^*\}$$

Матрица коэффициентом нормальных уравнений симметрична и, следовательно

$$[(X^*X)^{-1}]^* = (X^*X)^{-1}$$

Полагая $\sigma_{y_1}^2 = \sigma_{y_2}^2 = \dots = \sigma_{y_N}^2 = \sigma_y^2$ и учитывая статистическую независимость ошибок, получим:

$$M(\overset{0}{Y}\overset{0}{Y}^*) = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & & 0 \\ & \sigma_{y_2}^2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \sigma_{y_N}^2 \end{bmatrix} = E\sigma_y^2 \quad (\text{II.204})$$

Таким образом, имеем:

$$M[(B - \beta)(B - \beta)^*] = (X^*X)^{-1}\sigma_y^2 \quad (\text{II.205})$$

Отсюда

$$\sigma_{b_j}^2 = c_{jj}\sigma_y^2 \quad \text{cov}_{b_j b_k} = c_{jk}\sigma_y^2 \quad (\text{II.206})$$

Матрица $(X^*X)^{-1}$ называется матрицей ошибок, или корреляционной матрицей.

В связи с тем, что корреляционная матрица недиагональна, и следовательно, все коэффициенты регрессии взаимно связаны, то нельзя проверять значимость каждого коэффициента в отдельности. Поэтому отношения

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_y \sqrt{c_{jj}}} \quad (\text{II.207})$$

можно рассматривать только как средство ранжировки факторов. Предлагается²⁷ процедура последовательного исключения незначимых факторов: фактор, для которого t_j оказывался наименьшим, исключается и расчет повторяется. Исключение факторов производится до тех пор, пока уменьшается остаточная дисперсия. При этом улучшаются интерполяционные свойства уравнения регрессии, однако полученные коэффициенты отказываются смещенными оценками для соответствующих генеральных коэффициентов.

При большем числе факторов для расчета множественной регрессии необходимо использовать ЦВМ.

Получение уравнений множественной регрессии методом Брандона²⁸. По этому методу уравнение регрессии записывается в виде:

$$\hat{y} = af_1(x_1)f_2(x_2) \dots f_j(x_j) \dots f_k(x_k) \quad (\text{II},208)$$

где $f_j(x_j)$ — любая функция величины x_j .

Порядок расположения факторов $x_1, x_2, \dots, x_k$ в выражении (II,208) не безразличен для точности обработки результатов наблюдений: чем большее влияние на y оказывает параметр x_j , тем меньше должен быть порядковый номер индекса j . Вид функции f_j выбирается с помощью графических построений. Вначале по точкам выборки системы величины $y, x_1, x_2, \dots, x_k$ строится поле корреляции и эмпирическая линия регрессии $y-x_1$. Таким образом определяется тип зависимости

$$\hat{y}_{x_1} = f_1(x_1)$$

и методом наименьших квадратов рассчитываются коэффициенты этого уравнения регрессии. Затем составляется выборка новой величины

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \quad (\text{II},209)$$

Эта величина не зависит уже от x_1 , а определяется только параметрами $x_2, x_3, \dots, x_k$. Поэтому можно записать

$$\hat{y}_1 = af_2(x_2)f_3(x_3) \dots f_k(x_k) \quad (\text{II},210)$$

По точкам новой выборки величин y_1 и x_2 вновь строится корреляционное поле и эмпирическая линия регрессии, характеризующая зависимость y_1 от x_2 :

$$\hat{y}_{x_2} = f_2(x_2)$$

Рассчитываются ее коэффициенты и вновь составляется выборка новой величины

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f_1(x_1)f_2(x_2)} \quad (\text{II},211)$$

Эта величина не зависит уже от двух факторов x_1 и x_2 и может быть определена из следующего уравнения регрессии:

$$\hat{y}_2 = af_3(x_3) \dots f_k(x_k) \quad (\text{II},212)$$

Такая процедура определения функций $f_3(x_3), f_4(x_4), \dots$ продолжается до получения выборки величины y_k .

$$y_k = \frac{y_{k-1}}{f_k(x_k)} = \frac{y}{f_1(x_1)f_2(x_2) \dots f_k(x_k)} \quad (\text{II},213)$$

Эта величина не зависит от всех факторов $x_1, \dots, x_k$ и определяется коэффициентом исходного уравнения (II, 208)

$$\hat{y}_k = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{ki}$$

где N — объем выборки.

Методы планирования экспериментов

Методы планирования экспериментов позволяют свести к минимуму число необходимых опытов и одновременно выявить оптимальное значение искомой функции.

Оптимальный двухуровневый план (план 2^k)²⁶. В этом случае при планировании экспериментов условия опытов представляют собой фиксированное число значений уровней — для каждого фактора. Если эксперименты проводятся только на двух уровнях, при двух значениях факторов; и при этом в процессе эксперимента осуществляются все возможные комбинации из k факторов, то постановка опытов по такому плану носит название *полного факторного эксперимента (ПФЭ)*, или плана 2^k .

Уровни факторов представляют собой в этом случае границы исследуемой области по данному технологическому параметру. Пусть, например изучается влияние на выход продукта y трех факторов: температуры T в диапазоне $100-200^\circ \text{C}$, давления $P = 20-60 \text{ ат}$ и времени пребывания $\tau = 10-30 \text{ мин}$. Верхний уровень по температуре $z_1^{\max} = 200^\circ \text{C}$, нижний $z_1^{\min} = 100^\circ \text{C}$, $z_1^0 = 150^\circ \text{C}$, $\Delta z_1 = 50^\circ \text{C}$:

$$z_1^0 = \frac{z_1^{\max} + z_1^{\min}}{2}$$

$$\Delta z_1 = \frac{z_1^{\max} - z_1^{\min}}{2}$$

Вообще для любого фактора z_j имеем:

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2} \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II, 214})$$

$$\Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2} \quad (\text{II, 215})$$

Точка с координатами $(z_1^0, z_2^0, \dots, z_k^0)$ носит название центра плана, иногда ее называют основным уровнем; Δz_j — единица варьирования, или интервал варьирования по оси z_j . От системы координат $z_1, z_2, \dots, z_k$ перейдем к новой безразмерной системе координат $x_1, x_2, \dots, x_k$. Формула перехода (кодирования)

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II, 216})$$

В безразмерной системе координат верхний уровень равен +1, нижний равен -1, координаты центра плана равны нулю и совпадают с началом координат. В нашей задаче $k = 3$. Число возможных комбинаций N из трех факторов на двух уровнях равно $N = 2^k = 2^3 = 8$. Запишем план проведения экспериментов (матрицу планирования) в виде следующей табл. II-8.

Значения выхода y , полученные в результате реализации плана экспериментов, приведены в последнем столбце таблицы.

Представленный в табл. II-8 кодированный план геометрически может быть интерпретирован в виде куба (рис. II-35), восемь вершин которого представляют собой восемь экспериментальных точек.

Запишем кодированную матрицу планирования 2^3 и результаты эксперимента, введя столбец так называемой фиктивной переменной $x_0 = 1$.

Приведенная в табл. II-9 матрица планирования обладает следующими свойствами:

$$\sum_{i=1}^N x_{ui} \cdot x_{ji} = 0 \quad u \neq j \quad u, j = 0, 1, \dots, k \quad (\text{II}, 217)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k \quad j \neq 0 \quad (\text{II}, 218)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N \quad j = 0, 1, \dots, k \quad (\text{II}, 219)$$

где k — число независимых факторов; N — число опытов в матрице планирования.

ТАБЛИЦА II-8
Матрица планирования 2^3

Значения факторов в натуральном масштабе				Значения факторов в безразмерной системе координат			Выход y
№ опыта	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	100	20	10	-1	-1	-1	2
2	200	20	10	+1	-1	-1	6
3	100	60	10	-1	+1	-1	4
4	200	60	10	+1	+1	-1	8
5	100	20	30	-1	-1	+1	10
6	200	20	30	+1	-1	+1	18
7	100	60	30	+1	+1	+1	8
8	200	60	30	+1	+1	+1	12

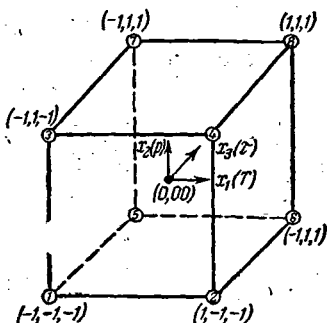


Рис. II-35. Геометрическая интерпретация кодированного плана.

ТАБЛИЦА II-9

Матрица планирования с фиктивной переменной

N	x_0	x_1	x_2	x_3	y
1	+1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	-1	y_4
5	+1	-1	-1	+1	y_5
6	+1	+1	-1	+1	y_6
7	+1	-1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	y_8

Первое свойство (уравнение II,217) — равенство нулю скалярных произведений всех вектор-столбцов — называется свойством ортогональности матрицы планирования. Благодаря этому свойству резко уменьшаются трудности, связанные с расчетом коэффициентов уравнения регрессии, так как матрица коэффициентов нормальных уравнений (X^*X) становится диагональной и ее диагональные элементы равны числу опытов в матрице планирования N . Диагональные элементы обратной матрицы $(X^*X)^{-1}$

$$C_{ii} = \frac{1}{N}$$

Таким образом

$$\begin{aligned}
 B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} &= (X^*X)^{-1} X^*Y = \begin{bmatrix} 1/N & & 0 \\ & 1/N & \\ 0 & & 1/N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sum x_{0i} y_i \\ \sum x_{1i} y_i \\ \vdots \\ \sum x_{ki} y_i \end{bmatrix} = \\
 &= \begin{bmatrix} \frac{\sum x_{0i} y_i}{N} \\ \frac{\sum x_{1i} y_i}{N} \\ \vdots \\ \frac{\sum x_{ki} y_i}{N} \end{bmatrix} \quad (\text{II,220})
 \end{aligned}$$

Следовательно, любой коэффициент уравнения регрессии b_j определяется скалярным произведением столбца y на соответству-

ющий столбец x_j , деленным на число опытов в матрице планирования N :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad (\text{II},221)$$

Пользуясь планом, представленным в табл. II-2, сначала вычислим коэффициенты регрессии линейного уравнения

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \quad (\text{II},222)$$

Например, для определения коэффициента b_1 при x_1 необходимо получить сумму произведений

$$\begin{array}{c} x_1 \\ \begin{bmatrix} -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \end{bmatrix} \end{array} \times \begin{array}{c} y \\ \begin{bmatrix} 2 \\ 6 \\ 4 \\ 8 \\ -10 \\ 18 \\ 8 \\ -12 \end{bmatrix} \end{array} = \begin{array}{c} \begin{bmatrix} -2 \\ +6 \\ -4 \\ +8 \\ -10 \\ +18 \\ -8 \\ +12 \end{bmatrix} \end{array}$$

$$\sum_{i=1}^8 x_{1i} y_i = 20$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{1i} y_i}{N} = \frac{20}{8} = +2,5$$

Аналогично получим:

$$b_0 = 18,5 \quad b_2 = -0,5 \quad b_3 = +3,5$$

Если в рассмотрение ввести более полное уравнение регрессии с коэффициентами взаимодействия:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{II},223)$$

то для определения коэффициентов b_{12} , b_{13} , b_{23} (эффектов двойного взаимодействия) и b_{123} (эффекта тройного взаимодействия) необходимо расширить матрицу (табл. II-10) следующим образом:

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	2
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	6
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	4
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	8
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	10
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	18
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	8
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	12

Эффекты взаимодействия определяются аналогично линейным эффектам; так, для определения коэффициента b_{12} необходимо:

$$\begin{array}{c} x_1x_2 \\ \begin{bmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \end{bmatrix} \end{array} \times \begin{array}{c} y \\ \begin{bmatrix} 2 \\ 6 \\ 4 \\ 8 \\ 10 \\ 18 \\ 8 \\ 12 \end{bmatrix} \end{array} = \begin{array}{c} \begin{bmatrix} +2 \\ -6 \\ -4 \\ +8 \\ +10 \\ -18 \\ -8 \\ +12 \end{bmatrix} \end{array}$$

$$\sum_{i=1}^8 (x_1x_2)_i y_i = -4$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_1x_2)_i y_i}{N} = -\frac{4}{8} = -0,5$$

Остальные коэффициенты определяются подобным же образом:

$$b_{13} = +0,5 \quad b_{23} = -1,5 \quad b_{123} = 0,25$$

Если поставить дополнительно параллельные опыты, можно определить $s_{\text{воспр}}^2$, проверить значимость коэффициентов регрессии и при наличии степеней свободы — адекватность уравнения.

В связи с тем, что корреляционная матрица $(X^*X)^{-1}$ для спланированного эксперимента табл. II-6 есть матрица диагональная

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & & 0 \\ & 1/N & \\ 0 & & 1/N \end{bmatrix}$$

коэффициенты уравнения регрессии некоррелированы между собой. Значимость коэффициентов уравнения регрессии можно проверять для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента. Исключение из уравнения регрессии (II,223) незначимого коэффициента не скажется на значениях остальных коэффициентов. При этом выборочные коэффициенты b_j оказываются так называемыми несмещенными оценками для соответствующих генеральных коэффициентов β_j

$$b_j \rightarrow \beta_j \quad (\text{II,224})$$

т. е. величины коэффициентов уравнения регрессии характеризуют вклад каждого фактора в величину y .

Диагональные элементы корреляционной матрицы равны между собой, поэтому все коэффициенты уравнений (II,223) и (II,224) определяются с одинаковой точностью:

$$s_{b_j} = \frac{s_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II,225})$$

Например, в центре плана поставлено дополнительно три параллельных опыта и получены следующие значения y : $y_1^0 = 8$; $y_2^0 = 9$; $y_3^0 = 8,8$, откуда

$$\bar{y}^0 = \frac{\sum_{i=1}^3 y_i^0}{3} = 8,6$$

$$s_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (y_i^0 - \bar{y}^0)^2}{2} = 0,28$$

$$s_{\text{воспр}} = 0,55$$

$$s_{b_j} = \frac{0,55}{\sqrt{8}} = 0,2$$

Оценим значимость коэффициентов по критерию Стьюдента:

$$t_0 = \frac{|b_0|}{s_{b_0}} = \frac{8,5}{0,2} = 42,5 \quad t_1 = \frac{|b_1|}{s_{b_1}} = \frac{2,5}{0,2} = 12,5$$

$$t_2 = \frac{|b_2|}{s_{b_2}} = 2,5 \quad t_3 = \frac{|b_3|}{s_{b_3}} = 17,5$$

$$t_{12} = \frac{|b_{12}|}{s_{b_{12}}} = 2,5 \quad t_{13} = \frac{|b_{13}|}{s_{b_{13}}} = 2,5$$

$$t_{23} = \frac{|b_{23}|}{s_{b_{23}}} = 7,5 \quad t_{123} = \frac{|b_{123}|}{s_{b_{123}}} = 1,25$$

Для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 2$ табулированное значение критерия Стьюдента $t_p(f) = 4,3$. Таким образом, коэффициенты b_2 , b_{12} , b_{13} и b_{123} незначимы и их

следует исключить из уравнения. После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии примет вид:

$$\hat{y} = 8,5 + 2,5x_1 + 3,5x_3 - 1,5x_2x_3 \quad (\text{II},226)$$

Проверим адекватность полученного уравнения по критерию Фишера:

$$F = \frac{s_{\text{ост}}^2}{s_{\text{воспр}}^2}$$

$$s_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^8 (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} = \frac{6}{4} = 1,5$$

$$s_{\text{воспр}}^2 = 0,28$$

l — число значимых коэффициентов в уравнении регрессии, равное 4. Тогда

$$F = \frac{1,5}{0,28} = 5,3$$

Табулированное значение критерия Фишера [23] для $p = 0,05$, $f_1 = 4$, $f_2 = 2$,

$$F_p(f_1f_2) = 19,3$$

$$F < F_p(f_1f_2)$$

Следовательно, уравнение (II,226) адекватно описывает эксперимент.

Дробные реплики. Если при получении уравнения можно ограничиться линейным приближением, то число опытов резко сокращается при использовании так называемых дробных реплик от полного факторного эксперимента или дробного факторного эксперимента (ДФЭ). Для того, чтобы дробная реплика представляла собой ортогональный план в качестве реплики следует брать ближайший полный факторный эксперимент. Число опытов при этом должно быть больше, чем число неизвестных коэффициентов в уравнении регрессии. Допустим, что нам нужно получить линейное приближение некоторого небольшого участка поверхности отклика при трех независимых факторах:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

ТАБЛИЦА II-11

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2
1	+1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1	+1
3	+1	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1	-1

Для решения этой задачи можно ограничиться четырьмя опытами, если в планировании для ПФЭ 2^3 табл. II-11 использовать столбец $x_1 x_2$ в качестве плана для x_3 (табл. II-12).

ТАБЛИЦА II-12

N	x_0	x_1	x_2	x_3
1	+1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1	+1
3	+1	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1	-1

Такой сокращенный план — половина ПФЭ 2^3 — носит название *полуреплики от ПФЭ 2^3* . Пользуясь таким планированием, можно оценить свободный член и три коэффициента уравнения регрессии при линейных членах.

На практике обычно не удается априори постулировать равенство нулю эффектов взаимодействия, однако часто имеются основания полагать, что некоторые из них малы по сравнению с линейными эффектами. Если коэффициенты регрессии при парных произведениях не равны нулю, то найденные нами коэффициенты будут смешанными оценками для генеральных коэффициентов:

$$\left. \begin{aligned} b_1 &\rightarrow \beta_1 + \beta_{23} \\ b_2 &\rightarrow \beta_2 + \beta_{13} \\ b_3 &\rightarrow \beta_3 + \beta_{12} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.227})$$

где β — математические ожидания для соответствующих коэффициентов.

Эти генеральные коэффициенты не могут быть раздельно оценены по плану, включающему всего четыре опыта (табл. II-12), так как в этом случае неразличимы столбцы для линейных членов и парных произведений. Если, например, в дополнение к столбцам, приведенным в табл. II-12, мы вычислим еще столбец для произведения $x_1 x_3$, то увидим, что элементы этого столбца в точности равны элементам столбца x_2 . Таким образом, сокращение числа опытов приводит к получению смешанных оценок для коэффициентов. Для того чтобы определить, какие генеральные коэффициенты смешаны, удобно пользоваться таким приемом: поставив x_3 на место $x_1 x_2$ (см. табл. II-14), получаем соотношение

$$x_3 = x_1 x_2 \quad (\text{II.228})$$

называемое генерирующим соотношением. Умножим обе части генерирующего соотношения на x_3 :

$$x_3^2 = x_1 x_2 x_3$$

При этом справа получим единичный столбец

$$1 = x_1 x_2 x_3 \quad (\text{II}, 229)$$

Произведение (II,229) носит название определяющего контраста, с его помощью удобно определить, в каких столбцах одинаковые элементы.

Умножив по очереди определяющий контраст на x_1, x_2, x_3 получим

$$x_1 = x_1^2 x_2 x_3 = x_2 x_3$$

$$x_2 = x_1 x_3 \quad (\text{II}, 229a)$$

$$x_3 = x_1 x_2$$

Полученным соотношениям (II,229a) соответствует система смешанных оценок (II,227)

При использовании дробного факторного эксперимента (ДФЭ) необходимо иметь четкое представление о так называемой разрешающей способности дробной реплики, т. е. определить заранее, какие коэффициенты являются несмешанными оценками для соответствующих генеральных коэффициентов. Тогда в зависимости от поставленной задачи подбирается дробная реплика, с помощью которой можно извлечь максимальную информацию из эксперимента.

Например, в задаче с четырьмя факторами $k = 4$, в качестве генерирующего соотношения можно взять

$$x_4 = x_1 x_2 x_3 \quad (\text{II}, 230)$$

и любой из эффектов двойного взаимодействия, например,

$$x_4 = x_1 x_2 \quad (\text{II}, 231)$$

Матрица планирования с генерирующим соотношением (II-230) приведена в табл. II-13.

ТАБЛИЦА II-13

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4
1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	+1	-1
4	+1	+1	-1	+1	-1
5	+1	+1	+1	-1	-1
6	+1	-1	-1	-1	-1
7	+1	-1	+1	-1	+1
8	+1	+1	-1	-1	+1

Воспользовавшись определяющим контрастом $1 = x_1 x_2 x_3 x_4$, при этом получаем такую систему совместных оценок:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= x_2 x_3 x_4 & b_1 &\rightarrow \beta_1 + \beta_{234} \\
 x_2 &= x_1 x_3 x_4 & b_2 &\rightarrow \beta_2 + \beta_{134} \\
 x_3 &= x_1 x_2 x_4 & b_3 &\rightarrow \beta_3 + \beta_{124} \\
 x_4 &= x_1 x_2 x_3 & b_4 &\rightarrow \beta_4 + \beta_{123} \\
 x_1 x_2 &= x_3 x_4 & b_{12} &\rightarrow \beta_{12} + \beta_{34} \\
 x_1 x_3 &= x_2 x_4 & b_{13} &\rightarrow \beta_{13} + \beta_{24} \\
 x_1 x_4 &= x_2 x_3 & b_{14} &\rightarrow \beta_{14} + \beta_{23}
 \end{aligned} \tag{II.232}$$

В реальных задачах тройные взаимодействия бывают равными нулю значительно чаще, чем двойные. Значит, если нас более всего по физическому смыслу задачи интересуют оценки для линейных эффектов, следует брать генерирующее соотношение

$$x_4 = x_1 x_2 x_3$$

При регенерирующем соотношении (II,234) матрица планирования имеет вид (табл. II-14).

ТАБЛИЦА II-14

N °	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4
1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	+1	-1
4	+1	+1	-1	+1	-1
5	+1	+1	+1	-1	+1
6	+1	-1	-1	-1	+1
7	+1	-1	+1	-1	-1
8	+1	+1	-1	-1	-1

Определяющий контраст выражается соотношением

$$1 = x_1 x_2 x_4$$

Получается следующая система оценок:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= x_2 x_4 & b_1 &\rightarrow \beta_1 + \beta_{24} \\
 x_2 &= x_1 x_4 & b_2 &\rightarrow \beta_2 + \beta_{14} \\
 x_3 &= x_1 x_2 x_3 x_4 & b_3 &\rightarrow \beta_3 + \beta_{1234} \\
 x_4 &= x_1 x_2 & b_4 &\rightarrow \beta_4 + \beta_{12} \\
 x_1 x_3 &= x_2 x_3 x_4 & b_{13} &\rightarrow \beta_{13} + \beta_{234} \\
 x_2 x_3 &= x_1 x_3 x_4 & b_{23} &\rightarrow \beta_{23} + \beta_{134} \\
 x_3 x_4 &= x_1 x_2 x_4 & b_{34} &\rightarrow \beta_{34} + \beta_{124}
 \end{aligned} \tag{II.233}$$

Следовательно, дробную реплику с генерирующим соотношением (II,231) $x_4 = x_1 x_2$ имеет смысл использовать, если нас более всего интересуют коэффициенты β_{13} , β_{23} и β_{34} . Применяют дробные реплики и большей степени дробности ($1/4$ реплики, $1/8$ реплики и т. д.). Дробную реплику, в которой p линейных эффектов приравнены к эффектам взаимодействия, обозначают 2^{k-p} .

Таким образом, оптимальные двухуровневые планы 2^k и 2^{k-p} имеют следующие преимущества: планы ортогональны и поэтому все вычисления просты; все коэффициенты определяются независимо друг от друга; каждый коэффициент определяется по результатам всех N опытов; все коэффициенты регрессии определяются с одинаковой и минимальной дисперсией. Необходимо также отметить, что линейные планы 2^k и 2^{k-p} обладают свойством р о т а т а б е л ь н о с т и. Вследствие отсутствия корреляции между коэффициентами по закону сложения дисперсий в случае линейного уравнения для k факторов имеем 2^3 :

$$s_y^2 = s_{b_0}^2 + x_1^2 s_{b_1}^2 + \dots + x_k^2 s_{b_k}^2 \quad (\text{II,234})$$

Так как $s_{b_j}^2 = s_{\text{воспр}}^2 / N$, то

$$s_y^2 = \frac{s_{\text{воспр}}^2}{N} (1 + x_1^2 + \dots + x_k^2) = \frac{s_{\text{воспр}}^2}{N} (1 + \rho^2) \quad (\text{II,235})$$

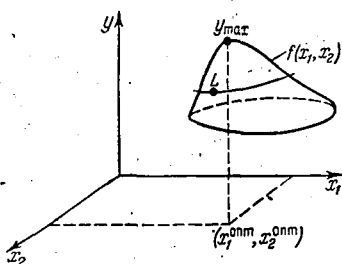
$$\rho^2 = \sum_{j=1}^k x_j^2$$

где ρ^2 — квадрат радиуса сферы в k -мерном пространстве.

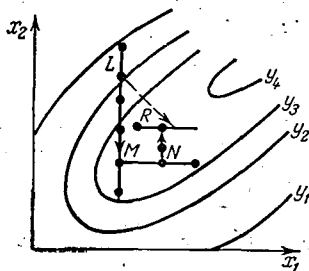
Величину, обратную s_y^2 , можно принять за меру информации, содержащейся в уравнении регрессии.

Согласно (II,235), количество информации убывает пропорционально квадрату радиуса сферы ρ^2 и одинаково для всех эквидистантных точек. Планирование, обладающее таким свойством, называют р о т а т а б е л ь н ы м п л а н и р о в а н и е м.

Оптимизация методом кругого восхождения по поверхности отклика. Задача оптимизации ставится таким образом: необходимо определить координаты экстремальной точки $(x_1^{\text{опт}}, x_2^{\text{опт}}, \dots, x_k^{\text{опт}})$ поверхности отклика $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ (рис. II-36). Построим контурные сечения $y = \text{const}$ поверхности отклика для случая $k = 2$ (рис. II-37). При традиционном эксперименте обычно фиксируют один из факторов, например x_1 , и двигаются из точки L в направлении оси x_2 . Координаты точки L известны из предварительных опытов. Движение по x_2 продолжается до тех пор, пока не прекращается прирост y (рис. II-37). В точке с лучшим выходом (M) фиксируется фактор x_2 и начинается движение в направлении оси x_1 . В точке N снова фиксируется x_1 и начинается опять движение по переменной x_2 и т. д. Очевидно, что путь к экстремуму по ломаной $LMNR \dots$ не самый короткий. Известно, что движение по кратчайшему, наиболее крутому пути — это движение по градиенту перпендикулярно линиям $y = \text{const}$ (показано на рис. II-37



Р и с. 11-36. Поверхность отклика для $K = 2$.



Р и с. 11-37. Контурные кривые для поверхности отклика при $K = 2$.

пунктиром). Если описание поверхности отклика в общем случае $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$, градиент функции

$$\text{grad } f = \frac{\partial f}{\partial x_1} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial x_2} \vec{j} + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_k} \vec{k} \quad (\text{II.236})$$

где $i, j, \dots, k$ — единичные векторы в направлении координатных осей.

Предполагается, что функция f непрерывна, однозначна и не имеет особых точек.

Бокс и Уилсон²⁹ предложили «шаговый» метод движения по поверхности отклика. В окрестности точки L ставится эксперимент для локального описания поверхности отклика линейным уравнением регрессии:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

Далее двигаются по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = b_1 \quad \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = b_2$$

При постановке опытов величина шага должна быть пропорциональна произведению коэффициента b_i на интервал варьирования $b_i \Delta x_i$. Если одного линейного приближения недостаточно, то ставится новая серия опытов с центром в точке, которая соответствует наибольшему значению y и находится новое направление для движения до поверхности отклика. Такой шаговый процесс продолжается до достижения области, близкой к экстремуму, или «почти стационарной» области.

Описание «почти стационарной» области. В этой области становятся значимыми эффекты взаимодействия и квадратичные эффекты. Близость «почти стационарной области» можно установить, если поставить дополнительные опыты в центре плана ($x_1 = 0, x_2 = 0, \dots, x_k = 0$) и вычислить среднее $\bar{y}^0$. Величина $\bar{y}^0$ является

оценкой для свободного члена уравнения теоретической регрессии: $\bar{y}^0 \rightarrow \beta_0$, в то время как b_0 , подсчитываемый в факторном эксперименте по формуле

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N x_{0i} y_i}{N}$$

является совместной оценкой для свободного члена и суммы квадратичных членов

$$b_0 \rightarrow \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_{jj}$$

если теоретическое уравнение регрессии представляет собой полином второго порядка. Поэтому разность

$$b_0 - \bar{y}^0 \rightarrow \sum_{j=1}^k \beta_{jj} \quad (\text{II}, 237)$$

может до некоторой степени служить мерой кривизны поверхности.

Почти стационарную область описывают нелинейными уравнениями.

В настоящее время достаточно разработаны планы только для полиномов второго порядка. Кроме того, поверхности второго порядка легко поддаются систематизации. Для описания поверхности отклика полиномами второй степени независимые факторы в планах должны принимать не менее трех разных значений.

Полный факторный эксперимент 3^k содержит слишком большое число опытов:

k	3	4	5
2^k	27	81	243

Сократить число опытов можно, если воспользоваться так называемыми композиционными, или последовательными планами, предложенными Боксом и Уилсоном²⁹. «Ядро» таких планов составляет ПФЭ 2^k при $k < 5$ или дробная реплика от него при $k \geq 5$. Если линейное уравнение регрессии оказалось неадекватным, необходимо:

1) добавить $2k$ «звездных» точек, расположенных на координатных осях факторного пространства $(\pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $\dots$, $(0, 0, \dots, 0, \pm\alpha)$, где α — расстояние от центра плана до «звездной» точки — «звездное» плечо;

2) увеличить число экспериментов в центре плана n_0 .

Общее число опытов в матрице композиционного плана при k факторах составит:

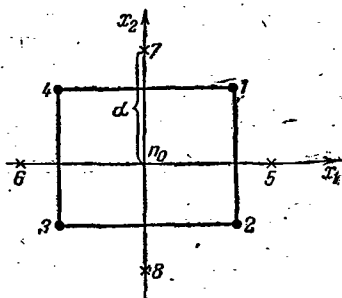
$$\begin{aligned} N &= 2^k + 2k + n_0 & k < 5 \\ N &= 2^{k-1} + 2k + n_0 & k \geq 5 \end{aligned} \quad (\text{II}, 238)$$

Рассмотрим построение композиционных планов на примере $k = 2$ (рис. II-38). Точки 1, 2, 3, 4 образуют ПФЭ 2^2 , точки 5, 6, 7, 8 — «звездные» точки с координатами $(\pm\alpha, 0)$ и $(0, \pm\alpha)$, координаты n_0 опытов в центре плана нулевые $(0, 0)$.

Величина звездного плеча α и количество опытов в центре плана n_0 зависят от выбранного плана.

Ортогональные планы второго порядка. Композиционные планы легко приводятся к ортогональным выбором звездного плеча α . На количество опытов в центре плана n_0 при этом не накладывается никаких ограничений. В этом случае n_0 обычно принимают равным единице.

Возьмем матрицу композиционного планирования для $k = 2$ (рис. II-38), положив $n_0 = 1$ (табл. II-15).



Р и с. II-38. Построение композиционного плана при $k = 2$.

ТАБЛИЦА II-15

N	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	x_1^2	x_2^2
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	-1	+1	+1	+1
4	+1	-1	+1	-1	+1	+1
5	+1	$+\alpha$	0	0	α^2	0
6	+1	$-\alpha$	0	0	α^2	0
7	+1	0	$+\alpha$	0	0	α^2
8	+1	0	$-\alpha$	0	0	α^2
9	+1	0	0	0	0	0

В общем виде приведенная матрица неортогональна, так как:

$$\sum_{i=1}^N x_{0i} x_{ji}^2 \neq 0 \quad (II,239)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^3 x_{ki}^2 \neq 0$$

Приведем матрицу (табл. III-15) к ортогональному виду. Для этого преобразуем квадратичные переменные:

$$x'_j = x_j^2 - \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}{N} = x_j^2 - \bar{x}_j^2 \quad (II,240)$$

При этом

$$\sum_{j=1}^N x_{0i} x'_{ji} = \sum_{i=1}^N x_{ij}^2 - N \bar{x}_j^2 = 0 \quad (\text{II},241)$$

$$\sum_{i=1}^N x'_{ji} x'_{ui} \neq 0 \quad (\text{II},242)$$

Чтобы сделать матрицу планирования полностью ортогональной, величину звездного плеча α выбирают из условия равенства нулю недиагонального члена корреляционной матрицы $(X^*X)^{-1}$. В табл. II-16 приведены значения α для различного числа факторов ²⁶.

ТАБЛИЦА II-16

	Число независимых факторов k			
	2	3	4	5
Ядро плана	2 ²	— 2 ³	2 ⁴	2 ⁵⁻¹
α	1,00	1,215	1,414	$x_5 = x_1 x_2 x_3 x_4$ 1,547

Ортогональная матрица 2-го порядка для $k = 2$ имеет вид (табл. II-17):

ТАБЛИЦА II-17

N	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	x_1^1	x_2^1
1	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3
2	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3
3	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3
4	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3
5	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3
6	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3
7	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3
8	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3
9	+1	0	0	0	-2/3	-2/3

В силу ортогональности матрицы планирования все коэффициенты регрессии определяются независимо друг от друга по формуле:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} y_i}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2} \quad (\text{II},243)$$

и дисперсии коэффициентов равны:

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{воспр}}^2}{N \sum_{i=1}^N x_{ij}^2} \quad (\text{II}, 244)$$

В результате расчетов по матрице с преобразованными столбцами для квадратичных эффектов получим уравнение вида

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k + b_{12} x_1 x_2 + \dots + b_{(k-1)k} x_{k-1} x_k + \\ + b_{11} (x_1^2 - \bar{x}_1^2) + \dots + b_{kk} (x_k^2 - \bar{x}_k^2) \quad (\text{II}, 245)$$

Чтобы перейти к обычной записи, определяют b_0 по формуле:

$$b_0 = b'_0 - b_{11} \bar{x}_1^2 - \dots - b_{kk} \bar{x}_k^2 \quad (\text{II}, 246)$$

и оценивают с дисперсией равной

$$s_{b_0}^2 = s_{b'_0}^2 + (\bar{x}_1^2)^2 s_{b_{11}}^2 + \dots + (\bar{x}_k^2)^2 s_{b_{kk}}^2 \quad (\text{II}, 247)$$

Зная дисперсию воспроизводимости, проверяют значимость коэффициентов и адекватность уравнения

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k + b_{12} x_1 x_2 + \dots + \\ + b_{(k-1)k} x_{k-1} x_k + b_{11} x_1^2 + \dots + b_{kk} x_k^2$$

Адекватность уравнения проверяют по критерию Фишера, составляя отношение дисперсий $F = s_{\text{ост}}^2 / s_{\text{воспр}}^2$. Уравнение адекватно, если составленное таким образом F -отношение меньше табулированного для уровня значимости p (обычно равного 0,05) и чисел степеней свободы остаточной дисперсии и дисперсии воспроизводимости

$$F < F_p(f_1, f_2)$$

где $f_1 = N - l$ — число степеней свободы остаточной дисперсии; f_2 — число степеней свободы дисперсии воспроизводимости; N — число опытов в матрице планирования; l — число коэффициентов в уравнении регрессии второго порядка.

Для k факторов

$$l = (k+1) + k + C_k^2 = (k+1) + k + \frac{k!}{2!(k-2)!} \quad (\text{II}, 248)$$

где C_k^2 — количество сочетаний из k факторов по два, равное числу эффектов парного взаимодействия в уравнении (II, 245).

Значимость коэффициентов проверяется по критерию Стьюдента $t_j = b_j / s_{b_j}$. Коэффициент значим, если $t_j > t_{p=0,05}(f_2)$, где f_2 — число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Коэффициенты уравнения регрессии, получаемые с помощью ортогональных планов 2-го порядка, определяются с разной точностью [см. (II, 244)], в то время как ортогональные планы 1-го порядка обеспечивают одинаковую точность коэффициентов.

Ротатабельные планы 2-го порядка. Ортогональный план 2-го порядка не обладает свойством ротатабельности и, следовательно, ошибки в определении y в экспериментальных точках поверхности отклика могут быть ниже, чем в получаемых расчетом по уравнению регрессии.

Бокс и Хантер³⁰ предложили ротатабельное планирование 2-го порядка. Для того, чтобы композиционный план был ротатабельным величину звездного плеча α выбирают из условий

$$\alpha = 2^{k/4} \quad \alpha = 2^{(k-1)/4}$$

Количество точек в центре плана n_0 увеличивают для того, чтобы сделать невырожденной матрицу X^*X . В табл. II-18 приведены значения α и n_0 для различного числа независимых факторов k

ТАБЛИЦА II-18

	Число независимых факторов							
	2	3	4	5	6	6	6	7
«ядро» плана	2 ²	2 ³	2 ⁴	2 ⁵	2 ⁵⁻¹	2 ⁶	2 ⁶⁻¹	2 ⁷
α	1,414	1,682	2,00	2,378	2,00	2,828	2,378	3,333
n_0	5	6	7	10	6	15	9	21
								7-1
								2828

Матрица ротатабельного планирования 2-го порядка для $k = 2$ приведена ниже (табл. II-19).

ТАБЛИЦА II-19

N	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	x_1^2	x_2^2
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	-1	+1	+1	+1
4	+1	-1	+1	-1	+1	+1
5	+1	+1,414	0	0	2	0
6	+1	-1,414	0	0	2	0
7	+1	0	+1,414	0	0	2
8	+1	0	-1,414	0	0	2
9	+1	0	0	0	0	0
10	+1	0	0	0	0	0
11	+1	0	0	0	0	0
12	+1	0	0	0	0	0

Матрица ротatableльного планирования 2-го порядка неортогональна, так как

$$\sum_{i=1}^N x_{0i} x_{ji}^2 \neq 0$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 x_{ui}^2 \neq 0.$$

Коэффициенты b_{jj} коррелированы между собой и со свободным членом b_0 . Поэтому для определения коэффициентов уравнения регрессии необходимо решать систему нормальных уравнений, обращая матрицу X^*X :

$$B = (X^*X)^{-1}XY \quad (II,249)$$

$$s_{b_j}^2 = c_{jj} s_{\text{воспр}}^2$$

где c_{jj} — соответствующий диагональный элемент корреляционной матрицы $(X^*X)^{-1}$.

Учитывая специфический характер матрицы X^*X в ротatableльном планировании можно из решения матричного уравнения (II-249) в общем виде также получить формулы для расчета коэффициентов уравнения регрессии и их дисперсий:

$$b_0 = \frac{A}{N} \left[2\lambda_4^2 (k+2) (0y) - 2\lambda_4 C \sum_{j=1}^k (jy) \right] \quad (II,250)$$

$$b_j = \frac{C}{N} (jy) \quad (II,251)$$

$$b_{jj} = \frac{A}{N} \left[C^2 [(k+2)\lambda_4 - k] (jy) + C^2 (1 - \lambda_4) \sum_{j=1}^k (jy) - 2\lambda_4 C (0y) \right] \quad (II,252)$$

$$b_{uj} = \frac{C^2}{N\lambda_4} (ujy) \quad (II,253)$$

$$s_{b_0}^2 = \frac{2A\lambda_4^2 (k+2)}{N} s_{\text{воспр}}^2 \quad (II,254)$$

$$s_{b_j}^2 = \frac{C}{N} s_{\text{воспр}}^2 \quad (II,255)$$

$$s_{b_{jj}}^2 = \frac{A [(k+1)\lambda_4 - (k-1)] C^2}{N} s_{\text{воспр}}^2 \quad (II,256)$$

$$s_{b_{uj}}^2 = \frac{C^2}{\lambda_4 N} s_{\text{воспр}}^2 \quad (II,257)$$

Здесь

$$(0y) = \sum_{i=1}^N x_{0i} y_i \quad (jy) = \sum_{i=1}^N x_{ji} x_{ui} y_i$$

$$(jy) = \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad (jjy) = \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i$$

$$C = \frac{N}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2} \quad A = \frac{1}{2\lambda_4 [(k+2)\lambda_4 - k]}$$

$$\lambda_4 = \frac{Nk \sum_{i=1}^s n_i \rho_i^4}{(k+2) \left(\sum_{i=1}^s n_i \rho_i^2 \right)^2} \quad (II, 258)$$

где s — число сфер, описанных вокруг центра плана; ρ — радиус сферы; n — число точек, лежащих на сфере радиуса ρ ; N — общее число точек в ротатабельном плане.

$$\sum_{i=1}^s n_i = N$$

При использовании ротатабельных планов 2-го порядка отпадает необходимость в постановке дополнительных параллельных опытов для оценки дисперсии воспроизводимости. Дисперсию воспроизводимости определяют по опытам в центре плана. В связи с этим при проверке адекватности уравнения регрессии, полученного по ротатабельному плану 2-го порядка, поступают следующим образом.

Находят остаточную сумму квадратов

$$S_1 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

с числом степеней свободы

$$f_1 = N - l = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2}$$

По опытам в центре плана определяют сумму квадратов воспроизводимости

$$S_2 = \sum_{i=1}^{n_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2$$

с числом степеней свободы

$$f_2 = n_0 - 1$$

Далее находят сумму квадратов, характеризующую неадекватность

$$S_3 = S_1 - S_2$$

число степеней которой равно

$$f_3 = f_1 - f_2 = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2} - (n_0 - 1)$$

Проверяют адекватность по F -критерию

$$F = \frac{S_3/f_3}{S_2/f_2}$$

Уравнение адекватно, если

$$F < F_{p=0,05}(f_3, f_2)$$

Значимость коэффициентов проверяют по критерию Стьюдента. Если незначимым оказался один из квадратичных эффектов, после его исключения коэффициенты уравнения регрессии необходимо пересчитать.

Исследование поверхности отклика. Уравнение регрессии второго порядка, адекватно описывающее «почти стационарную» область, исследуют с целью определения координат оптимума. При этом обычно переходят от полинома второго порядка, полученного по результатам опыта к стандартному, каноническому уравнению²⁶.

Рассмотрим уравнение регрессии с двумя независимыми факторами:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (\text{II},259)$$

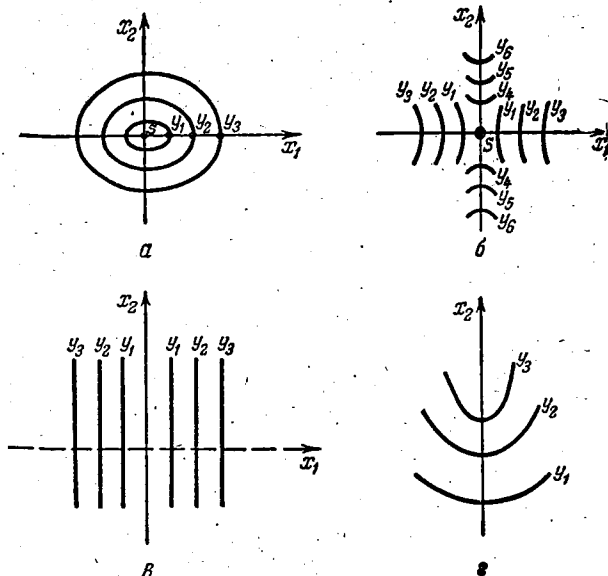
В каноническом виде это уравнение имеет вид

$$\hat{y} - \hat{y}_S = B_{11}^2X_1^2 + B_{22}^2X_2^2 \quad (\text{II},260)$$

где $\hat{y}_S$ — значение выхода в точке S .

Преобразование уравнения (II,259) к каноническому виду (II,260) выполняют в два этапа: при помощи параллельного переноса начала координат в точку S освобождаются от линейных членов; при помощи поворота осей координат на некоторый угол освобождаются от эффекта взаимодействия. Поверхности отклика систематизируются по виду канонических уравнений:

1. Если B_{11} и B_{22} имеют одинаковые знаки, то поверхность отклика — эллиптический параболоид. В сечениях поверхности отклика плоскостями $\hat{y} = \text{const}$ — эллипсы (рис. II-39, а). Центр фигуры S



Р и с. II-39. Поверхности отклика для уравнений канонического вида.

является максимумом, если B_{11} и B_{22} отрицательны, и минимумом, если они положительны.

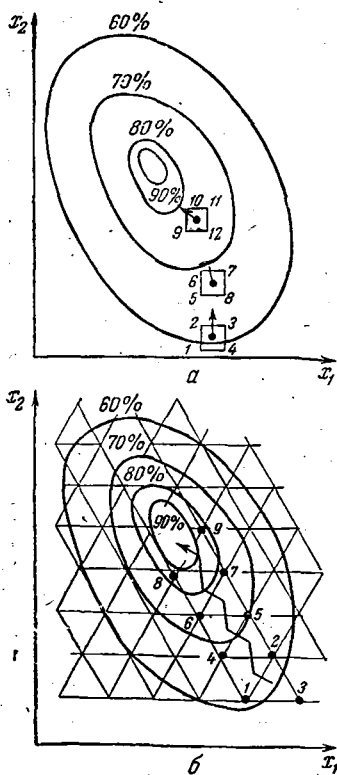
2. Если B_{11} и B_{22} имеют разные знаки, то поверхность отклика — гиперболический параболоид («седло»). В сечениях поверхности отклика — гиперболы (рис. II-39, б); в точке S — минимакс.

3. Если один из коэффициентов равен нулю $B_{22} = 0$, то поверхность отклика имеет стационарный хребет (см. рис. II-39, в); при этом происходит растягивание поверхности в бесконечность.

4. Если один из коэффициентов (B_{22}) равен нулю и центр находится в бесконечности, то, перенося начало координат в какую-нибудь подходящим образом выбранную точку вблизи центра плана, получают уравнение параболы (рис. II-39, г):

$$\hat{y} - \hat{y}_S = B_{11}X_1^2 + B_2X_2$$

Для отыскания экстремума в случае минимакса или возрастающего возвышения пользуются методами нелинейного программирования.



Р и с. II-40. Схема движения к области оптимума:
а — круговое восхождение; б — симплексный метод.

Симплексный метод планирования эксперимента и оптимизации. В сравнительно недавнее время появились работы 31-33, в которых предлагается на стадии восхождения использовать симплексный метод планирования экспериментов (симплекс-планирование). Начиная восхождение, планируют исходную серию опытов так, чтобы точки, соответствующие условиям проведения этих опытов, образовывали правильный симплекс в многомерном факторном пространстве. Под правильным симплексом понимается совокупность $k+1$ равноудаленных друг от друга точек в k -мерном пространстве. В одномерном пространстве симплексом является отрезок прямой. Для двух факторов симплексом служит равносторонний треугольник, для трех факторов — правильная треугольная пирамида — тетраэдр и др.

После проведения первой серии опытов выявляется точка (опыт), отвечающая условиям, при которых получаются наилучшие результаты. Эта точка заменяется новой, представляющей собой ее «зеркальное отражение» относительно противоположной грани симплекса (гранью называют совокупность k точек k -мерного симплекса). Указанная точка вместе с оставшимися снова образует правильный

симплекс, центр тяжести которого смещен по сравнению с исходным в направлении: худшая точка — центр тяжести остальных точек. Это направление в общем случае не является наиболее крутым, однако оно обращено в сторону повышения качества процесса.

После реализации опыта в дополнительной точке опять производится сопоставление результатов, снова выявляется наихудшая точка, которая также заменяется ее «зеркальным отражением» и т. д. Эта процедура шагового восхождения с последовательным отбрасыванием наихудших точек повторяется до тех пор, пока не достигается «почти стационарная» область.

На рис. (II-40) показано геометрическое изображение обычного метода кругого восхождения (а) и симплексного метода (б), траектория которого представляет собой ломаную линию, колеблющуюся вокруг линии наиболее крутого восхождения. Следует заметить, что хотя этот путь и зигзагообразен, однако общее число опытов, необходимых для достижения области оптимума, может быть небольшим за счет того, что лишь вначале приходится проводить $k+1$ опыт, а затем каждый шаг сопровождается проведением одного дополнительного опыта, условия которого выбираются на основе анализа предшествующих результатов.

Можно доказать, что если безразмерные переменные расположить в соответствии с матрицей X

$$X = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_j & \dots & x_{k-1} & x_k \\ -x_1 & x_2 & & x_j & & x_{k-1} & x_k \\ 0 & -2x_2 & & x_j & & x_{k-1} & x_k \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & -jx_j & & x_{k-1} & x_k \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & 0 & & -(k-1)x_{k-1} & x_k \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & 0 & & 0 & -kx_k \end{bmatrix} \quad (\text{II},261)$$

где

$$x_j = \sqrt{\frac{1}{2j(j-1)}} \quad (\text{II},262)$$

точки такой матрицы образуют правильный k -мерный симплекс с центром в начале координат и со стороной, равной единице. Высота такого симплекса (расстояние от вершины до противоположной грани) равна

$$h_k = \frac{j+1}{\sqrt{2j(j+1)}} \quad (\text{II},263)$$

Число опытов в симплексной матрице для k независимых факторов равно $N = k + 1$. Симплексные планы относятся к так называемым насыщенным планам, число опытов в которых равно числу коэффициентов в уравнении регрессии.

В этой матрице соблюдаются условия:

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}x_{li}=0 \quad j \neq l; \quad j, l=1, 2, \dots, k$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}=0$$

но не соблюдается условие $\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N$.

Для любого j -го столбца $\sum_{i=1}^N x_{ji}^2$ равна:

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = j \frac{1}{2j(j+1)} + j^2 \frac{1}{2j(j+1)} = 0,5 \quad (\text{II,264})$$

Поэтому для симплексного плана корреляционная матрица $(X^*X)^{-1}$ имеет вид

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & & & \\ & 2 & & \\ & & 2 & 0 \\ & & & \ddots \\ 0 & & & & 2 \end{bmatrix} \quad (\text{II,265})$$

и коэффициенты регрессии определяются по формулам

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad b_j = 2 \sum_{i=1}^N x_{ji}y_i \quad j=1, 2, \dots, k$$

Симплексные планы являются планами ротатабельными. Основным недостатком симплексных планов — отсутствие так называемой d -оптимальности. Этим свойством обладают планы с минимальной величиной детерминанта корреляционной матрицы $|(X^*X)^{-1}|$ для данного числа опытов N .

Дисперсия коэффициентов в ортогональных планах находится по формуле:

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{воспр}}^2}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}$$

Для симплексного плана

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{воспр}}^2}{0,5} = 2s_{\text{воспр}}^2 \quad (\text{II,266})$$

Для двухуровневого оптимального плана

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{воспр}}^2}{N}$$

Таким образом, дисперсия коэффициентов в планах ± 1 меньше, чем в случае симплексного плана.

Построить насыщенные планы типа ± 1 удается только для числа факторов, равного $4l - 1$, где l — целое положительное число. Например, для $k = 3, 7, 15, 31$ это будут дробные реплики от полного факторного эксперимента.

Для практического использования симплексной матрицы заранее подсчитаны числовые значения ее элементов:

$$X = \begin{bmatrix} 0,5 & 0,289 & 0,204 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ -0,5 & 0,289 & 0,204 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & -0,578 & 0,304 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & 0 & -0,612 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & 0 & 0 & -0,632 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0,645 & 0,109 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,655 \end{bmatrix} \quad (\text{II}, 267)$$

План эксперимента в безразмерном виде для k факторов состоит из k столбцов матрицы X и $k + 1$ строки. После реализации исходного симплекса, анализируются результаты с целью выявления наихудшей точки. Затем проводится «отражение» наихудшей точки относительно центра противоположной грани симплекса, и таким образом находятся условия для проведения нового опыта взамен исключенного. Условия проведения опыта в отраженной точке могут быть найдены следующим образом:

$$x_j^{(k+2)} = 2x_j^{(c)} - x_j^{(l)} \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II}, 268)$$

где $x_j^{(l)}$ — j -ая координата наихудшей точки; $x_j^{(k+2)}$ — j -ая координата новой точки, получаемой в результате отражения; $x_j^{(c)}$ — j -ая координата центра противоположной грани:

$$x_j^{(c)} = \frac{\sum_{i=1}^{k+1} x_j^{(i)}}{k} \quad i \neq l \quad (\text{II}, 269)$$

Исходный k -мерный симплекс можно достроить до $(k + 1)$ -мерного, вводя только одну новую точку. Это необходимо, когда изучаемый процесс рассматривался зависимым только от k факторов, в то время как он зависит еще от $(k + 1)$ -го фактора. Величина этого $(k + 1)$ -го фактора по тем или иным причинам не изменялась в эксперименте. Тогда все точки k -мерного симплекса, в действительности представляют собой точки $(k + 1)$ -мерного пространства, находящиеся в гиперплоскости $x_{k+1} = d$, где d — фиксированное значение $(k + 1)$ -го фактора в безразмерном виде. Из геометрических соотношений следует, что для построения симплекса размерностью $(k + 1)$ из k -мерного симплекса необходимо найти центр тяжести точек k -мерного симплекса в $(k + 1)$ — мерном пространстве и

провести через эту точку перпендикуляр к гиперплоскости, в которой лежат точки k -мерного симплекса. Если на этом перпендикуляре отложить отрезок длиной h_{k+1} [высота $(k+1)$ -мерного симплекса], то полученная точка вместе с исходными образует $(k+1)$ -мерный симплекс. Координаты новой точки: $x_1^{(0)}$; $x_2^{(0)}$; ... $x_j^{(0)}$; ... $x_k^{(0)}$; $d + h_{k+1}$, где $x_j^{(0)}$ — j -ая координата центра исходного симплекса.

При обычном факторном методе добавление еще одного параметра приводит к необходимости увеличить число опытов в 2 раза. Отметим также другие преимущества симплексного метода. Этот метод не накладывает таких жестких требований на аппроксимацию поверхности отклика гиперплоскостью, как метод Бокса — Уилсона в круглом восхождении; точность опытов может быть меньше, поскольку неправильное ранжирование результатов лишь удлиняет путь к экстремуму. Кроме того, симплексный метод позволяет учитывать одновременно несколько параметров оптимизации.

Эволюционное планирование эксперимента. Планирование эксперимента в условиях крупномасштабных производств, цехов и заводов, где недопустимы сильные «раскачивающие» процессов, осуществляется при помощи так называемого эволюционного планирования (EVOР), предложенного Боксом³⁴. Такое название метод получил по аналогии с биологической эволюцией, так как в нем используются небольшие изменения независимых переменных в производственных условиях аналогично мутациям в процессе естественного отбора.

Кибернетически этот метод представляет собой управление с технологической обратной связью. Метод эволюционного планирования сводит задачу отыскания оптимального решения к выделению малого изменения полезного сигнала у на большом шумовом поле.

Изучаемый производственный процесс разбивается на отдельные «фазы», состоящие из нескольких повторных «циклов». В каждом цикле реализуется несколько опытов для одного и того же набора уровней независимых переменных (рис. II-41). Эти опыты образуют полный факторный эксперимент или дробную реплику от него. После окончания каждой фазы производят обработку результатов наблюдений и принимают решение относительно условий, в которых будет протекать производственный процесс в последующей фазе. Число циклов n выбирается так, чтобы можно было выделить слабые сигналы на флюктуирующем фоне. При этом используется обычный метод накопления результатов измерений, основанный на том, что ошибка среднего n независимых наблюдений в $\sqrt{n}$ раз меньше ошибки единичного измерения.

Рис. II-41 иллюстрирует метод эволюционного планирования для случая, когда в химическом процессе варьировались две переменные — температура реакции t и скорость подачи вещества V . Изучались одновременно три параметра оптимизации: A — выход продукта; B — производительность и C — стоимость.

Каждый цикл состоял из полного факторного эксперимента типа 2^2 с одной центральной точкой. На рис. II-41, а—II-41, в приведены значения параметров оптимизации, достигнутые в первой фазе, состоящей из четырех циклов. На рис. II-41, а представлена зависимость выхода продукта A от t и V ; на рис. II-41, б — зависимость производительности B от t и V ; на рис. II-41, в — зависимость стоимости продукта C от t и V . Было показано, что оптимальные условия для стоимости ($t = 30^\circ \text{C}$, $V = 3,6$) не соответствуют оптимальным условиям для выхода продукта ($t = 20^\circ \text{C}$; $V = 3,6$).

На рис. II-41, г изображен переход к планированию второй фазы, где в качестве нулевой точки взята та точка первой фазы, которая соответствовала оптимальным условиям по показателю стоимости C . Обычно за нулевую точку принимают наиболее благоприятную точку предыдущей фазы.

После окончания каждой фазы экспериментатор может принять одно из следующих решений: 1) изменить нулевую точку и, следовательно, сместить весь эксперимент; 2) изменить интервал варьирования переменных; 3) изменить независимые переменные — прежние оставить на выбранном оптимальном уровне и начать варьировать новые переменные.

Оценкой приближения к оптимуму, или мерой кривизны поверхности, может служить «изменение среднего», вычисляемое как разность между общим средним по всем наблюдениям и значениям y_0 , полученным в нулевой точке:

$$\frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_0}{5} - y_0 = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4 - 4y_0}{5}$$

Если «изменение среднего» — величина положительная, эксперименты проводятся вблизи минимума в вогнутой части поверхности отклика. Если «изменение среднего» — величина отрицательная, исследование выполняется вблизи максимума — в выпуклой части поверхности.

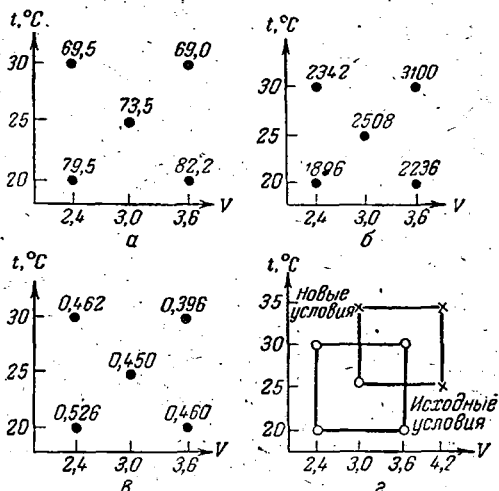


Рис. II-41. Графическое представление эволюционного планирования (на первых трех рисунках показаны результаты опытов в первой фазе):

а — выход продукта, %; б — производительность в день; в — стоимость единицы продукта; г — планирование второй фазы.

В рассматриваемом примере (см. рис. II-41) «изменение среднего» по всем параметрам оптимизации оказалось незначимым; это указывает на то, что исследования проводились далеко от экстремума.

Использованию метода эволюционного планирования в химии и химической технологии посвящен ряд работ.³⁵⁻³⁷

Пример II-13. Необходимо определить зависимость растворимости тиосульфата натрия (y) от температуры (x). Объем выборки $N = 9$. Экспериментальные данные приведены в табл. II-20.

ТАБЛИЦА II-20

x (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
y (%)	33,5	37,0	41,2	4,61	50,0	52,0	56,3	64,3	69,9

Решение. Уравнение регрессии ищем в виде

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x$$

Коэффициент b_1 определим по формуле (II,154), b_0 — по формуле (II,155). Для этого экспериментальные данные и результаты расчета представим в виде табл. II-21

ТАБЛИЦА II-21

N	x	y	x^2	xy	y^2	$x+y$	$(x+y)^2$
1	0	33,5	0	0	1 122,25	33,5	1 122,25
2	10	37,0	100	370	1 369,00	47,0	2 209,00
3	20	41,2	400	824	1 697,44	61,2	3 745,44
4	30	46,1	900	1 383	2 125,21	76,1	5 791,21
5	40	50,0	1 000	2 000	2 500,00	90,0	8 100,00
6	50	52,8	2 500	2 645	2 798,1	102,9	10 588,41
7	60	56,8	3 600	3 408	2 226,24	116,8	13 642,24
8	70	64,3	4 900	4 501	4 134,49	134,3	18 036,49
9	80	69,9	6 400	5 592	4 886,01	149,9	22 470,01
Σ	300	451,7	20 400	20 723	23 859,05		85 705,05

Последние два столбца табл. II-21 используются лишь для проверки вычислений по формуле

$$\sum_{i=1}^N (x_i + y_i)^2 = \sum_{i=1}^N x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N x_i y_i + \sum_{i=1}^N y_i^2$$

В нашем случае имеем $87705,05 = 20\,400 + 2 \cdot 20\,723 + 23\,859,05$, т. е. вычисления проведены правильно.

Используем полученные в табл. 17 суммы для определения коэффициентов b_0 и b_1

$$b_1 = \frac{9 \cdot 20\,723 - 360 \cdot 451,7}{9 \cdot 20\,400 - 360^2} = 0,44$$

$$b_0 = \frac{451,7 - 0,44 \cdot 360}{9} = \frac{293,3}{9} = 32,6$$

По формуле (II,157) определим выборочный коэффициент корреляции

$$r^* = 0,44 \sqrt{\frac{9 \cdot 20400 - 360^2}{9 \cdot 23859,05 - 451,7^2}} = 0,44 \sqrt{\frac{54000}{10699}} = 0,99$$

Величина коэффициента корреляции очень близка к единице; следовательно, зависимость между x и y является практически линейной и имеет вид:

$$\hat{y} = 32,6 + 0,44x$$

Пример II-14³⁸. Необходимо получить зависимость степени извлечения серной кислоты y из травильных растворов от следующих факторов: x_1 — концентрации H_2SO_4 в исходном растворе; x_2 — концентрации сульфата закиси железа, x_3 — объемного соотношения спирт — кислота. Исходным статистическим материалом служит выборка объемом N в 105 измерений, полученная пассивным экспериментом.

Решение. Из предварительных опытов известно, что зависимость между степенью извлечения серной кислоты и выборочными факторами в исследуемой области носит линейный характер. В связи с этим ищем эту зависимость в виде линейного уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

методом множественной корреляции. По формулам (II,178) все результаты эксперимента переводим в стандартный масштаб. Затем по (II,180) вычисляем выборочные коэффициенты корреляции:

$$\begin{aligned} r_{yx_1}^* &= 0,212 & r_{x_1x_2}^* &= -0,417 \\ r_{yx_2}^* &= 0,043 & r_{x_1x_3}^* &= -0,128 \\ r_{yx_3}^* &= 0,903 & r_{x_2x_3}^* &= 0,046 \end{aligned}$$

Полученные значения коэффициентов корреляции подставляем в систему уравнений (II,184). В результате получим:

$$\left. \begin{aligned} a_1 - 0,417a_2 - 0,128a_3 &= 0,212 \\ -0,417a_1 + a_2 + 0,046a_3 &= 0,043 \\ -0,128a_1 + 0,046a_2 + a_3 &= 0,903 \end{aligned} \right\} \quad (a)$$

Решив систему (a), находим: $a_1 = 0,397$; $a_2 = 0,166$; $a_3 = 0,903$; уравнение регрессии в стандартном масштабе будет:

$$\hat{y}^0 = 0,397x_1^0 + 0,166x_2^0 + 0,903x_3^0$$

По формулам (II,188) перейдем к натуральному масштабу:

$$\hat{y} = -26,5 + 1,987x_1 + 1,17x_2 + 14,14x_3$$

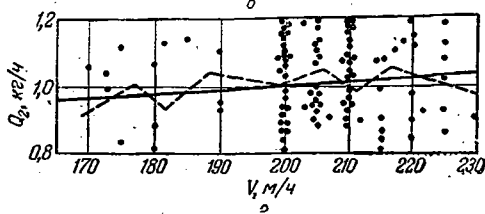
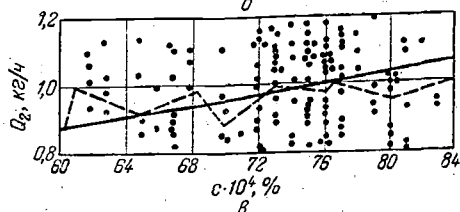
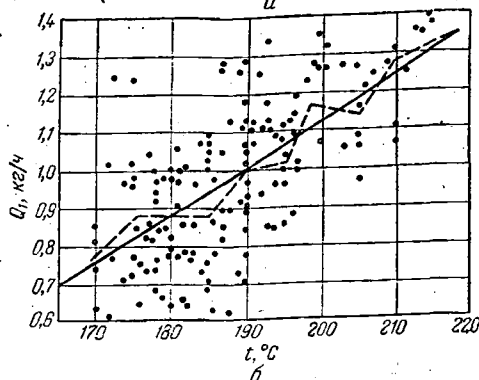
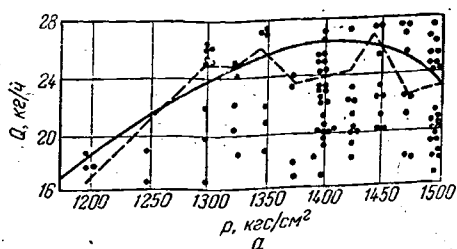
Проверим адекватность полученного уравнения по критерию Фишера

$$F = \frac{s_{\text{ост}}^2}{s_{\text{воспр}}^2}$$

Дисперсию воспроизводимости определим по данным трех параллельных опытов

$$s_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (y_i - \bar{y})^2}{2} = 3,82$$

где $\bar{y}$ — среднее по параллельным опытам.



Р и с. II-42. К примеру II-15.

результатов экспериментов вначале строим зависимость производительности y от давления x_1 (рис. II-42, а). Эмпирическая линия регрессии показывает, что функцию $f_1(x_1)$ целесообразно искать в виде параболы 2-го порядка:

$$f_1(x_1) = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2$$

После определения коэффициентов b_0 , b_1 и b_{11} по методу наименьших квадратов [см. (II,172)] получим:

$$f_1(x_1) = -211 + 0,33 x_1 - 1,16 \cdot 10^{-4} x_1^2$$

Число степеней свободы $s_{\text{воспр}}^2$ равно 2. Остаточную дисперсию определим по формуле (II,170):

$$s_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{105} (y_i - \hat{y}_i)^2}{105 - 4} = 36,03$$

Число степеней свободы $s_{\text{ост}}^2$ равно 101; F -отношение равно 9,4. Табулированное значение критерия Фишера для уровня значимости $p = 0,05$ и чисел степеней свободы $f_1 = 101$ и $f_2 = 2$ составляет: $F_p(f_1, f_2) = 19,5^{23}$. Следовательно, полученное уравнение регрессии адекватно эксперименту.

Пример II-15. Необходимо подобрать зависимость производительности трубчатого реактора полиэтилена y от параметров процесса ³⁹ (рис. II-42). В качестве изучаемых факторов, от которых зависит производительность реактора y выбираем следующие: x_1 — давление в реакторе; x_2 — температура в реакторе; x_3 — концентрация O_2 в реакционной смеси; x_4 — расход газа, подаваемого в реактор. Исходным статистическим материалом служит выборка объемом в 200 измерений, собранная с изучаемого объекта в режиме нормальной эксплуатации.

Решение. В соответствии с уравнением регрессии (II,203) зависимость производительности реактора от выбранных факторов представим в виде:

$$\hat{y} = a f_1(x_1) f_2(x_2) f_3(x_3) f_4(x_4)$$

и определим неизвестные функции $f(x)$ и коэффициент a по методу Брандона. По данным

Далее по формуле (II,209) рассчитываем выборку величины y_1 , строим корреляционное поле и эмпирическую линию регрессии $y_1 - x_2$ (рис. II-42, б). Для него хорошим приближением является линейное уравнение регрессии:

$$\hat{y}_{x_2} = f_2(x_2) = -1,46 + 0,013x_2$$

Производя аналогичные построения и расчеты для остальных двух факторов (рис. II-42, в, г), окончательно получаем зависимость, определяющую производительность реактора от выбранных показателей его режима:

$$\hat{y} = 1,02 (-211 + 0,33x_1 - 1,16 \cdot 10^{-4}x_1^2) \times \\ \times (0,013x_2 - 1,46) (0,0077x_3 + 0,42) (0,00127x_4 + 0,747)$$

Пример II-16⁴⁰. Необходимо определить условия достижения максимальной степени разложения боратов смесью серной и фосфорной кислот. В качестве факторов, от которых зависит степень разложения y выбираем следующие: z_1 — температура реакции, °С; z_2 — продолжительность реакции, мин; z_3 — норма фосфорной кислоты, %; z_4 — концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5 ; Основной уровень и интервалы варьирования факторов приведены в табл. II-22.

ТАБЛИЦА II-22

	z_1	z_2	z_3	z_4
z_j^0	55	37,5	80	32,8
Δz_j	25	22,5	20	18,8

Р е ш е н и е. Из предварительных опытов известно, что оптимальные условия проведения процесса находятся внутри изучаемой области изменения параметров (табл. II-22). В связи с этим для получения уравнения регрессии используем ортогональный план 2-го порядка (табл. II-23). Число опытов в матрице планирования для $k = 4$ равно 25. Величина звездного плеча $\alpha = 1,41$ (табл. II-16). Формула перехода от натуральных переменных z к безразмерным x (II,216).

Дисперсию воспроизводимости определяем по четырем дополнительным опытам в центре плана ($y_1^0 = 61,8\%$, $y_2^0 = 59,3\%$, $y_3^0 = 58,7\%$, $y_4^0 = 69\%$):

$$\bar{y}^0 = \frac{\sum_{i=1}^4 y_i^0}{4} = 60,95$$

$$s_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (y_i^0 - \bar{y}^0)^2}{3} = 5,95$$

Число степеней свободы дисперсии воспроизводимости $f = 4 - 1 = 3$.

ТАБЛИЦА II-23

N	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x' ₁	x' ₂	x' ₃	x' ₄	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₁ x ₄	x ₂ x ₃	x ₂ x ₄	x ₃ x ₄	y
1	+1	+1	+1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	+1	+1	+1	+1	86,9
2	+1	-1	-1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	40,0
3	+1	+1	-1	-1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	66,0
4	+1	-1	+1	-1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	+1	-1	-1	+1	-1	34,4
5	+1	+1	-1	+1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	+1	-1	-1	+1	-1	76,6
6	+1	-1	+1	+1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	55,7
7	+1	+1	+1	-1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	91,0
8	+1	-1	-1	-1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	+1	+1	+1	+1	47,6
9	+1	+1	-1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	+1	+1	-1	-1	+1	74,1
10	+1	-1	+1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	-1	-1	+1	+1	+1	52,0
11	+1	+1	+1	-1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	-1	+1	-1	+1	-1	74,5
12	+1	-1	-1	-1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	-1	+1	-1	-1	29,6
13	+1	+1	+1	+1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	-1	+1	-1	-1	94,8
14	+1	-1	-1	+1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	-1	+1	-1	+1	-1	49,6
15	+1	+1	-1	+1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	-1	-1	+1	+1	+1	68,6
16	+1	-1	+1	-1	-1	0,2	0,2	0,2	0,2	-1	+1	+1	-1	-1	+1	51,8
17	+1	0	0	0	0	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	0	0	0	0	0	0	61,8
18	+1	+1,414	0	0	0	1,2	-0,8	-0,8	-0,8	0	0	0	0	0	0	95,4
19	+1	-1,414	0	0	0	1,2	-0,8	-0,8	-0,8	0	0	0	0	0	0	41,7
20	+1	0	+1,414	0	0	-0,8	1,2	-0,8	-0,8	0	0	0	0	0	0	79,0
21	+1	0	-1,414	0	0	-0,8	1,2	-0,8	-0,8	0	0	0	0	0	0	42,4
22	+1	0	0	+1,414	0	-0,8	-0,8	1,2	-0,8	0	0	0	0	0	0	77,6
23	+1	0	0	-1,414	0	-0,8	-0,8	1,2	-0,8	0	0	0	0	0	0	58,0
24	+1	0	0	0	+1,414	-0,8	-0,8	0,8	1,2	0	0	0	0	0	0	45,6
25	+1	0	0	0	-1,414	-0,8	-0,8	0,8	-0,8	0	0	0	0	0	0	52,3

По формулам (II,243) и (II,244) рассчитываем коэффициенты уравнения регрессии 2-го порядка и ошибки коэффициентов:

$$b_0 = 61,54 \quad b_{44} = -5,34 \quad s_{b_j} = \sqrt{s_{b_j}^2} = 0,545$$

$$b_1 = 17,37 \quad b_{12} = 2,18 \quad s_{b_{uj}} = \sqrt{s_{b_{uj}}^2} = 0,61$$

$$b_{13} = 0,2$$

$$b_2 = 6,4 \quad b_{14} = 1,2 \quad s_{b_{jj}} = \sqrt{s_{b_{jj}}^2} = 0,864$$

$$b_3 = 4,7 \quad b_{23} = 0,56$$

$$b_4 = -4,37 \quad b_{24} = 0,79$$

$$b_{11} = 4,5 \quad b_{31} = 1,0$$

$$b_{22} = 1,3$$

$$b_{33} = 4,09$$

Значимость коэффициентов проверяем по критерию Стьюдента (см. формулу II,165).

$$t_1 = \frac{17,37}{0,545} = 31,9 \quad t_{12} = \frac{2,18}{0,61} = 3,57$$

$$t_2 = \frac{6,4}{0,545} = 11,7 \quad t_{31} = \frac{1,9}{0,61} = 3,8$$

$$t_3 = \frac{4,70}{0,545} = 8,64 \quad t_{13} = \frac{0,2}{0,61} = 3,18$$

$$t_4 = \frac{4,37}{0,545} = 8,04 \quad t_{14} = \frac{1,2}{0,61} = 1,97$$

$$t_{11} = \frac{4,5}{0,864} = 5,2 \quad t_{23} = \frac{0,56}{0,61} = 0,91$$

$$t_{22} = \frac{1,3}{0,864} = 1,5 \quad t_{24} = \frac{0,76}{0,61} = 1,25$$

$$t_{33} = \frac{4,09}{0,864} = 4,73$$

$$t_{44} = \frac{5,34}{0,864} = 6,22$$

Табулированное значение критерия Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 3$ равно $t_p(f) = 3,18$.

После отсева незначимых коэффициентов, для которых t -отношение меньше табулированного, получим уравнение регрессии в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 61,54 + 17,37x_1 + 6,4x_2 + 4,7x_3 - 4,37x_4 + \\ & + 2,18x_1x_2 + 1,9x_3x_4 + 4,5(x_1^2 - 0,8) + 4,09(x_3^2 - 0,8) - \\ & - 5,34(x_4^2 - 0,8) = 58,9 + 17,37x_1 + 6,4x_2 + 4,7x_3 - \\ & - 4,37x_4 + 2,18x_1x_2 + 1,9x_3x_4 + 4,5x_1^2 + 4,09x_3^2 - 5,34x_4^2 \end{aligned}$$

Для проверки адекватности полученного уравнения определяем остаточную дисперсию:

$$s_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} = \frac{396,2}{25 - 10} = 26,4$$

и F -отношение:

$$F = \frac{s_{\text{ост}}^2}{s_{\text{воспр}}^2} = \frac{26,4}{5,95} = 4,4$$

Табулированное значение критерия Фишера при уровне значимости $p = 0,05$ и числах степеней свободы $f_1 = 15$ и $f_2 = 3$ равно 8,6; $F < F_p(f_1, f_2)$ и, следовательно, полученное уравнение адекватно эксперименту.

Уравнение регрессии в натуральном масштабе [см. (II,216)] примет вид:

$$\hat{y} = 90,64 - 0,242z_1 - 0,07z_3 + 0,35z_4 + 0,00388z_1z_2 + \\ + 0,00506z_3z_4 + 0,0072z_1^2 + 0,0102z_3^2 - 0,015z_4^2$$

Условия, соответствующие $\hat{y} = 100\%$, определяем по последнему уравнению регрессии методом Гаусса — Зейделя на ЦВМ «Минск-22»: $z_1 = 90^\circ \text{C}$; $z_2 = 50 \text{ мин}$; $z_3 = 90\%$; $z_4 = 32,5$.

В полученных оптимальных условиях были поставлены контрольные опыты. Степень разложения боратов составила 98,5% при использовании для разложения термической фосфорной кислоты с концентрацией 30,3% P_2O_5 и 98,9% при использовании экстракционной фосфорной кислоты с концентрацией 29,6% P_2O_5 .

Пример II-17⁴¹. Требуется установить влияние примесей, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте, на степень разложения (y) флюооконцентра та фосфорита и определить условия получения максимальной степени разложения (y_{max}). В качестве факторов, от которых зависит степень разложения, выбираем следующие: z_1 — температура процесса, $^\circ\text{C}$; z_2 — z_3 — концентрация в фосфорной кислоте соответственно MgO , SO_3 , Al_2O_3 и F , вес. %.

Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в табл. II-24.

ТАБЛИЦА II-24

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
z_j^0	50	2,1	2,0	1,33	0,75
Δz_j	20	0,9	1,0	0,37	0,25
+2	90	3,9	4,0	2,07	1,25
-2	10	0,3	0,0	0,59	0,25

Область изменения независимых факторов (табл. II-24) соответствует диапазону изменения концентраций примесей в промышленной экстракционной кислоте. Поэтому экстраполяция за пределы, указанные в табл. II-24, при определении y_{max} не имеет смысла.

Решение. Для определения уравнения регрессии используем ротационный план 2-го порядка (табл. II-25).

Число опытов в матрице планирования для $k = 5$ равно 32. Ядро плана представляет собой полуреплику 2^{5-1} с генерирующим соотношением $x_5 = x_1x_2x_3x_4$. Величину звездного плеча $\alpha = 2$ и $n_0 = 6$ определяем по табл. II-18. Формула перехода от натуральных переменных z к безразмерным x (II,216).

ТАБЛИЦА II-25

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y
1	+1	+1	+1	+1	+1	34,7
2	-1	+1	+1	+1	-1	40
3	+1	-1	+1	+1	-1	39,0
4	-1	-1	+1	+1	+1	39,2
5	+1	+1	-1	+1	-1	26,6
6	-1	+1	-1	+1	+1	29,5
7	+1	-1	-1	+1	+1	30,0
8	-1	-1	-1	+1	-1	34,5
9	+1	+1	+1	-1	-1	32,2
10	-1	+1	+1	-1	+1	41,4
11	+1	-1	+1	-1	+1	33,7
12	-1	-1	+1	-1	-1	40,9
13	+1	+1	-1	-1	+1	23,9
14	-1	+1	-1	-1	-1	33,3
15	+1	-1	-1	-1	-1	27,7
16	-1	-1	-1	-1	+1	35,9
17	-2	0	0	0	0	25
18	+2	0	0	0	0	33,3
19	0	-2	0	0	0	49,2
20	0	+2	0	0	0	42,0
21	0	0	-2	0	0	17,5
22	0	0	+2	0	0	41,0
23	0	0	0	-2	0	35,6
24	0	0	0	+2	0	27,2
25	0	0	0	0	-2	39,0
26	0	0	0	0	+2	30,0
27	0	0	0	0	0	35,4
28	0	0	0	0	0	36,4
29	0	0	0	0	0	33,2
30	0	0	0	0	0	32,4
31	0	0	0	0	0	37,7
32	0	0	0	0	0	36,9

По эксперименту в центре плана определяем дисперсию воспроизводимости:

$$s_{\text{воспр}}^2 = 4,466$$

с числом степеней свободы $f = n_0 - 1 = 5$.

По данным табл. II,25 и формулам (II, 250)–(II,257) рассчитываем коэффициенты уравнения регрессии 2-го порядка и их ошибки:

$$b_0 = 34,41 \quad b_{12} = 0,147 \quad s_{b_j} = \sqrt{s_{b_j}^2} = 0,43$$

$$b_1 = 1,07794 \quad b_{13} = 0,256 \quad s_{u_j} = \sqrt{s_{u_j}^2} = 0,53$$

$$b_2 = -0,146 \quad b_{14} = 1,61 \quad s_{b_{jj}} = \sqrt{s_{b_{jj}}^2} = 0,394$$

$$b_3 = 4,5098 \quad b_{15} = 0,0534$$

$$b_4 = -0,542 \quad b_{23} = 0,736$$

$$b_5 = -1,3 \quad b_{24} = -0,198$$

$$\begin{aligned}
 b_{11} &= -1,5 & b_{25} &= 0,403 \\
 b_{22} &= 2,66 & b_{31} &= 0,401 \\
 b_{33} &= -1,47 & b_{35} &= 0,256 \\
 b_{44} &= -0,93 & b_{45} &= 0,93 \\
 b_{55} &= -0,15
 \end{aligned}$$

Значимость коэффициентов проверяем по критерию Стьюдента (см. II,165):

$$\begin{aligned}
 t_1 &= \frac{1,07}{0,33} = 2,48 & t_{12} &= \frac{0,147}{0,53} = 0,278 \\
 t_2 &= \frac{0,146}{0,43} = 0,34 & t_{13} &= \frac{0,256}{0,53} = 0,483 \\
 t_3 &= \frac{4,51}{0,43} = 10,4 & t_{14} &= \frac{1,61}{0,53} = 3,04 \\
 t_5 &= \frac{1,3}{0,43} = 3,02 & t_{15} &= \frac{0,0534}{0,53} = 0,1 \\
 t_{11} &= \frac{1,5}{0,394} = 3,82 & t_{23} &= \frac{0,736}{9,53} = 0,1375 \\
 t_{22} &= \frac{2,66}{0,394} = 6,75 & t_{24} &= \frac{0,198}{0,53} = 0,374 \\
 t_{33} &= \frac{1,47}{0,394} = 3,73 & t_{25} &= \frac{0,403}{0,53} = 0,762 \\
 t_{44} &= \frac{0,93}{0,394} = 2,36 & t_{31} &= \frac{0,401}{0,53} = 0,758 \\
 t_{55} &= \frac{0,15}{0,394} = 0,38 & t_{45} &= \frac{0,93}{0,53} = 1,75
 \end{aligned}$$

Табулированное значение критерия Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 5$ $t_p(f) = 2,57$. После отсева незначимых коэффициентов, для которых t -отношение меньше табулированного, получаем уравнение регрессии в безразмерном виде:

$$\hat{y} = 35,4 + 4,51x_3 - 1,3x_5 - 1,5x_1^2 + 2,66x_2^2 - 1,47x_3^2 + 1,61x_1x_4$$

Проверка уравнения по критерию Фишера показала, что оно адекватно описывает эксперимент:

$$s_{\text{воспр}}^2 = 4,466 \quad s_{\text{ост}}^2 = 15,35 \quad F = 3,43$$

$$F_{p=0,05}(25,5) = 4,5$$

Уравнение в натуральном масштабе имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \hat{y} &= 44,04 + 0,086x_1 - 13,8x_2 + 10,39x_3 - 10,9x_4 - 5,2x_5 \\
 &\quad - 0,00375x_1^2 + 3,28x_2^2 - 1,4x_3^2 + 0,217x_1x_4
 \end{aligned}$$

Полученное уравнение позволяет определить степень разложения данного сырья при различных температурах в зависимости от изменения содержания примесей в кислоте. Для определения условий получения максимальной степени

разложения $y_{\text{тах}}$ значения переменных, влияние которых очевидно из уравнения регрессии, принимаем постоянными: $x_2 = +2$; $x_5 = -2$.

Влияние концентрации примеси SO_3 в фосфорной кислоте представлено в уравнении положительным линейным и отрицательным квадратичным членом. Оптимальное содержание этой примеси, равное 1,533%, определяем из условия экстремального значения y по x_3 . При этих значениях факторов x_2 , x_3 и x_5 уравнение регрессии примет вид:

$$\hat{y} = 52,12 - 1,5x_1^2 + 1,61x_1x_4$$

Для определения оптимальных значений температуры x_1 и концентрации примеси Al_2O_3 , x_4 последнее уравнение было приведено к каноническому виду:

$$\hat{y} - 52,12 = 0,35X_1^2 - 1,85X_4^2$$

где 52,12 — степень разложения в центре поверхности S .

Поверхность отклика — гиперболический параболоид. В сечениях поверхности отклика плоскостями $y = \text{const}$ — гиперболы (рис. II-43); в центре — минимакс. Формулы перехода от X к x^{12} :

$$x_1 = (X_1 + x_{1S}) \cos \varphi - (X_4 + x_{4S}) \sin \varphi$$

$$x_4 = (X_1 + x_{1S}) \sin \varphi + (X_4 + x_{4S}) \cos \varphi$$

$$\text{tg } 2\varphi = \frac{b_{14}}{b_{11} - b_{44}}$$

Для определения максимальной степени разложения выходим из минимакса по оси X_1 (коэффициент канонической формы положительный), приравняв X_4 нулю:

$$X_1 = \pm \sqrt{\frac{\hat{y} - 52,12}{0,35}} \quad X_4 = 0$$

Увеличивая $\hat{y}$, проверяем при этом выполнение условий $x_1 = x_4 \leq 2$. Максимальная величина степени разложения получилась равной 53,5% ($x_1 = \pm 1,82$; $x_4 = \pm 0,795$). При увеличении y до 54% значение $x_1 > 2$. В полученных оптимальных условиях ($x_1 = +1,82$; $x_2 = +2$; $x_3 = +1,533$; $x_4 = +0,795$; $x_5 = -2$) и ($x_1 = -1,82$; $x_2 = +2$; $x_3 = +1,533$; $x_4 = -0,795$; $x_5 = -2$) были поставлены контрольные опыты. Степень разложения составила, соответственно 55,8% и 53,7%. Таким образом, расхождение между расчетными ($\hat{y} = 53,5\%$) и опытными данными ($\bar{y} = 54,7\%$) лежит в пределах ошибки эксперимента ($s_y = \sqrt{4,466} = 2,1$).

Пример II-18³³. Изучалась реакция, протекающая по схеме $A + B + C \rightarrow D$ в водно-спиртовом растворе. На качество и количество продукта D (y) влияют следующие факторы: z_1 — время реакции, ч; z_2 — содержание спирта в растворе, мол. доли; z_3 — концентрация вещества C , мол. доли; z_4 — концентрация вещества D , мол. доли; $z_5 = [B/A]$. Основной уровень и интервалы варьирования факторов приведены в табл. II-26.

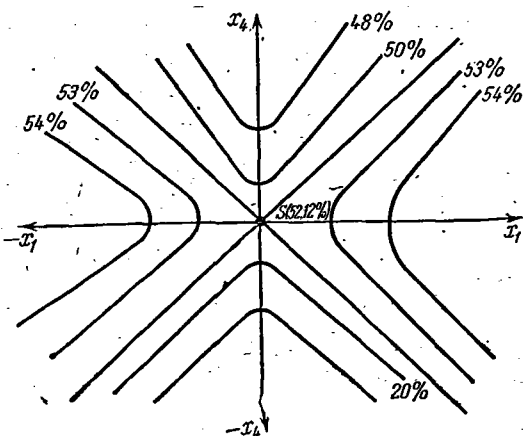


Рис. II-43. К примеру II-17.

ТАБЛИЦА II-26

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
z_j^0	2,0	0,65	0,10	0,25	1,20
Δz_j	0,20	0,15	0,025	0,05	0,20

Требуется определить условия получения максимального количества продукта D ($y_{\max}$).

Решение. Воспользуемся симплексным методом планирования. Для $k = 5$ выделим из матрицы X [см. матрицу (II,267)] подматрицу, содержащую пять столбцов и шесть строк ($N = k + 1$). Используя формулу кодирования (II,216), получим:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{z_1 - 2,0}{0,20} & x_3 &= \frac{z_3 - 0,10}{0,10} \\ x_2 &= \frac{z_2 - 0,65}{0,15} & x_4 &= \frac{z_4 - 0,25}{0,05} \\ x_5 &= \frac{z_5 - 1,20}{0,20} \end{aligned}$$

Тогда матрица исходного симплекса в натуральном масштабе имеет вид (табл. II-27):

ТАБЛИЦА II-27

N	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	y
1	2,10	0,693	0,105	0,258	1,225	0,760
2	1,90	0,693	0,105	0,258	1,225	0,491
3	2,00	0,564	0,105	0,258	1,225	0,513
4	2,00	0,650	0,085	0,258	1,225	0,675
5	2,00	0,650	0,100	0,218	1,225	0,693
6	2,00	0,650	0,100	0,250	1,075	0,666

Как следует из таблицы, наилучшим является опыт 2. Заменим точку 2 ее зеркальным отражением — точкой 7. Координаты новой точки найдем по формулам (II,268) и (II,269). Сначала найдем координаты точки C — центра грани, образованной точками 1, 3, 4, 5, 6:

$$\begin{aligned} z_1^{(c)} &= \frac{4 \cdot 2,00 + 2,1}{5} = 2,02 \\ z_2^{(c)} &= \frac{3 \cdot 0,65 + 0,504 + 0,693}{5} = 0,641 \\ z_3^{(c)} &= \frac{2 \cdot 0,105 + 0,085 + 0,100}{5} = 0,099 \\ z_4^{(c)} &= \frac{3 \cdot 0,258 + 0,218 + 0,250}{5} = 0,298 \\ z_5^{(c)} &= \frac{4 \cdot 1,225 + 1,075}{5} = 1,195 \end{aligned}$$

Тогда координаты седьмой точки выразятся следующим образом:

$$z_1^{(7)} = 2 \cdot 2,02 - 1,90 = 2,14$$

$$z_2^{(7)} = 2 \cdot 0,641 - 0,693 = 0,589$$

$$z_3^{(7)} = 2 \cdot 0,099 - 0,105 = 0,093$$

$$z_4^{(7)} = 2 \cdot 0,248 - 0,258 = 0,238$$

$$z_5^{(7)} = 2 \cdot 1,195 - 1,225 = 1,165$$

Новая седьмая точка вместе с оставшимися образует симплекс 1, 3, 4, 5, 6, 7 (табл. II-28).

ТАБЛИЦА II-28

N	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	y
1	2,10	0,693	0,105	0,258	1,225	0,760
3	2,00	0,569	0,105	0,258	1,225	0,513
4	2,00	0,650	0,085	0,258	1,225	0,675
5	2,00	0,650	0,100	0,218	1,225	0,693
6	2,00	0,650	0,100	0,250	1,075	0,666
7	2,14	0,589	0,093	0,238	1,165	0,810

После проведения опыта в 7-й точке, наихудшей точкой симплекса 134567 оказалась точка 3. Ее отражение относительно грани 14567 дает условия следующего опыта и т. д. После проведения седьмого опыта добавляется еще один фактор z_6 — число оборотов мешалки. До сих пор z_6 поддерживался на постоянном уровне $z_6^0 = 800 \text{ мин}^{-1}$. Тогда координаты восьмой точки в безразмерном виде будут

$$x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_{k+1}^{(0)} + h_{k+1}$$

За единицу варьирования принимается $\Delta z_6 = 100 \text{ мин}^{-1}$, за основной уровень $z_6^0 = 800 \text{ мин}^{-1}$. Тогда формула кодирования для z_6 имеет вид:

$$x_6 = \frac{z_6 - 800}{100} \quad x_6^0 = 0$$

Высоту шестимерного симплекса получим по формуле (II,263) $h_6 = 0,764$. Определим значения параметров для опыта № 8. Значения первых пяти параметров представляют координаты центра тяжести пятимерного симплекса 134567 (см. табл. II-28):

$$z_1^{(0)} = z_1^{(s)} = \frac{2,10 + 4 \cdot 2,0 + 2,14}{6} = 2,04$$

$$z_2^{(0)} = z_2^{(s)} = 0,633$$

$$z_3^{(0)} = z_3^{(s)} = 0,098$$

$$z_4^{(0)} = z_4^{(s)} = 0,247$$

$$z_5^{(0)} = z_5^{(s)} = 1,19$$

$$z_6^{(s)} = 800 + 100x_6^{(s)} = 800 + 100(x_6^0 + h_6) = 877 \text{ мин}^{-1}$$

Опыт № 8 вместе с точками 1, 3, 4, 5, 6, 7 образует уже шестимерный симплекс 134567 (табл. II-29).

N	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	z_6	y
1	2,10	0,693	0,105	0,258	1,225	800	0,760
3	2,00	0,564	0,105	0,258	1,225	800	0,513
4	2,00	0,650	0,085	0,258	1,225	800	0,675
5	2,00	0,650	0,100	0,218	1,225	800	0,693
6	2,00	0,650	0,100	0,250	1,075	800	0,666
7	2,14	0,589	0,093	0,238	1,165	800	0,810
8	2,04	0,633	0,098	0,247	1,190	877	

После реализации восьмого опыта необходимо провести анализ результатов и возобновить процесс отражения уже с учетом шести факторов.

ЛИТЕРАТУРА

- Кафаров В. В., Выгон В. Г., Гордеев Л. С., ТОХТ, 2, 266 (1968).
- Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering, New York — London, T. Wiley and Sons Inc., 1962.
- Wen C. G., Chung S. F., Can J. Chem. Eng., 43, 102 (1965).
- Naor P., Shinar R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, № 4, 278 (1963).
- Кафаров В. В., Клипиницер В. А., ДАН СССР, 188, № 6, 1346 (1969).
- Кафаров В. В., Клипиницер В. А., Дудоров А. А., ТОХТ, 2, 5, 793 (1968).
- Boas A. H., Chem. Eng., Jan., 7 (1963).
- Kermode R. J., Chemical Engineering, 74, № 26, 97 (1967).
- Bowrey R. G., Norman T. R., Austral. Chem. Eng., 6, № 9 (1965).
- Беллман Р., Динамическое программирование, Издательство, 1968.
- Арис Р., Оптимальное проектирование химических реакторов, Издательство, 1963.
- Робертс С., Динамическое программирование в процессах химической технологии и методы управления, Изд. «Мпр», 1965.
- Краммерс Х., Вестертерп К., Химические реакторы, Расчет и управление ими, изд. «Химия», 1967.
- Фельдбаум А. А., Энциклопедия измерений контроля и автоматизации, вып. 3, изд. «Недра», 1964, стр. 57.
- Roberts S. M., Luyers H. J., Ind. Eng. Chem., 53, 817 (1961).
- Rosenbrock A. H., Comput. Louv., 3, 175 (1960).
- Boas A. H., Chem. Eng., March, 4, 97 (1963).
- Method L., Cloutier L., Cholette A., Can. J. Chem. Eng., August, 236 (1966).
- Понтягин Л. С., Болтянский В. Г., Гамкрелидзе Р. В., Мищенко Е. Ф., Математическая теория оптимальных процессов, Физматгиз, 1961.
- Болтянский В. Г., Математические методы оптимального управления, Физматгиз, 1966.
- Бояринов А. И., Кафаров В. В., Методы оптимизации в химической технологии, изд. «Химия», 1968.
- Островский Г. М., Волин Ю. М., Методы оптимизации химических реакторов, изд. «Химия», 1967.
- Наймод В. В., Применение математической статистики при анализе вещества, изд. физ.-мат. лит., 1960.

24. Лукомский Я. И., Теория корреляции и ее применение к анализу производства, Госстатиздат, 1958.
25. Романовский В. И., Математическая статистика, изд. Узб. ССР, 1961.
26. Налымов В. В., Чернова Н. А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, изд. «Наука», 1965.
27. Веселая Г. Н., Кандидатская диссертация, МХТИ, 1967.
28. Brandon D. B., I. S. A, Journal, 6, № 7 (1959).
29. Box G. E. P., Wilson K. B., Journal of the Royal Statistical Society, Series B, 13, № 1, 1 (1951).
30. Box G. E. P., Hunter J. S., Annals of Mathematical Statistics, 28, № 1, 195 (1957).
31. Spendly W., Hext G. R., Himsword H. R., Technometrics, 4, 414 (1962).
32. Himsword F. R., Trans. Inst. Chem. Eng., 40, № 6, 345 (1962).
33. Горский В. Г., Бродский В. З., зав. лаб., 31, № 7, 831 (1965).
34. Box G. E. P., Applied Statistics, 6, № 2, 81 (1957).
35. Lowe G. W., Trans. Inst. Chem., 42, № 9, 1334 (1964).
36. Lipovchak M. S., Chemistry in Canada, March, 28 (1964).
37. Carpenter B. H., Sweeney H. C., Chem. Eng., July, № 5, 117 (1965).
38. Конюхова Е. Б., Канд. диссертация, МХТИ, 1969.
39. Вольтер Б. В., Маркова Е. В., Хим. пром., № 4, 1961.
40. Кононова Г. Н., Ахназарова С. Л., Шокин И. Н., Кузнецова Н. Г., Хим. пром., № 4, 1971.
41. Шокин И. Н., Яхонтова Е. Л., Ахназарова С. Л., Полиевктова Э. И. Хим. пром., № 5, 1971.
42. Ефимов, Квадратичные формы и матрицы, изд. «Наука», 1968.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТИПОВЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ниже описаны некоторые математические модели и схемы регулирования наиболее типичных процессов и аппаратов химической технологии. При этом химические процессы и реакторы выделены в специальную главу (см. главу IV).

1. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Расчет теплообменных аппаратов до недавнего времени сводился только к расчету стационарных режимов и нахождению таких параметров, как средняя разность температур, коэффициенты теплопередачи, поверхность теплопередачи и гидравлические сопротивления. Однако при создании современных автоматизированных технологических систем необходимо иметь количественные зависимости в виде математических моделей, характеризующих как стационарные, так и нестационарные режимы работы теплообменных устройств.

Введем следующие обозначения¹:

- G_1, G_2 — количество горячего и холодного теплоносителей, кг/ч;
- $t_{1вх}, t'_{1вх}$ — температура горячего теплоносителя на входе в теплообменник до и после возмущения, °C;
- $t_{1вых}, t'_{1вых}$ — температура горячего теплоносителя на выходе из теплообменника до и после возмущения, °C;
- $t_{2вх}, t'_{2вх}$ — температура холодного теплоносителя на входе в теплообменник до и после возмущения, °C;
- $t_{2вых}, t'_{2вых}$ — температура холодного теплоносителя на выходе из теплообменника до и после возмущения, °C;
- F — поверхность теплообмена, м²;
- V — объемный расход теплоносителя, м³/ч;
- w — линейная скорость теплоносителя, м/сек;
- c — теплоемкость, ккал·кг⁻¹·град⁻¹ или ккал·м²·град⁻¹;
- W_1, W_2 — водяные эквиваленты;
- α — коэффициент теплоотдачи, ккал·м⁻²·ч⁻¹·град⁻¹;
- λ — коэффициент теплопроводности стенки, ккал·м⁻¹·ч⁻¹ × град⁻¹;
- l — длина стенки, м;
- γ — плотность, кг/м³;

- L — периметр поперечного сечения среды, м;
 φ — угол между направлением движения потоков при перекрестном токе;
 Δp — перепад давлений, ат;
 f_i — площадь поперечного сечения, м².

Основной математической модели являются уравнения связи, которые представляют собой математические зависимости показателей процесса (выходных переменных) от управляемых и неуправляемых параметров процесса (входных переменных). Следует отметить, что тепловой баланс аппарата не является уравнением связи, так как по тепловому балансу, например, нельзя непосредственно определить температуру на выходе из теплообменника, если изменилась температура одного теплоносителя на входе. Тем более нельзя определить эту зависимость во времени при переходе от одного режима к другому.

Модель стационарного процесса. Если принять расход и теплоемкость теплоносителей и коэффициент теплопередачи вдоль поверхности нагрева постоянными, то можно рассмотреть два случая.

Для теплообменника с полным вытеснением одного теплоносителя (t_2) и полным перемешиванием другого теплоносителя (t_1) имеем (рис. III-1):

при возмущении по $t_{1\text{вх}}$

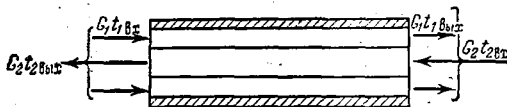
$$\frac{t'_1 - t_{2\text{вх}}}{t'_1 - t_{2\text{вых}}} = \frac{t_1 - t_{2\text{вх}}}{t_1 - t_{2\text{вых}}} \quad (\text{III}, 1)$$

при возмущении по $t_{2\text{вх}}$

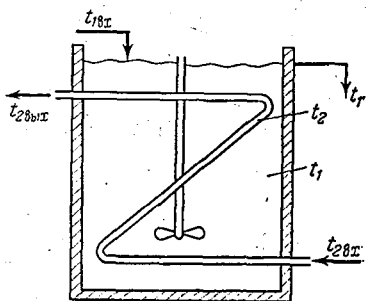
$$\frac{t_1 - t'_{2\text{вх}}}{t_1 - t'_{2\text{вых}}} = \frac{t_1 - t_{2\text{вх}}}{t_1 - t_{2\text{вых}}} \quad (\text{III}, 2)$$

Такие условия приблизительно можно принимать в теплообменниках с конденсацией или кипением одного теплоносителя, а также в случае, когда скорость потока или теплоемкость одного теплоносителя значительно больше, чем для другого.

Для теплообменника с полным вытеснением обоих теплоносителей (рис. III-2) можно записать:



Р и с. III-2. Теплообменник с полным вытеснением обоих теплоносителей.



Р и с. III-1. Теплообменник с полным вытеснением одного теплоносителя (t_2) и полным перемешиванием другого теплоносителя (t_1).

при изменении температуры по каналу $t_{1\text{ВХ}} \rightarrow t_{1\text{ВЫХ}}$

$$t'_{1\text{ВЫХ}} = \frac{(t_{1\text{ВЫХ}} - t_{2\text{ВХ}})(t'_{1\text{ВХ}} - t_{2\text{ВХ}})}{t_{1\text{ВХ}} - t_{2\text{ВХ}}} + t_{2\text{ВХ}} \quad (\text{III},3)$$

при изменении температуры по каналу $t_{2\text{ВХ}} \rightarrow t_{2\text{ВЫХ}}$

$$t'_{2\text{ВЫХ}} = \frac{(t_{2\text{ВЫХ}} - t_{2\text{ВХ}})(t_{1\text{ВХ}} - t'_{2\text{ВХ}})}{t_{1\text{ВХ}} - t_{2\text{ВХ}}} + t'_{2\text{ВХ}} \quad (\text{III},4)$$

при изменении температуры по каналу $t_{1\text{ВХ}} \rightarrow t_{2\text{ВЫХ}}$

$$t'_{2\text{ВЫХ}} = \frac{(t_{2\text{ВЫХ}} - t_{2\text{ВХ}})(t'_{1\text{ВХ}} - t_{2\text{ВХ}})}{t_{1\text{ВХ}} - t_{2\text{ВХ}}} + t_{2\text{ВХ}} \quad (\text{III},5)$$

при изменении температуры по каналу $t_{2\text{ВХ}} \rightarrow t_{1\text{ВЫХ}}$

$$t'_{1\text{ВЫХ}} = \frac{(t_{1\text{ВЫХ}} - t_{2\text{ВХ}})(t_{1\text{ВХ}} - t'_{2\text{ВХ}})}{t_{1\text{ВХ}} - t_{2\text{ВХ}}} + t'_{2\text{ВХ}} \quad (\text{III},6)$$

Зависимость температуры от длины теплообменника X определяется по следующим формулам (при возмущении по t_1 и при граничных условиях $t_{1\text{ВХ}} = 1$ и $t_{2\text{ВХ}} = 0$):

для прямотока без учета тепловой емкости стенки

$$t_1(X) = \frac{X_4 W_1 + X_1 W_2 e^{mX}}{X_4 W_1 + X_1 W_2} \quad (\text{III},7)$$

$$t_2(X) = \frac{W_1 X_4 - W_1 X_4 e^{mX}}{X_4 W_1 + X_1 W_2} \quad (\text{III},8)$$

где

$$m = - \frac{W_1 X_4 + W_2 X_1}{W_1 W_2}$$

$$X_1 = \frac{\alpha_1 L_1}{f_1 c_1 \gamma_1} \quad X_2 = \frac{\alpha_1 L_1}{f_{\text{ср}} c_{\text{ср}} \gamma_{\text{ср}}}$$

$$X_3 = \frac{\alpha_2 L_2}{f_{\text{ср}} c_{\text{ср}} \gamma_{\text{ср}}} \quad X_4 = \frac{\alpha_2 L_2}{f_2 c_2 \gamma_2}$$

для противотока без учета тепловой емкости стенки

$$t_2(X) = \frac{W_1 X_4 e^{\lambda_1 X} - W_1 X_1 e^{\lambda_2 X}}{W_1 X_4 e^{\lambda_1 X} - X_1 W_2} \quad (\text{III},9)$$

$$t_1(X) = \frac{W_1 X_4 e^{\lambda_1 X} - W_1 X_4 e^{\lambda_2 X}}{W_1 X_4 e^{\lambda_1 X} - W_2 X_1} \quad (\text{III},10)$$

где

$$\lambda_2 = \frac{X_4}{W_2} - \frac{X_1}{W_1}$$

для противотока с учетом тепловой емкости стенки

$$t_1(X) = \frac{W_1 \bar{X}_4 e^{\lambda l} - W_2 \bar{X}_1 e^{\lambda X}}{W_1 \bar{X}_4 e^{\lambda l} - W_2 \bar{X}_1} \quad (\text{III}, 11)$$

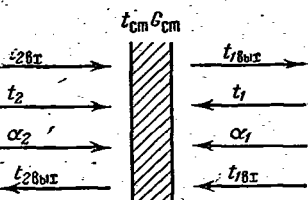
$$t_2(X) = \frac{W_1 \bar{X}_4 e^{\lambda l} - W_1 \bar{X}_4 e^{\lambda X}}{W_1 \bar{X}_4 e^{\lambda l} - W_2 \bar{X}_1} \quad (\text{III}, 12)$$

где

$$\bar{X}_1 = \frac{X_1 X_3}{X_2 + X_3}$$

$$\bar{X}_4 = \frac{X_2 X_4}{X_2 + X_3}$$

$$\lambda = \frac{\bar{X}_4}{W_2} - \frac{\bar{X}_1}{W_1}$$



Р и с. III-3. Схема процесса теплопередачи через стенку.

Модель нестационарного процесса. Модель процесса, в основу которой положено допущение о линеаризации изменения температуры по длине аппарата (рис. III-3), можно описать следующими уравнениями (Q — тепловой поток, *ккал*):

$$\frac{dQ_1}{d\tau} = \alpha_1 F_1 \left(\frac{t_{1вх} + t_{1вых}}{2} - t_{ст} \right) \quad (\text{III}, 13)$$

$$\frac{dQ_2}{d\tau} = \alpha_2 F_2 \left(t_{ст, ср} - \frac{t_{2вх} + t_{2вых}}{2} \right) \quad (\text{III}, 14)$$

$$\frac{dQ_1}{d\tau} = V_1 c_1 (t_{1вх} - t_{1вых}) \quad (\text{III}, 15)$$

$$\frac{dQ_2}{d\tau} = V_2 c_2 (t_{2вых} - t_{2вх}) \quad (\text{III}, 16)$$

$$\frac{dQ_1}{d\tau} - \frac{dQ_2}{d\tau} = G_{ст} c_{ст} \frac{dt_{ст}}{d\tau} \quad (\text{III}, 17)$$

Решение приведенной выше системы дифференциальных уравнений дает, например, возможность определить характер изменения температуры холодного теплоносителя на выходе при скачкообразном повышении температуры горячего теплоносителя на входе

$$t_{2вых} = \frac{f}{m} \left(1 - e^{-\frac{m}{r}} \right) \quad (\text{III}, 18)$$

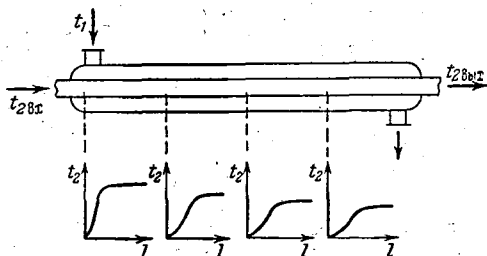
где

$$f = \Delta t_{1вх} = t_{1вх} - t_{1вх}(0)$$

$$m = \frac{V_2 c_2}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{2} + \frac{V_2 c_2 (2V_1 c_1 + \alpha_1 F_1)}{2V_1 c_1 \alpha_1 F_1}$$

$$r = \frac{G_{ст} c_{ст} (2V_1 c_1 + \alpha_1 F_1)}{2V_1 c_1 \alpha_1 F_1} \left(\frac{V_2 c_2}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{2} \right)$$

Из уравнения (III,18) можно определить влияние различных параметров на характер изменения $t_{2вых}$ еще на стадии проектирования аппарата, что необходимо для синтеза оптимальной системы управления. Например, если требуется ускорить темп изменения $t_{2вых}$,



Р и с. III-4. Схема теплового процесса с распределенными параметрами.

т. е. понизить инерционность процесса, то можно уменьшить вес аппарата и рассчитать количественно необходимую зависимость. Кроме того, уравнение (III,18) позволяет определить значение температуры во вновь установившемся режиме.

С приемлемой для практики точностью полученные уравнения могут быть

применены к теплообменным аппаратам, для которых отношение разностей температур на входе и выходе из теплообменника меньше двух.

Модель процесса с распределительными параметрами. Рассмотрение нестационарных режимов в теплообменных аппаратах показывает, что процесс изменения температуры происходит как во времени, так и в пространстве (рис. III-4). Такие процессы называются процессами с распределенными параметрами. Если процесс характеризуется существенной распределенностью, то описывать такой процесс следует дифференциальными уравнениями в частных производных.

При составлении модели процесса с распределенными параметрами принимаем следующие допущения:

а) одна из жидкостей течет внутри прямой трубы, омываемой другой жидкостью;

б) течение жидкости рассматривается как однонаправленное (вдоль оси x);

в) смешение в направлении, перпендикулярном направлению движения, — полное; поэтому скорость и температура в любой плоскости, перпендикулярной к оси x , усредняются;

г) смешение теплоносителей и передача тепла к стенке трубы в направлении движения сред не учитываются;

д) удельные теплоемкости и плотности жидкостей и стенки в области рассматриваемых температур принимаются постоянными;

е) коэффициенты теплопередачи считаются постоянными по всей поверхности теплообменника;

ж) потерями тепла в окружающее пространство пренебрегают;

з) сечение и форма потока принимаются неизменными.

Модель нестационарного режима работы теплообменника с полным вытеснением одного теплоносителя и полным перемешиванием другого теплоносителя (см. рис. III-1). Эту модель можно описать следующими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_2}{\partial \tau} + \frac{\partial t_2}{\partial x} W_2 &= X_1 (t_{\text{ст}} - t_2) \\ \frac{\partial t_{\text{ст}}}{\partial \tau} &= X_2 (t_1 - t_{\text{ст}}) + X_3 (t_2 - t_{\text{ст}}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III},19)$$

Модель нестационарного режима работы теплообменника с полным вытеснением обоих теплоносителей (см. рис. III-2). Здесь можно рассмотреть следующие случаи.

1. Тепловая емкость разделяющей стенки мала и не учитывается: для противотока и прямотока

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \frac{\partial t_1}{\partial x} &= X_1 (t_2 - t_1) \\ \frac{\partial t_2}{\partial \tau} + W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} &= X_4 (t_1 - t_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 20)$$

для перекрестного тока

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \left(\frac{\partial t_1}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial t_1}{\partial y} \sin \varphi \right) &= X_1 (t_2 - t_1) \\ \frac{\partial t_2}{\partial \tau} + W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} &= X_4 (t_1 - t_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 21)$$

2. С учетом тепловой емкости разделяющей стенки имеем: для противотока и прямотока

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \frac{\partial t_1}{\partial x} &= X_1 (t_{\text{сг}} - t_1) \\ \frac{\partial t_{\text{сг}}}{\partial \tau} &= X_2 (t_1 - t_{\text{сг}}) + X_3 (t_2 - t_{\text{сг}}) \\ \frac{\partial t_2}{\partial \tau} + W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} &= X_4 (t_{\text{сг}} - t_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 22)$$

для перекрестного тока

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \left(\frac{\partial t_1}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial t_1}{\partial y} \sin \varphi \right) &= X_1 (t_{\text{сг}} - t_1) \\ \frac{\partial t_{\text{сг}}}{\partial \tau} &= X_2 (t_1 - t_{\text{сг}}) + X_3 (t_2 - t_{\text{сг}}) \\ \frac{\partial t_2}{\partial \tau} + W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} &= X_4 (t_{\text{сг}} - t_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 23)$$

Точные решения таких уравнений либо очень громоздки, либо вообще не могут быть выражены аналитически. Соответствующие передаточные функции являются трансцендентными и их непосредственный анализ затруднен.

В связи с этим используются формулы приближенного представления переходных процессов, имеющие сравнительно простые аналитические выражения, что облегчает возможность их применения для инженерных расчетов. Трансцендентные передаточные функции с любой степенью точности аппроксимируются дробно-рациональными выражениями, а для приближенной оценки переходной функции используются ортогональные разложения, основанные на интегральных оценках кривой отклика.

Оптимизация процесса. Оптимизация теплового процесса ставит своей задачей обеспечить минимальные затраты (капитальные и эксплуатационные) на его проведение.

Критерием оптимальности для теплообменников является величина

$$\Pi = \frac{Z_k}{T_n} + P_z = \min \quad (III, 24)$$

где Π — критерий оптимальности, руб.; Z_k — капитальные затраты, руб.; T_n — нормативный срок окупаемости, год; P_z — эксплуатационные расходы, руб./год.

Последовательность оптимального расчета теплообменника. Для заданной конструкции аппарата выделяются независимые переменные параметры, оптимальные значения которых должны быть найдены в процессе расчета (например, температура на выходе из теплообменника и диаметр труб).

Через независимые переменные параметры выражаются следующие характеристики: поверхность теплообмена, гидравлическое сопротивление, вес аппарата, необходимая мощность насосов. Далее решаются две задачи: 1) определяется зависимость критерия оптимальности от независимых переменных; 2) находятся оптимальные значения независимых переменных.

В качестве примера рассмотрим методику оптимального расчета змеевикового теплообменника.

Пусть заданы: количество охлаждаемого теплоносителя G_1 , его температура на входе $t_{1вх}$ и на выходе $t_{2вых}$, а также температура охлаждающего теплоносителя на входе $t_{2вх}$.

Из условий теплового баланса определяем зависимость количества воды от температуры на выходе. Находим требуемую поверхность теплообмена для каждого значения температуры воды t_2 , t_2' и т. д. Как известно, коэффициент теплопередачи зависит от скорости течения теплоносителя. Поэтому для каждого значения температуры определяем необходимую поверхность теплообмена при различной скорости теплоносителя в трубах ($w = 0,4-2,5$ м/сек). На основании расчета строим график (рис. III-5, а).

Поверхность теплообмена равна

$$F = nN\pi d l$$

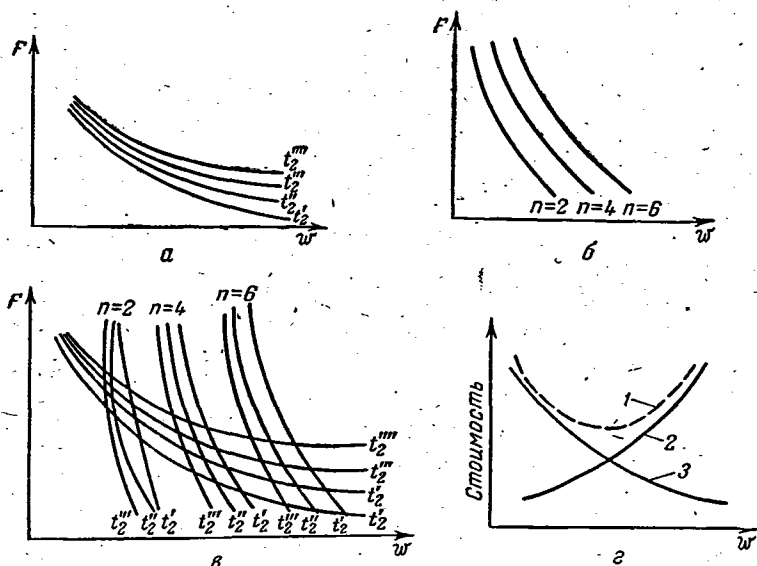
где n — число ходов пучка труб; N — число труб в пучке; l — длина труб (одного хода); d — диаметр труб.

Число труб в пучке N определяется количеством холодного теплоносителя и его скоростью

$$N = \frac{G_2}{w \frac{\pi d^2}{4} \gamma_2 3600}$$

Отсюда

$$F = n\pi d l \frac{G_2}{w \frac{\pi d^2}{4} \gamma_2 3600}$$



Р и с. III-5. К оптимальному расчету теплообменника:

a — зависимость поверхности теплообмена от количества и скорости воды; *б* — зависимость поверхности теплообмена от числа ходов пучка труб и скорости воды; *в* — зависимость поверхности теплообмена от количества и скорости воды и числа ходов пучка труб; *г* — выбор оптимальной скорости воды; 1 — общая стоимость аппарата; 2 — эксплуатационные расходы; 3 — капитальные затраты.

Расход воды G_2 определяется температурой ее на выходе. Задаваясь постоянными значениями диаметра труб и их длиной зависимости F от скорости воды для числа ходов пучка труб $n = 2, 4, 6, 8$ и т. д.

Задаваясь различной температурой воды на выходе, т. е. различными значениями расхода воды, получаем серию кривых (рис. III-5, б).

Ранее была найдена зависимость поверхности теплообмена от скорости течения теплоносителя, удовлетворяющая уравнению теплового баланса. Совмещая кривые на рис. III-5, а и III-5, б, получим в точках пересечения соответствующих кривых значения поверхности теплообмена, удовлетворяющие уравнению теплового баланса, с одной стороны, и требованию необходимого числа ходов пучка труб, с другой, при разных скоростях течения теплоносителя (рис. III-5, в). Точкам пересечения кривых отвечают требуемые значения поверхности теплообмена и скорости воды для различной температуры ее на выходе и различного числа ходов пучка труб.

Далее подсчитываем потери давления воды в теплообменнике в зависимости от скорости воды. Находим стоимость теплообменника (амортизационные годовые отчисления) в зависимости от скорости течения воды. Затем подсчитываем эксплуатационные годовые расходы. Находим минимальную стоимость теплообменника для данной

температуры холодного теплоносителя на выходе (рис. III-5, *г*). Этот расчет выполняется для различной температуры $t_{2\text{вых}}$, а потом выбирается минимальная стоимость аппарата.

Таким образом определяется оптимальная конструкция теплообменника: количество труб в пучке и количество ходов, а также оптимальная температура воды на выходе.

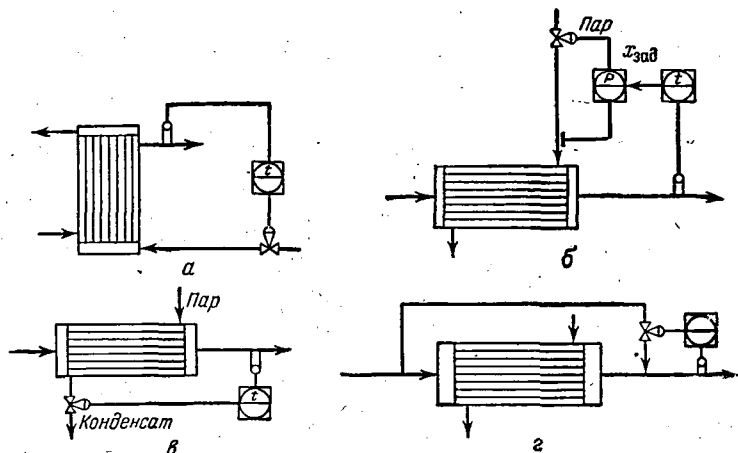
Схемы автоматического регулирования работы теплообменников. Теплообменные аппараты являются обязательным элементом большинства химических производств, и от их работы в значительной степени зависит работа других агрегатов и всей системы в целом. Например, процесс ректификации определяется температурным режимом. Рассмотрение систем управления теплообменных аппаратов осложняется большим разнообразием условий работы этих аппаратов в химической технологии.

Остановимся только на некоторых схемах управления, наиболее часто встречающихся в химической промышленности.

Обычный метод регулирования работы теплообменника состоит в измерении регулируемого параметра (температуры одного теплоносителя) и изменении его путем соответствующего воздействия на расход другого теплоносителя (рис. III-6, *а*).

При значительных колебаниях давления теплоносителя, например давления греющего пара, используют каскадную систему автоматического регулирования (рис. III-6, *б*).

Другой схемой управления теплообменника является система автоматического регулирования с воздействием на уровень конденсата в теплообменнике (рис. III-6, *в*). Изменение поверхности теплопередачи в теплообменнике посредством заливки труб конденсатом обеспечивает регулирование температуры. Эта система позволяет



Р и с. III-6. Схемы автоматического регулирования работы теплообменников:

а — одноконтурная система; *б* — каскадная система; *в* — схема регулирования по уровню конденсата; *г* — схема регулирования с помощью байпаса.

получить максимальные давление и температуру пара в аппарате; при этом температура отводимого конденсата ниже температуры конденсации пара, что позволяет повысить коэффициент теплопередачи в теплообменнике.

Однако такая система не обеспечивает высокую скорость регулирующего воздействия в случае уменьшения тепловой нагрузки и поэтому может быть рекомендована лишь при условии отсутствия резких возмущений в системе.

Для систем, в которых не допускается изменение количества теплоносителей, применяется схема автоматического регулирования с байпасированием (рис. III-6, з). Поверхность теплообмена при такой схеме регулирования должна быть достаточной для перегрева или переохлаждения регулируемого теплоносителя, чтобы обеспечить возможность его байпасирования.

2. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕДАЧИ

Абсорбция в насадочных колоннах

Математические модели процесса абсорбции в насадочных абсорбционных колоннах можно разделить на две группы²: 1) модели без учета продольного перемешивания; 2) модели с учетом продольного перемешивания. Первая группа моделей (табл. III-1) предполагает наличие в колонне режима полного вытеснения по взаимодействующим фазам.

Процесс массообмена в нестационарном режиме описывается в общем случае системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\left. \begin{aligned} L \frac{\partial x}{\partial z} + K_V(L, G) \Delta c &= h_L(L, G) \frac{\partial x}{\partial \tau} \\ G \frac{\partial y}{\partial z} + K_V(L, G) \Delta c &= -h_G(L, G) \frac{\partial y}{\partial \tau} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 25)$$

где G, L — весовые скорости газовой и жидкой фаз в полном сечении колонны, $\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$; x, y — концентрации компонента в жидкости и газе, $\text{кг}/\text{кг}$ или $\%$; Δc — движущая сила процесса, $\text{кг}/\text{кг}$; K_V — объемный коэффициент массопередачи, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot (\text{кг}/\text{кг})^{-1}$; h_L, h_G — удерживающая способность по жидкости и газу, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ — время, ч; z — высота слоя насадки, м.

Нелинейные свойства уравнений обусловлены зависимостью их коэффициентов от величин возмущающих воздействий. Аналитическое решение такой системы связано с большими трудностями и может быть получено лишь при некоторых упрощениях.

Рассматривая поведение процесса при малых отклонениях от стационарного состояния, коэффициенты в уравнениях математической модели можно принять постоянными. Дальнейшее упрощение достигается за счет усреднения движущей силы процесса по высоте колонны. Тогда исходная система уравнений в частных производных превращается в систему обыкновенных дифференциальных уравнений.

№ модели	Модели	Уравнения
1	С сосредоточенными параметрами (среднеарифметическая движущая сила)	Без учета продольного $ \begin{aligned} & G(y_{\text{вх}} - y_{\text{вых}}) + \Delta G(y_{\text{вх}}^{\circ} - y_{\text{вых}}^{\circ}) - \\ & - L(x_{\text{вых}} - x_{\text{вх}}) = \frac{\bar{h}_L}{2} x_{\text{вых}}^{\circ} \frac{dx_{\text{вых}}}{d\tau} + \\ & + \frac{\bar{h}_L}{2} x_{\text{вх}}^{\circ} \frac{dx_{\text{вх}}}{d\tau} + \frac{\bar{h}_G}{2} y_{\text{вых}}^{\circ} \frac{dy_{\text{вых}}}{d\tau} + \\ & + \frac{\bar{h}_G}{2} y_{\text{вх}}^{\circ} \frac{dy_{\text{вх}}}{d\tau} \\ & C(y_{\text{вх}} - y_{\text{вых}}) + \Delta G(y_{\text{вх}}^{\circ} - y_{\text{вых}}^{\circ}) - \\ & - \frac{\bar{h}_G}{2} y_{\text{вх}}^{\circ} \frac{dy_{\text{вх}}}{d\tau} - \frac{\bar{h}_G}{2} y_{\text{вых}}^{\circ} \frac{dy_{\text{вых}}}{d\tau} = \\ & = \frac{K_v}{2} (y_{\text{вх}} - m x_{\text{вых}} + y_{\text{вых}} - m x_{\text{вх}}) \end{aligned} $
2	По ступеням разделения	$ \begin{aligned} & G(y_{n-1} - y_n) + L(x_{n+1} - x_n) = \\ & = \bar{h}_L \frac{dx_n}{d\tau} + \bar{h}_G \frac{dy_n}{d\tau} \end{aligned} $
3	Многоступенчатое представление процесса (линеаризация движущей силы по ступеням)	$ \begin{aligned} & G(y_{n-1} - y_n) + \Delta G(y_{n-1}^{\circ} - y_n^{\circ}) - L(x_n - \\ & - x_{n+1}) = \frac{\bar{h}_L}{2N} x_n^{\circ} \frac{dx_n}{d\tau} + \\ & + \frac{\bar{h}_L}{2N} x_{n+1}^{\circ} \frac{dx_{n+1}}{d\tau} + \frac{\bar{h}_G}{2N} y_{n-1}^{\circ} \frac{dy_{n-1}}{d\tau} \end{aligned} $

ТАБЛИЦА III-4

Математические модели процесса абсорбции

Передаточные функции

Обозначения

перемешивания

$$W_G(p) = K \frac{T_1 p + 1}{T_2 p + 1}$$

при $h_G = 0, \bar{h} = h \cdot z$

$$T_1 = \frac{h_L}{K_v Z m + 2L}$$

$$T_2 = \frac{h_L \cdot K_v + 2G_0 \cdot h_L}{B}$$

$$K = \frac{K_v m_z + 2L}{R}$$

$$R \equiv$$

$$= K_v Z (mG_0 + L) + 2LG_0$$

$$W_u(p) =$$

$$T_G \sqrt{b^2 - 4T_L T_G}$$

$$= \frac{b(D_2^N - D_1^N) - T_L T_G (D_2^{N-1} - D_1^{N-1})}{b(D_2^N - D_1^N) - T_L T_G (D_2^{N-1} - D_1^{N-1})}$$

$$T_L = \frac{L}{m}, T_G = G$$

$$D_{1,2} =$$

$$= \frac{1}{2} (b \pm \sqrt{b^2 - 4T_L T_G})$$

4

С распределенными параметрами (среднелогарифмическая движущая сила)

$$G(y_{n-1} - y_n) + \Delta G(y_{n-1}^* - y_n^*) - \\ - \frac{\bar{h}_G}{2N} y_{n-1}^* \frac{dy_{n-1}}{d\tau} - \\ - \frac{\bar{h}_G}{2N} y_n^* \frac{dy_n}{d\tau} = \frac{K_v Z}{2N} (y_{n-1} - \\ - m x_n + y_n - m x_{n+1}) \\ L \frac{\partial x}{\partial z} + K_v (y - y^*) = h_L \frac{\partial x}{\partial \tau} \\ G \frac{\partial y}{\partial z} + K_v (y - y^*) = -h_G \frac{\partial y}{\partial \tau}$$

$$W_y(p) = \frac{e^{s_1 z} e^{s_2 z} (\beta_1 - \beta_2)}{e^{s_1 z} \beta_1 - e^{s_2 z}}$$

$$\beta_1 = \frac{G s_1}{K_v m} + \frac{1}{m} + \frac{h_G p}{K_v m}$$

$$\beta_2 = \frac{G s_2}{K_v m} + \frac{1}{m} + \frac{h_G p}{K_v m}$$

$s_{1,2}$ — корни характеристического уравнения

С учетом продольного перемещения

$$G \frac{\partial y}{\partial z} + K_v (y - y^*) = -h_G \frac{\partial y}{\partial \tau}$$

$$L \bar{x} + K_v (y - y^*) = h_L \frac{\partial \bar{x}}{\partial \tau}$$

$$W_y(p) = K \exp\left(\frac{K'}{Tp+1}\right)$$

при $h_G = 0$

$$K = \exp\left(-\frac{K_v Z}{G}\right)$$

$$K' = \frac{m K_v^2 Z^2}{G K_v m Z - L G}$$

$$T = \frac{h_L Z}{K_v m Z - L}$$

5

Полностью асимметричная модель

где $\bar{x} = \frac{1}{Z} \int_0^Z x dz$

$$L(x_{n,k+1} - x_{n,k}) + \frac{K_v Z}{aN} (y_n - m x_{n,k}) = \\ = \bar{h}_L \frac{dx_{n,k}}{d\tau}$$

$$G(y_{n-1} - y_n) - \frac{K_v Z}{N} \left(a y_n - m \sum^a x_{n,k} \right) = \\ = \bar{h}_G \frac{dy_n}{d\tau}$$

6

Асимметричная модель

$$L(x_{n,k+1} - x_{n,k}) + \frac{K_v Z}{aN} (y_n - m x_{n,k}) = \\ = \bar{h}_L \frac{dx_{n,k}}{d\tau}$$

$$G(y_{n-1} - y_n) - \frac{K_v Z}{N} \left(a y_n - m \sum^a x_{n,k} \right) = \\ = \bar{h}_G \frac{dy_n}{d\tau}$$

№ модели	Модели	Уравнения	Передаточные функции	Обозначения
7	Симметричная модель	$L(x_{n+1} - x_n) + \frac{K_v Z}{N} (x_n^* - x_n) = \bar{h}_L \frac{dx_n}{d\tau},$ $G(y_{n+1} - y_n) - \frac{K_v Z}{N} (x_n^* - x_n) = \bar{h}_G \frac{dy_n}{d\tau}$	$W_y(p) = \frac{T_L^N V \sqrt{\frac{(T_L T_G - d + 1)^2}{-4 T_L T_G}}}{(T_L T_G - d) (D_2^N - D_1^N) - T_L T_G (D_2^{N-1} - D_1^{N-1})}$	$T_L = \left(\frac{Zh_L}{L} p + \frac{K_v Z}{L} + 1 \right), d = \left(\frac{K_v Z}{LGm} \right)^2,$ $T_G = \left(\frac{Zh_G}{G} p + \frac{K_v Z}{Gm} + 1 \right),$ $D_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(T_L T_G - d + 1) \pm \sqrt{(T_L T_G - d + 1)^2 - 4 T_L T_G} \right]$
8	Полная симметрии	Полное вытеснение Полное перемагничивание	Передаточная функция модели № 4 $W_y(p) = \frac{Gm (Zh_L p + T_L)}{Zh_G T_G p + [T_L T_G - (K_v Z)^2]}$	— $T_G = K_v Z + mG,$ $T_L = K_v Z + L$

В первом приближении изменение концентраций фаз по высоте колонны аппроксимируется линейной зависимостью, а средние концентрации выражаются как среднеарифметические их начальных и конечных значений (см. табл. III-1, модель 1). Однако при расчете нестационарных режимов процесса в условиях, когда движущая сила изменяется более чем в 2 раза, такое упрощение может привести к значительным отклонениям от точного решения, в особенности на начальном участке временной характеристики. В этом случае необходимо использование среднелогарифмической движущей силы (модель 4).

Другой метод анализа распределенных систем, обычно применяемый при решении дифференциальных уравнений в частных производных на вычислительных машинах, основан на представлении непрерывного процесса многоступенчатым с сосредоточенными параметрами в каждой ступени. В зависимости от принимаемых допущений относительно механизма процесса массопередачи в ступени, а также способа представления движущей силы возможны некоторые разновидности математических моделей (модели 2 и 3).

Простейшей математической моделью является модель без учета кинетики процесса абсорбции. Насадочный абсорбер рассматривается как тарельчатый аппарат с тарелками, имеющими к. п. д., равный 1 (модель 2). Причем число тарелок выбирается равным числу ступеней, эквивалентных одной теоретической тарелке.

Расчет динамических характеристик насадочной колонны с помощью этой модели показал неудовлетворительное представление участка запаздывания на временной характеристике процесса при малом числе ступеней разделения. Кроме того, расчет стационарных режимов можно выполнить лишь с некоторым приближением, так как число ступеней не может быть дробным.

Условие материального баланса удовлетворяется в модели с учетом кинетики процесса. При этом число ступеней, на которое условно разбивается высота слоя насадки в аппарате, больше числа ступеней полного разделения. Анализ нестационарных режимов процесса с использованием выражения движущей силы ступени по среднеарифметическому (модель 3), а также по верху или низу ступени показал, что данную модель нельзя использовать для описания нестационарных свойств реального процесса.

Все рассмотренные выше модели предполагают наличие режима полного вытеснения по взаимодействующим фазам. Различие моделей между собой заключается лишь в разных способах аппроксимации движущей силы, распределение которой по высоте колонны в пределе стремится к среднелогарифмическому распределению. Так, например, согласно ступенчатой модели, математическое описание будет тем точнее, чем больше число ступеней n , т. е. чем ближе модель приближается к модели полного вытеснения. В то же время режим полного вытеснения является идеализированным для реальных аппаратов, а степень приближения к нему зависит от гидродинамического режима, в котором работает насадочный абсорбер.

В реальном аппарате имеет место неравномерное распределение по времени пребывания элементов потоков, обусловленное неравномерностью профиля скоростей, молекулярной диффузией и турбулизацией потоков.

Продольное перемешивание является одним из основных факторов, определяющих статические и динамические свойства насадочных колонн, причем степень этого влияния зависит от гидродинамической обстановки в аппарате. При построении математических моделей насадочных колонн как объектов с распределенными параметрами с учетом продольного перемешивания возможны два подхода: описание процесса на основе дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка — *диффузионная модель*, либо приближенное представление непрерывного процесса многоступенчатым с сосредоточенными параметрами в каждой ступени — *ячеечная модель*.

Прежде чем перейти к рассмотрению этих моделей, введем понятие продольной симметрии потоков в аппарате. Потоки, имеющие одинаковую степень продольного перемешивания по фазам, будем называть с и м м е т р и ч н ы м и. При этом степень продольного перемешивания можно оценивать как числом ячеек полного перемешивания n , так и коэффициентом продольного перемешивания D_L . Тогда математические модели процесса абсорбции в насадочном аппарате можно классифицировать следующим образом:

симметричная модель — $n_L = n_G = N$;
асимметричная модель — $n_L \neq n_G$; $n_L = N_L$; $n_G = N_G$;
полностью симметричная модель — $n_L = n_G = \infty$ или 1;
полностью асимметричная модель — $n_L \neq n_G$; $n_L = 1$; $n_G = \infty$ или $n_L = \infty$, $n_G = 1$.

Построение математической модели с учетом гидродинамической структуры взаимодействующих фаз дает возможность получить более точное математическое описание процесса, идущего в двухфазной системе.

При использовании ячеечной модели насадочный абсорбер рассматривается как объект, состоящий из последовательностей ячеек полного смешения, между которыми происходит массообмен. Число ячеек по фазам определяется по степени продольного перемешивания этих фаз. При этом возможны два предельных случая: полное смешение по жидкой фазе и полное вытеснение по газовой, и наоборот, полное смешение по газовой фазе и полное вытеснение по жидкой фазе. Для насадочных абсорберов особый интерес представляет первый случай.

Ячеечная модель описывается системой дифференциально-разностных уравнений, решение которых относительно просто может быть осуществлено на ЦВМ. Блочная структура модели позволяет использовать аппарат блок-алгебры для анализа модели колонны и, следовательно, удобна для моделирования на аналоговых вычислительных машинах. Кроме того, для симметричной и полностью асимметричной моделей аналитическим путем могут быть получены передаточные

функции, используемые при анализе и синтезе систем автоматического управления насадочной колонны. В силу указанных преимуществ ячеечная модель более приемлема для решения задач управления по сравнению с диффузионной моделью. Ниже приводится вывод основных уравнений ячеечной модели в виде передаточных функций, описывающих динамику процесса абсорбции в насадочной колонне³.

Симметричная ячеечная модель. При построение структурной схемы процесса абсорбции используются уравнения материального баланса в нестационарном режиме.

Легкорастворимые газы. Структура материальных потоков для i -ой ячейки показана на рис. III-7. Для легкорастворимых газов принимается, что в процессе массообмена сопротивление берется со стороны газовой фазы и движущая сила процесса записывается через эту фазу в виде:

$$\Delta y = y_i - y_p = y_i - m x_i$$

Уравнения, описывающие процесс в i -ой ячейке, следующие. Материальный баланс по жидкой фазе

$$-Lx_i + Lx_{i+1} + K_V H (y_i - y_p) = h_L H \frac{dx_i}{dt} \quad (\text{III}, 26)$$

материальный баланс по газовой фазе

$$Gy_{i-1} - Gy_i - K_V H (y_i - y_p) = h_G H \frac{dy_i}{dt} \quad (\text{III}, 27)$$

закон Генри

$$y_p = m x_i \quad (\text{III}, 28)$$

где y_p — равновесная концентрация в газовой фазе; H — высота ячейки.

Решая совместно уравнения (III-26) и (III-28), преобразуем их по Лапласу:

$$-L\bar{x}_i + L\bar{x}_{i+1} + K_V H (\bar{y}_i - m\bar{x}_i) = h_L H \bar{x}_i p \quad (\text{III}, 29)$$

Передаточная функция по каналу $x_i - x_{i+1}$

$$W_1(p) = \frac{K_1}{T_1 p + 1} \quad (\text{III}, 30)$$

где

$$K_1 = \frac{L}{K_V H m + L} \quad T_1 = \frac{h_L H}{K_V H m + L}$$

Передаточная функция по каналу $x_i - y_i$

$$W_2(p) = \frac{K_2}{T_2 p + 1} \quad (\text{III}, 31)$$

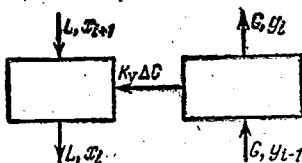


Рис. III-7. Структура материальных потоков для i -ой ячейки ячеечной модели.

где

$$K_2 = \frac{K_V H}{K_V H m + L} \quad T_2 = T_1$$

Решая совместно уравнения (III-27) и (III-28), преобразуем их по Лапласу:

$$G y_{i-1} - G y_i - K_V H (\bar{y}_i - m \bar{x}_i) = h_G H \bar{y}_i p \quad (\text{III}, 32)$$

Передаточная функция по каналу $y_i - x_i$

$$W_3(p) = \frac{K_3}{T_3 p + 1} \quad (\text{III}, 33)$$

где

$$K_3 = \frac{K_V H m}{K_V H + G} \quad T_3 = \frac{h_G H}{K_V H + G}$$

Передаточная функция по каналу $y_i - y_{i-1}$

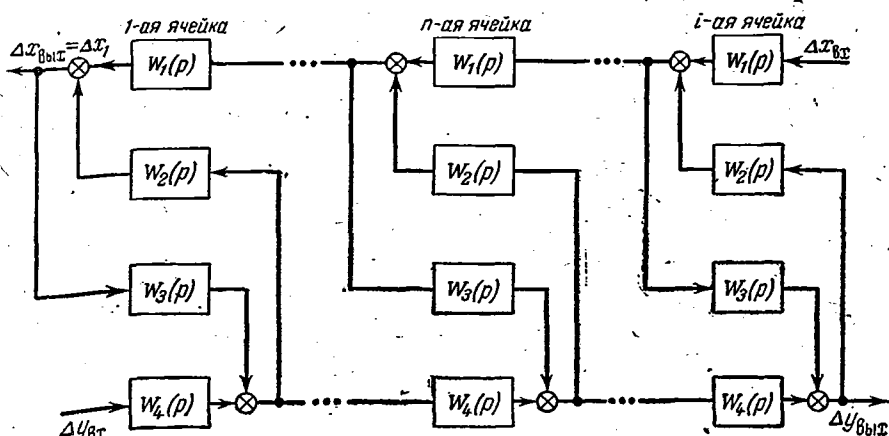
$$W_4(p) = \frac{K_4}{T_4 p + 1} \quad (\text{III}, 34)$$

где

$$K_4 = \frac{G}{K_V H + G} \quad T_4 = T_3$$

Выведенные передаточные функции дают возможность составить структурную схему для i -ой ячейки. Совершенно очевидно, что вся колонна будет состоять из n ячеек, которые последовательно соединены между собой. На рис. III-8 представлена структурная схема модели процесса абсорбции.

На рис. III-9 приведена схема для полученной структуры модели на АВМ. Для сокращения числа интегрирующих блоков при реализации схемы можно принять, что в уравнении (III,27) удерживающая способность по газу из-за низкой плотности газа близка к нулю



Р и с. III-8. Структурная схема модели абсорбции.

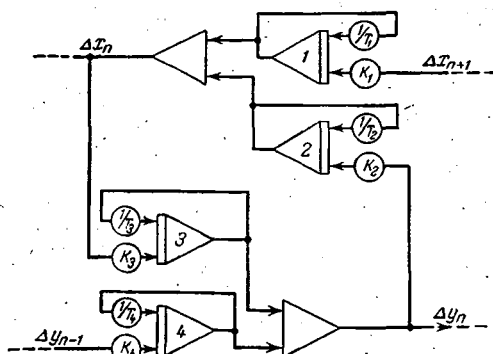
(она составляет примерно 2—3% от динамической удерживающей способности жидкости).

Полученные при $h_G = 0$ передаточные функции $W_3(p)$ и $W_4(p)$ соответствуют передаточным функциям усилительных звеньев:

$$W_3(p) = K_3 \quad (\text{III}, 35)$$

$$W_4(p) = K_4 \quad (\text{III}, 36)$$

где значения K_3 и K_4 аналогичны величинам, введенным выше.



Р и с. III-9. Схема набора структуры ячеечной модели на АВМ.

Труднорастворимые газы. В отличие от легкорастворимых газов движущая сила здесь записывается в следующем виде:

$$\Delta x = x_p - x_i = \frac{y_i}{m} - x_i$$

Система исходных уравнений для i -ой ячейки:
по жидкой фазе

$$-Lx_i + Lx_{i+1} + K_V H (x_p - x_i) = h_2 H \frac{dx_i}{d\tau} \quad (\text{III}, 37)$$

по газовой фазе

$$Gy_{i-1} - Gy_i - K_V H (x_p - x_i) = h_G H \frac{dy_i}{d\tau} \quad (\text{III}, 38)$$

равновесная зависимость

$$x_p = \frac{y_i}{m} \quad (\text{III}, 39)$$

Путем аналогичных преобразований для труднорастворимых газов получаем такую же структуру со следующими передаточными функциями:

$$W_1(p) = \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_{i+1}} = \frac{K_1}{T_1 p + 1} \quad (\text{III}, 40)$$

где

$$K_1 = \frac{L}{K_V H + L} \quad T_1 = \frac{h_L H}{K_V H m + L}$$

$$W_2(p) = \frac{x_i}{y_i} = \frac{K_2}{T_2 p + 1} \quad (\text{III}, 41)$$

где

$$K_2 = \frac{K_V H}{m (K_V H + L)} \quad T_2 = \frac{h_L H}{K_V H + L}$$

$$W_3(p) = \frac{\bar{y}_i}{\bar{x}_i} = \frac{K_3}{T_3 p + 1} \quad (\text{III}, 42)$$

где

$$K_3 = \frac{K_V H m}{G m + K_V H} \quad T_3 = \frac{h_G H m}{G m + K_V H}$$

$$W_4(p) = \frac{\bar{y}_l}{\bar{y}_{l-1}} = \frac{K_4}{T_4 p + 1} \quad (\text{III}, 43)$$

где

$$K_4 = \frac{G m}{G m + K_V H} \quad T_4 = T_3$$

Структурная схема и схема набора на АВМ для труднорастворимых газов аналогична схемам для легкорастворимых газов.

Анализ ячеечной модели в стационарных условиях. В зависимости от степени продольного перемешивания в аппарате объемный коэффициент массопередачи изменяет свое значение. Расчет его по средне-логарифмической движущей силе справедлив только для режима полного вытеснения, т. е. при числе ячеек $n \rightarrow \infty$. При этом значении объемный коэффициент массопередачи определяется из следующего выражения:

$$G(y_n - y_k) = K_V \frac{(y_n - y_p) - (y_k - y_p)}{2,3 \lg \frac{y_n - y_p}{y_k - y_p}} l \quad (\text{III}, 44)$$

где l — длина слоя насадки.

Для другого предельного случая режима полного смешения $n = 1$. Коэффициент массопередачи легко можно определить из следующего соотношения

$$K_V = \frac{LG(1 - \alpha)}{\alpha LH - HGm(1 - \alpha)} \quad (\text{III}, 45)$$

где α — тангенс угла наклона статической характеристики $y_k = f(y_n)$.

В том случае, если $1 < n < \infty$, величину K_V можно определить из статической характеристики ячеечной модели, которая получается при подстановке $p = 0$ в выражение передаточной функции этой модели. При этом статическая характеристика выражается полиномом n -ой степени относительно коэффициента массопередачи:

$$A(n)K_V^n + B(n)K_V^{n-1} + \dots + E(n)K_V + F(n) = 0 \quad (\text{III}, 46)$$

Решение алгебраического уравнения n -го порядка дает n корней, из которых n_1 — число вещественных корней, n_2 — число мнимых корней. Мнимые корни не имеют физического смысла и поэтому выпадают из рассмотрения. Значения вещественных корней предполагаются в пределах

$$K_{V \min} < K_V < K_{V \max}$$

где $K_{V \min}$ соответствует режиму вытеснения, а $K_{V \max}$ — режиму полного смешения.

Определенному числу ячеек соответствует единственное значение коэффициента массопередачи. Решение уравнения (III,46) на ЦВМ позволяет получить зависимость объемного коэффициента массопередачи от числа ячеек при заданной степени разделения.

На основании многочисленных экспериментов было установлено, что при приближении к точке инверсии происходит выравнивание профилей скоростей газа и жидкости по сечению колонны и колонна работает в режиме полного вытеснения.

Ректификация в тарельчатых колоннах

Ректификационная колонна представляет собой совокупность нескольких аппаратов: собственно колонна, кипятильник колонны, дефлегматор. В процессе работы все эти аппараты связаны между собой общими потоками жидкости и пара. При математическом моделировании недостаточно полное отражение в модели свойств любого из них может привести к погрешности в общих результатах моделирования. Таким образом, различные математические модели ректификационных колонн имеют отдельные группы уравнений, которые описывают сходные стороны моделируемого процесса. Модели могут различаться между собой степенью полноты описания этих сторон, что в основном и определяет области их конкретного применения.

В табл. III-2 приведены уравнения, наиболее характерные для различных типов известных в настоящее время моделей тарельчатых ректификационных колонн⁴. В таблице выделены только шесть основных моделей, имеющих между собой существенные различия. Большинство практически используемых сейчас моделей может быть отнесено к одному из приведенных типов. Отличие большей частью состоит лишь в способах выражения термодинамических соотношений и в алгоритмах решения системы уравнений модели.

В целях более наглядной классификации в табл. III-2 выделены функциональные группы уравнений, которые описывают в различных моделях аналогичные свойства процессов.

Основной группой уравнений, необходимой при построении любой модели колонны, являются уравнения, описывающие процесс межфазного переноса компонентов разделяемой смеси. Практически такими служат уравнения, позволяющие определить состав паровой фазы, покидающей ступень разделения, по известному составу жидкости на ней и составу пара, поступающего на нее. Эта зависимость наиболее сложна и в то же время она является основополагающей при проведении расчетов разделения.

Как следует из табл. III.2, при моделировании ректификационных колонн в качестве гидродинамических моделей тарелок используются в основном: для жидкости — модель идеального смешения и ячейчатая модель, для пара — модель идеального вытеснения и модель смешения. Идеальное смешение пара соответствует предположению о конденсации его на тарелке, что обычно допускается при использовании понятия теоретической тарелки.

Модель колонны	$i \left \frac{L_{i+1} + \alpha_{k,i+1} \bar{x}_i + U_i}{L_i + \alpha_{k,i} \bar{x}_{i-1} + U_{i-1}} \frac{V_i + y_{k,i}}{V_{i-1} + y_{k,i-1}} \right $		
	массо		
	Гидродинамические модели движения потоков на тарелке	кинетические соотношения	равновесные соотношения
1 бинарная смесь	Жидкость, полное перемешивание Пар, полное вытеснение	$K_{oy}^{(i)} = \frac{1}{\frac{1}{K_{yl}} + m_i \frac{1}{K_{xl}}}$ $K_{x,i} = K_{xl}(L_i, V, x_i)$ $K_{y,i} = K_{yl}(L_i, V, x_i)$ $m_i = \frac{dy_i^*}{dx_i}$	$y_i^* = y_i^*(x_i)$
2 бинарная смесь	Жидкость, последовательное соединение ячеек Полного перемешивания Пар, полное вытеснение	$N_{oy}^{(i)} = \frac{L_i N_x^{(i)} N_y^{(i)}}{L_i N_x^{(i)} + m_i V_i N_y^{(i)}}$ $N_y^{(i)} = \alpha_y^{(i)} + K_y^{(i)} V_i + \gamma_y^{(i)} L_i$ $N_x^{(i)} = (\alpha_x^{(i)} + K_x^{(i)} V_i + \gamma_x^{(i)} L_i) \times (1 + \varepsilon_x^{(i)} V_i) \frac{1}{L_i}$	$y_i^* = \frac{(a + bx_i) x_i}{1 + (c + dx_i) x_i}$
3 многокомпонентная смесь	Жидкость, полное перемешивание Пар, полное перемешивание	Равновесие фаз (теоретическая ступень разделения)	$y_{k,i}^* = k_{k,i} x_{k,i}$ $k_{k,i} = k_k(p_i, T_i)$
4 многокомпонентная смесь	Жидкость, полное перемешивание Пар, полное вытеснение	$N_{kl}^{(i)} = \frac{LN_{x,k,l}^{(i)} N_{y,k,l}^{(i)}}{LN_{x,k,l}^{(i)} + m_i V_i N_{y,k,l}^{(i)}}$ $m_i = \frac{\partial y_i^*}{\partial x_i}$ расчет $N_{x,k,l}^{(i)}, N_{y,k,l}^{(i)}$ см. модель 2	$y_{k,i}^* = k_{k,i} x_{k,i}$ $k_{k,i} = \sum_{b=1}^m a_{k,i} T_i^b$

Степень разделения

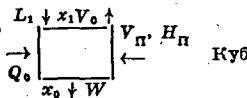
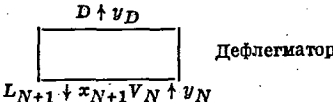
обмен	балансовые соотношения	
состав пара, покидающего ступень	общий баланс потоков фаз	балансы по компонентам смеси
$y_i = y_{i-1} e^{-\frac{K_{0y}^{(i)}}{V}} + y_i^* \left(1 - e^{-\frac{K_{0y}^{(i)}}{V}}\right)$ $y_i = \frac{V_{i-1}}{V_i} \left[y_{i-1} + (y_i^* - y_{i-1}) \eta_{T_i} \right] + \frac{V_i - V_{i-1}}{V_i} \Omega_i$ $\Omega_i = \left[\left(\frac{2}{m_i} - \frac{a-1}{a} \frac{V_{i-1}}{L_i} \eta_0^{(i)} \right) \times \right. \\ \left. \times (y^* - y_{i-1}) - x_i + \omega_i \right] \frac{\eta_{T_i}}{\eta_0^{(i)}} - \\ - \left[\frac{2(y_i^* - y_{i-1})}{m_i} - x_i \right];$ $\eta_{T_i} = \frac{\left(1 + \frac{V_{i-1} m_i}{L_i a} \eta_0^{(i)} \right)^a - 1}{m_i V_{i-1}} L_i;$ $\eta_0^{(i)} = 1 - e^{-N_{0y}^{(i)}}$ $y_{k,i} = y_{k,i}^*$ $y_{k,i} \cong y_{k,i-1} e^{-\bar{N}_{ki}} + y_{k,i}^* \left(1 - e^{-\bar{N}_{ki}} \right) \delta_{k,i}$ $\bar{N}_{k,i} = \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^n N_{k,l}^{(i)} y_{l,i}^* + \frac{\sum_{l=1}^n N_{k,l}^{(i)} y_{l,i-1}}{\sum_{l=1}^n y_{l,i-1}} y_{k,i}^*$	$L_i = U_{i-1} + V + W$ $i = 1, \dots, f$ $L_i = U_{i-1} + V - D$ $L_i = f + 1, \dots, N + 1$ $L_i = V_{i-1} + U_{i-1} + W - F$ $i = f + 1, \dots, N + 1$ L и V заданы L и V заданы	$L_i x_i = V y_{i-1} + U_{i-1} x_{i-1} + W x_0$ $i = 1, \dots, f$ $L_i x_i = V y_{i-1} + U_{i-1} x_{i-1} - D y_{N+1}$ $i = f + 1, \dots, N + 1$ $L_i x_i = V_{i-1} y_{i-1} + U_{i-1} x_{i-1} + W x_0$ $i = 1, \dots, f$ $L_i x_i = V_{i-1} y_{i-1} + U_{i-1} x_{i-1} + W x_0 - F x_F$ $i = f + 1, \dots, N + 1$ $L x_{k,i} = V y_{k,i-1} + W x_{k,0}$ $i = 1, \dots, f$ $L x_{k,1} = V y_{k,1-1} - D x_{k,N+1}$ $i = f + 1, \dots, N + 1$ $k = 1, \dots, n$ $L x_{k,i} = V y_{k,i-1} + W x_{k,0}$ $i = 1, \dots, f$ $L x_{k,i} = V y_{k,i-1} + W x_{k,0} - F x_{k,F}$ $i = f + 1, \dots, N + 1$ $k = 1, \dots, n$

Модель колонны	$i \left \frac{L_{i+1} + x_{k,i+1} \quad \bar{x}_i + U_i \quad V_i + y_{k,i}}{L_i + x_{k,i} \quad \bar{x}_{i-1} + U_{i-1} \quad V_{i-1} + y_{k,i-1}} \right $		
	Гидродинамические модели движения потоков на тарелке	массо	
		кинетические соотношения	равновесные соотношения
4 много-компонентная смесь			
5 много-компонентная смесь	Жидкость, полное перемешивание Пар, полное перемешивание	Равновесие фаз (теоретическая ступень разделения)	См. модель 3
6 много-компонентная смесь	Жидкость, полное перемешивание Пар, полное перемешивание	Равновесие фаз (теоретическая ступень разделения)	См. модель 3

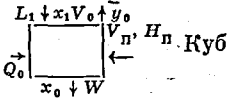
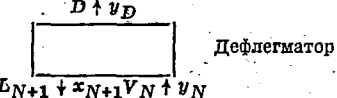
Модель колонны	Ступень разделения		
	тепловой баланс	унос жидкости	энтальпия и температура фаз
1	—	$U_i = U(x_i, y_i, V_i, L_i)$ $U_N = 0$	—

Степень разделения

обмен	балансовые соотношения	
состав пара, покидающего ступень	общий баланс потоков фаз	балансы по компонентам смеси
$\delta_{k,i} = \frac{\sum_{l=1}^n N_{k,l}^{(i)} y_{l,i-1}}{\bar{N}_{k,i} \sum_{l=1}^n y_{l,i-1}}$ $v_{k,i} = S_{k,i} l_{k,i}; S_{k,i} = k_{k,i} \cdot \frac{V_i}{L_i}$ $i=1, \dots, f$ $v_{k,i} = \frac{1}{A_{k,i}} l_{k,i}; A_{k,i} = \frac{1}{k_{k,i}} \frac{L_i}{V_i}$ $i=f+1, \dots, N+1$ $y_{k,i} = \frac{v_{k,i}}{V_i}; x_{k,i} = \frac{l_{k,i}}{L_i}$ См. модель 3	$L_i = V_{i-1} + W$ $i=1, \dots, f$ $L_i = V_{i-1} + W - F$ $i=f+1, \dots, N+1$ $L_i = \sum_{k=1}^n l_{k,i}$ $V_i = \sum_{k=1}^n v_{k,i}$ $L_i = V_{i-1} + W$ $i=1, \dots, f$ $L_i = V_{i-1} + W - F$ $i=f+1, \dots, N+1$	$l_{k,i} = v_{k,i-1} + l_{k,0}$ $i=1, \dots, f$ $l_{k,i} = v_{k,i-1} + l_{k,0} - l_{k,f}$ $i=f+1, \dots, N+1$ $k=1, \dots, n$ $L_i x_{k,i} = V_{i-1} \times y_{k,i-1} + W x_{k,0}$ $i=1, \dots, f$ $L_i x_{k,i} = V_{i-1} \times y_{k,i-1} - D y_{k,N+1}$ $i=f+1, \dots, N+1$ $k=1, \dots, n$

			
тип	состав пара	тип	составы дистиллята и орошения
Парциальный испаритель	$y_0 = y_0^*(x_0)$	Полный конденсатор	$y_D = x_{N+1} = y_N$

Степень разделения			
	тепловой баланс	унос жидкости	энтальпия и температура фаз
2	$L_i h_i - V_{i-1} H_{i-1} - U_{i-1} h_{i-1} +$ $+ Q_0 + V_n H_n - W h_0 = 0$ $i = 1, \dots, f$ $L_i h_i - V_{i-1} H_{i-1} - U_{i-1} h_{i-1} +$ $+ Q_0 + V_n H_n -$ $- W h_0 + F \bar{H}_F = 0$ $i = f + 1, \dots, N + 1$	$U_i =$ $= A_i (V_i)^{4,2}$ $A_i =$ $= \frac{0,276 \cdot 10^{-8}}{\sigma_i (S_T)^{3,2}}$	$h_i = h_n x_i + h_T (1 - x_i)$ $H_i = H_n y_i + H_m (1 - y_i)$ $T_{yi} = \sum_{l=0}^m a_l y_i^l$ $T_{xi} = \sum_{l=0}^m a_l (y_i^*)^l$ $\sum_{k=1}^h k_{k,i} (T_i) x_{k,i} = 1$
3	—	—	
4	—	—	См. модель 3
5	$L_i h_i + V_i H_i - L_{i+1} h_{i+1} -$ $- V_{i-1} H_{i-1} = 0$ $i = 1, \dots, N \quad i \neq f$ $L_i h_i + V_i H_i - L_{i+1} h_{i+1} -$ $- V_{i-1} H_{i-1}$ $- F \bar{H}_F = 0$ $i = f$	—	$L_i h_i = \sum_{k=1}^n l_{k,i} h_{k,i} (T_i)$ $V_i H_i = \sum_{k=1}^n v_{k,i} H_{k,i} (T_i)$ $\sum_{k=1}^n S_{ki}^{(T)} l_{ki} = V_i$
6	См. модель 5	—	$h_i = \sum_{k=1}^n x_{k,i} h_{k,i} (T_i)$ $H_i = \sum_{k=1}^n y_{k,i} H_{k,i} (T_i)$ $\sum_{k=1}^n x_{k,i} k_{k,i} (T_i) = 1$

			
тип	состав пара	тип	составы дистиллята и орошения
1. Парциальный испаритель 2. Полный испаритель 3. Обогрев острым паром	1. $y_0 = y_0^*(x_0)$ 2. $y_0 = x_0 = x_1$ 3. $y_0 = y_0^*(x_0) \times \frac{1}{1 + \frac{\psi}{1-\psi} \frac{H_0}{H_n}}$	1. Полный конденсатор 2. Парциальный дефлегматор	1. $y_D = x_{N+1} = y_N$ 2. $y_D = y_N (1 - E_D) + y_{N+1}^* (x_{N+1}) E_D$ $x_{N+1} = \frac{1}{L_{N+1}} \times (V_N y_N - D y_D)$
1. Парциальный испаритель 2. Полный испаритель См. модель 3	1. $y_{k,0} = k_{k,0} (T_0) x_{k,0}$ 2. $y_{k,0} = x_{k,0} = x_{k,1}$ $k = 1, \dots, n$ $y_{k,0} = x_{k,0} (T_0) x_{k,0}$ $y_{k,0} = x_{k,0} = x_{k,1}$ $k = 1, \dots, n$	Полный конденсатор См. модель 2	$y_{k,D} = y_{k,N} = x_{k,N+1}$ $k = 1, \dots, n$ 1. $y_{k,D} = x_{k,N+1} = y_{k,N}$ 2. $y_{k,D} = y_{k,N} (1 - E_D) + y_{k,N+1}^* (x_{N+1}) E_D$ $x_{k,N+1} = \frac{1}{L_{N+1}} \times (V_N y_{k,N} - D y_{k,D})$ $\frac{v_{k,D}}{D} = \frac{l_{k,N+1}}{L_{N+1}} = \frac{v_{k,N}}{V_N}$ $k = 1, \dots, n$
То же	1. $\frac{v_{k,0}}{V_0} = k_{k,0} (T_0) \frac{l_{k,0}}{W}$ 2. $\frac{v_{k,0}}{V_0} = \frac{l_{k,0}}{W} = \frac{l_{k,1}}{L_1}$ $k = 1, \dots, n$	См. модель 3	
»	1. $y_{k,0} = x_{k,0} (T_0) x_{k,0}$ 2. $y_{k,0} = x_{k,0} = x_{k,1}$ $k = 1, \dots, n$	То же	$y_{k,D} = y_{k,N} = x_{k,N+1}$ $k = 1, \dots, n$

Математические модели ректификационных колонн, основанные на замене реальных тарелок теоретическими ступенями разделения, получили широкое распространение в практике проектных расчетов, поскольку позволяют вести расчет колонн без учета гидродинамической обстановки на тарелках. По существу эти модели (см. табл. III-2, модели 3, 5 и 6) представляют собой попытку замены описания ректификационной колонны описанием аппарата с полной конденсацией пара на ступенях разделения.

До некоторой степени это отражает свойства процесса ректификации, поскольку взаимодействия паровой и жидкой фаз, имеющих различные температуры, сопровождается явлениями конденсации. Вместе с тем, подобный подход, по существу, игнорирует явления межфазного массообмена, которые не могут не накладывать влияния на свойства ректификационной колонны.

Другая группа моделей (см. табл. III-2, модели 1, 2, 4), напротив, не рассматривает процессы конденсации или испарения в качестве основных актов разделения, представляя межфазный массообмен как результат только диффузионной передачи вещества. Естественно, что и этот подход не может быть признан в качестве единственно правильного метода моделирования процесса разделения. Тем не менее, при использовании этого метода можно учитывать гидродинамические условия на тарелках и, кроме того, что является, пожалуй, наиболее важным его преимуществом, оказывается возможным установление однозначного соотношения между тарелками реального аппарата и их представлением в модели.

В группу уравнений математической модели непременно входят в той или иной форме соотношения для расчета равновесных зависимостей между составами жидкой и паровой фаз. От того, насколько точно описывают принимаемые соотношения действительное равновесие реальной смеси, в значительной степени зависит точность результатов моделирования, а следовательно, и возможности модели в отношении прогнозирования поведения реальной колонны.

Большей частью для описания равновесия в многокомпонентных смесях используют равновесные соотношения, выраженные через константы равновесия или относительные летучести разделяемых компонентов. При этом состав пара, равновесный жидкости известного состава, определяется по уравнению

$$y_{i,k}^* = k_k(t_i) x_{i,k} \quad (\text{III.47})$$

где $k_k(t_i)$ — константа равновесия, являющаяся функцией температуры и давления на i -ой ступени разделения.

Температура на ступени находится решением уравнения

$$\sum y_{i,k}^* = \sum k_k(t_i) x_{i,k} = 1 \quad (\text{III.48})$$

В общем случае не представляется возможным найти вид зависимости $k_k(t_i)$ для какого-либо компонента так, чтобы эта зависимость была справедлива для него в любой смеси. Поэтому при исследовании разделения каждой конкретной смеси необходимо каждый раз ис-

пользовать данные по равновесию, полученные именно для этого случая. Однако и при этом имеется возможность ошибки, поскольку зависимость (III.47) типа уравнения не может быть использована для описания равновесия при широком изменении состава, поскольку она не учитывает взаимного влияния компонентов, имеющего место в реальных смесях. Лишь при разделении бинарных смесей задание зависимости вида (III.48) не представляет трудности, так как при этом свойства смеси, находящейся при температуре кипения, однозначно характеризуются концентрацией одного компонента. В таких случаях равновесные данные могут быть представлены в форме функциональной зависимости от состава смеси, что легко делается при наличии соответствующих экспериментальных данных.

Одним из признаков, позволяющих произвести четкое разделение всех используемых математических моделей процессов ректификации на две группы, является учет тепловых балансов на ступенях разделения. По этому признаку все модели подразделяются на модели с постоянными значениями потоков пара и жидкости по высоте колонны (см. табл. III-2, модели 1, 3, 4) и модели, в которых учитывается изменение потоков, обусловленное зависимостью энтальпии от состава разделяемой смеси. Первая группа моделей может применяться и в основном применяется для моделирования процесса разделения смесей компонентов, теплоты испарения которых, а следовательно и температуры кипения, незначительно различаются между собой. Другая группа моделей используется в тех случаях, когда этим различием нельзя пренебречь, т. е. при моделировании разделения смесей, кипящих в широком интервале температур. Неучет изменения величин потоков пара и жидкости по высоте колонны в ряде случаев может привести к существенным ошибкам при расчетах разделительной способности колонн.

При использовании методов расчета по теоретическим тарелкам учет изменения величин потоков пара и жидкости по ступеням разделения принципиально не представляет трудности, поскольку при этом составы однозначно определяются условиями равновесия и рабочей линией процесса. Иначе обстоит дело при расчетах разделения с использованием диффузионного механизма массообмена. Если при разделении близкокипящих смесей можно допустить наличие эквимолярной массопередачи между жидкостью и паром, то при значительном различии в теплотах испарения разделяемых компонентов необходимо уже учитывать неэквимолярность массопередачи, что приводит к существенному усложнению расчета составом на ступенях разделения.

Важным параметром, определяющим работу ректификационных колонн в области предельных нагрузок, является унос жидкости паром с тарелок. Количественная характеристика этого явления представляется в виде степенных функций скорости пара. Как правило, показатель степенной зависимости превышает число три.

Следует также отметить, что неучет явлений уноса при расчетах разделения ширококипящих смесей может привести к существенным

ошибкам в выборе аппаратного оформления, поскольку именно в этих случаях наблюдается значительное изменение скорости пара по высоте аппарата. При этом еще более резкое изменение величины уноса по высоте аппарата может значительно снизить разделительную способность отдельных участков колонны.

Выше были рассмотрены основные вопросы, касающиеся моделирования собственно колонны. Для моделирования же процесса разделения в целом математическая модель должна включать и уравнения, описывающие работу куба и дефлегматора.

Существующие типы кипятильников колонн в основном могут быть отнесены к трем разновидностям. Это, в первую очередь, кипятильники с парциальным испарением, где обогрев осуществляется подводом тепла через специальные подогреватели. Другой разновидностью являются кипятильники полного испарения, где некоторая часть кубовой жидкости, непрерывно отбираемая от общего потока, испаряется практически полностью. Наконец, последняя разновидность кипятильников — это кипятильники с обогревом и подачей острого пара. Если кипятильники первой разновидности могут рассматриваться как теоретическая ступень разделения, то последняя разновидность эквивалентна тарелке с эффективностью разделения менее единицы из-за проскока части пара. Строгое описание гидродинамики кипятильников первой и последней разновидностей представляет довольно сложную задачу, поэтому практически во всех случаях при математическом моделировании допускается наличие в них идеального смешения.

Для дефлегматоров колонн характерны две конструкции — полный конденсатор и парциальный дефлегматор. В первом случае математическое описание дефлегматора определяется равенством составов пара, уходящего из колонны, и жидкости, поступающей на орошение. Кроме того, при подаче флегмы с температурой ниже точки кипения необходимо еще задавать и ее энтальпию.

Парциальный дефлегматор необходимо, вообще говоря, рассматривать как массообменный аппарат, в котором происходит дополнительное разделение в условиях противотока с непрерывной конденсацией части паровой фазы. В литературе пока неизвестны примеры подобного подхода к математическому описанию дефлегматора. Практически в качестве характеристики его разделения используется задание его эффективности разделения, аналогично тому, как это делается при задании к. п. д. тарелки. Естественно, что подобный подход является весьма грубым приближением к действительности, поскольку в этом случае не представляется возможным, например, моделировать парциальные дефлегматоры с эффективностью разделения больше 1, и, кроме того, появляются трудности с учетом влияния параметров режима на разделительную способность дефлегматора.

При решении задач управления, решающую роль в выборе системы регулирования играют динамические характеристики процесса. Для оценки динамических качеств системы регулирования

могут быть использованы только модели нестационарных процессов.

Алгоритмы моделирования. Как уже отмечалось, при наличии некоторого принятого математического описания процесс моделирования заключается в решении системы уравнений математической модели для заданной совокупности внешних условий. В качестве внешних условий обычно принимаются:

а) питание колонны с учетом количественных и качественных характеристик;

б) количество тепла, подводимое к кипяtilьнику колонны;

в) количество тепла, отводимое от дефлегматора.

Последнее условие часто заменяется заданием характеристик флегмы, подаваемой на орошение, поскольку удается избежать рассмотрения работы дефлегматора.

Некоторые из этой основной группы внешних условий могут быть связаны между собой или с внутренними параметрами процесса дополнительными соотношениями, которые включаются в систему уравнений модели при ее использовании для исследования систем регулирования.

Формально математическая задача расчета режима колонны при заданной совокупности внешних условий состоит в решении системы нелинейных уравнений высокого порядка. Прямые методы ее решения, известные из численного анализа, приводят к громоздким вычислениям, доступным лишь вычислительным машинам большой мощности. Поэтому обычно применяют методы, использующие особенности структуры системы уравнений математического описания.

При разработке алгоритма решения систем уравнений математической модели существенным является учет или неучет тепловых балансов потоков по тарелкам колонны. В случае, когда тепловые балансы не учитываются, нелинейность системы уравнений математической модели в основном обусловлена наличием выражений для расчета разделения на каждой ступени. Материальные же балансы в этом случае представляются относительно неизвестных составов линейными уравнениями

$$L(x_{i+1, k} - x_{i, k}) = V(y_{i, k} - y_{i-1, k}) \quad (\text{III}, 49)$$

Введение в математическую модель тепловых балансов на ступенях разделения приводит к тому, что потоки жидкости и пара в уравнениях (III, 49) уже не могут рассматриваться как заданные известные величины. Их значения связаны с энтальпиями жидкости и пара. Поэтому уравнения (III, 49) становятся существенно нелинейными:

$$L_{i+1}x_{i+1, k} - L_i x_{i, k} = V_{i, k} y_{i, k} - V_{i-1} y_{i-1, k} \quad (\text{III}, 50)$$

Наиболее распространенным методом решения систем уравнений математической модели, учитывающей тепловые балансы на ступенях разделения, является метод, который заключается в поочередном уточнении величин материальных потоков и значений составов.

Вначале по принятым приближенным значениям потоков рассчитываются значения составов по всем ступеням разделения. Далее производится коррекция первоначально принятых потоков пара и жидкости, после чего вновь производится расчет составов и т. д.

Таким образом, на этапе расчета составов решается система уравнений модели, за исключением тепловых балансов, при известных величинах потоков в колонне. Тем самым алгоритм решения систем уравнений математической модели, построенной с учетом тепловых балансов в колонне, может рассматриваться как совокупность двух алгоритмов, один из которых обеспечивает расчет составов по ступеням разделения, тогда как другой производит коррекцию величин потоков пара и жидкости в колонне. Такой подход позволяет в значительной степени избежать трудности, связанной с решением систем нелинейных уравнений, поскольку на каждом этапе расчета значительная часть уравнений оказывается линейной.

Для реализации алгоритма расчета составов при заданных значениях потоков пара и жидкости применяются различные приемы, основанные большей частью на конкретных свойствах системы уравнений, описывающей распределение составов по ступеням разделения.

Одним из таких приемов является широко известный метод счета от тарелки к тарелке. Недостаток этого метода заключается в возможности появления неустойчивости схемы счета, в особенности проявляющейся при расчетах разделения компонентов, обладающих значительным различием в летучестях. С целью устранения этого недостатка предложены различные модификации метода, большинство из которых состоит в использовании различных направлений счета. Так, например, предлагается вести расчет по тяжелым компонентам в направлении от куба к дефлегматору, а по легким — от дефлегматора к кубу. Используют также метод восточного расчета, согласно которому отпарная часть колонны рассчитывается в направлении от куба к сечению питания, а укрепляющая часть — от дефлегматора также к сечению питания. Несоответствие в результатах, получаемых в сечении питания, служит критерием для коррекции составов конечных продуктов.

При использовании математической модели, основанной на теоретических тарелках, когда предполагается, что состав пара равен составу жидкости на тарелке система балансовых уравнений (III, 49) для заданных по тарелкам значений температур становится линейной относительно величин составов. В этом случае для расчета составов по ступеням разделения возможно применение матричных методов решения систем линейных уравнений с последующей коррекцией распределения температур.

При моделировании процесса ректификации с использованием механизма массопередачи единственным практически применяемым в настоящее время методом является метод потарелочного расчета в направлении от куба к дефлегматору по всей колонне. Обратное направление счета связано с необходимостью решения для каждой

тарелки системы трансцендентных уравнений, что обусловлено структурой уравнений, описывающих массообмен на тарелке (см. табл. III-2, модели 1, 2, 4). Для обеспечения устойчивости схемы счета в одном направлении разработаны эффективные алгоритмы, не требующие существенного увеличения памяти машины и в некоторых случаях даже сокращающие общее время решения.

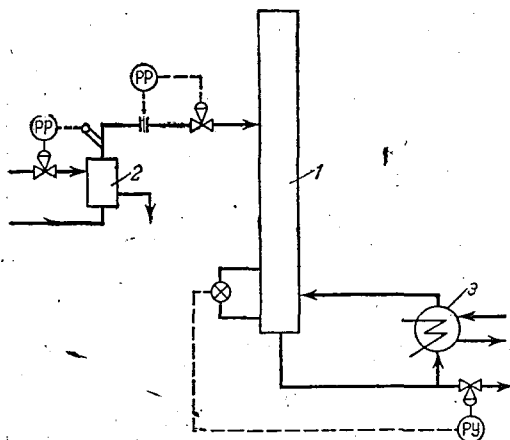
Регулирование работы ректификационных колонн. Процесс ректификации характеризуется рядом независимых и зависимых параметров. Независимые переменные можно разделить на две группы: внешние и внутренние.

К внутренним независимым переменным относятся: состав дистиллята; состав кубового продукта, отношение количества жидкости, испаряемой в кубе, к расходу исходной смеси; отношение количества внешнего орошения к дистилляту. Если две из переменных принять за независимые, то две другие становятся зависимыми. К ним относятся также составы и расходы пара и жидкости в любом сечении колонны, количество дистиллята и кубового продукта, количество тепла, отбираемого в дефлегматоре.

В подавляющем большинстве случаев требования к системам автоматического регулирования (САР) процесса ректификации ограничиваются стабилизацией параметров, влияющих на процесс разделения. Такие САР целесообразны при небольших возмущениях и колебаниях качества продукта. При значительных изменениях количества и состава исходной смеси неизбежны продолжительные отклонения от заданного состава исходных продуктов. Чем больше количество стабилизированных независимых переменных, тем проще осуществить устойчивое регулирование работы ректификационной колонны. Однако стабилизировать все независимые переменные, что исключило бы нарушение заданных теплового и материального балансов колонны, невозможно из-за технических или экономических условий проведения процесса разделения. Так, например, практически трудно стабилизировать состав исходной смеси обычно поступающей с предыдущей операции, а изменение состава может быть основным источником возмущения процесса. Кроме того, поскольку исходную смесь стремятся подавать при температуре кипения, необходимо стабилизировать температуру питания.

Питание должно поступать в ректификационную колонну с постоянной скоростью. Регулирование расхода питания можно рассматривать как стабилизацию параметров, независимо от процесса в ректификационной колонне. На практике это можно сделать, если имеется питающая емкость с достаточным запасом исходной смеси. Одна из возможных схем стабилизации расхода питания представлена на рис. III-10.

Состав и температура кипения жидкостей на всех тарелках ректификационной колонны связаны между собой. Изменение этих параметров в любой точке распространяется на всю колонну по истечении времени запаздывания. Поэтому невозможно независимо регулировать эти параметры в нескольких точках колонны.



Р и с. III-10. Схема регулирования со стабилизацией питания и уровня кубовой жидкости:

1 — ректификационная колонна; 2 — подогреватель исходной смеси; 3 — кубовый кипятыльник; PP — регуляторы расхода; PV — регулятор уровня.

Вывод кубового продукта, как правило, осуществляется регулятором уровня. Уровень жидкости в кубе или кипятыльнике колонны связан с другими регулируемыми параметрами: температурой (составом) жидкости и давлением в колонне. В зависимости от физических свойств разделяемой смеси, конструкции куба, его тепловой нагрузки и т. п. степень связи регулируемых параметров может изменяться в широких пределах. Если степень связи незначительна, то может быть успешно применена схема стабилизации уровня (III-10).

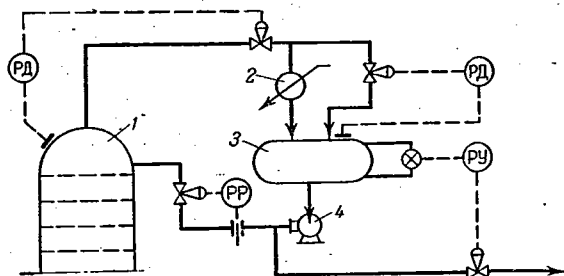
Стабилизацию расхода греющего пара можно рекомендовать лишь при постоянстве состава исходной смеси. Если состав ее меняется, то при постоянной подаче пара в кипятыльник неизбежны значительные колебания состава продукта в нем, что недопустимо. Количество питания при этом также должно быть постоянным. В противном случае при неизменной подаче пара с уменьшением количества исходной смеси температура в колонне может повыситься и степень чистоты дистиллята понизится. При увеличении количества исходной смеси низкокипящий компонент попадает в кубовый продукт.

Дистиллят обычно отбирается из флегмовой емкости. Колебания уровня в ней практически не оказывают влияния на процесс в колонне. При такой схеме регулирование уровня во флегмовой емкости можно рассматривать как отдельную задачу, не связанную с основным процессом.

Хорошая работа ректификационной колонны зависит от качества регулирования давления в колонне. Особенно большое значение имеет давление при разделении компонентов, близких по физико-химическим свойствам.

На рис. III-11 представлен вариант раздельного регулирования давления в колонне и флегмовой емкости. Данная схема обеспечивает работу конденсатора-холодильника при постоянных условиях и равномерное поступление конденсата во флегмовую емкость.

Системы автоматического регулирования, основанные на постоянстве соотношения потоков. Наиболее существенные возмущения при регулировании качества конечных продуктов — это изменения



Р и с. III-11. Раздельное регулирование давления в колонне и флегмовой емкости:

1 — колонна; 2 — дефлегматор; 3 — флегмовая емкость; 4 — насос; РД — регуляторы давления; РУ — регулятор уровня; РР — регулятор расхода.

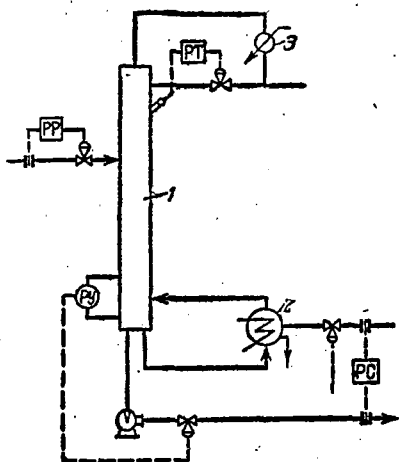
расхода и состава питания. При изменении характеристик питания, как следует из общего материального баланса колонны, расход только одного из продуктовых потоков может быть установлен независимо. Расход другого продукта определяется расходом питания и представляет собой зависимую переменную. Таким образом, в качестве потока, на который будет непосредственно или косвенно воздействовать система регулирования, может быть выбран расход дистиллята или кубового продукта. Однако для обеспечения постоянства разделительной способности колонны необходимо поддерживать постоянство отношения дистиллята к нагрузке по пару.

При постоянном давлении в колонне система регулирования, основанная на постоянстве соотношения потоков, имеет два основных способа решения:

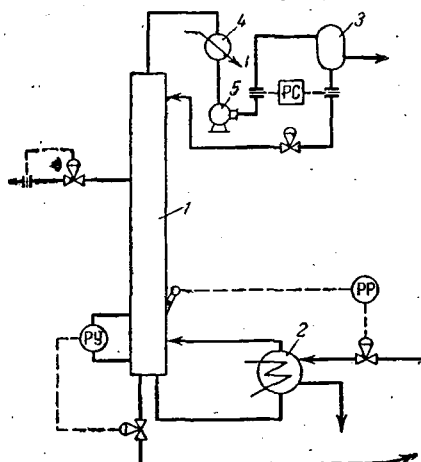
1. Регулирование при сохранении постоянства соотношения между количеством дистиллята и количеством греющего пара, подаваемого в куб колонны (рис. III-12). Регулятор уровня РУ поддерживает уровень кубового продукта и регулирует его расход. Регулятор соотношения потоков РС регулирует количество греющего пара, подводимого к кубу, так, чтобы соотношение обоих потоков было постоянным. В свою очередь, поток флегмы регулируется регулятором температуры РТ в зависимости от температуры в верхней части колонны.

2. Регулирование при сохранении постоянства флегмового числа (рис. III-13). Регулятор РУ поддерживает постоянный уровень кубового продукта, регулятор соотношений РС — постоянство флегмового числа. Количество пара, подаваемого в куб колонны, регулируется регулятором расхода РР в зависимости от температуры в нижней части колонны.

Рассмотренные схемы просты в реализации и применимы в основном для бинарной ректификации. Необходимое условие их применения при многокомпонентной ректификации — наличие однозначного соответствия температуры в точке отбора импульса составу смеси.



Р и с. III-12. Регулирование по соотношению дистиллята и греющего пара:
1 — колонна; 2 — кипятильник; 3 — дефлегматор; 4 — насос кубовой жидкости.



Р и с. III-13. Регулирование при сохранении постоянства флегмового числа:
1 — колонна; 2 — кипятильник; 3 — флегмовая емкость; 4 — дефлегматор; 5 — насос.

Первый вариант решения (см. рис. III-12) чаще всего используется для регулирования работы колонн, когда к качеству кубового продукта предъявляются более жесткие требования; второй вариант (см. рис. III-13) — для отбора дистиллята высокого качества.

Недостатки схем регулирования при постоянстве соотношения потоков:

1. Возможно чрезмерное увеличение флегмового числа (или уменьшение количества отбираемого дистиллята), что снижает производительность колонны, или же чрезмерное уменьшение флегмового числа (или увеличение отбора дистиллята), что снижает разделительную способность колонны. Одним из способов избежать снижения разделительной способности колонны является выбор соотношения количества греющего пара и кубового продукта или флегмового числа с таким запасом, чтобы при самых невыгодных характеристиках исходного питания разделительная способность оставалась на необходимом уровне. Однако при средних параметрах колонна будет работать неэкономично. Таким образом, приходится искать компромиссное решение между требованиями экономики и надежности работы.

2. Сложность выбора тарелки, с которой отбирается импульс регулирования количества флегмы.

Система регулирования с упреждением. При изменении состава и количества питания возможны два варианта реализации системы регулирования с упреждением: регулирование количества дистиллята и количества тепла, подаваемого в куб колонны. В зависимости

от требований, предъявляемых к продуктам разделения, могут использоваться обе схемы совместно.

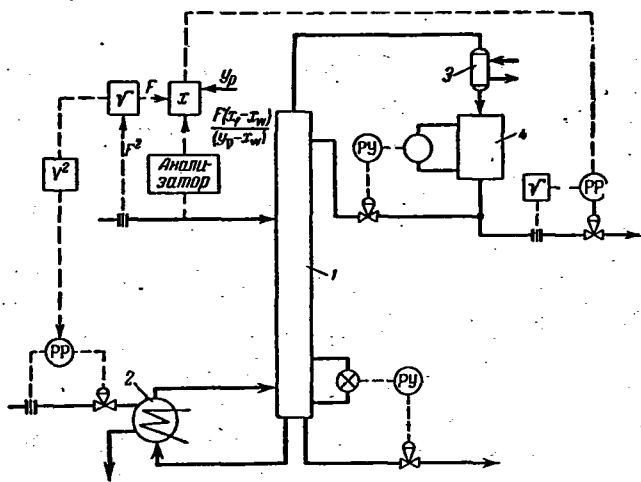
Система регулирования с упреждением есть непрерывное решение уравнения материального баланса в процессе работы ректификационной колонны:

$$P = F \frac{x_F - x_W}{y_p - x_W}$$

где P — количество дистиллята; F — количество исходной смеси; x_F — состав исходной смеси; y_p — паровой состав дистиллята; x_W — состав кубовой жидкости.

САР включает помимо датчиков и исполнительных элементов вычислительные блоки, обеспечивающие расчет регулирующих воздействий в каждый момент времени. Зависимости, которые используются в вычислительных блоках, определяются заранее в результате анализа характеристик объекта.

Система регулирования, обеспечивающая заданное качество верхнего и нижнего продуктов разделения (рис. III-14) состоит из двух контуров. Первый контур предназначен для поддержания заданного соотношения между количествами дистиллята и питания и обеспечивает в соответствии с уравнением материального баланса отбор верхнего продукта. При постоянной разделительной способности колонны расход дистиллята прямо пропорционален содержанию отбираемых компонентов в питании. Поскольку содержание легколетучих компонентов в питании зависит от количества и состава его на линии питания помимо датчика расхода установлен анализатор качества. Результаты измерения этих датчиков используются в арифметическом блоке для вычисления заданного соотношения потоков [извлечение корня (V^2) и возведение в квадрат (V^2)].



Р и с. III-14. Система регулирования с упреждением:

1 — колонна; 2 — кипятильник; 3 — дефлегматор; 4 — флегмовая емкость.

Второй контур предназначен для поддержания постоянного соотношения между расходом питания и количеством тепла, подводимого к кубу колонны. Исполнительными элементами в обоих случаях являются регуляторы расхода РР.

Постоянная разделительной способности колонны при регулировании качества верхнего и нижнего продуктов можно обеспечить поддержанием заданного соотношения количество пара — количество питания. При этом количество верхнего продукта корректируется лишь при изменении состава питания.

Изменение состава питания сопровождается изменением его энтальпии. Система регулирования с упреждением может использоваться и при регулировании по энтальпии питания. Изменение энтальпии питания приводит к перераспределению продуктов разделения между дистиллятом и кубовым остатком. В этом случае система регулирования может быть построена таким образом, что количество пара в верхней части колонны будет оставаться постоянным (и, следовательно, постоянным будет состав дистиллята), а качество кубового продукта будет изменяться.

Системы регулирования с упреждением всегда содержат больше приборов, чем схемы с обратной связью. САР с упреждением имеет следующие преимущества: увеличение выхода продуктов за счет снижения расходных коэффициентов, снижение энергетических затрат, уменьшение емкости промежуточных резервуаров.

Жидкостная экстракция в насадочных колоннах

Вид математической модели жидкостного экстрактора устанавливается в зависимости от внутренней структуры потоков, соответствующей заданному гидродинамическому режиму. Этот режим определяет основные параметры модели процесса, в том числе направление и скорости потоков в колонне, удерживающую способность, а также скорость массообмена через границу раздела фаз.

Пределы существования различных гидродинамических режимов: $w_d/w_c < 0,15$ — область свободного движения капель; $w_d/w_c \approx 0,15 - 1$ — область стесненного движения капель; здесь w_d — скорость дисперсной фазы; w_c — скорость захлебывания.

Уравнение скорости w_c (сплошная фаза) в точке захлебывания ⁵:

$$\lg \left[\frac{w_c^2 a \gamma_c}{g F_c^3 \Delta \gamma} \mu_c^{0,18} \left(\frac{\sigma_{cd}}{\sigma_{cb} - \sigma_{db}} \right)^{0,3} \right] = -0,474 - 1,75 \left(\frac{V_d}{V_c} \right)^{1/4} \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_d} \right)^{1/8} \quad (\text{III}, 51)$$

где a — удельная поверхность насадки; F_c — свободный объем насадки; γ_c, γ_d — удельные веса сплошной и дисперсной фаз; μ_c — вязкость сплошной фазы; V_c, V_d — объемные скорости сплошной и дисперсной фаз; σ_{cd} — межфазное натяжение; σ_{cb}, σ_{db} — поверхностное натяжение жидкостей.

Линейные скорости фаз рассчитываются по соотношению

$$w_d = w_c \left(\frac{V_d}{V_c} \right) \quad (\text{III}, 52)$$

Удерживающая способность колонны по дисперсной фазе h_d для различных нагрузок может быть приближенно рассчитана по уравнению

$$\frac{V_d}{h_d} + \frac{V_c}{1-h_d} = F_c V_0 (1-h_d) \quad (\text{III},53)$$

где V_0 — средняя скорость всплывания капель диспергированной фазы внутри насадки при неподвижной сплошной фазе при $V_c = 0$ и при $V_d \rightarrow 0$ (значение V_0 определяется экспериментально).

Модель идеального вытеснения. Для этой модели имеем:

$$\begin{aligned} w_c \frac{\partial c_c}{\partial l} - (K_V)_c (c_c - c_c^*) &= 0 \\ w_d \frac{\partial c_d}{\partial l} + (K_V)_d (c_d^* - c_d) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III},54)$$

Диффузионная модель. Для этой модели имеем:

$$\begin{aligned} D_c \frac{\partial^2 c_c}{\partial l^2} - w_c \frac{\partial c_c}{\partial l} - (K_V)_c (c_c - c_c^*) &= 0 \\ D_d \frac{\partial^2 c_d}{\partial l^2} + w_d \frac{\partial c_d}{\partial l} + (K_V)_d (c_d^* - c_d) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III},55)$$

При расчетах принимается, что коэффициент массопередачи не меняется по высоте колонны, линейные скорости потоков w_d и w_c и коэффициенты продольного перемешивания не изменяются по высоте и сечению аппарата.

Решение систем уравнений (III,54) и (III,55) проводится на вычислительных машинах. Коэффициенты массопередачи $(K_V)_c$ и $(K_V)_d$, коэффициенты продольного перемешивания D_c и D_d и линейные скорости потоков w_c и w_d , приведенные в системах уравнений (III,54) и (III,55), определяются экспериментально.

В последнее время разработаны более адекватные модели насадочных экстракционных колонн: ячеечная с обратным перемешиванием⁶ и ячеечная с застойными зонами⁷.

3. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ В ЖИДКИХ СРЕДАХ МЕХАНИЧЕСКИМИ МЕШАЛКАМИ

Исследованию перемешивания в аппаратах с мешалками посвящено значительное количество работ: изучено влияние числа оборотов, конфигурации и расположения мешалок, количества и вида перегородок, физико-химических свойств среды, положения входа и выхода потоков и других факторов. Однако специфичность того или иного процесса перемешивания часто не позволяет воспользоваться этими рекомендациями, в результате чего проектируются аппараты с пониженными характеристиками, а процессы, происходящие в них, значительно отличаются от идеальных. Необходимо создание более общей и в то же время легко приспособляемой к конкретным условиям модели.

В аппарате с лопастной мешалкой основным является радиальный поток, который у стенки разделяется на два потока. Величины последних зависят от положения мешалки, которая таким образом разделяет аппарат на верхнюю и нижнюю зоны с самостоятельными циркулирующими потоками. Основываясь на такой топологии потоков в аппарате, можно сформулировать циркуляционную модель с переменной структурой⁸, состоящую из двух циркуляционных контуров с переменным числом ячеек идеального смешения в каждом, которые соединяются в зоне мешалки, представляющей собой ячейку идеального смешения. Параметром модели является путь входного потока, который совпадает с циркуляционными потоками в аппарате и определяется взаимным расположением входа и выхода. Объем зон в каждом контуре зависит от положения мешалки и может быть рассчитан по формулам:

для объема зоны над мешалкой

$$V_a = \frac{\pi D^2}{4} (H - h) - \frac{V_m}{2} \quad (\text{III},56)$$

для объема зоны под мешалкой

$$V_c = \frac{\pi D^2}{4} h - \frac{V_m}{2} \quad (\text{III},57)$$

где H — уровень жидкости в аппарате; h — расстояние от дна аппарата до лопастной мешалки; D — диаметр аппарата.

Объем зоны идеального смешения V_m вблизи мешалки определяется по уравнению

$$V_m = \frac{\pi b}{12} (5D^2 + d^2 + Dd) \quad (\text{III},58)$$

где d — диаметр окружности, описываемой лопастью мешалки.

Число ячеек в верхней и нижней зонах может быть найдено из соотношения

$$v = \frac{n_6}{n_m} \quad (\text{III},59)$$

При изменении положения мешалки модель будет деформироваться:

$$\left. \begin{array}{lll} n_a = n_m = 1 & n_c = n_6 = v & \text{при } h/H > 0,5 \\ n_a = n_c = 1 & & \text{при } h/H = 0,5 \\ n_a = n_6 = v & n_c = n_m = 1 & \text{при } h/H < 0,5 \end{array} \right\} \quad (\text{III},60)$$

Здесь n_6 — число ячеек в большей зоне; n_m — число ячеек в меньшей зоне; n_a — число ячеек в верхней зоне; n_c — число ячеек в нижней зоне. При этом меньшая зона всегда представляется одной ячейкой ($n_m = 1$).

Основной поток q рассчитывается по формуле:

$$q = q_1 + q_2 = 1,535 d^2 b \omega \quad (\text{III},61)$$

где q — объемная скорость потока в верхнем контуре; q_2 — объемная скорость потока в нижнем контуре; b — ширина лопасти мешалки; ω — число оборотов мешалки.

Зависимость между потоками в верхнем и нижнем контурах с достаточной степенью точности может быть найдена из соотношения

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{h}{H-h} \quad (\text{III},62)$$

Вход в аппарат и выход из него представляются в виде патрубков, расположенных по окружности аппарата с диаметрально противоположных сторон (рис. III-15). В этом случае путь входного потока через аппарат будет зависеть от взаимного расположения входа и выхода.

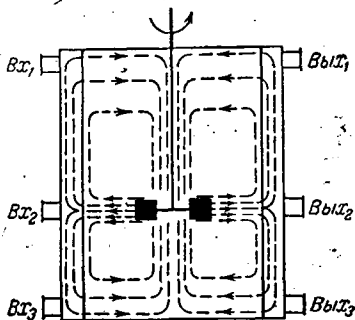
Для исследования моделей в большинстве случаев используется понятие передаточной функции, которая характеризует описываемый объект отношением выходного сигнала к входному. Однако при изменяющихся положениях входа и выхода в аппарате структура передаточной функции меняется, и анализ модели с этих позиций практически не представляется возможным. Поэтому ниже используется математический аппарат процессов Маркова. Правомерность применения таких процессов к изучаемой модели рассмотрим на примере приведенной ниже системы.

Пусть система имеет $N - 1$ ячеек идеального смешения, соединенных потоками, которые известны. Выход системы обозначим индексом N . Определим объем k -ой ячейки как V_k , а поток от k -ой ячейки к j -ой — как q_{kj} . Пометим некоторую частицу в системе и определим состояние системы вектором $E(n)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ с координатами $e_k(n)$, выражающими вероятность нахождения меченой частицы в ячейке k через n переходов, причем

$$\sum_{k=1}^N e_k(n) = 1 \quad (\text{III},63)$$

За малый промежуток времени Δt частица либо останется в какой-то ячейке, либо перейдет в другую. Выберем Δt таким, чтобы частица за этот промежуток времени могла перейти в соседнюю ячейку, но не могла бы перескочить через нее и, кроме того, чтобы переход этот мог рассматриваться как мгновенный. Поведение частицы в такой системе будет характеризоваться процессами Маркова, т. е. вероятностью нахождения частицы через $(n + 1)$ переходов в ячейке k будет определяться только вероятностью нахождения ее через n переходов в ячейке j и вероятностью p_{jk} перехода ее из j -ой ячейки в k -ую. Следовательно, можно записать:

$$e_k(n+1) = \sum_{j=1}^N e_j(n) p_{jk} \quad (\text{III},64)$$



Р и с. III-15. Схема аппарата с лопастной мешалкой и структура потоков в нем.

Вероятности p_{jk} могут быть расположены в матрицу вероятностей перехода

$$P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \dots & p_{1N} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & p_{NN} \end{pmatrix} \quad (\text{III},65)$$

Матрица (III,65), называемая стохастической, вместе с начальным распределением $E(0)$ полностью определяет состояние системы через n переходов, которое можно найти по формулам:

$$\left. \begin{aligned} E(1) &= E(0) P \\ E(2) &= E(1) P \\ \dots & \dots \dots \dots \\ E(n+1) &= E(n) P \end{aligned} \right\} \quad (\text{III},66)$$

где $E(0), E(1), E(2), \dots, E(n)$ — состояния системы по истечении промежутка времени, равного $0, \Delta\tau, 2\Delta\tau, \dots, n\Delta\tau$.

Поскольку частица, вышедшая из системы, не может вернуться обратно, также имеем:

$$p_{NN}=1 \quad p_{Nk}=0 \quad (\text{для } k \neq N) \quad (\text{III},67)$$

Таким образом, сформулирована типичная задача типа процессов Маркова для случайного «блуждания с поглощающим экраном». В данном случае поглощающим экраном является выход системы N .

Элементы p_{kk} стохастической матрицы P равны вероятности того, что частица за время $\Delta\tau$ не покинет ячейку k . Тогда, полагая, что закон распределения вероятностей для каждой ячейки имеет экспоненциальный характер, можно записать

$$p_{kk} = \exp \left(- \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N q_{jk}}{V_k} \Delta\tau \right) \quad (\text{III},68)$$

где $k = 1, 2, \dots, N-1$.

Остальные элементы матрицы находятся по уравнению

$$p_{kj} = \frac{q_{kj}}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N q_{jk}} \left[1 - \exp \left(- \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N q_{jk}}{V_k} \Delta\tau \right) \right] \quad (\text{III},69)$$

где $k = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, N-1$.

Нетрудно убедиться, что сумма элементов в каждой строке равна единице

$$\sum_{k=1}^N p_{jk} = 1 \quad (\text{III.70})$$

где $j = 1, 2, \dots, N$.

Вектор вероятностей начального состояния $E(0)$ определяется входным потоком и его координаты равны вероятностям нахождения меченой частицы в каждой ячейке в момент времени $\tau = 0$.

Применяя последовательно n раз формулу (III.67), найдем состояние системы в любой момент времени τ . Вектор $E(n)$ описывает распределение времени пребывания частицы в системе. Координата $e_k(n)$ вектора $E(n)$ характеризует распределение времени пребывания частицы в k -ой ячейке, $e_k(n) \Delta \tau$ — вероятность того, что частица будет находиться в k -ой ячейке в период между $(n-1) \Delta \tau$ и $n \Delta \tau$, т. е. является откликом k -ой ячейки на импульсное возмущение. Координата $e_{N-1}(n)$ характеризует распределение времени пребывания для всей системы, а координата $e_N(n)$ отвечает вероятности выхода частицы из системы за время $n \Delta \tau$ и является интегральной оценкой распределения времени пребывания или откликом системы на ступенчатое возмущение

$$e_N(n) = \sum_{n=0}^n e_{N-1}(n) \Delta \tau \quad (\text{III.71})$$

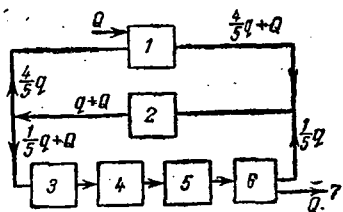
Таким образом, могут быть найдены две основные характеристики процесса: плотность распределения времени пребывания, или S -кривая, и интегральная оценка распределения времени пребывания, или F -кривая. По этим характеристикам можно определить среднее время пребывания частицы в системе и дисперсию распределения (первые и вторые моменты):

$$\tau_n = M_1 = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e_{N-1}(n) n}{\sum_{n=1}^{\infty} e_{N-1}(n)} \Delta \tau = \sum_{n=1}^{\infty} [1 - e_N(n)] \Delta \tau \quad (\text{III.72})$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 = M_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} (n \Delta \tau - M_1)^2 e_{N-1}(n) = \\ &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} [1 - e_N(n)] n \Delta \tau - \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} [1 - e_N(n)] \Delta \tau \right\}^2 \end{aligned} \quad (\text{III.73})$$

а также характерную для неидеальных процессов смешения функцию интенсивности λ :

$$\lambda(n) = \frac{e_{N-1}(n)}{1 - e_N(n)} \quad (\text{III.74})$$



Р и с. III-16. Двухконтурная циркуляционная модель аппарата с мешалкой для случая $h/H = 0,8$ и $vx_1 - vx_3$.

Рассмотрим пример составления матрицы вероятностей перехода и матрицы начального состояния, когда $h/H = 0,8$ и путь входного потока определяется патрубками $vx_1 - vx_3$, показанными на рис. III-15.

По формуле (III,58) находим зону идеального смешения вблизи мешалки. Далее, по формулам (III,56) и (III,57) находим объем верхней и нижней зон. Отношение большего объема (нижнего) к меньшему (верхнему) приблизительно равно

$$v \approx \frac{h/H}{1-h/H} = 4$$

Отсюда из соотношения (III,60) получим: $n_a = 1$; $n_c = 4$ (рис. III,16). За время Δt меченая частица может либо остаться в ячейке 1, либо перейти в ячейку 2. Вероятности этих событий соответственно равны:

$$P_{11} = \exp \left(- \frac{q_1 + Q}{V_a} \Delta t \right)$$

$$P_{12} = \left[1 - \exp \left(- \frac{q_1 + Q}{V_a} \Delta t \right) \right]$$

где Q — объемная скорость потока через аппарат. Вероятность перехода в другие ячейки в этом случае равна нулю. Далее, меченая частица может либо остаться в ячейке 2, либо перейти в ячейку 1 или 3. Вероятности соответствующих событий могут быть найдены из соотношений

$$P_{22} = \exp \left(- \frac{q + Q}{V_b} \Delta t \right)$$

$$P_{21} = \frac{q_1}{q + Q} \left[1 - \exp \left(- \frac{q + Q}{V} \Delta t \right) \right]$$

$$P_{23} = \frac{q_2 + Q}{q + Q} \left[1 - \exp \left(- \frac{q + Q}{V} \Delta t \right) \right]$$

Аналогичным образом можно проследить дальнейший путь меченой частицы. Пусть $V = 0,1V$, где V — объем жидкости в аппарате. Подставляя в уравнения (IV,66) и (IV,67) значения h/H и V_b , найдем $V_a = 0,18$ и $V_c = 0,72V$, а по уравнениям (IV,71) и (IV,72) определим потоки в верхнем и нижнем контурах ($q_1 = 0,8q$ и $q_2 = 0,2q$), после чего выражения для вероятностей перехода примут вид

$$P_{11} = \exp \left(- \frac{0,8q/Q + 1}{0,18} \Delta t \right)$$

$$P_{21} = \frac{0,8q/Q}{q/Q + 1} \{ 1 - \exp [- 10 (q/Q + 1) \Delta T] \} \text{ и т. д.}$$

где

$$\Delta T = \Delta t \frac{Q}{V}$$

Далее, может быть записана матрица вероятностей перехода

$\exp x$	$(1 - \exp x)$	0	0	0	0	0
$\left[\frac{0.8q/Q}{q/Q + 1} (1 - \exp y) \right] \exp y$	$\left[\frac{0.2q/Q + 1}{q/Q + 1} (1 - \exp y) \right]$	0	0	0	0	0
0	0	$\exp z$	$(1 - \exp z)$			
0	0	0	$\exp z$	$(1 - \exp z)$	0	0
0	0	0	0	$\exp z$	$(1 - \exp z)$	0
$\left[\frac{q/Q}{q/Q + 5} (1 - \exp z) \right]$	0	0	0	$\exp z$	$\left[\frac{5}{q/Q + 5} (1 - \exp z) \right]$	
0	0	0	0	0	0	1

Здесь

$$\begin{aligned}x &= \left(-\frac{0,8q/Q+1}{0,18} \Delta T \right) \\y &= 1 - 10 (q/Q+1) \Delta T \\z &= \left(-\frac{0,2q/Q+1}{0,18} \Delta T \right)\end{aligned}$$

а q/Q — отношение рециркулирующего потока к входному.

Вектор вероятности начального состояния равен $E(0) = [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]$, поскольку в момент времени $t = 0$ меченая частица входит в ячейку l и вероятность ее нахождения в других ячейках равна нулю. Зная P и $E(0)$, по уравнению (III,66) можно определить состояние системы в любой момент времени t .

Каскад неидеальных смесителей. Стохастическая модель. ⁹ Используя стохастическую модель одного неидеального смесителя, каскад смесителей можно представить в виде одной сложной топологической структуры, состоящей из ячеек всех смесителей, соединенных как потоками, циркулирующими внутри каждого смесителя, так и потоками, соединяющими смесители друг с другом (рис. III-17). При таком представлении каскада неидеальных смесителей легко учесть влияние внешних циркулирующих и байпасных потоков, которые войдут в модель в виде дополнительных элементов матрицы P .

Обозначим число ячеек идеального смешения всех смесителей каскада через $N - 1$. Число этих ячеек для случая идентичных аппаратов будет равно

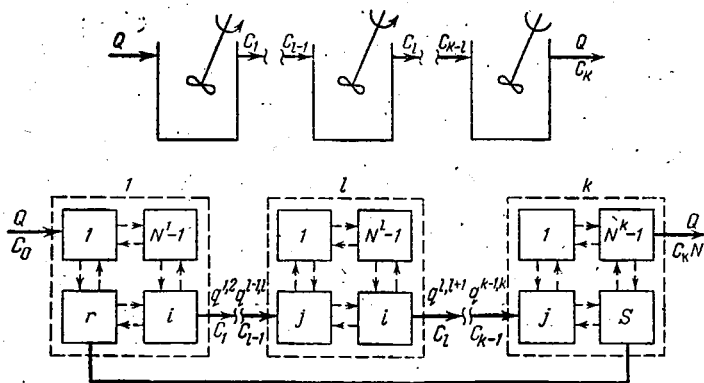
$$N - 1 = (N^l - 1) k \quad (\text{III,75})$$

а для случая неидентичных аппаратов в каскаде соответственно

$$N - 1 = \sum_{l=1}^k (N^l - 1) \quad (\text{III,76})$$

где N^l — число ячеек идеального смешения в структуре l -го смесителя.

Если выход каскада обозначить индексом N , то будем иметь вектор начального состояния $E(0)$ порядка N , координаты которого отражают распределение входного потока по аппаратам и место



Р и с. III-17. Каскад неидеальных смесителей.

ввода потока в каждом аппарате. Кроме того, можно записать стохастическую матрицу P размером (NN) вида

$$P = \begin{vmatrix} p^{1,1} & p^{1,2} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & p^{l,l} & p^{l,l+1} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & p^{l+1,l+1} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ p^{k,1} & \dots & \dots & p^{k,k} & p^{k,N} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & p^{N,N} & \dots \end{vmatrix} \quad (\text{III},77)$$

Здесь диагональные элементы матрицы типа $p^{l,l}$ в свою очередь являются стохастической матрицей вида (III,65) для l -го аппарата; элемент $p^{k,N}$ — вектор-столбец, содержащий член $p_{iN}^{k,N}$ — вероятность попадания меченой частицы из i -ой ячейки на выход; элемент $p^{l,l+1}$ — матрица, содержащая один член $p_{ij}^{l,l+1}$ — вероятность попадания меченой частицы из i -ой ячейки l -го аппарата каскада в j -ую ячейку $(l+1)$ -го аппарата; элемент $p^{k,1}$ — матрица, содержащая один член $p_{s,r}^{k,1}$ — вероятность попадания меченой частицы из s -ой ячейки последнего аппарата в r -ую ячейку первого аппарата, т. е. циркуляционный поток каскада.

Из условия того, что частица может попасть на выход только последнего аппарата, элементы последнего столбца, за исключением $p_{iN}^{k,N}$ и $p^{N,N}$, будут равны нулю. Одновременно, частица, попавшая на выход, уже не может вернуться обратно в систему, поэтому все элементы последней строки, кроме $p^{N,N}$, матрицы (III,77) будут равны нулю, а $p^{N,N} = 1$.

Поведение меченой частицы в такой системе определится рекуррентным соотношением:

$$E(n+1) = E(n)P \quad (\text{III},78)$$

Таким образом, алгоритм расчета каскада остается тем же, а увеличивается только порядок матрицы и, соответственно, вектор-строки. Следовательно, уравнения вероятностных оценок распределения времени пребывания вещества в одном смесителе, выведенные ранее, справедливы и в данном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В. В., Плютто В. П., ТОХТ, 1, вып. 5, 689 (1967).
2. Кафаров В. В., Перов В. Л., Рысип Г. Ш., ЖПХ, 43, № 2, 305 (1970).
3. Кафаров В. В., и др., Лабораторный практикум по курсу «Кибернетика химико-технологических процессов», изд. МХТИ, Москва, 1969.
4. Кафаров В. В., Бояринов А. И., Ветохин В. Н., ТОХТ, 1, вып. 1, 47 (1967).
5. Кафаров В. В., Основы массопередачи, Изд. «Высшая школа», 1971.
6. Кафаров В. В., Выгон В. Г., Гордеев Л. С., ТОХТ, 2, вып. 1, 69 (1968).
7. Кафаров В. В., Выгон В. Г., Гордеев Л. С., ТОХТ, 1, вып. 6, 860 (1967).
8. Кафаров В. В., Клипиницер В. А., Дудоров А. А., ТОХТ, 2, вып. 5, 793 (1968).
9. Кафаров В. В., Клипиницер В. А., ТОХТ, 2, вып. 6, (1968).

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Математические модели химических реакторов строятся на основе рассмотренных ранее гидродинамических моделей, учитывающих характер распределения времени пребывания частиц потока реагирующей смеси в данном реакторе с добавлением уравнений химической кинетики ^{1, 2}.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Скорость химической реакции есть изменение (уменьшение или увеличение) числа молей реагентов в результате химического взаимодействия в единицу времени на единицу объема (для гомогенных реакций) или на единицу поверхности (массы) для гетерогенных процессов.

В соответствии с этим определением скорость гомогенных химических реакций

$$w_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{d\tau} \quad \frac{\text{число молей полученного вещества}}{(\text{объем жидкости}) (\text{время})} \quad (\text{IV},1)$$

Согласно уравнению (IV,1), вводя концентрацию c , в общем случае получим:

$$w_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(cV)}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{V dc + c dV}{d\tau} \quad (\text{IV},2)$$

или

$$w_r = \frac{dc}{d\tau} + \frac{c}{V} \cdot \frac{dV}{d\tau} \quad (\text{IV},3)$$

Для реакций, идущих при постоянном объеме в замкнутой системе, второе слагаемое уравнение (IV,3) равно нулю и это уравнение приводится к виду:

$$w_r = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (\text{IV},4)$$

Знак (+) указывает, что в реакции накапливается вещество, знак (—) — что концентрация вещества снижается.

Для гетерогенных химических реакций скорость процесса можно представить следующими отношениями:

$$w_r = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{\text{число молей полученного вещества}}{(\text{поверхность}) (\text{время})} \quad (\text{IV},5)$$

$$w_r = \frac{1}{G} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{\text{число молей полученного вещества}}{(\text{масса}) (\text{время})} \quad (\text{IV},6)$$

Скорость реакции согласно закону действующих масс пропорциональна наличной концентрации реагирующих веществ; так, для реакции между исходными компонентами *A* и *B* будем иметь:

$$w_r = k \cdot c_A c_B \quad (\text{IV},7)$$

где *k* — коэффициент пропорциональности, или константа скорости реакции.

Константа скорости реакции имеет размерность для реакции, зависящей от концентрации в первой степени:

$$[k] = \left[\frac{w_r}{c} \right] = \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{сек} \cdot \text{моль}} \right] = [\text{сек}^{-1}]$$

Константа скорости характеризует процесс, протекающий на микроуровне взаимодействия молекул и поэтому, как всякая молекулярная характеристика, зависит от вида молекул вступающих в реакцию веществ, и от температуры. Для данного вида молекул при данной температуре $k = \text{const}$.

Зависимость константы скорости реакции от температуры обычно представляется в виде закона Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (\text{IV},8)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от числа столкновений реагирующих молекул; *E* — энергия активации, кдж/кмоль (ккал/кмоль); *R* — газовая постоянная, кдж·кмоль⁻¹·град⁻¹; *T* — абсолютная температура, °К; параметр *E/RT* — безразмерный.

Молекулярность характеризует число молекул, участвующих в реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением. Молекулярность может выражаться только целыми числами. Соответственно различают моно-, би- и (редко) тримолекулярные реакции. Реакция будет элементарной, если она протекает в одну ступень и имеется соответствие между стехиометрическим отношением и уравнением скорости; если такого соответствия нет, реакция не будет элементарной.

Порядок реакции представляет собой сумму показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ. Для реакции первого порядка скорость реакции пропорциональна концентрации одного реагента, для реакции второго порядка — произведению концентраций двух реагентов, для реакции третьего порядка — произведению концентраций трех реагентов.

Молекулярность и порядок реакции часто не совпадают из-за того, что реакции состоят из последовательно идущих с различной

скоростью стадий (тогда реакция может иметь дробный порядок), либо вследствие большого различия концентраций. Так, например, реакция первого порядка может быть мономолекулярной ($A \rightarrow R + S$) или бимолекулярной ($A + B \rightarrow R + S$); в последнем случае один реагент, например B , взят в большом избытке и его концентрация в ходе реакции остается практически постоянной.

Скорость реакции многих компонентов при неизвестном механизме часто аппроксимируется уравнением

$$w_r = k c_A^a c_B^b \dots c_P^p = k c_A^n \quad (\text{IV},9)$$

в котором $a + b + \dots + p = n$; где a — порядок реакции по компоненту A , b — по компоненту B ; p — по компоненту P ; n — общий порядок.

Порядок реакции может быть и целым, и дробным и обычно находится опытным путем. Молекулярность, отражающая механизм реакции, как уже отмечалось, выражается только целыми числами.

Выбор ключевых компонентов реакции. Для создания математической модели процесса, сопровождающегося химической реакцией, в общем случае необходимо описывать характер изменения каждого компонента, участвующего в реакции. При этом для сложных химических реакций число уравнений может стать довольно значительным, что существенно затруднит возможность использования математической модели при исследовании такого процесса.

Число уравнений математической модели, описывающих изменение количеств компонентов химической реакции с течением процесса, можно сократить до некоторого минимума путем написания указанных уравнений только для *ключевых компонентов реакции*. Поведение остальных компонентов реакции, не вошедших в число ключевых, при этом описывается простыми стехиометрическими соотношениями, представленными через количества ключевых компонентов.

Для простейших случаев, например для реакции $A \rightarrow B$, выбор ключевого компонента не представляет затруднений. В данном примере им может быть выбран любой из компонентов A или B . Если в качестве ключевого компонента выбран компонент A , то концентрация компонента B в любой момент времени однозначно определяется соотношением

$$c_B = c_{A0} + c_{B0} - c_A \quad (\text{IV},10)$$

где c_{A0} , c_{B0} — начальные концентрации компонентов A и B ; c_A — текущее значение концентрации реагента A , определяемое с учетом конкретных особенностей рассматриваемого процесса.

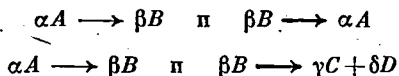
При исследовании химической реакции более сложного типа выбор ключевых компонентов, который к тому же может быть неодносзначным, становится уже затруднительным и требует применения четко сформулированных правил.

Для иллюстрации этих правил воспользуемся конкретным примером следующей химической реакции:



где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ — стехиометрические коэффициенты.

Введем в рассмотрение понятие *стадии сложной реакции*. Под стадией в дальнейшем будет пониматься элементарный акт химического превращения, в котором участвуют только компоненты, имеющие непосредственное отношение к данному акту. Так реакции $\alpha A \rightleftharpoons \beta B$ и $\alpha A \rightarrow \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ при этом должны рассматриваться как двухстадийные включающие соответственно стадии:



Определим скорость стадий химической реакции как скорость образования любого компонента, реагирующего на данной стадии, деленную на стехиометрический коэффициент указанного компонента. При этом для исходных реагирующих компонентов стехиометрические коэффициенты принимаются со знаком минус, а для продуктов химического превращения на стадии — со знаком плюс. Такое определение скорости стадии позволяет получать ее значение всегда положительным и безотносительно к компоненту, по скорости образования которого она определяется.

Действительно, пусть для элементарной реакции $\alpha A \rightarrow \beta B$ скорости образования компонентов, выраженные в $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$, есть w_{rA} и w_{rB} , при этом величину w_{rA} считаем отрицательной. Если теперь ввести величину скорости стадии, определенную как

$$r = \frac{w_{rA}}{-\alpha} = \frac{w_{rB}}{\beta}$$

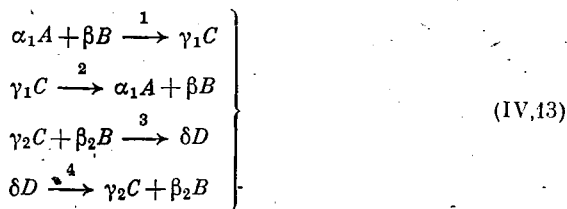
то величина r будет всегда положительной и одной и той же независимо от того, по какому компоненту она находится, так как для приведенной реакции всегда выполняется соотношение

$$w_{rB} = -\frac{\beta}{\alpha} w_{rA}$$

Аналогично можно показать, что скорость стадии определяется указанным выше способом через скорость образования любого компонента в реакции $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, для которой можно записать

$$r = \frac{w_{rA}}{-\alpha} = \frac{w_{rB}}{-\beta} = \frac{w_{rC}}{\gamma} = \frac{w_{rD}}{\delta} \quad (\text{IV}, 12)$$

Возвращаясь теперь к сложной реакции, характеризуемой соотношениями (IV,11), запишем для нее уравнения отдельных стадий:



Кинетика процесса полностью описывается, если заданы скорости r_1, r_2, r_3 и r_4 всех стадий. В этом случае скорость образования любого компонента, участвующего в сложной реакции, можно записать через скорости стадий, в которых участвует этот компонент, и соответствующие стехиометрические коэффициенты с учетом правила знаков:

$$\begin{aligned} w_{rA} &= -\alpha_1 r_1 + \alpha_1 r_2 \\ w_{rB} &= -\beta_1 r_1 + \beta_1 r_2 - \beta_2 r_3 + \beta_2 r_4 \\ w_{rC} &= \gamma_1 r_1 - \gamma_1 r_2 - \gamma_2 r_3 + \gamma_2 r_4 \\ w_{rD} &= \delta r_3 - \delta r_4 \end{aligned} \quad (\text{IV},14)$$

Очевидно, что если бы удалось выразить скорости образования для некоторых компонентов через скорости образования других компонентов, то тем самым задача сокращения числа компонентов, необходимых для описания всего процесса, была бы решена, поскольку при этом и количества первых компонентов в любой момент можно выразить через количества других.

Покажем это на примере изотермической реакции, проводимой в аппарате периодического действия. Предположим, что в реакции участвуют три компонента, скорости образования которых соответственно равны w_{r1}, w_{r2} и w_{r3} и пусть скорость образования третьего компонента выражается через скорости первых двух в виде соотношения

$$w_{r3} = a w_{r1} + b w_{r2} \quad (\text{IV},15)$$

где a и b — некоторые постоянные числа, положительные или отрицательные.

Уравнения, описывающие изменение концентраций компонентов со временем, имеют в данном случае вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_1}{d\tau} &= w_{r1} \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= w_{r2} \\ \frac{dc_3}{d\tau} &= w_{r3} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV},16)$$

С учетом соотношения (IV,15) последнее уравнение системы (IV,16) можно также заменить выражением

$$\frac{dc_3}{d\tau} = a \frac{dc_1}{d\tau} + b \frac{dc_2}{d\tau}$$

после интегрирования которого получим:

$$c_3 - c_{30} = a(c_1 - c_{10}) + b(c_2 - c_{20})$$

Отсюда окончательно находим соотношение

$$c_3 = c_{30} + a(c_1 - c_{10}) + b(c_2 - c_{20}) \quad (\text{IV},17)$$

которое может использоваться в системе уравнений математического описания процесса (IV,16) вместо последнего дифференциального уравнения.

Поскольку соотношение (IV,16) в той или иной форме применяется при выводе уравнений математической модели в аппарате любого типа, из приведенного примера следует, что вместо дифференциальных соотношений для одного или некоторых компонентов могут быть использованы значительно более простые линейные соотношения типа (IV,17).

В рассмотренном примере предполагалось, что известна линейная зависимость (IV,15). Практически же эту зависимость необходимо определить из системы уравнений общего вида (IV,14), которая дает выражение скоростей образования каждого компонента через скорости отдельных стадий реакции.

Составим *матрицу* стехиометрических коэффициентов для системы уравнений (IV-14):

$$\begin{array}{cccc} -\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ -\beta_1 & \beta_1 & -\beta_2 & -\beta_2 \\ -\gamma_1 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & \gamma_2 \\ 0 & 0 & \delta & -\delta \end{array} \quad (\text{IV},18)$$

где коэффициент, стоящий на пересечении i -й строки и k -го столбца, представляет собой стехиометрический коэффициент i -го компонента в k -й стадии реакции, взятый с учетом знака.

В общем случае число строк матрицы может быть не равно числу столбцов, т. е. число компонентов, участвующих в сложной реакции, может быть не равно числу ее элементарных стадий.

Из теории матриц известно, что если строки или столбцы матрицы линейно зависимы, то ранг такой матрицы меньше, чем наименьшее из чисел i и k , где i — число строк матрицы, а k — число ее столбцов. При этом под рангом матрицы понимается порядок наибольшего определителя, который можно построить из матрицы. Так матрицы

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & \Pi & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & & & & \end{array}$$

имеют одинаковый ранг, равный 2, поскольку максимальный определитель, не равный нулю, который может быть построен для этих матриц, имеет порядок 2. Определитель же третьего порядка для первой матрицы, как нетрудно проверить, равен нулю. Ранг матрицы, в свою очередь, определяет число независимых строк, а определитель, построенный при нахождении ранга, указывает эти строки.

Таким образом, задача выбора ключевых компонентов сводится к нахождению ранга матрицы стехиометрических коэффициентов (IV,18). Ранг матрицы, и следовательно, число и наименование ключевых компонентов можно определить известными методами матричного исчисления.

Для случая матрицы (IV,18) можно поступить, например, следующим образом. Будем искать ранг матрицы, последовательно увеличивая порядок обследуемых определителей. Очевидно, что определитель первого порядка, т. е. содержащий только один элемент, можно построить легко, для чего необходимо взять любой элемент матрицы, отличный от нуля.

Теперь переходим к отысканию определителя второго порядка, отличного от нуля. Берем первый определитель, стоящий в левом верхнем углу матрицы (IV,18):

$$\begin{vmatrix} -\alpha_1 & \alpha_1 \\ -\beta_1 & \beta_1 \end{vmatrix} = -\alpha_1\beta_1 + \alpha_1\beta_1 = 0$$

Он оказывается равным нулю. Нетрудно проверить, что и любой определитель, составленный из строк первых двух столбцов матрицы, также равен нулю, что в данном случае указывает на линейную зависимость между первым и вторым столбцами матрицы (IV,18). Действительно, второй столбец может быть получен из первого простым умножением на -1 .

Аналогично обстоит дело с определителями второго порядка, построенными из строк третьего и четвертого столбцов, которые в данном случае также можно получить один из другого умножением на -1 . Таким образом находим, что первый и второй, а также третий и четвертый столбцы матрицы (IV,18) попарно зависимы между собой. Следовательно, в данном случае ранг матрицы не может превышать 2.

Остается рассмотреть определители второго порядка, которые могут быть построены из строк второго и третьего столбцов. Легко убедиться, что для этих столбцов любая комбинация двух строк дает определители, отличные от нуля, например определители

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 \\ \beta_1 & -\beta_2 \end{vmatrix} = -\alpha_1\beta_2 \neq 0 \quad \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 \\ 0 & \delta \end{vmatrix} = \alpha_1\delta \neq 0 \text{ т. д.}$$

Итак, получено, что ранг матрицы (IV,18) равен 2 и, следовательно, в качестве ключевых компонентов можно использовать два компонента. Какие из компонентов в данном случае следует взять в качестве ключевых, безразлично, поскольку любой определитель, построенный из строк третьего и четвертого столбцов, оказывается в общем случае не равным нулю.

Пусть в качестве ключевых компонентов выбраны A и D ; тогда, как нетрудно проверить, скорости образования компонентов B и C могут быть выражены через скорости образования w_{rA} и w_{rD} :

$$w_{rB} = \frac{\beta_1}{\alpha_1} w_{rA} - \frac{\beta_2}{\delta} w_{rD}$$

$$w_{rC} = -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} w_{rA} - \frac{\gamma_2}{\delta} w_{rD}$$

Если же в качестве ключевых компонентов выбрать A и B , то для w_{rC} и w_{rD} соответственно получим:

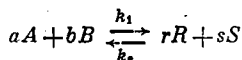
$$w_{rC} = -\frac{\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1}{\alpha_1\beta_2} w_{rA} + \frac{\gamma_2}{\beta_2} w_{rB}$$

$$w_{rD} = \frac{\beta_1\delta}{\alpha_1\beta_2} w_{rA} - \frac{\delta}{\beta_2} w_{rB}$$

Аналогично можно найти соотношения и для любой другой выбранной пары ключевых компонентов: A и C ; B и C ; B и D ; C и D .

Константа равновесия обратимых химических реакций. Реакции часто протекают в прямом и обратном направлении (*обратимые реакции*). В этом случае в реакции не достигается полного превращения исходных компонентов (константа скорости k_1) и реакция идет в обратном направлении (константа скорости k_2); при этом устанавливается равновесие, определяемое величиной константы равновесия K_c . Поэтому при расчете обратимых химических реакций необходимо вычислять константу равновесия, определяемую на основании закона действующих масс.

Пусть какая-либо реакция протекает по уравнению



где A, B, R, S — реагирующие вещества; a, b, r, s — стехиометрические коэффициенты.

Тогда согласно закону действующих масс, при состоянии равновесия справедливо следующее равенство:

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{IV}, 19)$$

где K_c — постоянная (при $t = \text{const}$), характерная для данной обратимой реакции и называемая, как уже отмечалось, константой равновесия; c_A, c_B, c_R, c_S — концентрации реагирующих веществ при равновесии, моль/л; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции, сек^{-1} .

Обычно принято писать реакцию в том направлении, в каком она идет с выделением тепла, и в числителе уравнения (IV, 19) записываются концентрации веществ, стоящих в правой части, а в знаменателе — в левой.

Для газовых реакций вместо концентраций обычно берутся парциальные давления реагирующих веществ, тогда константа равновесия представляется в виде:

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{IV},20)$$

где P_A, P_B, P_R, P_S — парциальные давления реагирующих веществ. Парциальное давление газа можно выразить как

$$P = \frac{N}{V} RT = cRT \quad (\text{IV},21)$$

откуда

$$K_p = \frac{(c_R RT)^r \cdot (c_S RT)^s}{(c_A RT)^a \cdot (c_B RT)^b} \quad (\text{IV},22)$$

Совместное решение уравнений (IV,21) и (IV,22) приводит к зависимости между K_p и K_c в следующем виде:

$$K_p = K_c (RT)^{(r+s)-(a+b)} \quad (\text{IV},23)$$

Из полученного соотношения следует, что при $(a + b) = (r + s)$ реакция идет без изменения объема, и численное значение константы равновесия не зависит от того, в каких единицах выражены концентрации. Другими словами, что для реакций, идущих без изменения объема, состояние равновесия не зависит от давления инертных примесей. Однако равновесные концентрации компонентов будут зависеть от давления.

Пусть реакция протекает в гетерогенной среде, причем, например, A и R представляют собой газы, а B и S — твердые тела; тогда концентрации веществ B и S в газообразной фазе постоянны и, следовательно, уравнение (IV,23) примет вид:

$$K_c \frac{c_B^b}{c_S^s} = K'_c = \frac{c_R^r}{c_A^a} \quad (\text{IV},24)$$

Таким образом, концентрации веществ, присутствующих в конденсированной фазе (твердой или жидкой), включаются в постоянную величину K'_c .

Изменение константы равновесия с температурой определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{H_o}{RT^2} \quad (\text{IV},25)$$

или

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{H_p}{RT^2} \quad (\text{IV},26)$$

где H_o, H_p — тепловой эффект реакции соответственно при постоянных объеме и давлении, кдж/кмоль; R — газовая постоянная, равная $8,314 \text{ кдж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \times \text{град}^{-1}$.

Уравнения (IV,25) и (IV,26) после интегрирования в пределах температур T_2 и T_1 имеют вид:

$$\ln \frac{K_{c_1}}{K_{c_2}} = \frac{(H_v)_{\text{ср}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (\text{IV},27)$$

или

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{(H_p)_{\text{ср}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (\text{IV},28)$$

где $(H_p)_{\text{ср}}$, $(H_v)_{\text{ср}}$ — средние значения тепловых эффектов реакции при постоянных объеме и давлении в заданном интервале температур.

При увеличении температуры равновесия степень превращения увеличивается для эндотермических реакций и снижается для экзотермических. Для реакций, идущих с изменением объема в газовой фазе, при возрастании давления степень превращения увеличивается, когда число молей в реакции уменьшается, и снижается, когда оно увеличивается. Зная величину константы равновесия, можно вычислить количества веществ в равновесных для данной реакции состояниях, а отсюда и максимальные выходы продуктов реакции в данных условиях.

На практике с целью увеличения производительности аппарата в каждом отдельном случае устанавливается оптимальный режим, т. е. определенное время пребывания реагирующих веществ в реакционной зоне. Обычно степень превращения принимается равной 85—90% от равновесной. Следует иметь в виду, что это справедливо при $K_c < 1$ при $K_c \gg 1$ реакция рассматривается как необратимая.

2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Модель идеального вытеснения (трубчатые реакторы)

Уравнение модели идеального вытеснения с учетом химической реакции согласно уравнению (II,31) имеет вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = -w \frac{\partial c}{\partial x} + w_r \quad (\text{IV},29)$$

Запишем уравнение кинетики для реакции любого n -го порядка:

$$(-w_r) = kc_A^n \quad (\text{IV},30)$$

С учетом выражения для степени превращения $x_A = (c_{A0} - c_A)/c_{A0}$ где c_{A0} и c_A — начальная и конечная концентрации реагирующего вещества, получим:

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n \quad (\text{IV},31)$$

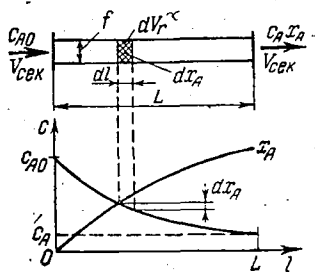


Рис. IV-1. Модель реактора идеального вытеснения.

Для установившегося режима при изменении концентрации реагента А по длине реактора l (рис. IV-1) уравнение (IV,29) примет вид:

$$-w \frac{dc_A}{dl} + (-w_r) = 0$$

или

$$w \frac{dc_A}{dl} = (-w_r) \quad (IV,32)$$

При постоянном сечении трубы реактора f элементарный объем на участке dl составит $dV_r = fdl$. Учитывая, что модель идеального вытеснения предполагает постоянство объемного расхода, т. е. $V_{сек} = fw = \text{const}$ уравнение (IV,32) запишется в виде:

$$V_{сек} \frac{dc_A}{dV_r} = (-w_r) \quad (IV,33)$$

Разделяя переменные и интегрируя с учетом уравнений (IV,30) и (IV,31), найдем:

$$\begin{aligned} \frac{V_r}{V_{сек}} &= - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{w_r} = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{kc_A^n} = -c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx}{w_r} = \\ &= \frac{1}{k} c_{A0}^{1-n} \int_0^{x_A} \frac{dx}{(1-x_A)^n} = \tau_{сек} \end{aligned} \quad (IV,34)$$

Отсюда для $n \neq 1$

$$\tau = \frac{c_{A0}^{1-n}}{(n-1)k} [(1-x_A)^{1-n} - 1] \text{ сек} \quad (IV,35)$$

При $n = 1$

$$\tau = - \frac{\ln(1-x_A)}{k} \text{ сек} \quad (IV,36)$$

где τ — время пребывания в реакторе идеального вытеснения.

Если время завершения реакции соответствует времени пребывания в реакторе, как это следует из понятия модели вытеснения, то полученное уравнение модели реактора идеального вытеснения полностью соответствует интегралу уравнений классической кинетики.

Модели идеального вытеснения следуют проточные трубчатые реакторы при $L/d_r > 100$, где d — диаметр трубы при турбулентном режиме течения, так как развитая турбулентность создает выравненный профиль скоростей и концентраций.

Реакторы периодического действия

При периодическом проведении процесса исходные компоненты одновременно загружаются в реактор и находятся в нем заданное время, пока не будет достигнута необходимая конечная концентрация смеси. При этом реагенты перемешиваются мешалкой, нагреваются или охлаждаются, после чего продукты выгружаются и реактор подготавливается к следующей операции. В каждый данный момент концентрации компонентов одинаковы во всем объеме реакционной массы, но непрерывно меняются со временем до заданной конечной концентрации или заданной степени превращения.

Таким образом, в реакторе периодического действия в каждый данный момент концентрация реакционной массы отличается от предыдущей, и в этом смысле модель данного реактора является моделью идеального вытеснения вещества по времени. Идеализация указанной модели заключается в том, что допускается полная однородность концентрации в любом сечении объема реактора.

Обозначим объем реакционной массы (объем реактора) через V_r , и число молей реагента A через N_A . Процесс протекает во времени. Тогда по материальному балансу для исходного компонента A найдем:

$$-dN_A = w_r V_r d\tau \quad (IV,37)$$

Поскольку

$$dN_A = d(c_A V_r) \quad (IV,38)$$

уравнение (IV,37) можно представить в виде:

$$-\frac{d(c_A V_r)}{V_r d\tau} = w_r \quad (IV,39)$$

Отсюда

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = w_r \quad (IV,40)$$

С учетом уравнений (IV,30) и (IV,31) получим:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^n \quad (IV,41)$$

$$\frac{dx_A}{d\tau} = k c_{A0}^{n-1} (1-x_A)^n \quad (IV,42)$$

Время пребывания в реакторе составляет:

$$\tau = - \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{k c_A^n} = \frac{1}{k} c_{A0}^{1-n} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^n} \text{ сек} \quad (IV,43)$$

Таким образом, уравнение модели реактора периодического действия полностью совпадает с уравнением (IV,34) модели реактора

идеального вытеснения. Однако следует иметь в виду, что модель периодически действующего реактора соответствует модели идеального вытеснения по координате времени, а не длины.

Модель идеального смешения (проточные реакторы с мешалкой)

Уравнение модели идеального смешения с учетом химической реакции, согласно уравнению (II,32), имеет вид:

$$(-w_r) = \frac{V_{\text{сек}}}{V_r} (c_{\text{вх}} - c) = \frac{V_{\text{сек}}}{V_r} (c_{A0} - c_A) \quad (\text{IV},44)$$

Отсюда для реагента А время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-w_r)} = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A^n} = \frac{c_{A0}^{1-n} x_A}{k (1 - x_A)^n} \text{ сек} \quad (\text{IV},45)$$

Для реакции первого порядка уравнение (IV-45) принимает вид:

$$k\tau = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (\text{IV},46)$$

Это соотношение может быть получено также из уравнения для передаточной функции инерционного звена (см. стр. 26):

$$\frac{c_{A, \text{вых}}(0)}{c_{A, \text{вх}}(0)} = \frac{1}{kT + 1}$$

Подставляя в последнее уравнение степень превращения x , выраженную как

$$x_A = \frac{c_{A, \text{вх}} - c_{A, \text{вых}}}{c_{A, \text{вх}}}$$

и учитывая, что постоянная времени $T = \tau = V_r/V_c$ приходим к соотношению (IV,46):

$$kT = k\tau = \frac{x_A}{1 - x_A}$$

Из последнего соотношения и уравнения (IV,46) следует, что величина $k\tau$ может служить мерой эффективности процесса.

Диффузионная модель (трубчатые проточные реакторы смешения)

Для трубчатого проточного реактора согласно уравнению (II,35) получим:

$$\frac{dc}{d\tau} = -w \frac{dc}{dx} + D_L \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{D_R \partial}{RDR} \left(R \frac{dc}{\partial R} \right) + (-w_r) \quad (\text{IV},47)$$

При наличии только продольного перемешивания в безразмерной форме для установившегося режима будем иметь

$$-\frac{dc}{dz} + \frac{D_L}{wL} \cdot \frac{d^2c}{dz^2} - k\tau c_A^n = 0 \quad (\text{IV},48)$$

или с учетом степени превращения компонента А:

$$-\frac{dx_A}{dz} + \frac{D_L}{wL} \cdot \frac{d^2x_A}{dz^2} + k\tau c_A^{n-1} (1-x_A)^n = 0 \quad (\text{IV},49)$$

Для реакции первого порядка решением уравнения (IV,49) является:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - x_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{wL}{D_L}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \cdot \frac{wL}{D_L}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \cdot \frac{wL}{D_L}\right)} \quad (\text{IV},50)$$

где

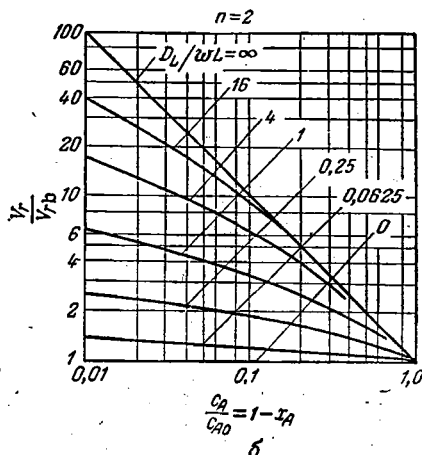
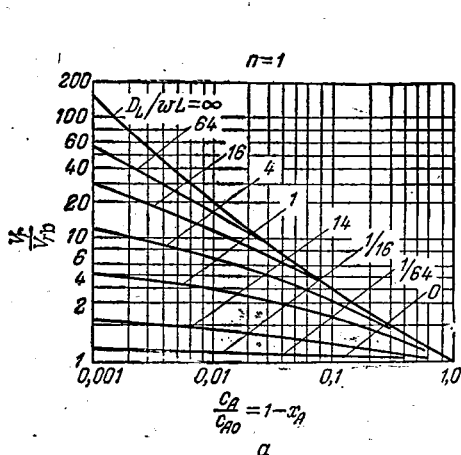
$$a = \sqrt{1 + 4k\tau (D_L/wL)}$$

Для малых отклонений от модели идеального вытеснения, т. е. для малых значений D_L/wL соотношение между реальным реактором (V_r, L_r, τ_r) и реактором идеального вытеснения ($V_{rb}, L_{rb}, \tau_{rb}$) приводит к следующим соотношениям: для одинаковой степени превращения

$$\frac{L_r}{L_{rb}} = \frac{V_r}{V_{rb}} = \frac{\tau_r}{\tau_{rb}} = 1 + k\tau \frac{D_L}{wL} = 1 + \frac{kD_L}{w^2} \quad (\text{IV},51)$$

при одинаковых размерах

$$\frac{c_{Ar}}{c_{Ab}} = 1 + (k\tau)^2 \frac{D_L}{wL} \quad (\text{IV},52)$$



Р и с. IV-2. Зависимость отношения объема реального реактора к объему реактора идеального вытеснения от доли непревращенного продукта:
а — реакция первого порядка; б — реакция второго порядка.

Графики зависимости отношения объема реального реактора к объему реактора идеального вытеснения (V_r/V_{rb}) от доли непревращенного продукта для различных значений параметра D_L/wL для реакций первого и второго порядка представлены на рис. IV-2. Оценку параметра D_L/wL для реакции дробного порядка можно сделать интерполяцией данных графиков. Величина параметра D_L/wL , найденная из рис. IV-2, должна быть умножена на безразмерное отношение d_r/L .

Модель каскада реакторов идеального смешения

В практике проведения химических реакций вследствие неполноты завершения процесса в одной ступени реактора идеального смешения и необходимости (по технологическим соображениям) обеспечить интенсивное перемешивание прибегают к использованию цепочки, или *каскада* реакторов идеального смешения (рис. IV-3).

Изменение концентраций в каскаде реакторов, согласно рис. IV-3, может быть представлено графически в следующем виде. Каждый реактор представляет одну ступень изменения концентраций, так как концентрации в каждом реакторе изменяются скачком. Соединяя вершины ступеней одной линией, получим кривую, аналогичную кривой реактора идеального вытеснения. Чем больше ступеней изменения концентраций, или, что то же самое, чем больше реакторов

в каскаде, тем ближе мы к реактору идеального вытеснения. С другой стороны, трубчатый реактор идеального вытеснения можно считать каскадом большого числа проточных реакторов с мешалками того же самого суммарного объема.

Ниже рассмотрены методы расчета каскада реакторов идеального смешения.

Алгебраический метод расчета каскада реакторов. По предыдущему для единичного реактора идеального смешения имеем:

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(-w_r)}$$

Обозначим концентрацию реагента, выходящего из последнего аппарата, через c_{Am} , где m — число реакторов. Тогда для каскада реакторов равных объемов запишем:

$$\tau_m = \frac{c_{m-1} - c_{Am}}{(-w_r)}$$

или

$$c_{Am} - \tau_m w_r = c_{Am-1}$$

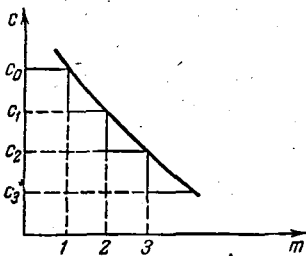
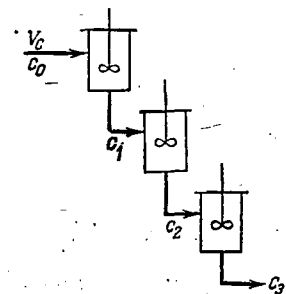


Рис. IV-3. Модель каскада реакторов:
 c — концентрация; m — число ступеней.

Для реакции первого порядка $(-w_r) = kc_{Am}$ и, следовательно

$$c_{Am} + \tau_m kc_{Am} = c_{Am} (1 + k\tau_m) = c_{Am-1}$$

откуда

$$c_{Am} = \frac{c_{Am-1}}{1 + k\tau_m} \quad c_{A1} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau_1}$$

$$c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

Если время пребывания во всех реакторах одинаково, то

$$c_{Am} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau)^m} \quad (\text{IV},53)$$

Логарифмируя последнее уравнение, получим число реакторов

$$m = \frac{\lg \frac{c_{A0}}{c_{Am}}}{\lg (1 + k\tau)} \quad (\text{IV},54)$$

Для реакций высоких порядков выражение c_{Am} через c_{A0} становится очень сложным и поэтому применение алгебраического метода затруднительно.

При полном объеме системы V , состоящей из m реакторов, время пребывания в системе $\tau = V/V_{\text{сек}}$ и среднее время пребывания для каждого реактора τ/m . В этом случае степень превращения в каскаде реакторов может быть представлена в виде:

$$x_A = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau/m)^m} \quad (\text{IV},55)$$

По полученному уравнению построен график (рис. IV-4). Так как величина $k\tau$ прямо пропорциональна объему, то из представленных кривых следует, что для всех значений x_A объем $1/k\tau$ (отнесенный к одному реактору) уменьшается с увеличением числа реакторов и возрастанием степени превращения.

В табл. IV-1 представлены значения относительных объемов в зависимости от числа реакторов m и степени превращения x .

ТАБЛИЦА IV-1
Относительный объем m реакторов в каскаде

m	$x=0,5$		$x=0,9$		$x=0,98$	
	$k\tau$	$1/k\tau$	$k\tau$	$1/k\tau$	$k\tau$	$1/k\tau$
1	1	1	9	1	50	1
2	0,82	1 : 1,2	4,3	1 : 2,1	12,2	1 : 4,1
3	0,76	1 : 1,3	3,1	1 : 2,9	6,6	1 : 7,6

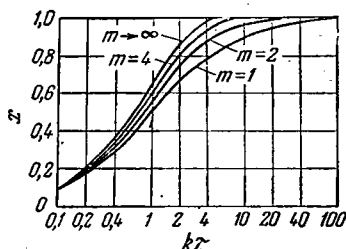


Рис. IV-4. Степень превращения для различного числа реакторов в каскаде.

Рис. IV-4 и табл. IV-1 могут служить для определения числа реакторов и общего объема реакторной системы. Так, например, принимая входные и выходные концентрации для различного числа реакторов в системе одинаковыми, при $x = 0,9$ найдем значения $k\tau$:

Число реакторов

$m=1$	$k\tau_1=9$
$m=2$	$k\tau_2=4,3=0,48$
$m=3$	$k\tau_3=3,1=0,34$

Полученные соотношения показывают, что при двух реакторах, общий объем можно уменьшить почти наполовину от объема, когда используется только один реактор и на треть при трех реакторах.

Итерационный метод расчета каскада реакторов. Итерационный метод позволяет получить модель и ее решение для любого порядка реакции n при любом числе реакторов и различных объемах реакторов³.

По предыдущему для любого порядка реакции n уравнение реактора идеального смешения можно представить в виде:

$$c_0 - c_m = k \left(\frac{V_r}{V_{\text{сек}}} \right) c_m^n \quad (\text{IV},56)$$

Преобразуем это уравнение

$$1 - \frac{c_m}{c_0} = \frac{2k}{2} \left(\frac{V_r}{V_{\text{сек}}} \right) c_0^{n-1} \left(\frac{c_m}{c_0} \right)^n \quad (\text{IV},57)$$

Введем обозначения

$$R = 2k \left(\frac{V_r}{V_{\text{сек}}} \right) c_0^{n-1} \quad (\text{IV},58)$$

$$v = \frac{c_m}{c_0} \quad (\text{IV},59)$$

Тогда

$$f(v) = \frac{R}{2} v^n + v - 1 = 0 \quad (\text{IV},60)$$

Определение степени превращения в реакторах сводится к нахождению корня уравнения (IV,60), расположенного между 0 и 1.

Решение можно выполнить методом итерации, используя для ускорения сходимости формулу Ньютона. Поскольку

$$f'(v) = \frac{nR}{2} v^{n-1} + 1$$

то формула итерации Ньютона принимает вид:

$$v_{\alpha+1} = v_{\alpha} - \frac{\frac{R}{2} v_{\alpha}^n + v_{\alpha} - 1}{\frac{nR}{2} v_{\alpha}^{n-1} + 1} \quad (\text{IV},61)$$

где α — номер итерации; n — порядок реакции.

Формула (IV,61) позволяет решить уравнение (IV,60) для любого порядка реакции n . В качестве начального приближения можно принять $v_{\alpha} = 1$.

Уравнения (IV,58) — (IV,60) могут быть записаны для любого i -го реактора в ряду:

$$\frac{R_i}{2} v_i^n + v_i - 1 = 0 \quad (\text{IV},60a)$$

$$v_i = \frac{c_i}{c_{i-1}} \quad (\text{IV},59a)$$

$$R_i = 2k_i \left(\frac{V_{ri}}{V_{\text{сек}}} \right) c_{i-1}^{n-1} \quad (\text{IV},58a)$$

где $i = 1, 2, \dots, n-1, m$.

Уравнение (IV,60a) можно решить для каждого реактора любого объема, начиная с первого.

Конечная концентрация реагентов или доля непрореагировавшего вещества в выходящем потоке $v = c_m/c_0$ составит:

$$v = v_1 v_2 v_3, \dots, v_{m-1}, v_m \quad (\text{IV},62)$$

Пример IV-1. В аппарате непрерывного действия с мешалкой емкостью $V_r = 200$ л проводится реакция, кинетика которой описывается уравнением

$$w_r = 1,6^{0,76} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Определить степень превращения реагента, если скорость подачи смеси $V_{\text{мин}} = 400$ л/мин и начальная концентрация $c_0 = 1,2$ кмоль/л.

Решение. По уравнению (IV,58) определяем значение параметра R

$$R = 2k \left(\frac{V_r}{V_{\text{мин}}} \right) c_0^{n-1} = 2 (1,6) \left(\frac{200}{400} \right) 1,2^{0,76-1} = 1,53$$

По формуле (IV,52) определяем значение v для порядка реакции $n = 0,76$.

$$v = 1 - \frac{\frac{1,53}{2} \cdot 1^{0,76} + 1 - 1}{\frac{0,76 \cdot 1,53}{2} \cdot 1^{0,76-1} + 1} = 0,53$$

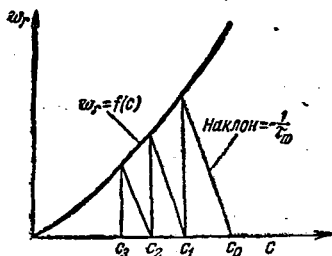
Отсюда степень превращения.

$$100 (1 - v) = 100 (1 - 0,53) = 47\%$$

Пример IV-2. Решить ту же задачу для условий примера IV-1, если реакция проводится в двух последовательных реакторах.

Решение. Для первого реактора имеем: $R_1 = 1,53$; $v_1 = 0,53$. Для второго реактора

$$R_2 = 2 (1,6) \frac{200}{400} (1,2 \cdot 0,53)^{0,76-1} = 1,783$$



Р и с. IV-5. Графическое представление числа реакторов в каскаде.

Используя формулу (IV,61), получим:

$$v_2 = 1 - \frac{\frac{1,783}{2} \cdot 10,76 + 1 - 1}{\frac{0,76 \cdot 1,783}{2} \cdot 10,76 - 1 + 1} = 0,485$$

Из уравнения (IV,62) находим:

$$v = v_1 v_2 = 0,53 \cdot 0,485 = 0,257$$

Отсюда степень превращения

$$100(1 - 0,257) = 74,3\%$$

В рассматриваемых случаях для решения уравнений оказывается достаточным одной итерации из-за сравнительно малой кривизны $f(v)$.

Графический метод расчета каскада реакторов. Преобразуем уравнение реактора идеального смешения к виду:

$$w_r = -\frac{c_m}{\tau_m} + \frac{c_{m-1}}{\tau_m} \quad (\text{IV,63})$$

Для заданной входной концентрации c_{m-1} уравнение (IV,63) является линейным относительно концентрации на выходе.

График, изображающий правую часть уравнения (IV,63) в координатах $w_r - c$, имеет вид прямой, тангенс угла наклона которой равен $1 - 1/\tau_m$ и пересекает ось абсцисс в точке начальной концентрации (рис. IV-5). Абсцисса пересечения указанной прямой с кривой, определяемой уравнением скорости реакции $w_r = f(c)$, позволяет найти значение концентрации на выходе каждой ступени каскада и на входе в последующую. При одинаковом объеме реакторов время пребывания реагентов одинаково и, следовательно, прямые будут параллельны. Построение продолжается до достижения заданной концентрации (см. рис. IV-5). Полученное число точек пересечения даст необходимое число реакторов m (на рисунке $m = 3$).

3. РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ ПО КРИВЫМ ОТКЛИКА БЕЗ УЧЕТА МАКРОСОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ. КОЭФФИЦИЕНТ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАКТОРА

Кривые отклика системы. Возвращаясь к рассмотрению математической модели аппарата, в котором протекает линейный процесс (например, химическая реакция первого порядка или диффузионный процесс) можно составить модель на основании аддитивности следующим образом:

$$\left[\begin{array}{l} \text{информация о времени} \\ \text{пребывания в аппарате} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{информация о кинетике} \\ \text{процесса со скоростью,} \\ \text{линейной по concentra-} \\ \text{ции} \end{array} \right] \rightarrow \left[\begin{array}{l} \text{математическая} \\ \text{модель линейной} \\ \text{системы} \end{array} \right]$$

Таким образом, имея из опыта кривую отклика (распределения) $C(\tau)$ для данного типа аппарата и информацию о кинетике про-

песса в виде значения $c_A = f(\tau)$, можно определить степень превращения в неидеальном аппарате.

Обозначим объемную скорость потока, входящего в систему, через V_c , общее количество вводимого в поток индикатора как V_n и мгновенное значение концентрации индикатора через c_n . Предположим далее, что индикатор за время $\Delta\tau$ проходит вследствие движения жидкости ограниченную площадь ΔF , где одновременно протекает химическая реакция и где истинная скорость жидкости лежит в пределах от w до $w + \Delta w$, при этом Δw мало по сравнению с w .

На основании материального баланса получим:

$$c_n V_c \Delta\tau = c_{n0} w \Delta F \quad (IV,64)$$

где c_{n0} — концентрация индикатора в импульсе; $\Delta\tau$ — продолжительность импульса; f — доля поперечного сечения от ΔF для жидкого потока.

Так как общее количество вводимого индикатора $V_n = V_c c_{n0} \Delta\tau$,

$$\text{то} \quad V_c^2 c_n \Delta\tau = V_n w f \Delta F \quad (IV,65)$$

или

$$f \Delta F = \frac{V_c^2 c_n \Delta\tau}{V_n w} \quad (IV,66)$$

Для реакции первого порядка будем иметь:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad (IV,67)$$

$$\frac{c_k}{c_n} = e^{-k\tau}$$

где τ — время протекания потока через реактор.

Пусть $c_{\text{вых}}$ — общее количество реагента, покидающего реактор в единицу времени; $c_{\text{вх}}$ — общее количество реагента, входящего в реактор в единицу времени, и $\Delta c_{\text{вых}}$ — количество реагента в жидкости, протекающей через площадь сечения реактора ΔF в единицу времени. Тогда

$$\Delta c_{\text{вых}} = c_k w f \Delta F \quad (IV,68)$$

Подставляя вместо $f \Delta F$ его значение из уравнения (IV,66), получим:

$$\Delta c_{\text{вых}} = \frac{c_n V_c^2 c_n w \Delta\tau}{V_n w} = \frac{c_n V_c^2 c_n \Delta\tau}{V_n}$$

Подставляя вместо c_k ее значение из уравнения (IV,67), найдем:

$$\Delta c_{\text{вых}} = \frac{c_n V_c^2 c_n e^{-k\tau} \Delta\tau}{V_n} \quad (IV,69)$$

Для всего реактора получим:

$$c_{\text{вых}} = \sum_1^{\infty} \Delta c_{\text{вых}} = \frac{c_n V_c^2}{V_n} \sum_{i=1}^{\infty} c_n e^{-k\tau_i} \Delta\tau_i \quad (IV,70)$$

где суммирование проводится по всем $\Delta\tau_i$.

Количество реагента, поступающего в реактор в единицу времени, составляет $V_{c_n} = c_{вх}$. Тогда доля непревращенного реагента

$$\frac{c_{вых}}{c_{вх}} = \frac{V_c}{V_n} \sum_1^{\infty} c_n e^{-k\tau} \Delta\tau_i \quad (IV,71)$$

При $\Delta\tau \rightarrow 0$ в пределе получаем интегральное соотношение:

$$\frac{c_{вых}}{c_{вх}} = \frac{V_c}{V_n} \int_0^{\infty} c_n e^{-k\tau} d\tau \quad (IV,72)$$

Из уравнения (IV,63) и кривой отклика системы для какого-либо уровня степени превращения можно вычислить константу скорости реакции. Общее количество вводимого индикатора V_n определяется из кривой отклика системы как площадь под этой кривой. С учетом кривой отклика уравнение (IV,72) приводится к виду:

$$\frac{c_k}{c_n} = \int_0^{\infty} C(\tau) e^{-k\tau} d\tau \quad (IV,73)$$

На практике затруднительно отделить чистую кинетику от гидродинамических факторов; в этом случае можно поступить следующим образом. Значение $C(\tau)$ получается, как обычно, из кривой отклика системы; далее методом подбора, чтобы удовлетворить принятой степени превращения, или отношению c_k/c_n , находится константа скорости реакции k . Величина k будет представлять собой истинную константу скорости реакции в реальных условиях протекания химического процесса. Ее значение будет зависеть только от химических и кинетических факторов, влияющих на процесс, и не будет зависеть от уровня смещения и характера проведения процесса.

Коэффициент эффективности реактора. Рассмотрим теперь методику определения так называемого коэффициента эффективности реактора, смысл которого станет ясен из последующего.

Предположим, что протекает некоторая реакция первого порядка. Затем примем произвольную, но достаточно высокую степень превращения, равную 90% ($c_k/c_n = 0,1$). Обычно эта величина достаточна, чтобы обнаружить изменение во времени пребывания по кривой распределения (кривой отклика системы).

По кривой отклика системы для данного реактора из уравнения (IV,73) находим «псевдоконстанту» скорости рассматриваемой гипотетической реакции k , при которой достигается степень превращения 90%:

$$\frac{c_k}{c_n} = 0,1 = \int_0^{\infty} C(\tau) e^{-k\tau} d\tau$$

Время пребывания τ найдем из уравнения (II,2)

$$\tau = \tau_{\text{ср}} = \frac{\int_0^{\infty} \tau c_n d\tau}{\int_0^{\infty} c_n d\tau} \approx \frac{\sum \tau c}{\sum c} \text{ сек}$$

Далее примем в качестве эталона реактор идеального вытеснения (100%-ная степень эффективности). Следующий этап расчета будет заключаться в определении времени пребывания, необходимого для достижения степени превращения 90% в реакторе вытеснения для найденной «псевдоконстанты» скорости реакции k .

Для реактора идеального вытеснения при реакции первого порядка получим:

$$\frac{c_k}{c_n} = 0,1 = e^{-k\tau} \text{ или } \tau_B = -\frac{\ln \frac{c_k}{c_n}}{k}$$

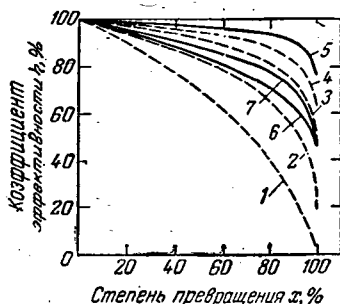


Рис. IV-6. Эффективность различных реакторов:

1 — реактор с мешалкой; 2 — два последовательно установленных реактора с мешалками; 3 — три последовательно установленных реактора с мешалками; 4 — четыре последовательно установленных реактора с мешалками; 5 — реактор со стационарным слоем (опытная установка), кривую отклика см. на рис. IV-7 а; 6 — промышленный реактор со стационарным слоем, кривую отклика см. на рис. IV-7, б; 7 — промышленный реактор со стационарным слоем, кривую отклика см. на рис. IV-7, в.

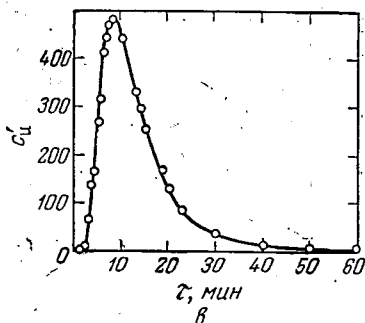
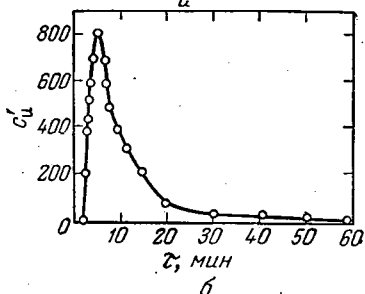
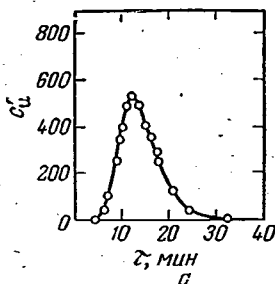


Рис. IV-7. Кривые отклика опытного и промышленного реакторов:

а — опытный реактор ($\tau_{\text{ср}} = 14,5$ мин, $\eta = 89,5\%$) — промышленный реактор ($\tau_{\text{ср}} = 10,5$ мин, $\eta = 63,5\%$), в — промышленный реактор после перезагрузки катализатора ($\tau_{\text{ср}} = 13,9$ мин, $\eta = 70\%$), c_n — относительная концентрация индикатора.

Тогда коэффициент эффективности реактора определится из соотношения:

$$\eta = \frac{\tau_B}{\tau_{cp}} 100\% \quad (IV.74)$$

На рис. IV-6 показано изменение эффективности различных реакторов ⁴. Как следует из этого рисунка, коэффициент эффективности для различных реакторов приближается к 100% при малой степени превращения: с повышением степени превращения значения коэффициента эффективности понижаются и для различных реакторов наблюдается более резкое расхождение. Реакторы, имеющие тот же самый коэффициент эффективности, обладают идентичными кривыми отклика.

Кривые отклика опытного (пилотного) и промышленного реакторов показаны на рис. IV-7. Из рис. IV-7, а видно, что кривая отклика для опытной установки близка к кривой отклика реактора идеального вытеснения и значительно отличается от кривых отклика промышленного реактора (рис. IV-7, б и в). Перезагрузка катализатора и достигнутое этим устранение каналов в слое позволило повысить эффективность реактора и улучшить распределение времени пребывания (рис. IV-7, в).

Пример IV-3. В реакторе (см. пример II-1) проводится процесс жидкофазного разложения, протекающий по уравнению: $-w_{rA} = kc_A$, где константа скорости $k = 0,307 \text{ мин}^{-1}$. Найти непревращенную долю реагента в реальном реакторе и сравнить с долей непревращенного реагента в аппарате идеального вытеснения тех же самых размеров. Среднее время пребывания $\tau_{cp} = 15 \text{ мин}$.

Для реактора идеального вытеснения без изменения объема имеем:

$$\tau = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-w_{rA}} = -\frac{1}{k} \int_{c_{Ao}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{Ao}}{c_A}$$

откуда

$$\frac{c_A}{c_{Ao}} = e^{-k\tau} = e^{-(0,307 \cdot 1,5)} = 0,01$$

ТАБЛИЦА IV-2

τ	$C(\tau)$	$k\tau$	$e^{-k\tau}$	$e^{-k\tau} C(\tau)\Delta\tau$
5	0,03	1,53	0,2154	$0,215 \cdot 0,03 = 0,0323$
10	0,05	3,07	0,0474	0,0116
15	0,05	4,60	0,0100	0,0025
20	0,04	6,14	0,0021	0,0004
25	0,02	7,68	0,0005	0,0001
30	0,01	9,21	0,0001	0
				$\sum e^{-k\tau} C(\tau)\Delta\tau = 0,0469$

Следовательно, доля непрореагировавшего реагента в аппарате идеального вытеснения равна 1%. Для реального реактора доля непрореагировавшего реагента определится из уравнения (IV,73), расчеты по которому сведены в табл. IV-2. Отсюда доля непрореагировавшего реагента в реальном аппарате приблизительно равна 4,7%, т. е. больше, чем в идеальном реакторе.

4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ РЕАКТОРОВ

Сравнение эффективности моделей реакторов обычно производится по двум крайним моделям: идеального смешения и идеального вытеснения. Выполним такое сравнение на примере простой реакции первого порядка.

Согласно уравнению (IV,36) для модели идеального вытеснения будем иметь:

$$v = -\frac{\ln(1-x_A)}{k}$$

В соответствии с уравнением (IV,46) для модели идеального смешения получим:

$$\tau_m = \frac{x_A}{k(1-x_A)}$$

Разделив второе уравнение на первое, найдем:

$$\frac{\tau_m}{\tau_v} = \frac{x_A}{(1-x_A) \ln(1-x_A)} \quad (\text{VI,75})$$

На рис. IV-8 представлен график уравнения (IV,75). Из графика следует, что при достижении $x = 70\%$ необходимое время пребывания в процессе перемешивания удваивается, а при $x = 85\%$ — увеличивается в 3 раза. Учитывая, что время пребывания прямо пропорционально объему реактора, найдем, что требуемый объем реактора идеального смешения всегда будет больше объема реактора идеального вытеснения. Соответственно при равных объемах реакторов степень превращения в реакторе идеального вытеснения всегда выше, чем в реакторе идеального смешения. Отношение объемов возрастает с увеличением порядка реакции. Только для нулевого порядка реакции объемы одинаковы.

С увеличением объема системы в процессе реакции увеличивается отношение объемов реакторов, с уменьшением объема системы их отношение уменьшается.

При прохождении реакционной смеси через реактор идеального вытеснения значение x увеличивается по длине реактора; поскольку для

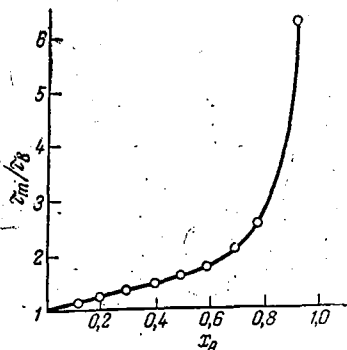


Рис. IV-8. Зависимость относительного времени пребывания от степени превращения.

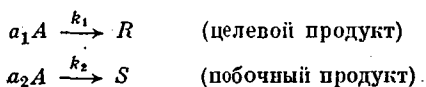
простых реакций с возрастанием x скорость реакции уменьшается, то значение средней скорости будет лежать между ее максимальным значением в начале реактора и минимальным на выходе из него.

При прохождении реакционной смеси через реактор идеального смешения значение x в каждой точке аппарата соответствует величине x на выходе из реактора и средняя скорость процесса равна низкому значению скорости на выходе из реактора.

При сравнении обеих моделей реакторов в изотермических условиях отметим следующее: при одном и том же значении степени превращения на выходе реактор идеального вытеснения всегда характеризуется наивысшей средней скоростью процесса, следовательно, необходимый объем реактора такого типа будет наименьшим.

В табл. IV-3 приведены значения конечных концентраций компонентов в реакторах идеального вытеснения и идеального смешения и соответствующее время пребывания в изотермических условиях. На основании этой таблицы легко можно вычислить выход, селективность и степень превращения для различных типов реакций.

Эффективность модели реактора сказывается не только на степени превращения, но и на распределении продуктов реакции. В качестве примера рассмотрим разложение компонента A , проходящее двумя путями:



в соответствии с уравнениями кинетики

$$w_{rR} = \frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A^{a_1} \quad (\text{IV},76)$$

$$w_{rS} = \frac{dc_S}{d\tau} = k_2 c_A^{a_2} \quad (\text{IV},77)$$

Разделив уравнение (IV,77) на уравнение (IV,76), получим скорость образования S относительно R :

$$\frac{w_{rS}}{w_{rR}} = \frac{k_2}{k_1} c_A^{a_2 - a_1} \quad (\text{IV},78)$$

При увеличении или уменьшении правой части полученного уравнения соответственно будет увеличиваться или уменьшаться отношение продуктов S/R .

Уравнение (IV,78) показывает, что только одна переменная C_A может влиять на величину левой части этого уравнения, так как k_1 , k_2 , a_1 и a_2 — величины постоянные для данной системы при данной температуре.

Очевидно, что для достижения относительно высоких выходов необходимо поддерживать низкие значения C_A . Это обеспечивается одним из следующих способов: использованием реактора идеального

смещения, в котором концентрация реагента моментально достигает минимального возможного значения на выходе; введением рецикла, уменьшающего входную концентрацию и понижающего концентрацию компонента А в реакторе; уменьшением давления или увеличением содержания инертных примесей для газофазных систем.

Для получения относительно высоких выходов продукта S , если бы он был целевым продуктом, наоборот, необходимо иметь высокие значения концентрации реагента C_A , что достигается одним из следующих способов: использованием реактора идеального вытеснения, где концентрация C_A снижается постепенно от начальных высоких значений; увеличением общего давления в газофазных системах или исключением инертных примесей из питания, что позволяет поднять концентрацию реагента на входе в реактор; исключением рецикла продуктов.

Влияние кинетических параметров на распределение продуктов проявляется следующим образом:

1. Если $a_1 > a_2$ или порядок реакции для целевого продукта выше, чем для побочного, тогда $(a_2 - a_1)$ — величина отрицательная. Из уравнения (IV-78) следует, что соотношение S/R будет мало при высоких значениях C_A . Проведение в этом случае процесса в реакторах вытеснения привело бы к предпочтительному образованию целевого продукта R и, следовательно, потребовался бы минимальный размер реактора.

2. Если $a_1 < a_2$ или порядок реакции для целевого продукта ниже, чем для побочного, то для предпочтительного образования R нужны были бы более низкие концентрации реагента. Это вызывает необходимость иметь реактор больших размеров. В этом случае оптимальное проектирование обеспечивается экономическим балансом стоимости выделения побочного продукта и большими капитальными затратами на операции, требуемые при громоздком оборудовании.

3. Если $a_1 = a_2$, т. е. реакции одного и того же порядка, то уравнение (IV-78) принимает вид:

$$\frac{w_r S}{w_r R} = \frac{dc_S}{dc_R} = \frac{k_2}{k_1} = \text{const} \quad (\text{IV},79)$$

Другими словами, распределение продуктов постоянно при данном отношении констант скоростей реакций k_2/k_1 и не зависит от типа реактора.

Изменять соотношение продуктов можно, изменяя величину отношения k_2/k_1 изменением температурных условий процесса, если энергии активации двух реакций отличны друг от друга, и применением селективного катализатора.

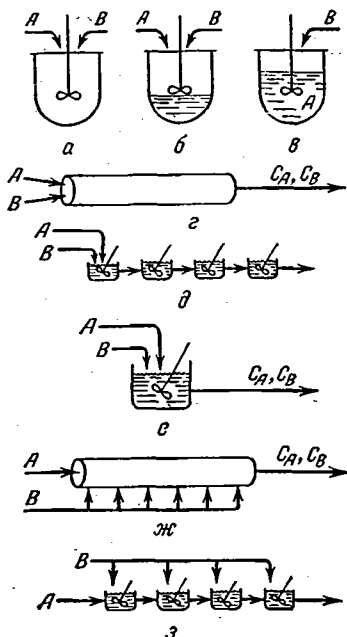
В результате проведенного анализа для параллельных реакций распределение продуктов подчиняется следующим правилам:

для реакций одного и того же порядка распределение продуктов не зависит от типа реактора и концентрации реагентов;

Конечные концентрации и время пребывания компонентов в реакторах идеального вытеснения и идеального смешения в изотермических условиях

Реакции	Порядок	Основные дифференциальные уравнения	Реактор идеального вытеснения	Проточный реактор идеального смешения
Необратимые $A \rightarrow R$	1	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$	$c_A = c_{A0}e^{-k\tau}$	$c_A = \frac{c_{A0}}{k\tau + 1}$
	2	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k\tau$	$c_A = a^2 + 2ac_{A0}^{1/2}; a = \frac{2k}{\tau}$
	1/2	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^{1/2}$	$c_A = \left[\frac{c_{A0}}{2} - 0,5k\tau \right]^2$	$c_A = c_{A0} + 0,5a^2 - a \left(c_{A0} - \frac{a^2}{4} \right)^{1/2}; a = k\tau$
	n	$-\frac{dc}{d\tau} = kc_A^n$	$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = (n-1)k\tau$	$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{kc_A^n}$
$A+B \rightarrow R$ $A+B \rightarrow R+S$	2	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_Ac_B$ $\frac{dx_A}{d\tau} = k(1-x_A)(M-x_A)$	$M \neq 1$ $\frac{1}{1-M} \ln \left[\frac{M(1-x_A)}{M-x_A} \right] = c_{A0}k\tau$ $M = 1$ $\frac{x_A}{1-x_A} = c_{A0}^2k\tau$	$M \neq 1$ $\frac{x_A}{(1-x_A)(M-x_A)} = c_{A0}k\tau$ $M = 1$ $\frac{x_A}{(1-x_A)^2} = c_{A0}k\tau$
Параллельные $A \xrightarrow{k_1} R$	1	$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1c_A + k_2c_A$	$c_A = c_{A0}e^{-(k_1+k_2)\tau}$	$c_A = \frac{c_{A0}}{1+(k_1+k_2)\tau}$

$A \xrightarrow{k_2} S$		$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A$ $\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A$	$c_R = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) c_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}]$ $c_S = \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) c_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}]$	$c_R = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$ $c_S = \frac{k_2 \tau c_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$
Последовательные $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$	1	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$ $\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R$ $\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_R$	$c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau}$ $c_R = \frac{1}{\frac{k_2}{k_1} - 1} c_{A0} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau})$ $c_S = c_{A0} - c_A - c_R$ $\frac{c_{R \max}}{c_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$ $\tau_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}$	$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 \tau}$ $c_R = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$ $c_S = \frac{k_2 \tau c_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$ $\frac{c_{R \max}}{c_{A0}} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} + 1 \right]^2}$ $\tau_{\max} = \frac{1}{\sqrt{k_2 k_1}}$
Смешанные $A + B \xrightarrow{k_1} R$ $R + B \xrightarrow{k_2} S$	1	$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B$ $\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B - k_2 c_R c_B$ $\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A c_B - k_2 c_R c_B$ $\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_R c_B$	$c_R = \frac{c_{A0}}{1 - k_2/k_1} \left[\left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{c_A}{c_{A0}} \right] + c_{R0} \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}}; \frac{k_2}{k_1} \neq 1$ $c_R = c_A \left(\frac{c_{R0}}{c_{A0}} - \ln \frac{c_{A0}}{c_A} \right); \frac{k_2}{k_1} = 1$ $c_{A0} + c_{R0} + c_{S0} = c_A + c_R + c_S$ $\Delta c_A + \Delta c_R + \Delta c_S = 0$ $\Delta c_B + \Delta c_R + 2\Delta c_S = 0$	$c_A = c_{A0} - \tau (k_1 c_A c_B)$ $c_R = c_{R0} - \tau (k_2 c_R c_B - k_1 c_A c_B)$ $c_R = \frac{c_A (c_{A0} - c_A + c_{R0})}{c_A + \frac{k_2}{k_1} (c_{A0} - c_A)}$ $c_{A0} + c_{R0} + c_{S0} = c_A + c_R + c_S$



Р и с. IV-9. Схемы организации потоков в реакторах различных моделей:

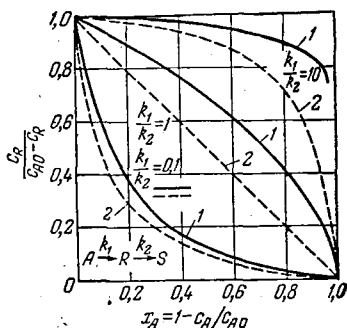
а — оба реагента вводятся в одно и то же время до начала реакции (c_A и c_B — высокие); б — оба реагента вводятся медленно до завершения реакции после каждой порции (c_A и c_B — высокие); в — А загружается сразу; В — постепенно (c_A — высокая, c_B — низкая); г — реактор идеального вытеснения (c_A и c_B — высокие); д — каскад реакторов; е — реактор идеального смешения (c_A и c_B — низкие); ж — реактор идеального вытеснения с питанием по ходу процесса (c_A — высокая, c_B — низкая); з — каскад с питанием каждого реактора.

для реакций различных порядков высокая концентрация предпочтительнее при реакции высокого порядка, низкая — при реакции низшего порядка.

Для достижения желаемого распределения продуктов нужно поддерживать концентрации компонентов на требуемом уровне. Для этого при проведении процесса должны быть организованы соответствующим образом потоки реагентов. Возможные схемы организации потоков представлены на рис. IV-9. В реакторе периодического или полунепрерывного действия можно менять условия подачи реагентов. В непрерывно действующем реакторе можно организовать процесс, протекающий при высоких концентрациях компонентов А и В. Для этого надо взять реактор идеального вытеснения.

Р и с. IV-10. Сравнение реакторов идеального вытеснения и идеального смешения для последовательных реакций:

а — реактор идеального вытеснения;
б — реактор идеального смешения.



Для обеспечения низкой концентрации компонентов А и В оптимальным решением является выбор реактора идеального смешения. Можно также поддерживать концентрацию одного компонента высокой, а концентрацию другого — низкой, т. е. подавать А непрерывно, а В — порциями.

На рис. IV-10 представлена зависимость относительного выхода целевого продукта R от кинетических параметров и типа реактора θ для последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$. Из рисунка следует: во-первых, выход промежуточного продукта R в реакторе идеального смешения, во-вторых, при высоких отношениях k_1/k_2 наблюдается высокая степень превращения, при малых — наоборот, т. е. необходимо соответственно вводить или не вводить рецикл.

Приведенные выше анализы весьма удобно и быстро проводить на аналоговых вычислительных машинах. Для решения подобных задач были составлены структурные схемы набора их на машинах, рассмотрены типовые химические реакции и рассчитаны оптимальные выходы продуктов ⁵.

5. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ВЫХОДОМ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА, СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ И СТЕПЕНЬЮ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРОВ

Рассмотрим реакцию вида:



Выходом целевого продукта (например, R) называется отношение количества этого продукта к количеству исходного реагента

$$\Phi_R = \frac{r(R)}{\alpha(A)} = \frac{c_R}{c_{A_0}} \quad (\text{IV},80)$$

где α , r — стехиометрические коэффициенты; c_R — концентрация целевого продукта; c_{A_0} — начальная концентрация исходного реагента.

Селективность определяется как соотношение количеств целевого продукта и превращенного исходного реагента: для реактора идеального смешения

$$\Phi_R = \frac{c_R}{c_{A_0} - c_A} \quad (\text{IV},81)$$

для реактора любой модели

$$\Phi_R = \left| \frac{w_{rR}}{w_{rA}} \right| \quad (\text{IV},81a)$$

Степень превращения по предыдущему (см. стр. 285) определяется как отношение количества превращенного исходного реагента к начальному количеству этого реагента:

$$x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}}$$

Связь между приведенными параметрами дается в виде следующих соотношений:

для реактора идеального смешения

$$\Phi_R = \frac{c_R}{c_{A_0}} = \frac{c_R}{c_{A_0} - c_A} \cdot \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}} = \Phi_R x_A \quad (\text{IV},82)$$

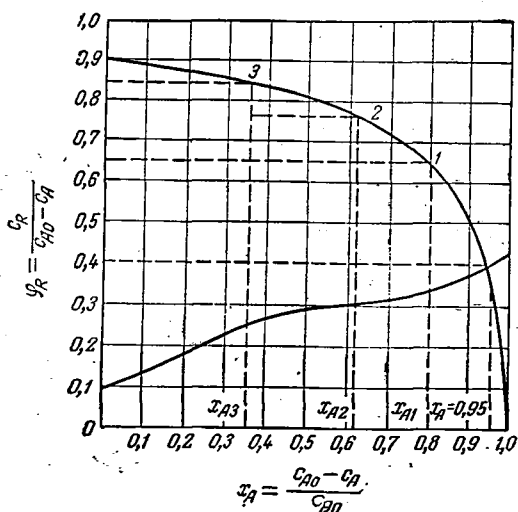
для реакторов идеального вытеснения или реактора периодического действия

$$\Phi_R = \frac{1}{(A)} \int_0^{(A)} \Phi_R d(A) = -\frac{1}{c_{A_0}} \int_{c_{A_0}}^{c_A} \Phi_R dc_A = \int_0^{x_A} \Phi_R dx_A \quad (\text{IV},83)$$

для каскада реакторов идеального смешения

$$\Phi_R = \frac{1}{(A)} \sum_{i=1}^N \Phi_{R,i} \Delta(A)_i = \frac{1}{c_{A_0}} \sum_{i=1}^N \Phi_{R,i} (c_{A_i} - c_{A,i-1}) = \sum_{i=1}^N \Phi_{R,i} (x_A)_i \quad (\text{IV},84)$$

Графическое представление зависимости селективности Φ_R от степени превращения x_A (рис. IV-11) позволяет непосредственно выбрать оптимальную модель реактора для достижения максимального выхода Φ_R . На таком графике выход, достигаемый в реакторе идеального вытеснения и реакторе периодического действия, определяется площадью под кривой между x_{A0} и $x_A = x_A$. Выход в модели реактора идеального смешения представляется в виде площади прямоугольника, касающегося углом верхнего основания кривой селективности и имеющим ширину основания, равную разности заданных степеней превращения.



селективности и имеющим ширину основания, равную разности заданных степеней превращения.

Для модели каскада реакторов идеального смешения выход численно равен сумме площадей прямоугольников, каждый из которых имеет ширину, равную $x_{A_i} - x_{A,i-1}$ и касается кривой селективности при значении ординаты $\Phi_{R,i}$, где R — желаемый продукт. Максимальная из полученных площадей указывает на наличие оптимального режима выхода.

Рис. IV-11. Зависимость селективности от степени превращения.

При уменьшении селективности с ростом сте-

пени превращения (верхняя кривая на рис. IV-11) площадь под кривой будет большей для реактора. Если же селективность увеличивается (нижняя кривая на рис. IV-11), то больший выход достигается в реакторе идеального смешения. Максимизацию выхода можно осуществить соответствующим подбором степеней превращения для заданного числа аппаратов идеального смешения в каскаде реакторов до достижения максимальной суммарной площади прямоугольников.

Соотношение между площадями прямоугольников, представляющих реакторы идеального смешения, можно использовать двумя способами. Для медленных реакций компоненты должны вводиться в первый реактор по ходу каскада; в этом случае относительные площади прямоугольников выражают относительные объемы реакторов или времена пребывания, соответствующие оптимальным выходам. Для быстрых реакций один компонент необходимо вводить в первый реактор по ходу каскада из реакторов одинакового объема; в данном случае относительные площади прямоугольников выражают долю исходного реагента, который должен вводиться в каждый реактор.

При прохождении кривой селективности через максимум можно подобрать оптимальную комбинацию моделей идеального вытеснения — смешения и выбрать относительную степень превращения в каждом реакторе или относительное время пребывания либо оптимальный подвод реагентов (см. стр. 383).

6. МОДЕЛИ ВЫТЕСНЕНИЕ — СМЕШЕНИЕ И СМЕШЕНИЕ — ВЫТЕСНЕНИЕ. ЭФФЕКТ ПРОСКАЛЫЗЫВАНИЯ

Рассмотрим зависимость степени превращения от параметров вытеснения и смешения для простейших комбинированных моделей ^{7, 8}.

Модель вытеснение — смешение ($b - m$). Реагенты сначала движутся по принципу идеального вытеснения, а затем идеально смешиваются (рис. IV-12, а).

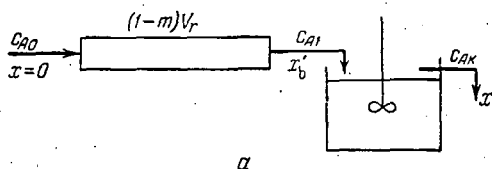
Если через m обозначить долю объема реактора, в которой происходит идеальное смешение, то объем этой зоны составит mV_r , а объем зоны идеального вытеснения будет равен $(1 - m) V_r$. Тогда для зоны идеального вытеснения справедливо уравнение:

$$(1-m) \frac{V_r}{V_c} = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{w_{rb}} \quad (\text{IV},85)$$

Аналогично для зоны идеального смешения найдем:

$$c_{A1} - c_{Ak} = \frac{w_{rm} m V_r}{V_c} \quad (\text{IV},86)$$

Решаем полученное уравнение и уравнение для модели идеального вытеснения совместно при равном времени пребывания, полагая, что c_A соответствует теоретически достижимой выходной концентрации из реактора идеального вытеснения.



Для реакции первого порядка имеем:

$$\frac{c_{A0}}{c_{Ab}} = \left(1 + m \ln \frac{c_{A0}}{c_{A1}}\right) \times \left(\frac{c_{A0}}{c_{A1}}\right)^{1-m} \quad (\text{IV},87)$$

$$x = 1 - \frac{(1-x_b)^{1-m}}{1 - \ln(1-x_b)^m} \quad (\text{IV},88)$$

Для реакции второго порядка получим:

$$m = \frac{x_b - x}{2x_b(1-x)} \times \left[1 + \sqrt{1 + 4 \frac{1+x_b}{x_b-x}}\right] \quad (\text{IV},89)$$

Рис. IV-12. Комбинированные модели реакторов:

а — модель вытеснения — смешение (b — m); б — модель смешение — вытеснение (m — b).

где x_b — степень превращения, рассчитанная в предположении модели идеального вытеснения.

Для реакции второго порядка с двумя реагентами типа $A + B \rightarrow \text{продукт}$ имеем:

$$(1-x) \left[(M-1) + (M-x) \ln \left(\frac{M-x_b}{M(1-x_b)} \right)^m \right] = \frac{(M-1)^2}{M \left[\frac{M-x_b}{M(1-x_b)} \right]^{1-m}} \quad (\text{IV},90)$$

где $M = c_{B0}/c_{A0}$.

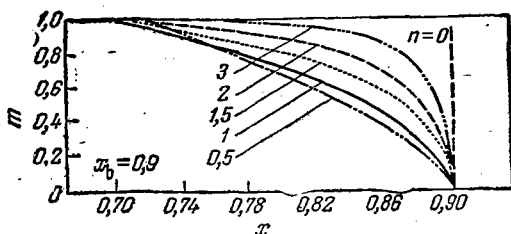
Для реакции третьего порядка находим:

$$\begin{aligned} m^3 - \left\{ \frac{4 \left[0,25 \left(\frac{c_{A0}}{c_A} \right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} \right)^2 \right]}{(c_{A0}/c_A)^2 - 1} \right\} m^2 - \\ - \left\{ \frac{4 \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} \right)^2 \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A} \right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} \right)^2 \right]}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A} \right)^2 - 1 \right]^2} \right\} m - \\ - \left\{ \frac{4 \left(\frac{c_A}{c_{Ak}} \right)^4 \left[\left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} \right)^2 \right]}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A} \right)^2 - 1 \right]^3} \right\} = 0 \quad (\text{IV},91) \end{aligned}$$

Для реакции нулевого порядка $x = x_b$ независимо от величины m и, следовательно, степень превращения зависит только от общего времени пребывания.

На рис. IV-13 представлено изменение степени превращения и доли объема зоны идеального смешения для реакций различного

порядка в аппарате, работающем по модели $(b-m)$ при допущении, что величина x в реакторе идеального вытеснения при том же времени пребывания достигала 90%. Как следует из графика, при увеличении m степень превращения по сравнению с реактором идеального вытеснения уменьшается и тем более резко, чем выше порядок реакции.



Р и с. IV-13. Изменение степени превращения и доли объема зоны смешения модели вытеснения — смешение для реакций различного порядка.

Модель смешение — вытеснение $(m-b)$. В соответствии с рис. IV-12, б для зоны смешения будем иметь:

$$c_{A0} - c_{A1} = \frac{w_{rm} m V_r}{V_c} \quad (\text{IV},92)$$

для зоны вытеснения найдем:

$$- \int_{c_{A1}}^{c_{Ak}} \frac{dc}{w_{rb}} = \frac{(1-m) V_r}{V_c} \quad (\text{IV},93)$$

Если бы реактор являлся реактором идеального вытеснения, то входная и выходная концентрации c_b соответствовали бы времени τ_b или V_r/V_c , определяемому уравнением (IV,34). Решая совместно уравнения (IV,34) и (IV,92), получим:

$$c_{A0} = c_b + \frac{m}{n-1} c_{A1} (c_b^{1-n} - c_{A0}^{1-n}) \quad (\text{IV},94)$$

Решая совместно уравнения (IV,34) и (IV,93), находим:

$$c_{A1}^{1-n} = c_{Ak}^{1-n} - (1-m) (c_b^{1-n} - c_{A0}^{1-n}) \quad (\text{IV},95)$$

Комбинируя последнее уравнение с уравнением (IV,92), получим необходимое решение.

Для реакции второго порядка имеем:

$$m = \frac{(c_{A0}/c_B - c_{A0}/c_{Ak}) + \sqrt{c_{A0}/c_B - c_{A0}/c_{Ak}}}{c_{A0}/c_B - 1} \quad (\text{IV},96)$$

$$m = \frac{x_b - x}{x_b(1-x)} + \sqrt{\left[\frac{x_b - x}{x_b(1-x)} \right] \left[\frac{1-x_b}{x_b} \right]} \quad (\text{IV},97)$$

Для реакции второго порядка типа $A + B \rightarrow$ продукт находим:

$$\begin{aligned} & \frac{M}{M-1} \left\{ 1 - \frac{1-x}{M-x} \left[\frac{x-x_b}{M(1-x_b)} \right]^{1-m} \right\}^2 = \\ & = 1 + \frac{1-x}{M-x} \left\{ \ln \left[\frac{M-x_b}{M(1-x_b)} \right]^m - 1 \right\} \left[\frac{M-x_b}{M(1-x_b)} \right]^{1-m} \end{aligned} \quad (\text{IV},98)$$

Для реакции нулевого порядка получим результат, аналогичный модели $(b-m)$, так как $x = x_b$ не зависит от степени перемешивания.

Для других порядков реакций будем иметь:

при $n=0,5$

$$m = \frac{\sqrt{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right] \left\{ \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1 + 2\left(\frac{c_{A0}/c_b}{c_{A0}/c_{Ak}}\right)\right] - \left(\frac{c_{A0}/c_{Ak} - 1}{c_{A0}/c_{Ak}}\right) \frac{c_{A0}}{c_b} \right\}}}{\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1} \quad (\text{IV,99})$$

при $n=1,5$

$$m^3 - 3 \left[\frac{(c_{A0}/c_b)^{0,5} - 1 - (c_{A0}/c_{Ak})^{0,5}}{(c_{A0}/c_b)^{0,5} - 1} \right] m^2 + 3m \left\{ \frac{\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} - 1\right) - \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right] \left[2\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^{0,5} - \left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} + 1\right]}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right]^2} \right\} - \left\{ \frac{\left(3\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} - 1\right) \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right] + \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1 - 3\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right] \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^{0,5} \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}} - 1\right)}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right]^3} \right\} = 0 \quad (\text{IV,100})$$

при $n=3$

$$m^3 - 3 \left[\frac{(c_{A0}/c_b)^2 - (c_{A0}/c_{Ak})^2 - 0,25}{\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^2 - 1} \right] m^2 + 3 \left\{ \frac{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^2 - 1\right] \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^2 - 2\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2\right] + \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2 - 1}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^{0,5} - 1\right]^2} \right\} m - \left\{ \frac{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^2 - 1\right] \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2 - 2\right] - \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2\right] \left[3\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2 - 1\right] - \left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^4 \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2 - 1\right]}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_b}\right)^2 - 1\right]} \right\} = 0 \quad (\text{IV,101})$$

На рис. IV-14 представлена зависимость времени пребывания в реакторах $(b - m)$ и $(m - b)$ по отношению к времени пребывания в реакторе идеального вытеснения.

Сопоставление моделей $(b - m)$ и $(m - b)$ по степени превращения, времени пребывания и размеру зоны смешения при данной величине x представлено на рис. IV.15.

Эффект проскальзывания проявляется в том, что часть поступающих в реактор компонентов подходит к выходному штуцеру не реагируя. Этот эффект становится особенно заметным в реакторах с малой интенсивностью смешения.

На рис. IV.16 представлен проточный реактор с мешалкой, где наблюдается проскальзывание, выраженное в долях $(1 - z)$ от поступающего в аппарат объема жидкости V_c ; при этом z — доля объема жидкости, поступающей в аппарат и проходящая зону интенсивного смешения. Малая интенсивность перемешивания приводит к появлению застойных зон.

В соответствии с рис. IV-16 влияние эффекта проскальзывания можно учесть следующим образом.

Доля объема интенсивного перемешивания составит:

$$m = \frac{c_{A0} - c_{Ak}}{c_{A0} - c_m} \cdot \frac{w_{rm}}{w_r} \quad (\text{IV},102)$$

$$w_{r,m} = k c_m^n \quad (\text{IV},102a)$$

$$w_r = k (c')^n \quad (\text{IV},102b)$$

Концентрация c' в зоне идеального смешения на основании материального баланса определяется по уравнению:

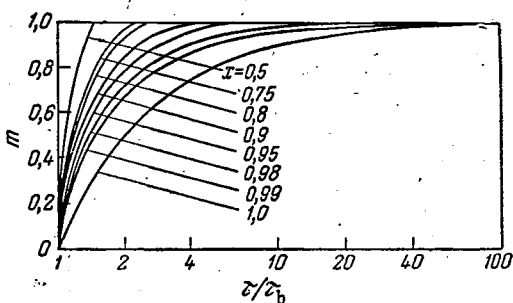
$$c' = \frac{c_{Ak} - (1 - z) c_{A0}}{z} \quad (\text{IV},103)$$

Подставляя уравнения (IV,102 a), (IV,102b) и (IV,103) в уравнение (IV,102) получим:

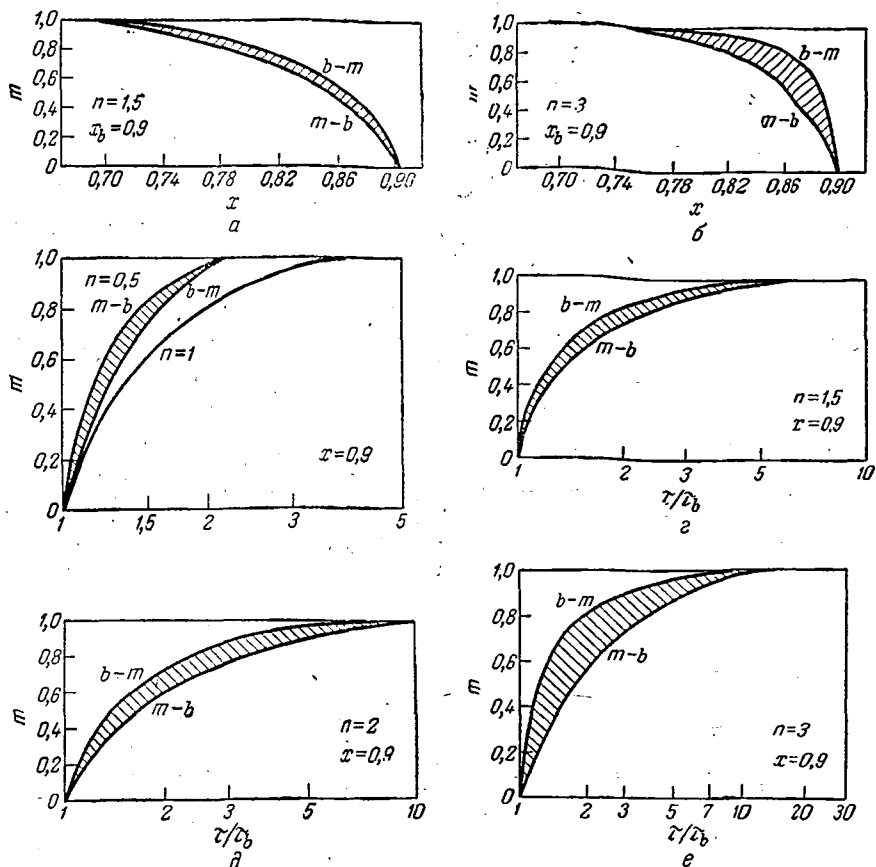
$$m = \left(\frac{c_{A0}/c_{Ak}}{c_{A0}/c_m} \right)^{n-1} \left[\frac{c_{A0}/c_{Ak} - 1}{c_{A0}/c_m - 1} \right] \left[\frac{z}{1 - (1 - z) - c_{A0}/c_{Ak}} \right]^n \quad (\text{IV},104)$$

$$m = \frac{x}{x_m} \left[\frac{z(1 - x_m)}{z - x} \right]^n \quad (\text{IV},105)$$

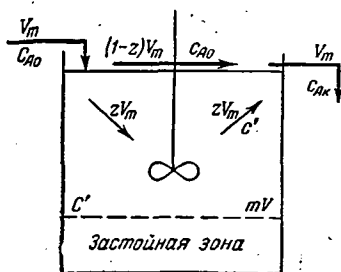
где x_m — степень превращения, достигаемая в реакторе идеального смешения,



Р и с. IV-14. Относительное время пребывания в моделях вытеснение — смешение $(b - m)$ и смешение — вытеснение $(m - b)$ для реакций первого порядка при различных степенях превращения.



Р и с. IV-15. Сопоставление моделей вытеснение — смешение ($b - m$) и смешение — вытеснение ($m - b$);
 а, б — изменение x с изменением величины m при времени пребывания, соответствующем;
 $x_b = 0,9$ ($n = 1,5$ и $n = 3$); в — г — изменение относительного времени пребывания τ/τ_b
 с изменением величины m при $x = 0,9$ для различных порядков реакций.



Р и с. IV-16. Модель с про-
 скальзыванием.

Из уравнения (IV.105) применительно к реакциям различных порядков можно сделать следующие выводы. Для $n = 0$ эффект проскальзывания теряет смысл:

$$m = \frac{x}{x_m} \quad (\text{IV.106})$$

т. е. степень превращения зависит только от эффективного объема смешения.

Для $n = 0,5$ имеем:

$$m = \frac{x}{x_m} \sqrt{\frac{z(1-z)}{z-x}} \quad (\text{IV.107})$$

Для $n = 1$ находим:

$$m = \frac{x}{x_m} \cdot \frac{z(1-x_m)}{z-x} \quad (\text{IV.108})$$

Для $n = 1,5$ получим:

$$m = \frac{x}{x_m} \left[\frac{z(1-x_m)}{z-x} \right]^{1,5} \quad (\text{IV.109})$$

Для $n = 2$ находим:

$$m = \frac{x}{x_m} \left[\frac{z(1-x_m)}{z-x} \right]^2 \quad (\text{IV.110})$$

При $M = c_{B0}/c_{A0}$

$$m = \frac{x}{x_m} \cdot \frac{z^2(1-x_m)(M-x_m)}{(zM-x)(z-x)} \quad (\text{IV.111})$$

Для $n = 3$

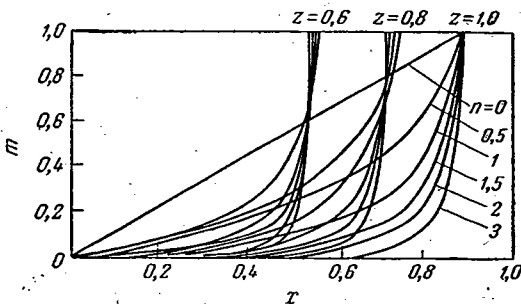
$$m = \frac{x}{x_m} \left[\frac{z(1-x_m)}{z-x} \right]^3 \quad (\text{IV.112})$$

Изменение степени превращения в зависимости от размеров зоны смешения и проскальзывания для реакций различных порядков при $x_m = 0,9$ представлено на рис. IV-17.

7. РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ ПО КРИВЫМ ОТКЛІКА С УЧЕТОМ МАКРОСОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Для установления модели при наличии смешения значение кинетики и вида выходных кривых (отклика системы), характеризующих время пребывания частиц в реакторе, оказывается недостаточным. Для объяснения механизма смешения в реакторе необходимо еще знать уровень смешения в системе (микро- или макроуровень), так как от этого зависит химическое взаимодействие.

Под смешением на микроуровне, или под микросостоянием системы понимают смешение на уровне индивидуальных молекул. Окружение каждой отдельной молекулы не содержит избытка молекул, которые вошли в аппарат одновременно с данной молекулой. Поступающая



Р и с. IV-17. Изменение степени превращения в зависимости от размеров зон смешения и проскальзывания для реакций различных порядков при времени пребывания, соответствующем $x_m = 0,9$.

жидкость диспергируется на молекулярном уровне в течение времени, много меньшего, чем среднее время пребывания τ . Система является химически однородной.

Под смешением на *макроуровне*, или под *макросостоянием системы* понимают смешение на уровне агрегатов молекул. Поступающая жидкость распределяется на отдельные агрегаты, в свою очередь равномерно распределенные по объему аппарата. Система остается полностью разделенной (сегрегированной).

Уровень состояния системы определяется так называемой *степенью разделения системы*, или *степенью сегрегации* I . Для понятия о степени сегрегации вводится представление о концентрации «в точке» и «возрасте жидкости в точке»⁹. Они означают концентрацию или возраст, усредненные по области очень небольшой в сравнении не только со всей системой, но и с размерами агрегатов молекул, но достаточно большой, чтобы содержать много молекул.

Пусть возраст молекулы определяется как время τ , которое прошло с того момента, когда молекула попала в систему. Тогда можно рассчитать дисперсию возраста всех молекул системы, т. е. средний квадрат отклонения возрастов молекул от среднего возраста:

$$\text{Var } \tau = \overline{(\tau - \bar{\tau})^2} \quad (\text{IV}, 113)$$

Где $\bar{\tau}$ — средний возраст всех молекул, которые находятся в системе в данный момент, общая черточка сверху указывает на среднее значение для всех молекул.

Если для каждой «точки» средний возраст молекул в ней обозначить через τ_p , то дисперсия возраста может служить мерой степени разделения:

$$\text{Var } \tau_p = \overline{(\tau_p - \bar{\tau})^2} \quad (\text{IV}, 114)$$

где общая верхняя черта указывает на усреднение по всем точкам.

При перемешивании на молекулярном уровне средний возраст всех молекул в каждой точке одинаков и равен среднему возрасту всех молекул в системе; тогда дисперсия возраста в разных точках равна нулю. Если перемешивание осуществляется на макроуровне, т. е. система полностью разделена, то дисперсия возраста между точками в системе равна дисперсии возраста всех молекул:

$$I = \frac{\text{Var } \tau_p}{\text{Var } \tau} = 1 \quad (\text{IV}, 115)$$

Для любой другой степени разделения I будет меньше единицы:

$$I = \frac{\text{Var } \tau_p}{\text{Var } \tau} = \frac{\overline{(\tau_p - \bar{\tau})^2}}{\overline{(\tau - \bar{\tau})^2}} \quad (\text{IV}, 116)$$

Предельному значению $I = 0$ соответствует состояние максимальной смешиваемости.

Для системы, имеющей распределение времени пребывания, аналогичное распределение в модели идеального смешения, величина I

может лежать между нулем (смещение на молекулярном уровне) и единицей (случай полного разделения). Для системы, соответствующей модели идеального вытеснения, где частицы потока не смешиваются, степень разделения достигает максимального значения, равного $I = 1$.

Установим влияние уровня смешения или состояния системы на степень превращения в реакторах. Для этого рассмотрим схемы расположения двух реакторов, соответствующих двум крайним моделям: идеального вытеснения и идеального смешения, соединенных последовательно (рис. IV-18).

Схемы отличаются тем, что по схеме *a* смешение происходит на более поздней стадии, а по схеме *b* — на более ранней. Общее распределение времени пребывания для обеих схем расположения реакторов одинаково (с. рис. IV-18) — для зоны вытеснения получается обычная дельта-функция (*b*) для зоны смешения — экспонента (*m*).

Пусть теперь обе указанные системы рассматриваются только как проточные аппараты (химическая реакция не происходит, применяемые, например, для снижения колебаний температуры и концентрации в установившемся потоке жидкости; тогда их эффект будет совершенно одинаковым. Иначе обстоит дело, когда смешение элементов жидкости происходит одновременно с химической реакцией. Хотя общая степень смешения в обеих рассматриваемых системах одинакова, смешение по второй схеме происходит на ранней стадии химической реакции, тогда как по первой схеме оно происходит на более поздней стадии. Это, естественно, приведет к разным выходам продукта из записываемых систем. Если реакция изотермическая и порядок ее больше единицы, более высокая конверсия достигается по первой схеме расположения аппарата. Согласно предыдущему, в реакторе *b* достигается более высокая степень разделения, чем в реакторе *m* ($I_b > I_m$).

На основании сказанного выше можно дать и другую трактовку влияния уровня смешения¹⁰. Вообразим реактор с полным разделением, представляющий собой длинную трубу, в который предполагается поток поршневого типа или идеального вытеснения с большим числом боковых выходов, размещенных на малых интервалах друг от друга (рис. IV-19). Поток через эти боковые выходы отбирается таким образом, что общее распределение времени пребывания для системы равно данному распределению времени пребывания, которое изучается.

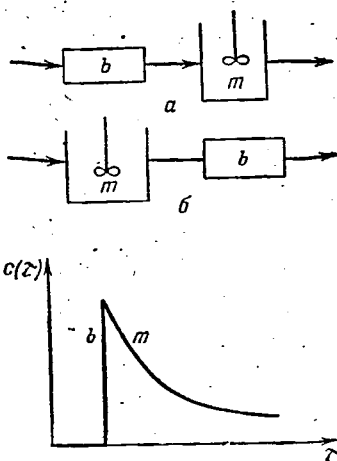
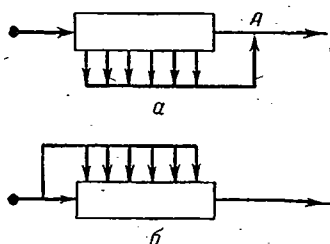


Рис. IV-18. Смешение на более поздней (*a*) и на более ранней (*b*) стадиях.



Р и с. IV-19. Реактор вытеснения с боковыми отводами (а) и реактор с максимальным смешением (б).

Предполагается также, что объем боковых отводов незначителен. В качестве точки в такой системе можно рассматривать очень короткий участок по длине трубы. Ясно, что распределение возраста в каждой точке чрезвычайно узкое и что в системе отсутствует смешение, за исключением смешения на общем выходе. Таким образом, молекулы с различными возрастами смешиваются так поздно, насколько это возможно, т. е. в точке А (рис. IV-19, а).

Из этой первой проточной системы, которая полностью разделена, вторая воображаемая проточная система, представляющая собой систему с максимальным смешением, может быть получена простым обращением потока. Тогда имеется много входов и один выход (рис. IV-19, б). Принимается, что смешение в радиальном направлении является идеальным и таким, что поступающая жидкость рассеивается непосредственно по всей длине трубы. Каждая молекула как только она входит в систему, смешивается с другими молекулами, которые покидают систему одновременно. Таким образом, перемешивание молекул осуществляется так рано, насколько возможно. Это состояние определяется как состояние «максимальной смешиваемости» — оно противоположно понятию полной сегрегации.

Подводя итоги изложенному, приходим к следующему важному выводу. *Для расчета химического реактора необходимо знать: 1) кинетику реакции; 2) функцию отклика системы, или кривую распределения времени пребывания; 3) свойства системы — наличие макро- или микросистемы и 4) иметь сведения о смешении на ранней или поздней стадии.*

Классическая кинетика изучает химические превращения на микроуровне, и соответственно рассматриваемые системы являются микросистемами. Все, что было сказано ранее о расчете химических превращений различных моделей реакторов, относится к микросистемам.

Рассмотрим теперь расчет химических реакторов на микроуровне для двух крайних моделей: идеального вытеснения и идеального смешения.

Реактор периодического действия (реактор идеального вытеснения по времени). Пусть реактор заполнен жидкостью в макросостоянии, содержащей реагент А. Поскольку каждый агрегат молекул жидкости ведет себя как собственный малый реактор периодического действия, степень превращения одинакова во всех агрегатах, т. е. полученный результат идентичен случаю заполнения реактора жидкостью в микросостоянии. Таким образом, для периодических процессов состояние агрегации не изменяется и не влияет на степень превращения или распределения.

Реактор идеального вытеснения. В этом случае поток полностью разделен на агрегаты молекул, поэтому превращение в агрегате будет проходить также, как и в предыдущем случае. Другими словами, для реактора идеального вытеснения микро- и макросостояния жидкости дают полную идентичность превращения.

Реактор идеального смешения. При введении жидкости в макросостоянии концентрация реагента в агрегатах молекул уменьшается также, как в периодически действующем реакторе и не достигает сразу минимального значения на выходе, что характерно для микро-состояния. Концентрация реагента изменяется в зависимости от длительности его пребывания в аппарате, определяемой функцией отклика.

Для реактора идеального смешения функция отклика по уравнению (II-36) представляется в виде:

$$C(\tau) = \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} \quad (\text{IV},117)$$

На основании уравнения (IV,73) среднюю концентрацию выходящего из аппарата реагента C_A' найдем как

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 1 - x_A = \int_0^{\infty} \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{пер}} c(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{пер}} \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (\text{IV},118)$$

где $(c_A/c_{A0})_{\text{пер}}$ — соотношение конечной и начальной концентрации реагента для реактора периодического действия.

Используем уравнение (IV,118) для нахождения степени превращения на макроуровне в случае реакции первого порядка. По предыдущему для периодически действующего реактора (реактора идеального вытеснения) получим (см. табл. IV-3):

$$\left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{пер}} = e^{-k\tau} \quad (\text{IV},119)$$

Подставляя уравнение (IV,119) в уравнение (IV,118), найдем:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^{\infty} e^{-k\tau} e^{-\tau/\bar{\tau}} d\tau \quad (\text{IV},120)$$

Отсюда после интегрирования получим:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k\bar{\tau}} \quad (\text{IV},121)$$

что совпадает с уравнением для реактора идеального смешения на микроуровне (табл. IV-4).

Таким образом, для линейных-систем (реакция первого порядка) степень сегрегации I не оказывает влияния на степень превращения,

Доля непрореагировавшего продукта и степень превращения для макро- и микросостояний в идеальных моделях реакторов

Порядок реаций	Идеальное вытеснение		Идеальное смешение	
	микро- или макросостояние		микросостояние	микросостояние
0	$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{k\tau}{c_0} \text{ при } \frac{k\tau}{c_0} \leq 1$ $c = 0 \text{ при } \frac{k\tau}{c_0} \geq 1$		$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{k\tau}{c_0} \text{ при } \frac{k\tau}{c_0} \leq 1$ $c = 0 \text{ при } \frac{k\tau}{c_0} \geq 1$	$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{k\tau}{c_0} + \frac{k\tau}{c_0} e^{-\frac{c_0}{k\tau}}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{k\tau}{c_0^2} = 2(1 - \sqrt{1-x})$		$\frac{k\tau}{c_0^{3/2}} = \frac{x}{\sqrt{1-x}}$	$x = \frac{k\tau}{c_0^{3/2}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{k^2\tau^2}{c_0} +$ $\lambda + \frac{1}{2} \cdot \frac{k^2\tau^2}{c_0} e^{-\frac{2c_0^{1/2}}{k\tau}};$ $0 \leq \frac{k\tau}{c_0^{3/2}} \leq 2$

1	$\frac{c'}{c_0} = e^{-k\tau}; k\tau = \ln \frac{1}{1-x}$	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+k\tau}; k\tau = \frac{x}{1-x}$	$\frac{c'}{c_0} = \frac{1}{1+k\tau}; k\tau = \frac{x}{1-x}$
2	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+c_0k\tau}; k c_0 \tau = \frac{x}{1-x}$	$\frac{c}{c_0} = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4c_0k\tau}}{2c_0k\tau};$ $k c_0 \tau = \frac{x}{(1-x)^2}$	$\frac{c}{c_0} = -\frac{e^{1/c_0k\tau}}{c_0k\tau} Ei\left(-\frac{1}{c_0k\tau}\right);$ $Ei\left(-\frac{1}{c_0k\tau}\right)$ — экспоненциальный интеграл $x = 1 - e^{1/c_0k\tau} Ei\left(-\frac{1}{c_0k\tau}\right)$
n	$\frac{c}{c_0} = [1 + (n-1) c_0^{n-1} k\tau]^{-\frac{1}{1-n}}$ $x = 1 - [1 + (n-1) c_0^{n-1} k\tau]^{-\frac{1}{1-n}}$	$\left(\frac{c}{c_0}\right)^n c_0^{n-1} k\tau + \frac{c}{c_0} - 1 = 0$ $x = \frac{c^n}{c_0} k\tau$	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty [1 + (n-1) c_0^{n-1} k\tau]^{-\frac{1}{1-n}} \times e^{-\frac{\tau}{c_0}} d\tau$

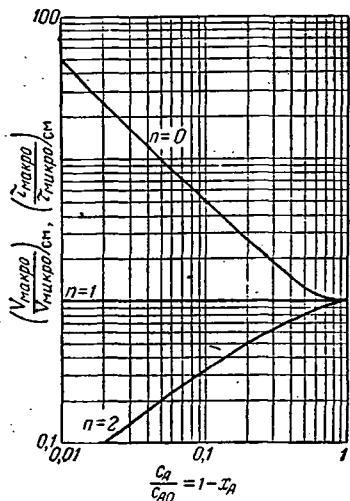


Рис. IV-20. Влияние уровня смешения на необходимый объем реактора смешения для реакций различных порядков.

функция отклика для данного реактора близка к функции отклика модели идеального вытеснения, степень сегрегации не оказывает влияния на степень превращения.

На основании изложенного сформулируем теперь некоторые общие выводы:

1. Учет степени сегрегации и максимальной смешиваемости имеет значение только для гомогенных систем, так как гетерогенные системы всегда полностью сегрегированы, т. е. всегда находятся на макроуровне.

2. Учет степени сегрегации и максимальной смешиваемости имеет значение лишь для проточных реакторов с мешалками; это объясняется тем, что потоки в аппаратах, работающих по принципу идеального вытеснения, всегда полностью сегрегированы, т. е. находятся на макроуровне, поскольку молекулы среды при входе в реактор вытеснения вследствие радиального смешения сразу перемешиваются.

3. В случае реакций первого порядка в гомогенных системах для проточных реакторов с мешалкой степень превращения не зависит от уровня смешения. При реакциях, порядок которых больше единицы, средняя скорость процесса выше для полностью сегрегированного состояния и ниже для реакций порядка, меньшего единицы.

4. В проточном реакторе идеального вытеснения всегда достигается большая степень превращения, чем в проточных реакторах идеального смешения на уровне минимальной или максимальной сегрегации.

т. е. реактор идеального смешения для микро- и макросистем дает одинаковый выход.

Влияние условия состояния системы (микро- или макросостояние) существенно сказывается на степени превращения для нелинейных систем в реакторе идеального смешения (см. табл. IV.4 и рис. IV-20).

Из рис. IV-20 следует, что объем реактора идеального смешения при этой же степени превращения для макросистемы больше, чем для микро-системы в случае реакций, порядок которых меньше единицы, и меньше для реакций, порядок которых больше единицы. Другими словами, с повышением сегрегации эффективность реактора идеального смешения для реакций, порядок которых больше единицы, увеличивается, а для реакций, порядок которых меньше единицы, снижается. Если

Расчет каскада реакторов с различными уровнями смешения

Расчет проведем на примере реакции $A \rightarrow \text{продукты}$, проводимой в изотермических условиях (принимается постоянная плотность жидкости)¹¹. На основании материального баланса для стационарных условий запишем безразмерные соотношения для любого m -го реактора в каскаде

$$x_m = k_m (c_{A0})^{n-1} \tau_m \quad (\text{периодически действующий реактор}) \quad (\text{IV},122)$$

$$x_m = k_m (c_{A0})^{n-1} \left(\frac{l}{w} \right)_m \quad (m \text{ проточных реакторов}) \quad (\text{IV},123)$$

$$\frac{l}{w} = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}} \quad (\text{для аппаратов с мешалками}) \quad (\text{IV},124)$$

$$y_m = \frac{c_{Am}}{c_{A0}} \quad (\text{безразмерная концентрация}) \quad (\text{IV},125)$$

Для реакций, порядок которых отличается от $n \neq 1$, получим следующие расчетные уравнения:

1. Поршневой поток или периодически действующий реактор

$$-\frac{dy_m}{dx_m} = (y_m)^n \quad (\text{IV},126)$$

$$-\int_{y_{m-1}}^{y_m} \frac{dy_m}{(y_m)^n} = \int_0^x dx_m \quad (\text{IV},127)$$

откуда

$$\frac{1}{x_m (y_m)^{n-1}} = (n-1) + \frac{1}{x_m (y_{m-1})^{n-1}} \quad (\text{IV},128)$$

2. Полное микроскопическое смешение

$$y_{m-1} - y_m = x_m (y_m)^n \quad (\text{IV},129)$$

или

$$[x_m (y_m)^{n-1} + 1]^{n-1} x_m (y_m)^{n-1} = x_m (y_{m-1})^{n-1} \quad (\text{IV},130)$$

3. Полное макроскопическое смешение (сегрегированное смешение)

$$[x_m (\bar{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \int_0^\infty \left\{ [x_m (y_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} \right\}_{\text{пер}} e(\tau) d\tau \quad (\text{IV},131)$$

где $\bar{y}_m$ — средняя безразмерная концентрация для микропериодических реакторов (c/c_0); $e(\tau)$ — функция распределения на выходе для модели идеального смешения.

Отсюда

$$[x_m (\bar{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \int_0^\infty \left\{ \left[x_m (y_{m-1})^{n-1} \left(\frac{w\tau}{l} \right) \right]^{-1} + n-1 \right\}^{\frac{1}{n-1}} \exp \left(-\frac{w\tau}{l} \right) d \left(\frac{w\tau}{l} \right) \quad (\text{IV},123)$$

В случае сегрегированного смешения, время потребное для полной конверсии для каждого микропериодического реактора имеет верхний предел, для реакций порядок которых меньше единицы, и может быть определено из уравнения скорости, как время при котором концентрация реактора достигает значения равного нулю, т. е.

$$(\tau_{\max})_m = \frac{(c_{A(m-1)})^{(1-n)}}{(1-n)k_m} \quad (\text{IV},133)$$

Если принять $z = \frac{w\tau}{l}$, то

$$\begin{aligned} (z_{\max})_m &= \left(\frac{w\tau_{\max}}{l} \right)_m = \frac{(y_{m-1})^{1-n}}{(1-n)x_m [\bar{y}_m]^{n-1}} = \\ &= \int_0^{(z_{\max})_m} \{ [x_m (\bar{y}_{m-1})^{n-1} z]^{-1} + n-1 \}^{-\frac{1}{n-1}} \exp(-z) dz \quad (\text{IV},134) \end{aligned}$$

Например, если реакция нулевого порядка, то $(z_{\max})_m = y_{m-1}/x_m$. Тогда после интегрирования и перемножений получим

$$\frac{y_m}{x_m} = \exp \left[-\frac{y_{m-1}}{x_m} \right] - 1 + \frac{y_{m-1}}{x_m} \quad (\text{IV},135)$$

4. Сегрегированный ламинарный поток (отсутствует радиальная диффузия). Время распределения на выходе

$$e(\tau) = \frac{1}{2} \left(\frac{w\tau}{l} \right)^{-3} d \left(\frac{w\tau}{l} \right) = \frac{1}{2} (z^{-3} dz) \quad (\text{IV},136)$$

Тогда

$$[x_m (\bar{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \int_{\tau_0}^{\infty} \{ [x_m (\bar{y}_m)^{n-1}]_{\text{пер}} \}^{\frac{1}{n-1}} e(\tau) d\tau \quad (\text{IV},137)$$

где $\tau_0 = l/2w$ — минимальное время пребывания, соответствующее максимальной скорости в центре трубы.

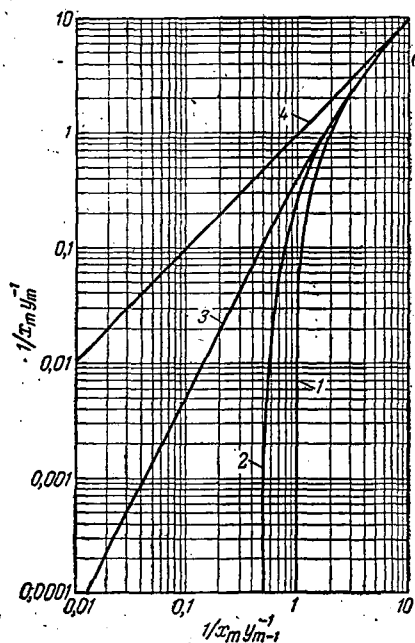
Переходя к переменной $z = w\tau/l$, получим:

$$[x_m (\bar{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \frac{1}{2} \int_{1/2}^{z_{\max}} \{ [x_m (\bar{y}_{m-1})^{n-1} z]^{-1} + n-1 \}^{-\frac{1}{n-1}} z^{-3} dz \quad (\text{IV},138)$$

Конечные соотношения интегрирования приведенных выше уравнений приведены в табл. IV-5.

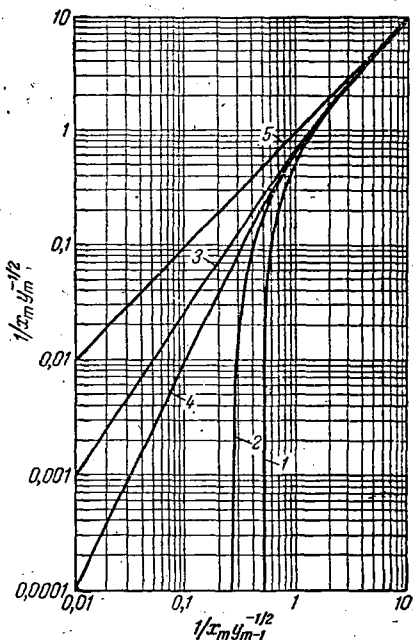
Как следует из таблицы, отношение y_m/y_{m-1} является функцией только x_m . Следовательно, конечное значение y_k после k ступеней каскада может быть получено простым перемножением y отношений, определенных при каждом значении x_m .

Графики для расчета каскада реакторов при различных режимах смешения представлены на рис. (IV-21)—(IV-24).



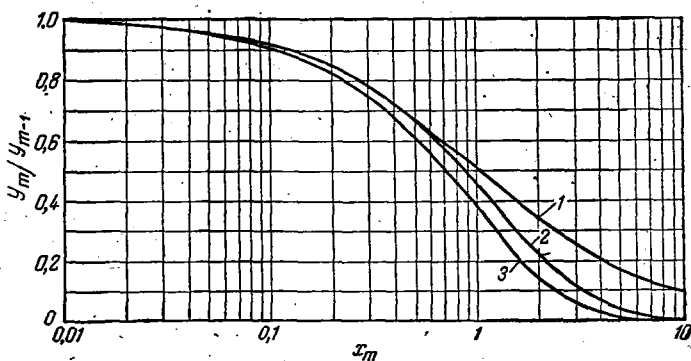
Р и с. IV-21. Уровень смешения в каскаде реакторов при $n = 0$:

1 — поршневой поток или полное микросмешение; 2 — ламинарный сегрегированный поток; 3 — полное сегрегированное смешение; 4 — предельная линия (диагональ).



Р и с. IV-22. Уровень смешения в каскаде реакторов при $n = 1$:

1 — поршневой поток или реактор периодического действия; 2 — ламинарный сегрегированный поток; 3 — полное сегрегированное смешение; 4 — полное микросмешение; 5 — предельная линия (диагональ).



Р и с. IV-23. Уровень смешения в каскаде реакторов при $n = 1$:

1 — полное микро- или сегрегированное смешение; 2 — ламинарный сегрегированный поток; 3 — поршневой поток или реактор периодического действия.

Порядок реакции n	Поршневой поток или периодически действующий реактор	Полное микроскопическое смещение
$n=0$ $\frac{1}{x_m (y_m)^{-1}}$	$\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}} - 1$ $x_m (y_{m-1})^{-1} < 1$	$\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}} - 1$ $x_m (y_{m-1})^{-1} < 1$
$n = \frac{1}{2}$ $\frac{1}{x_m (y_m)^{-0,5}}$	$\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-0,5}} - 0,5$ $x_m (y_{m-1})^{-0,5} < 2$	$-\frac{1}{2} + \left\{ \frac{1}{4} + \frac{1}{[x_m (y_{m-1})^{-0,5}]^2} \right\}^{1/2}$
$n=1$ y_m/y_{m-1}	$\exp(-x_m)$	$1/(1+x_m)$
$n=2$ $x_m y_m$	$\frac{x_m y_{m-1}}{(x_m y_{m-1}) + 1}$	$-\frac{1}{2} + \left[\frac{1}{4} + x_m y_{m-1} \right]^{\frac{1}{2}}$

Для случаев нелинейной кинетики вводится поправочный коэффициент $f_m = x_m/x_{m-1}$ или $f_m = x_{m-1}/x_m$. На этот коэффициент необходимо умножить выходное значение $(m-1)$ -го реактора для того, чтобы получить новое входное значение для m -го реактора. Для реакций первого порядка рассчитывается новое безразмерное время x_m и в результате отношениям y_m/y_{m-1} будут отвечать новые значения требуемой степени конверсии.

Графики (IV-21) — (IV-24) могут быть использованы также для расчета каскада с боковыми вводами между реакторами, если вводы описываются безразмерными соотношениями.

Пример IV-4. В каскаде из двух реакторов равного объема при 60° С проводится реакция этерификации этилового спирта уксусным ангидридом в присутствии четыреххлористого углерода. Реакция второго порядка ($n=2$); константа скорости реакции $k = 3,768 \cdot 10^{-2} \text{ г}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Время пребывания

Расчетные уравнения для каскада реакторов с различными уровнями смешения

Полное макроскопическое смешение -	Сегрегированный ламинарный поток (отсутствие продольного перемешивания)
$\exp \left[\frac{-1}{x_m (y_{m-1})^{-1}} \right] - 1 + \frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}}$	$\frac{x_m (y_{m-1})^{-1}}{4} + \frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}} - 1$ $x_m (y_{m-1})^{-1} < 2$
$\left\{ \frac{1}{[x_m (y_{m-1})^{-0.5}]^2} - \frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-0.5}} + \frac{1}{2} (1 - \exp \times \left[\frac{-2}{x_m (y_{m-1})^{-0.5}} \right]) \right\}^{1/2}$	$\left\{ \frac{1}{[x_m (y_{m-1})^{-0.5}]^2} - \frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-0.5}} + \frac{1}{8} \ln \left[\frac{4}{x_m (y_{m-1})^{0.3}} \right] + \frac{3}{16} \right\}^{1/2}$
$1/(1 + x_m)$	$(x_m/2)^2 [-\text{Ei}(-x_m/2)]$
$\exp \left(\frac{1}{x_m y_{m-1}} \right) \times \left[-\text{Ei} \left(\frac{-1}{x_m y_{m-1}} \right) \right]$	$(x_m y_{m-1})^3 \ln \times \left[\frac{2 + (x_m y_{m-1})}{x_m y_{m-1}} \right]^{1/2} - (x_m y_{m-1})^2 + x_m y_{m-1}$

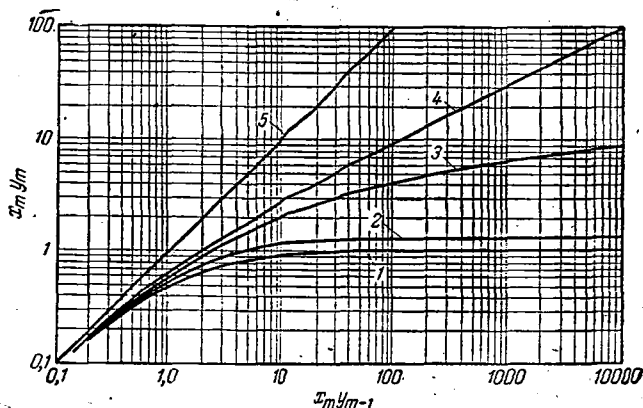
реагентов в каждом реакторе $V_r/V_{\text{мнн}} = 25$ мин, время пребывания продукта в отводящей трубе 10 мин. Принимая, что в реакторах достигается полное микросмешение и в трубе, отводящей продукт в сборник, имеет место поршневой поток, определить степень превращения на выходе из трубы в сборник, пренебрегая конверсией этилового спирта в патрубках между реакторами.

Решение. 1. Для входа в первый реактор каскада будем иметь:

$$x_1 y_0 = \left[k_1 c_{A0} \left(\frac{V_r}{V_{\text{мнн}}} \right)_1 \right] \left(\frac{c_{A0}}{c_{A0}} \right) = (3,768 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 25) \left(\frac{1}{1} \right) = 0,944$$

Значение выходной величины для первого реактора получим по графику IV-24: $x_1 y_1 = 0,59$. Эта величина будет соответствовать входу во второй реактор.

Для наглядности расчета построим график IV-25 с использованием рис. IV-24, взяв в качестве предельной линии диагональ. Значение



Р и с. IV-24. Уровень смешения в каскаде реакторов при $n = 2$:
1 — поршневой поток или реактор периодического действия; 2 — ламинарный сегрегированный поток; 3 — полностью сегрегированное смешение; 4 — полное микросмешение; 5 — предельная линия (диагональ).

выходной величины для второго реактора вновь получим по графику IV-24: $x_2 y_2 = 0,42$. При большом числе реакторов в каскаде, продолжая ступенчатое построение, можно найти значения $x_3 y_3$ и т. д. (см. рис. IV-25).

2. Время пребывания продукта в трубе отличается от времени пребывания реагентов в реакторах, поэтому рассчитаем поправочный коэффициент по соотношению:

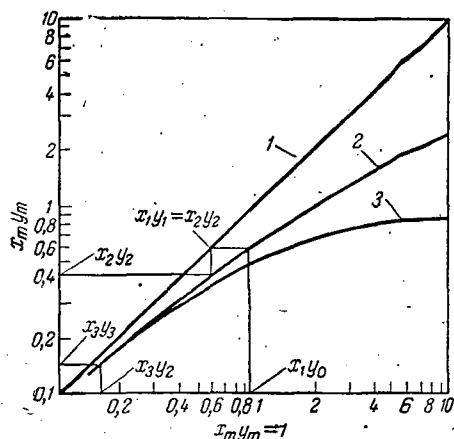
$$f_3 = \frac{x_3}{x_2} = \frac{k_3 c_{A0} \left(\frac{V_r}{V_{\text{мин}}} \right)}{k_2 c_{A0} \left(\frac{V_r}{V_{\text{мин}}} \right)} = \frac{10}{25} = 0,4$$

При этом принимается, что температура в трубе также равна 60°C . Тогда значение входной величины для трубы составит

$$x_3 y_2 = (x_2 y_2) f_2 = 0,42 \cdot 0,4 = 0,168$$

и выходное значение, определенное по кривой поршневого потока, будет равно $x_3 y_3 = 0,144$. Отсюда

$$y_3 = \frac{0,144}{x_3} = \frac{0,144}{0,4 \cdot 0,944}$$



Р и с. IV-25. Расчет числа ступеней в каскаде реакторов на разных уровнях смешения:

1 — предельная кривая; 2 — полное микросмешение; 3 — поршневой поток (реактор периодического действия).

или

$$c_{A3} = \frac{0,144}{0,4 \cdot 0,944 \cdot 1} = 0,382$$

Следовательно, степень конверсии на выходе из трубы составляет

$$\left(1 - \frac{0,382}{1}\right) 100 = 61,8\%$$

8. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКТОРОВ С УЧЕТОМ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА

В зависимости от тепловых и температурных режимов все реакторы делятся на изотермические, адиабатические, политропические.

В *изотермических реакторах* для сохранения постоянной температуры процесса необходимо подводить или отводить тепло соответственно тепловому эффекту реакции. Однако изотермические реакторы сравнительно редко используются в крупномасштабных производствах из-за высокой стоимости оборудования или теплообмена, что делает процесс неэкономичным. Поэтому промышленные реакторы чаще проектируются как адиабатические или политропические.

Реактор называется *адиабатическим*, если в рассматриваемой системе выделяемое в результате химической реакции тепло целиком идет на изменение энтальпии этой системы.

Для *адиабатического реактора* в зависимости от его модели справедливы следующие уравнения теплового баланса:

реактор идеального смешения

$$V_c \rho g c_p (t_K - t_H) = V_c (c_K - c_H) (\pm \Delta H)^+ \quad (\text{IV}, 139)$$

реактор идеального вытеснения

$$V_c \rho g c_p dt = w_r (\pm \Delta H) dV_r \quad (\text{IV}, 140)$$

Аналогично для *политропического реактора* будем иметь:
реактор идеального смешения

$$V_c w_r (t_K - t_H) = V_c (c_K - c_H) (\pm \Delta H) \pm K_V F (t_K - t_X) \quad (\text{IV}, 141)$$

реактор идеального вытеснения

$$V_c \rho g c_p dt = w_r f (\pm \Delta H) dz + K_V F' (t - t_X) dz = V_c (\pm \Delta H) dc + K_V F' (t - t_X) dz \quad (\text{IV}, 142)$$

В приведенных выше уравнениях обозначены:

w_r — скорость реакции, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$; V_c — объемная скорость реакционной массы, $\text{м}^3/\text{ч}$; ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{сек}^2$; c_p — теплоемкость при постоянном давлении, $\text{дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ ($\text{ккал} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$); ΔH — тепловой эффект реакции, знак (+) — для экзотермической реакции, знак (—) — для эндотермической реакции, $\text{дж}/\text{кмоль}$ ($\text{ккал}/\text{кмоль}$); t — температура реакционной массы, $^{\circ}\text{C}$; t_X — температура охлаждающего агента, $^{\circ}\text{C}$; c — концентрация реагента, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; K_V — коэффициент теплопередачи

от реакционной массы к охлаждающему агенту $\text{вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$ ($\text{ккал} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$); F — поверхность теплообмена, м^2 ; F' — поверхность теплообмена на единицу длины, $\text{м}^2/\text{м}$; f — площадь поперечного сечения потока в реакторе, м^2 .

При составлении математических моделей адиабатических реакторов обычно вводят понятие адиабатического изменения температуры, выражаемого отношением

$$T_a = \frac{(\pm \Delta H)(c_0 - c)}{c_p \rho g} \quad (\text{IV}, 143)$$

где c_0 , c — начальные и конечные концентрации реагентов.

Максимальное адиабатическое изменение температуры обычно называется адиабатической температурой:

$$T_a = \frac{(\pm \Delta H) c_0}{c_p \rho g} \quad (\text{IV}, 144)$$

Примем, что теплота реакции и теплоемкость смеси остаются практически постоянными при адиабатической реакции. Тогда изменение температуры T для данной степени превращения x может быть выражено уравнением¹²

$$T = T_0 \pm T_a x \quad (\text{IV}, 145)$$

где T_0 — начальная температура; T_a — адиабатическая температура при полной степени превращения; знак (+) — для экзотермической реакции; знак (—) — для эндотермической.

Используя уравнение Аррениуса, можно написать:

$$k = k_0 e^{-E/RT} = k_0 e^{-\frac{E/R}{T_0 + T_a x}} \quad (\text{IV}, 146)$$

Уравнение (IV, 146) не содержит в качестве переменной температуры. При прочих равных условиях константа скорости реакции является функцией только x , что позволяет сравнительно просто сопоставить различные реакции и модели реакторов, если параметры E , k , T_a и T_0 или их комбинации выбраны соответствующим образом.

Диффузионная модель адиабатического трубчатого реактора. Для упрощения модели примем плоский профиль скоростей (турбулентный поток), при котором можно пренебречь радиальными градиентами и рассмотрим реакцию первого порядка типа $A \rightarrow R$. Предполагая диффузионную модель для неустановившегося состояния, получим следующие уравнения:

для массы

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \frac{\partial c}{\partial x} - k c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad (\text{IV}, 147)$$

для энергии (тепла)

$$\lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - w \rho g c_p \frac{\partial T}{\partial x} + (-\Delta H) k c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \rho g c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (\text{IV}, 148)$$

Граничные условия для трубы конечной длины:

$$V_c \rho g c_p (T_0 - T) = -\lambda_L \frac{\partial T}{\partial x} \quad (x=0; \tau > 0) \quad (\text{IV,149})$$

$$V_c (c_0 - c) = -D_L \frac{\partial c}{\partial x} \quad (x=0; \tau > 0) \quad (\text{IV,150})$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 = \frac{\partial T}{\partial x} \quad (x=l; \tau > 0) \quad (\text{IV,151})$$

Начальные условия:

$$\left. \begin{aligned} T &= T_t(x) & (\tau=0; 0 < x < l) \\ c &= c_l(x) & (\tau=0; 0 < x < l) \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV,152})$$

Для стационарного состояния при сохранении граничных условий (IV,149) и (IV,150) уравнения (IV,147) и (IV,148) приводятся к виду:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \frac{\partial c}{\partial x} - kc \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0 \quad (\text{IV,153})$$

$$\lambda_L \frac{d^2 T}{dx^2} + w \gamma c_p \frac{dT}{dx} + (-\Delta H) kc \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0 \quad (\text{IV,154})$$

Принимая для турбулентного потока одинаковый механизм передачи тепла и вещества, получим:

$$\lambda_L = \rho g c_p D_L$$

При этом критерий Пекле

$$\text{Pe} = \frac{w \rho g c_p l}{\lambda_L} = \frac{wl}{D_L}$$

С учетом адиабатического изменения температуры найдем:

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H)}{c_p \rho g} (c_0 - c) \quad (\text{IV,155})$$

Тогда предельная температура

$$T_{\text{lim}} = T_0 + \frac{(-\Delta H)}{c_p \rho g} c_0 \quad (\text{IV,156})$$

Введем безразмерные параметры:

$$y = \frac{T}{T_0} \quad z = \frac{x}{l} \quad g = \frac{E}{RT_0} \quad y_{\text{lim}} = \frac{T_{\text{lim}}}{T_0}$$

Отсюда уравнения (IV,153) и (IV,154) приводятся к одному выражению

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + \text{Pe} \frac{dy}{dz} + \frac{l^2 k}{D_L} \exp\left(-\frac{g}{y}\right) (y_{\text{lim}} - y) = 0 \quad (\text{IV,157})$$

и граничные условия запишутся в виде:

$$-\frac{dy}{dz} = \text{Pe}(1-y) \quad z=0 \quad (\text{IV},158)$$

$$\frac{dy}{dz} = 0 \quad z=1 \quad (\text{IV},159)$$

Решение проводится интегрированием в обратной последовательности, начиная с $z = 1$, что требует принятия значения y при $z = 1$, и затем — шаговым продвижением до получения входного значения $y_{\text{вх}}$. Если мы представим $y_{\text{вх}}$ как

$$y_{\text{вх}} = \left[y - \frac{1}{\text{Pe}} \cdot \frac{dy}{dz} \right]_{z=0}$$

то решение получается при $y_{\text{вх}} = 1$. Далее при $z = 1$ принимается значение y между 1 и y_{lim} и вычисляется соответствующее значение $y_{\text{вх}}$. Устойчивых решений может быть как одно, так и несколько; соответственно может быть одно или несколько стационарных состояний реактора.

Для проверки стационарных состояний на устойчивость используются уравнения (IV,147) и (IV,148), описывающие нестационарные режимы; при этом должны быть заданы все параметры системы. Решения отличаются большой сложностью и трудоемкостью и могут быть выполнены только на электронных вычислительных машинах.

Пример IV-5¹². Рассчитать изменение температуры и степени превращения в адиабатическом и политропическом реакторах идеального вытеснения для процесса разложения ацетилированного касторового масла, протекающего при 295—340° С по схеме:

ацетилированное касторовое масло (A) → уксусная кислота (R) + сухое
масло (S)

Уравнение скорости реакции имеет вид:

$$w_r = k c \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$$

Константа скорости реакции выражается уравнением:

$$k = e^{35,2 \left(-\frac{44\,500}{RT} \right)}$$

Реакция эндотермическая, теплота реакции $\Delta H = 62\,800 \text{ кДж/кмоль} = 15\,000 \text{ ккал/кмоль}$ CH_3COOH . Начальная температура реакционной смеси 340° С. При полном разложении на 1 г масла выделяется 0,156 г уксусной кислоты. Начальное количество масла 500 кг. Реакторы проточные, трубчатые.

Решение. Принимаем модель вытеснения и выразим время пребывания в реакторе на основании уравнения (IV,34):

$$\tau = c_0 \int_0^x \frac{dx}{w_r} = c_0 \int_0^x \frac{dx}{e^{35,2 \left(-\frac{44\,500}{RT} \right)} c} \quad (\text{a})$$

Вводя степень превращения через соотношение $c = c_0/1 - x$, получим:

$$\tau = \int_0^x \frac{dx}{e^{35,2 \left(-\frac{44500}{RT} \right)} (1-x)} \quad (6)$$

В уравнение (6) входят три неизвестных — τ , T и x . Связь между T и x получим из теплового баланса для данной модели реактора.

Адиабатический реактор. Для этого реактора, согласно уравнению (IV,140), уравнение теплового баланса представим в виде:

Принимая среднюю теплоемкость масла $c_p = 0,6$ и имея в виду, что молекулярный вес уксусной кислоты равен 60, найдем:

$$500 \cdot 0,6 \cdot dT = (-15000) \frac{500}{60} \cdot 0,156 dx$$

откуда $dt = -65 dx$.

Вводя пределы интегрирования и интегрируя, получим зависимость T от x

$$\int_{T_0=340+273}^T dt = -65 \int_0^x dx \quad (в)$$

$$T = 613 - 65x \quad (г)$$

Найденную зависимость подставим в уравнение (6), для решения которого возможны два метода: численное решение и графическое интегрирование.

Численное решение. Зависимость (6) представим в малых отклонениях с последующим решением ступенчатым численным интегрированием:

$$\Delta T = \left[\frac{1}{(1-x)e^{35,2 \left(-\frac{44500}{RT} \right)}} \right] \Delta x = \left(\frac{1}{R_{cp}} \right) \Delta x \quad (д)$$

Подставляя в формулу (д) начальные условия $T_0 = 613^\circ \text{K}$ и $x_0 = 0$, получим:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{(1-0)e^{35,2 \left(-\frac{44500}{1,98 \cdot 613} \right)}} = 4,15$$

Выбираем первое приращение $\Delta x = 0,1$, тогда из уравнения (г)

$$T_1 = 613 - 65 \cdot 0,1 = 606,5^\circ \text{K}$$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{(1-0,1)e^{35,2 \left(-\frac{44500}{1,98 \cdot 606,5} \right)}} = 6,15$$

Для первого приращения имеем:

$$\left(\frac{1}{R} \right)_{cp} = \frac{4,15 + 6,15}{2} = 5,15$$

Заметим, что чем меньше берется приращение, тем точнее среднее значение $(1/R)_{cp}$; подставляя это значение в уравнение (д), найдем время в конце первого приращения:

$$\Delta \tau_1 = \tau_1 - 0 = 5,15 \cdot 0,1 - 0 \approx 0,52 \text{ мин}$$

Для второго приращения $x = 0,2$ по уравнению (г) получим:

$$T_2 = 613 - 65 \cdot 0,2 = 600^\circ \text{K}$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{(1-0,2)e^{35,2 \left(-\frac{44\,500}{1,98 \cdot 600} \right)}}$$

Далее находим $1/R$, Δt_2 и τ_2 . Результаты расчетов сводим в табл. IV-6.

Графическое интегрирование. По уравнению (г) строим график в координатах $x - T$ (рис. IV-26). На график наносится также кривая c_0/w_r , определяемая из уравнения:

ТАБЛИЦА IV-6

x	$T, ^\circ\text{K}$	$\tau, \text{мин}$
0	613	0
0,1	606,5	0,52
0,2	600,0	1,40
0,3	593,6	3,00

$$\frac{c_0}{w_r} = \frac{1}{(1-x)e^{35,2 \left(-\frac{44\,500}{RT} \right)}}$$

Так, например, при $x = 0,2$ и $T = 600^\circ \text{K}$ находим:

$$w_r = c_0 (1-x) e^{35,2 \left(\frac{44\,500}{RT} \right)} = 0,8e^{-2,2}$$

$$c_0 = 0,0886c_0 \quad \frac{1}{w_r} = \frac{11,3}{c_0}$$

Из рис. IV-26 также следует, что с уменьшением температуры при проведении эндотермической реакции в адиабатическом реакторе резко снижается степень превращения и процесс практически прекращается по достижении $x = 50\%$. Поэтому для получения большей степени превращения необходимо подводить тепло, т. е. использовать политропический реактор.

Политропический реактор. В данном случае уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$Q d\tau + t(-15\,000) \frac{500}{60} 0,156 dx = 500 \cdot 0,6 \cdot dT$$

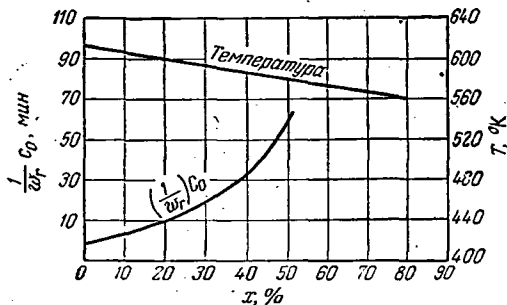
После интегрирования получим:

$$\Delta T = -0,00185Q \Delta \tau - 65 \Delta x \quad (e)$$

При этом графическое интегрирование выполнить нельзя, так как кривые T и $1/w_r$ от x не могут быть построены независимо от времени. Поэтому возможно лишь численное интегрирование. Подбирая приращение Δx и задавшись интервалом времени $\Delta \tau$, вычисляем T_1 при $x_1 = 0 + \Delta x$. Затем из уравнения (д) определяем $\Delta \tau$ и сравниваем с принятым. Пусть $Q = -3000 \text{ ккал/мин}$ и $\Delta x = 0,1$. В качестве первого приближения примем $\Delta \tau = 0,5 \text{ мин}$, что несколько меньше, чем для адиабатического реактора. Тогда из уравнения (е) получим:

$$\begin{aligned} T &= 613 + \Delta T_1 = 613 - 65 \times \\ &\times 0,1 - 0,00185(-3000)(0,5) = \\ &= 609^\circ \text{K} \end{aligned}$$

Теперь $\Delta \tau$ можно найти из формулы (д). Первое среднее значение $1/R$ определяется в пределах приращений:



Р и с. IV-26. График к примеру IV-1.

при $x = 0$

$$R_0 = (1-0) \times$$

$$\times e^{35,2 \left(-\frac{44 \cdot 500}{1,98 \cdot 613} \right)} \frac{1}{R_0} = 4,15$$

при $x_1 = 0,1$

$$R_1 = (1-0,1) \times$$

$$\times e^{35,2 \left(-\frac{44 \cdot 500}{1,98 \cdot 609,3} \right)} \frac{1}{R_1} = 5,50$$

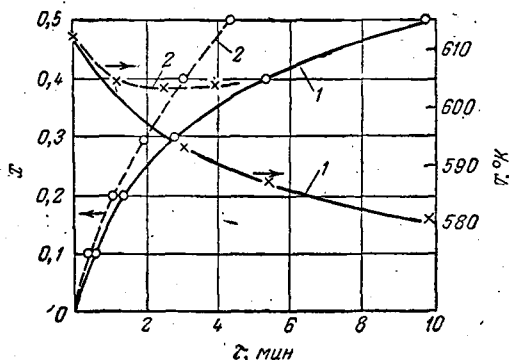
$$\left(\frac{1}{R} \right)_{cp} = \frac{4,15 + 5,50}{2} = 4,83$$

Из уравнения (д) имеем:

$$\Delta t = 4,83 \cdot 0,1 = 0,48 \text{ мин}$$

это достаточно близко к принятому значению $\Delta t = 0,5$.

Все подобные расчеты удобно провести на ЦВМ. Результаты расчетов даны в табл. IV-7, где также приведены данные для адиабатического реактора



Р и с. IV-27. Зависимость степени превращения от времени (к примеру IV-1): 1 — адиабатический реактор; 2 — политропический реактор.

ТАБЛИЦА IV-7

x	Адиабатический реактор		Политропический реактор	
	$T, ^\circ K$	$\tau, \text{ мин}$	$T, ^\circ K$	$\tau, \text{ мин}$
0	613	0	613	0
0,1	605	0,54	608,7	0,48
0,2	600,0	1,43	605,5	1,08
0,3	593,5	2,96	604,0	1,97
0,4	587,0	5,53	603,9	3,10
0,5	580,5	9,85	604,3	4,39

На основании полученных результатов строим график IV-27. Из графика следует, что в политропическом реакторе удастся повысить выход.

Сравнение неизотермических моделей реакторов

Количественную оценку моделей реакторов удобно провести методом сравнения наклонов кривых $dx/d\tau$ в координатах $x - \tau$, дифференцируя уравнения материального баланса реакторов в различных условиях теплообмена и принимая для адиабатических условий уравнения (IV,139) и (IV,140).

Согласно уравнению (IV,31) для модели идеального вытеснения тангенс угла наклона $dx/d\tau$ составит:

$$\frac{dx}{d\tau} = c_0^{n-1} k (1-x)^n \quad (\text{IV,160})$$

Для реактора идеального смешения на основании уравнения (IV,15) имеем:

$$c_0^{n-1} \tau = \frac{x}{k(1-x)^n} \quad (\text{IV,161})$$

Дифференцирование последнего уравнения при переменных x , τ и k приводит к тангенсу угла наклона:

$$\frac{dx}{d\tau} = c_0^{n-1} k (1-x)^n \left[\frac{1-x}{1+(n-1)x - x(1-x) \frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dx}} \right] \quad (\text{IV,162})$$

Сравнение уравнений (IV,160) и (IV,162) показывает¹³, что наклоны кривых в координатах $x - \tau$ для реактора идеального смешения будут отличаться от наклонов для реактора идеального вытеснения на величину фактора

$$\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x - x(1-x) \frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dx}} \right] \quad (\text{IV,163})$$

Для изотермических условий $dk/dx = 0$ и фактор (IV,163) приводится к виду:

$$\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x} \right] \quad (\text{IV,164})$$

Полученный фактор всегда меньше единицы, поэтому наклон кривых для реактора идеального смешения всегда меньше, чем наклон для реактора идеального вытеснения; следовательно, в изотермических условиях реактор идеального вытеснения всегда предпочтительнее реактора идеального смешения.

Для эндотермических реакций получим:

$$\frac{dk}{dx} = \frac{d}{dx} \left[k_0 \exp \left(\frac{-E}{T_0 - T_a x} \right) \right] = \frac{-k \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 - \frac{T_a}{T_0} x \right)^2} \quad (\text{IV,165})$$

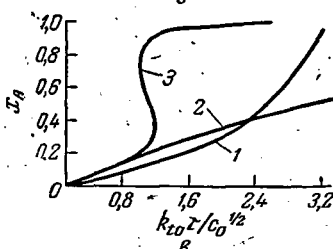
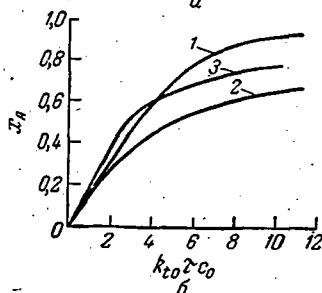
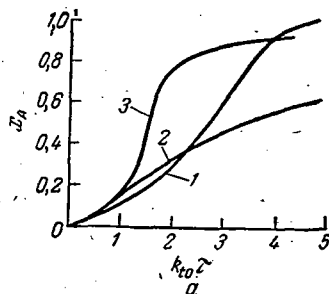
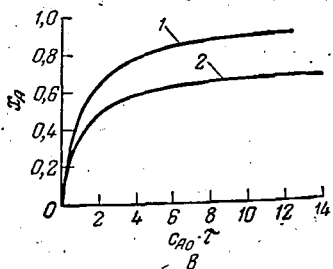
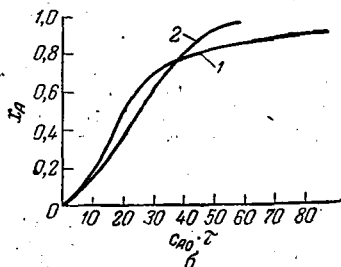
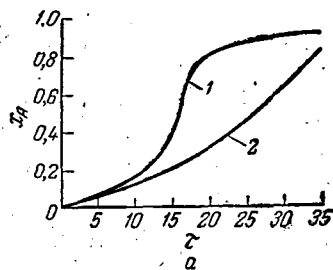
Подставляя полученное выражение в уравнение (IV,163) и учитывая, что фактор (IV,163) всегда меньше единицы, т. е. что наклон для реактора идеального смешения всегда меньше наклона для реактора идеального вытеснения, найдем:

$$-n \left(1 - \frac{T_a}{T_0} x \right)^2 < (1-x) \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} \quad (\text{IV,166})$$

Левая часть выражения (IV,166) всегда отрицательна, а правая — всегда положительна, поэтому и фактор (IV,163) всегда меньше единицы. Следовательно, в адиабатическом реакторе идеального вытеснения для эндотермических реакций всегда достигается более высокая степень превращения на единицу объема.

Для экзотермических реакций получим:

$$\frac{dk}{dx} = \frac{d}{dx} \left[k_0 \exp \left(\frac{-E}{T_0 + T_a x} \right) \right] = \frac{k \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 + \frac{T_a}{T_0} x \right)^2} \quad (\text{IV,167})$$



Р и с. IV-28. Изменение степени превращения для различных реакций и моделей реакторов:

а — экзотермическая реакция первого порядка; б — экзотермическая реакция второго порядка ($M = c_{B_0}/c_{A_0} = 1,25$), в — эндотермическая реакция второго порядка ($M = c_{B_0}/c_{A_0} = 5$); 1 — модель идеального смешения; 2 — модель идеального вытеснения.

Р и с. IV-29. Изменение степени превращения для различных моделей реакторов на разных уровнях смешения при экзотермических реакциях:

а — реакция первого порядка; б — реакция второго порядка; в — реакция порядка $1/2$; 1 — вытеснение; 2 — смешение на макроуровне; 3 — смешение на микроуровне; $k_{t0} = k_0 e^{-E/RT_0}$.

На рис. IV-28 представлены графики для экзотермической реакции первого (рис. IV-28, а) и второго (рис. IV-28, б) порядков, а также для эндотермической реакции второго порядка (рис. IV-28, в) при

$$k_{t0} = k_0 e^{\frac{-E}{RT_0}} \quad k = k_{t0} \exp \left(\frac{4x}{1-0,1x} \right)$$

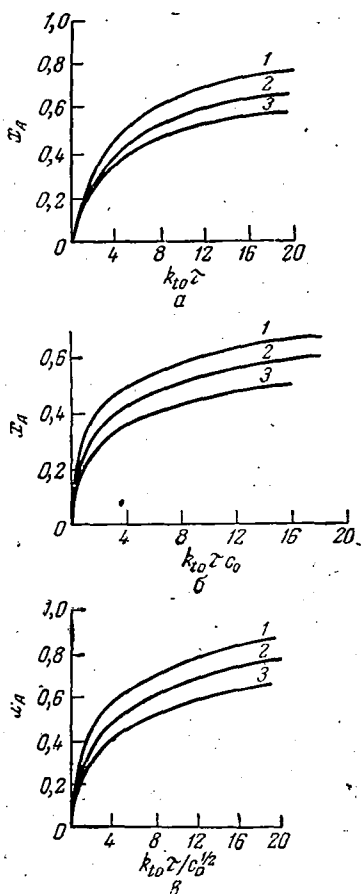
$$\frac{E}{RT_0} = 40 \quad \frac{T_a}{T_0} = 0,1.$$

Из рис. IV-28 и рис. IV-29, построенного для экзотермических реакций с учетом микро- и макроуравнений смешения при тех же

условиях, что и рис. IV-28, можно сделать следующий вывод: При сравнительно малых и средних значениях x кривые для реакторов идеального смешения в случае экзотермических реакций лежат несколько выше кривых для реакторов идеального вытеснения. Однако при больших значениях степени превращения наблюдается обратное явление, причем ход кривых для реакторов идеального смешения становится аналогичным для изотермических условий протекания экзотермических и эндотермических реакций. В случае эндотермических

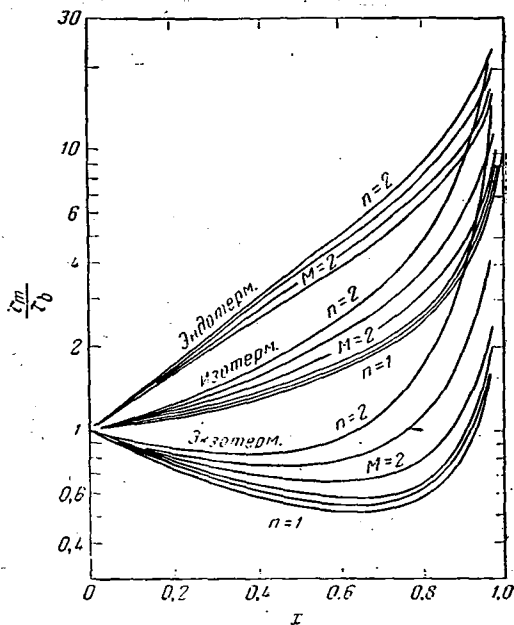
реакций в аппаратах идеального вытеснения достигается более высокая степень превращения, чем в аппаратах идеального смешения (рис. IV-30).

На рис. IV-31 представлено изменение относительного времени пребывания, необходимого для достижения данной степени превращения в реак-



Р и с. IV-30. Изменение степени превращения для различных моделей реакторов на разных уровнях смешения при эндотермических реакциях:

а — реакция первого порядка; б — реакция второго порядка; в — реакция порядка $1/2$; 1 — вытеснение; 2 — смешение на макроуровне; 3 — смешение на микроуровне.



Р и с. IV-31. Изменение относительного времени пребывания в реакторах идеального смешения (τ_m) и идеального вытеснения (τ_0) при различных степенях превращения для различных реакций и разных значениях $M = c_{B_0} / c_{A_0}$.

торах идеального смешения (τ_m) и идеального вытеснения (τ_B) в случаях значений x и протекания эндотермических, изотермических и экзотермических реакций при ранее указанных значениях k_{i0} , k , E/RT_0 и T_a/T_0 . Из рисунка следует, что реактор идеального смешения предпочтительнее реактора идеального вытеснения для экзотермических реакций. При изотермических условиях и особенно при эндотермических реакциях наблюдается обратная картина, т. е. реактор идеального вытеснения предпочтительнее реактора идеального смешения.

Графики, приведенные на рис. IV-29, показывают, что наклоны кривых для реактора идеального смешения выше наклонов кривых для реактора идеального вытеснения при низких значениях x , равны при некоторой промежуточной степени превращения и ниже при высоких значениях x . Соответственно, подставляя уравнение (IV,167) в уравнение (IV,163), получим величину фактора больше единицы при малых значениях x и меньше единицы при больших значениях x :

$$\frac{(1-x) \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x\right)^2}{[1 + (n-1)x] \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x\right)^2 - x(1-x) \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}} \begin{cases} > 1 & \text{малые } x \\ < 1 & \text{средние } x \\ < 1 & \text{большие } x \end{cases} \quad (\text{IV},168)$$

или

$$n \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x\right)^2 \begin{cases} \leq & \text{малые } x \\ \geq & \text{средние } x \\ \geq & \text{большие } x \end{cases} (1-x) \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} \quad (\text{IV},169)$$

Из соотношения (IV,169) видно, что при высокой степени превращения его правая часть приближается к нулю, когда x стремится к единице. При очень низкой конверсии ($x \approx 0$) из соотношения (IV,169) получим:

$$n < \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} \quad (\text{IV},170)$$

Соотношение (IV,170) справедливо для большинства экзотермических систем в адиабатических условиях. Следует отметить, что если это соотношение не выполняется, скорость реакции будет уменьшаться при увеличении степени превращения и реактор идеального вытеснения окажется предпочтительнее реактора идеального смешения.

Приведенная ранее оценка средних скоростей реакций позволяет объяснить эти выводы. Скорость эндотермических реакций уменьшается с увеличением степени превращения вследствие расходования реагентов и уменьшения температуры в системе. Средняя скорость реакции в аппарате идеального вытеснения (где она принимает среднее значение от максимального на входе и минимального на выходе) всегда выше средней скорости в реакторе идеального смешения; кроме того, высокая степень превращения достигается только при высоких средних скоростях реакций. Поэтому при теплообмене реактор идеального вытеснения всегда предпочтительнее реактора идеального смешения.

Для большинства экзотермических процессов скорость вначале увеличивается с возрастанием степени превращения вследствие повышения температуры в системе, но в конце снижается с уменьшением x за счет расходования реагентов. При сравнительно малых степенях превращения средняя скорость реакции в аппарате идеального смешения всегда выше, чем в аппарате идеального вытеснения. Однако по достижении некоторого уровня x , несколько большего, чем уровень, соответствующий максимуму скорости реакции, средние скорости для двух моделей реакторов становятся идентичными; после превышения указанного уровня реактор идеального вытеснения становится предпочтительнее.

Влияние сегрегации. На рис. IV-29 и IV-30 представлены графики изменения степени превращения в зависимости от безразмерного времени пребывания в моделях реакторов идеального вытеснения и идеального смешения на двух уровнях смешения, соответственно для эндотермических и экзотермических реакций. При графическом построении профилей использовалась температурная зависимость скорости реакции по Аррениусу. При этом температура исключалась путем составления теплового баланса для адиабатического реактора с последующим аналитическим или численным решением для следующих условий: $ER/T_0 = 40$ и $T_a/T_0 = 0,1$.

Сравнение состояния сегрегации с уровнем молекулярного смешения для эндотермических реакций (см. рис. IV-30) показывает, что наивысшая степень превращения достигается при сегрегированном состоянии для всех порядков реакций. Разница между этим результатом и результатом, рассмотренным при изотермических условиях, для которых существенен порядок реакции, обязана характеру изменения скорости процесса. В эндотермической системе скорость уменьшается с увеличением степени превращения вследствие расходования реагентов и уменьшения температуры системы. Для описанных выше систем температурный эффект был большим, чем компенсация за счет порядка реакции.

Сравнение состояния сегрегации с уровнем молекулярного смешения для экзотермических реакций (см. рис. IV-29) приводит к противоположным выводам — наивысшая степень превращения соответствует уровню молекулярного смешения. Это объясняется тем, что в экзотермических системах начальная скорость увеличивается с возрастанием степени превращения вследствие повышения температуры системы.

Комбинированные модели реакторов

Модель вытеснение — смешение ($b - m$). Типичный график модели ($b - m$) для экзотермических реакций представлен на рис. IV-32⁸. Величина x меняется незначительно при низких уровнях смешения, не может в зависимости от условий меняться и очень резко. При увеличении M кривые для реакций второго порядка все более приближаются к кривым первого порядка.

На рис. IV-33 представлена зависимость относительного времени пребывания в модели ($b - m$) по сравнению с моделью идеального вытеснения от уровня смешения для экзотермических реакций.

Модель смешение — вытеснение ($m - b$). При данном значении m величину x при времени пребывания τ можно получить из кривой реактора идеального смешения (кривая 1, рис. IV-34), сначала двигаясь до точки D , а затем определив $\tau_m = m\tau$, откуда получаем значение x_m .

Из точки D проводится линия DB , параллельная CA — кривой для реактора идеального вытеснения так, что абсцисса точки B соответствует полному времени пребывания τ в системе, а ордината точки B определяет полную степень превращения для рассматриваемого случая эндотермической реакции.

Аналогичное построение выполнено для случая экзотермической реакции (рис. IV-35). Метод расчета всегда заключается в том, что

сначала движутся по кривой для реактора идеального смешения до точки D , соответствующей τ_m , а затем проводят линию, параллельную кривой для реактора идеального вытеснения, до значения, отвечающего τ .

Сравнение моделей ($b - m$) и ($m - b$). Сравнение двух моделей реакторов

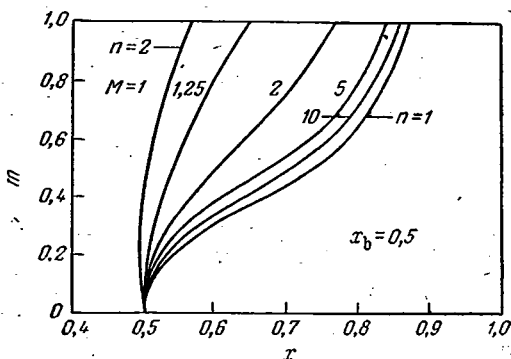


Рис. IV-32. Зависимость степени превращения от уровня смешения для комбинированной модели вытеснение — смешение при экзотермических реакциях различных порядков ($M = c_{B_0}/c_{A_0} = 1$) и времени пребывания, соответствующем $x_B = 0.5$.

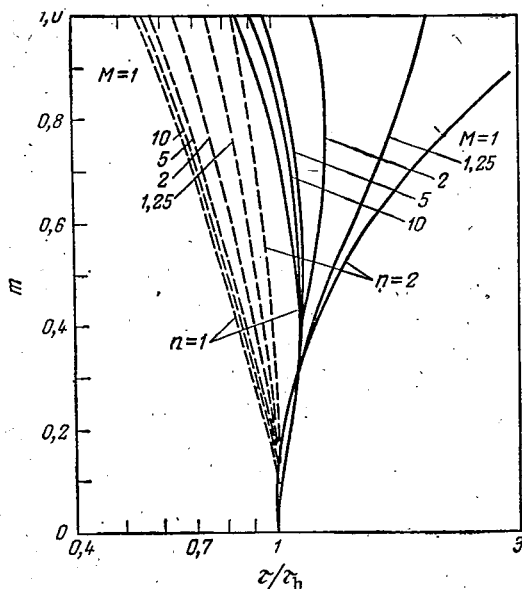
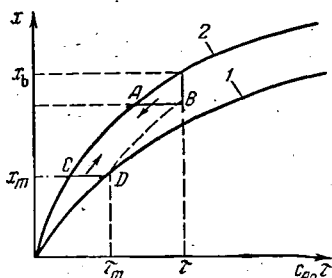
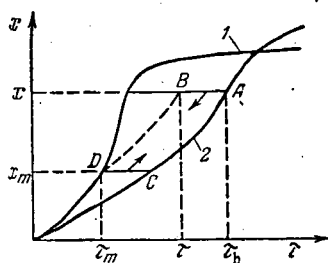


Рис. IV-33. Зависимость времени пребывания в реакторе вытеснение — смешение по сравнению с реактором вытеснения от уровня смешения для экзотермических реакций различных порядков n при разных значениях $M = c_{B_0}/c_{A_0}$ (пунктирные линии — $x = 0.5$, сплошные линии — $x = 0.9$).



Р и с. IV-34. Степень превращения для комбинированной модели смешение — вытеснение при эндотермической реакции:

1 — модель идеального смешения; 2 — модель идеального вытеснения.



Р и с. IV-35. Степень превращения для комбинированной модели смешение — вытеснение при экзотермической реакции:

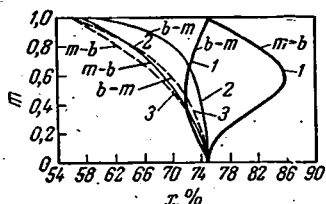
1 — модель идеального смешения; 2 — модель идеального вытеснения.

представлено на рис. IV-36 для экзотермических, эндотермических процессов и изотермических условий. В то время как для эндотермических процессов и изотермических условий с увеличением уровня смешения для обеих моделей степень превращения уменьшается, модель $(b - m)$ при данном уровне смешения всегда дает лучшие показатели, чем модель $(m - b)$. Для экзотермических процессов модель $(m - b)$ обладает устойчивой эффективностью.

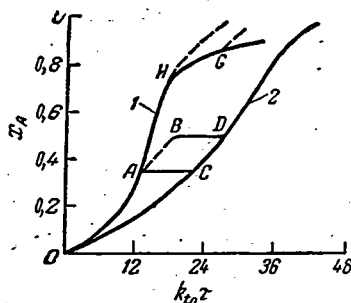
Модель $(m - b)$ дает лучшие результаты, чем только реактор идеального вытеснения или реактор идеального смешения, а модель $(b - m)$ — наоборот худшие, так как величина x остается той же самой при $m = 0$ и $m = 1$.

Подводя итоги оценки системы оптимальной комбинации моделей реакторов, рассмотрим последовательность графического метода построения профиля степени превращения.

При экзотермических реакциях на основании опытных



Р и с. IV-36. Сравнение комбинированных моделей при различных значениях m и b для реакции второго порядка при экзотермических процессах (линия 1); при эндотермических процессах (линия 2); при изотермических условиях (линия 3).



Р и с. IV-37. Построение оптимальной комбинированной модели реакторов для экзотермических процессов:

1 — модель идеального смешения; 2 — модель идеального вытеснения.

данных характеризующих профили степени превращения для индивидуальных моделей реакторов, строим кривую для реактора идеального смешения (кривая 1, рис. IV-37), дающего в данном случае наиболее крутой подъем кривой для степени превращения.

Пусть предполагается построение системы из комбинации двух моделей реакторов смешение — вытеснение; тогда строим вторую кривую для реактора вытеснения (кривая 2, рис. IV-37). На кривой для реактора идеального смешения берем точку A , соответствующую наиболее крутому ходу кривой. Из точки A проводим линию AB , параллельную кривой для реактора идеального вытеснения на участке CD . Линия AB и характеризует степень превращения для комбинации двух реакторов.

Однако этот профиль не дает оптимальной системы, поскольку, очевидно, лучшие условия достигались бы при выборе большего реактора идеального смешения и меньшего реактора идеального вытеснения. Аналогично, при соответствии режима работы реактора идеального смешения условиям точки G и построении профиля для комбинированной системы лучшие условия достигались бы в системе с использованием меньшего реактора идеального смешения. Для условий в точке H (точке равного наклона двух кривых) система реакторов идеального смешения будет оптимальной.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать следующие выводы: реактор идеального вытеснения всегда предпочтительнее для изотермических условий и эндотермических реакций, а комбинация реакторных систем — для экзотермических реакций.

Пример IV-6. Найти значение x для реактора модели $(b - m)$. Дано: процесс экзотермический, реакция первого порядка, продолжительность процесса $\tau = 34$ сек; доля объема реактора, занятая зоной смешения, $m = 0,3$.

Решение. При $m = 0,3$ время $\tau_b = 0,7 \cdot 34 = 23,8$ сек. Построив график, аналогичный графику (IV-35), при времени пребывания 23,8 сек получим $x = 0,39$.

Для модели $(b - m)$ методом подбора находим значение $x = 0,79$ и по кривой для реактора идеального смешения получим $\tau = 20,1$. Умножая это значение на $(1 - x_b/x)$, найдем:

$$\tau_m = 20,1 \left(1 - \frac{0,39}{0,79} \right) = 10,2 \text{ сек}$$

Это же значение получим из следующего выражения $\tau_m = m\tau = 0,3 (23,8 + 10,2) = 10,2$.

Для $\tau = 34$ в реакторе идеального вытеснения достигается значение $x = 0,75$, тогда как модель $(b - m)$ дает величину $x = 0,79$ при $m = 0,3$.

Пример IV-7. Найти относительное время пребывания τ в реакторе модели $(b - m)$ по сравнению с временем пребывания в реакторе идеального вытеснения τ_b и соответствующего величину зоны смешения m для $x = 0,5$; реакция второго порядка (экзотермическая); $M = c_{B0}/c_{A0} = 1,25$ и время пребывания в зоне идеального вытеснения отвечает $c_{A0}\tau_b = 10$.

Решение. По кривой идеального вытеснения для $c_{A0}\tau_b = 10$ получим $x_b = 0,145$. При $x = 0,5$ по кривой идеального смешения $c_{A0}\tau_m = 19,9$. Умножая полученное значение на $(1 - x_b/x)$, найдем

$$c_{A0}\tau'_m = 19,9 \left(1 - \frac{0,145}{0,50} \right) = 14,1$$

Общее значение $c_{A0}\tau_m = 14,1 + 10 = 24,1$, откуда

$$m = \frac{\tau_m^*}{\tau} = \frac{14,1}{24,1} = 0,58$$

По кривой идеального вытеснения (см. рис. IV-34) для $x = 0,50$ величина $c_{A0}\tau_b = 26,7$ и при $m = 0,58$:

$$\frac{\tau}{\tau_b} = \frac{24,1}{26,7} = 0,90$$

Пример IV-8. Найти значение степени превращения для модели реактора ($m - b$). Реакция второго порядка (эндотермическая); $M = c_{B0}/c_{A0} = 5$, $c_{A0}\tau = 12$ и $m = 0,7$.

Решение. По кривой для реактора идеального смешения точка D при $x'_m = 0,67$ определяется для $c_{A0}\tau'_m = 0,7 \cdot 12 = 8,4$. Далее по графику находим, что ордината точки B дает значение полной степени превращения $x = 0,81$. Только в реакторе идеального вытеснения при $c_{A0}\tau = 12$ можно достигнуть $x = 0,9$.

Пример IV-9. Найти относительное время пребывания и величину зоны смешения m в реакторе модели ($m - b$) для $x = 0,9$. Дано: реакция второго порядка (экзотермическая); $M = c_{B0}/c_{A0} = 1,25$ и $c_{A0}\tau_m = 20$.

Решение. По кривой идеального смешения точка D определяется значением $c_{A0}\tau'_m = 20$. Отрезок DB , параллельный отрезку CA кривой идеального вытеснения, строится до $x = 0,9$. Абсцисса точки B дает $c_{A0}\tau = 40,8$. Величина $m = 20/40,8 = 0,49$. Для $x = 0,9$ значение $c_{A0}\tau_b = 47,5$ получим по кривой идеального вытеснения. Отношение $M = 40,8/47,5 = 0,86$ при $m = 0,49$.

Реакторы идеального вытеснения с байпасированием потоков

Рассмотрим комбинированные модели идеального вытеснения с байпасированием потоков. Для единичного реактора идеального вытеснения при экзотермической реакции первого порядка, согласно уравнению (IV,31), найдем:

$$\frac{dx}{d\tau_1} = k(1-x) \quad (\text{IV,171})$$

Для начальной температуры T_0 можно написать:

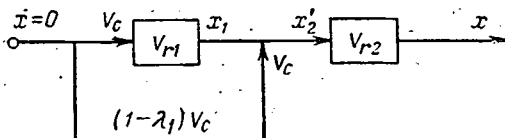
$$k_{t0} = k_0 e^{-E/RT_0} \quad (\text{IV,172})$$

Используя соотношение (IV,146) на основе теплового баланса адиабатического реактора, получим:

$$k_{t0}\tau = k_{t0} \frac{V_r}{V_c} = \int_{x_0}^x \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x}{1 + \frac{T_a}{T_0} x}\right) \frac{dx}{1-x} = \int_{x_0}^x \Phi(x) \frac{dx}{1-x} \quad (\text{IV,173})$$

Полученный интеграл приводится к сумме табулированных экспоненциальных интегралов.

Рис. IV-38. Два реактора идеального вытеснения с байпасом.



На рис. IV-38 представлены два реактора вытеснения с байпасированием некоторой части питания $1 - \lambda_1$. Материальный баланс для точки смешения потоков системы:

$$x_2^* = x_1 \lambda_1 \quad (\text{IV}, 174)$$

Уравнения для отдельных объемов реакторов:

$$k_{t0} \frac{V_{r1}}{V_c} = \lambda_1 \int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} \quad (\text{IV}, 175)$$

и

$$k_{t0} \frac{V_{r2}}{V_c} = \int_0^x \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \int_{x_1 \lambda_1}^x \Phi(x) \frac{dx}{1-x} \quad (\text{IV}, 176)$$

Значения x_1 и λ_1 , минимизирующие общий объем системы, можно найти, полагая частные производные равными нулю:

$$\frac{\partial (V_{r1} + V_{r2})}{\partial x_1} = \frac{\partial (V_{r1} + V_{r2})}{\partial \lambda_1} = 0 \quad (\text{IV}, 177)$$

После дифференцирования и преобразования получим:

$$\int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1} \exp \left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_1} \right) \quad (\text{IV}, 178)$$

$$\int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1 \lambda_1} \exp \left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \lambda_1}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_1 \lambda_1} \right) \quad (\text{IV}, 179)$$

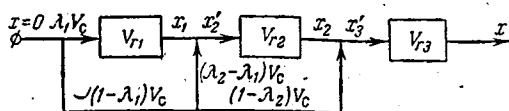
Для нахождения численных значений x_1 и λ_1 по уравнениям (IV,178) и (IV,179) используется метод подбора. Сходимость достигается быстро. Если оптимальные значения x_1 и λ_1 найдены, уравнения (IV,175) и (IV,176) позволяют определить объемы реакторов.

При наличии трех реакторов с байпасированием (рис. IV-39) будем иметь:

материальный баланс в точках смешения

$$x_2^* = x_1 \lambda_1 / \lambda_2 \quad (\text{IV}, 180)$$

$$x_3^* = x_2 \lambda_2 \quad (\text{IV}, 181)$$



Р и с. IV-39. Три реактора идеального вытеснения с байпасом.

объемы реакторов

$$k_{t0} \frac{V_{r1}}{V_c} = \lambda_1 \int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} \quad (\text{IV},182)$$

$$k_{t0} \frac{V_{r2}}{V_c} = \lambda_2 \int_{x'_2}^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \lambda_2 \int_{\frac{x_1 \lambda_1}{\lambda_2}}^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} \quad (\text{IV},183)$$

$$k_{t0} \frac{V_{r3}}{V_c} = \int_{x'_3}^x \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \int_{x \lambda_2}^x \Phi(x) \frac{dx}{1-x} \quad (\text{IV},184)$$

Полагая

$$\frac{\partial (V_{r1} + V_{r2} + V_{r3})}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial V_{\text{н}}}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial V_{\text{н}}}{\partial x_1} = \frac{\partial V_{\text{н}}}{\partial \lambda_2} = \frac{\partial V_{\text{н}}}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{IV},185)$$

получим:

$$\int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \right) \quad (\text{IV},186)$$

$$\int_0^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \quad (\text{IV},187)$$

$$\int_{x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} + \frac{x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{1-x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) =$$

$$= \frac{x_2}{1-x_2} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) = \frac{x_2}{1-x_2} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2 \right) \quad (\text{IV},188)$$

$$\frac{1}{1-x_2} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2 \right) = \frac{1}{1-x \lambda_2} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2 \lambda_2 \right) \quad (\text{IV},189)$$

Уравнение (IV,186) полностью соответствует уравнению (IV,178), поэтому степень превращения после первого реактора в системе из

трех реакторов точно такая же, как и в системе из двух реакторов. Аналогично, уравнения (IV,179) и (IV,187) дают для системы из трех реакторов точно такое же значение отношения λ_1/λ_2 , как и для системы из двух реакторов. Значения x_2 находятся решением уравнения (IV,188) по методу подбора, поскольку x_1 и λ_1/λ_2 неизвестны. Затем λ_2 определяется аналогично из уравнения (IV,189). Для определения объемов реакторов используются уравнения (IV,182) — (IV,184).

Анализ системы из четырех реакторов сводится к добавлению уравнения четвертого реактора. Степень превращения на выходе из первых двух реакторов такая же, как и в системе из трех реакторов и отношение $\lambda_1/\lambda_2 = \text{const}$. Сопоставление уравнений показывает, что значение λ_2 в системе из трех ступеней должно быть равно значению λ_2/λ_3 для четырех ступеней. Для нахождения x_3 и λ_3 методом подбора используют следующие уравнения:

$$\int_{x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}}^{x_3} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} + \frac{x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}}{1 - x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}} \exp \left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}} \right) =$$

$$= \frac{x_3}{1-x_3} \exp \left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_3}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_3} \right) \quad (\text{IV},190)$$

$$\frac{1}{1-x_3} \exp \left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_3}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_3} \right) = \frac{1}{1-x_3 \lambda_3} \exp \left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_3 \lambda_3}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_3 \lambda_3} \right) \quad (\text{IV},191)$$

9. УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ РЕАКТОРОВ

При оптимизации химических реакторов и управлении ими для случая экзотермических реакций одним из основных вопросов является определение тепловой устойчивости реакторов.

Понятие устойчивости системы впервые сформулировал А. М. Ляпунов¹⁴: «Система называется устойчивой, если после наложения какого-либо возмущения она возвращается в прежнее состояние при снятии этого возмущения».

Применительно же к химическим реакторам, в которых проходят экзотермические реакции, различные возмущения (изменение количеств поступающих компонентов, ухудшение теплоотвода, флюктуации состава исходной смеси и т. д.), могут так вывести процесс из стационарного состояния, что он не вернется к исходному режиму. Поэтому возникает необходимость оценки устойчивости стационарных режимов работы реактора. Рассмотрим этот вопрос на примере политропических реакторов.

Общие положения. Об устойчивости реактора судят по уравнениям нестационарного режима работы или его динамики

$$V_r \frac{dc_A}{d\tau} = V_c(c_{A0} - c_A) - V_r k_0(T) c_A^n \quad (\text{IV},192)$$

$$\rho_g V_r c_p \frac{dT}{d\tau} = V_c \rho_g c_p (T_0 - T) - K_V F (T - T_x) + V_r k_0(T) c_A^n (-\Delta H) \quad (\text{IV},193)$$

линеаризованных в малой окрестности исследуемого режима.

Линеаризация уравнений (IV,192) и (IV,193) для реакции первого порядка ($n = 1$) дает:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \Delta c_A}{d\tau} &= - \left[\frac{1}{\tau} + k_0(T_s) \right] \Delta c_A - \frac{E}{RT_s^2} k_0(T_s) c_{As} \Delta T \\ \frac{d \Delta T_A}{d\tau} &= \frac{\Delta H}{c_p \rho_g} k_0(T_s) \Delta c_A - \\ &- \left[\frac{1}{\tau} + \frac{K_V}{V_c \rho_g c_p} - \frac{\Delta H}{\rho_g c_p} \cdot \frac{E}{RT_s^2} k_0(T_s) c_{As} \right] \Delta T \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV},194)$$

где Δc_{As} — отклонение концентрации от значения в исследуемом режиме c_{As} ; ΔT_A — отклонение температуры от значения в исследуемом режиме T_s .

Значения c_{As} и T_s определяются из решения уравнений, описывающих исследуемый режим в стационарном состоянии или в статике:

$$\begin{aligned} V_c(c_{A0} - c_A) - V_r k_0(T) c_A &= 0 \\ V_c \rho_g c_p (T_0 - T) - K_V F (T - T_x) + V_r k_0(T) c_A \Delta H &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV},195)$$

Систему (IV,194) можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \Delta c_A}{d\tau} &= \alpha_{11} \Delta c_A + \alpha_{12} \Delta T \\ \frac{d \Delta T_A}{d\tau} &= \alpha_{21} \Delta c_A + \alpha_{22} \Delta T \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV},196)$$

где α_{ik} — соответствующие коэффициенты в системе (IV,194).

Система (IV,196) будет устойчивой и, следовательно, будет устойчивым исследуемый режим, если корни λ характеристического уравнения системы (IV,196)

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \lambda & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (\alpha_{11} + \alpha_{22}) \lambda + \alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{21} \alpha_{12} = 0 \quad (\text{IV},197)$$

являются отрицательными действительными числами или имеют отрицательные действительные части в случае комплексных корней уравнения (IV,197).

Это возможно, если выполняются условия

$$-(\alpha_{11} + \alpha_{22}) > 0 \quad (\text{IV},198)$$

$$\alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{12} \alpha_{21} > 0 \quad (\text{IV},199)$$

которые с учетом значений α_{ik} из уравнений системы (IV,194) имеют вид:

$$\frac{2}{\tau} + \frac{K_V F}{V_c \rho g c_p} + k_0(T_s) - \frac{(\Delta H) E}{\rho g c_p R T^2} k_0(T_s) c_A > 0 \quad (\text{IV},200)$$

$$[1 + k_0(T_s) \tau] \left(1 + \frac{K_V F}{V_c \rho g c_p} \right) - \frac{(\Delta H) E}{\rho g c_p R T^2} k_0(T_s) c_A > 0 \quad (\text{IV},201)$$

Физический смысл условия (IV,201) можно установить, если это условие представить в виде:

$$V_c \rho g c_p + K_V F > V_r (-\Delta H) \frac{E}{R T^2} \frac{k_0(T_s) c_0}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_0(T_s) \right]^2} \quad (\text{IV},202)$$

Левая часть неравенства (IV,202) представляет собой производную по температуре от величины теплоотода из реактора, который равен

$$Q_{\text{отв}} = V_c \rho g c_p T + K_V F (T - T_x)$$

откуда

$$\frac{dQ_{\text{отв}}}{dT} = V_c \rho g c_p + K_V F$$

Можно также показать, что правая часть неравенства (IV,202) является производной от количества тепла, выделяющегося в реакторе, так как

$$Q_{\text{выд}} = V_r (-\Delta H) \frac{k_0(T_s) c_{A_0}}{1 + \frac{V_r}{V_c} k_0(T_s)} + V_c T_0$$

и, следовательно,

$$\frac{dQ_{\text{выд}}}{dT} = V_r (-\Delta H) \frac{E}{R T^2} \frac{k_0(T_s) c_{A_0}}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_0(T_s) \right]^2}$$

Таким образом, условие (IV,201) или (IV,202) эквивалентно следующему:

$$\frac{dQ_{\text{отв}}}{dT} > \frac{dQ_{\text{выд}}}{dT} \quad (\text{IV},203)$$

т. е. наклон линии расхода тепла в координатах $Q - T$ должен быть больше наклона линии прихода тепла.

Для того чтобы режим работы реактора был устойчивым в общем случае, как показано выше, необходимо выполнение условий (IV,200) и (IV,201). Однако иногда об устойчивости режима работы реактора можно судить по выполнению лишь одного из условий (IV,200) или (IV,201). Комбинируя условия (IV,200) и (IV,201), можно показать, что если выполняется неравенство

$$\tau < \frac{V_c \rho g c_p}{K_V F} \cdot \frac{1-x}{x} \quad (\text{IV},204)$$

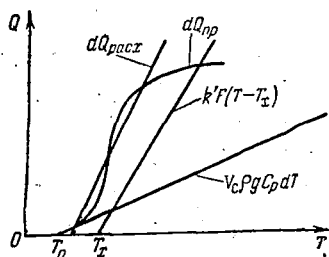


Рис. IV-40. К условиям устойчивости реактора: $d\theta_{расх} = d\theta_{отв}$; $dQ_{пр} = dQ_{выд}$.

то условие (IV,202) и, следовательно, условие (IV,203) является необходимым и достаточным условием устойчивости режима работы реактора. При нарушении неравенства (IV,204) необходимым и достаточным условием устойчивости режима служит выполнение неравенства (IV,200).

Соотношение (IV,203) может быть наглядно истолковано при помощи S-образной диаграммы. На рис. IV-40 представлен температурный профиль реактора идеального смешения, характеризующийся, как обычно, S-образной

кривой с быстрым подъемом температуры при малой степени превращения и резким замедлением подъема при больших значениях x , т. е. в начальный момент — быстрым выделением тепла и затуханием, когда достигнута большая степень превращения.

Количество тепла, отводимое в адиабатических условиях, целиком определяется разностью теплот в потоке на входе в реактор и выходе из него. Это можно изобразить в виде прямой, пересекающей абсциссу в точке T_0 (температура на входе). Для политропических условий линия теплоотвода проходит при температуре более низкой, отвечающей температуре охлаждающего агента.

Из рис. IV-40 следует, что может быть несколько точек пересечения линий теплоприхода и теплоотвода, или состояний, в которых расход тепла равен приходу, т. е. несколько стационарных состояний. Вообще же положение точек пересечения зависит от выбора рабочих условий процесса (входной температуры, степени превращения, времени пребывания) и кинетики процесса (см. рис. IV-29 и IV-30).

Выше точек пересечения, если линия теплоотвода проходит над линией теплоприхода, существует устойчивое состояние работы реактора. Если же линия теплоотвода проходит ниже линий теплоприхода, имеется неустойчивое состояние работы реактора.

Реактор идеального смешения¹⁵. Количество тепла, отводимое из системы в политропическом реакторе идеального смешения, по предыдущему составляет:

$$V_c \rho g c_p (T_k - T_0) + K_V F_V V_r (T_k - T_x), \quad (\text{IV},205)$$

— где T_0 — площадь охлаждения, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Вводя адиабатическую температуру, представим количество отводимого тепла в безразмерной форме:

$$Q_{расх} = \frac{1 + K_V \frac{F_V T_n}{\rho g c_p}}{T_a} (T_k - T_0') \quad (\text{IV},206)$$

где T'_0 — кажущаяся температура реакционной смеси на входе в реактор:

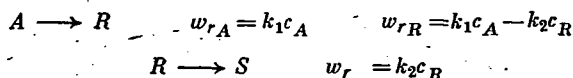
$$\frac{T'_0 - T_0}{T_x - T_0} = \frac{\frac{\bar{K}_V F_V \tau_n}{\rho g c_p}}{1 + \frac{\bar{K}_V F_V \tau_n}{\rho g c_p}} \quad (\text{IV}, 207)$$

Из уравнений (IV, 206) и (IV, 207) следует, что теплоотвод и входная температура в реакторе зависят от времени пребывания τ_n или скорости питания.

Рассмотрим параллельные реакции типа:



и последовательные реакции типа:



Предположим, что R — целевой продукт и S — побочный продукт. Для параллельной реакции тепловыделение составит:

$$-[\Delta H_1 k_1 + \Delta H_2 k_2] c_A V_r \quad (\text{IV}, 208)$$

где c_A — концентрация A в реакторе идеального смешения равна (см. табл. 19):

$$c_A = \frac{c_{A_0}}{1 + (k_1 + k_2) \tau_n} \quad (\text{IV}, 209)$$

Для того чтобы найти количество выделяемого тепла в безразмерной форме, действительно выделяемое тепло разделим на максимально возможное, выражаемое соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} -\Delta H_2 c_{A_0} V_c & \quad \text{при} \quad \Delta H_1 < \Delta H_2 \\ -\Delta H_1 c_{A_0} V_c & \quad \text{при} \quad \Delta H_1 > \Delta H_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV}, 210)$$

Тогда, вводя отношение $H = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}$, получим:

при $H > 1$

$$Q_r' = \frac{(k_1 + k_2 H) \tau_n}{[1 + (k_1 + k_2) \tau_n] H} \quad (\text{IV}, 211)$$

при $H < 1$

$$Q_r' = \frac{(k_1 + k_2 H) \tau_n}{1 + (k_1 + k_2) \tau_n} \quad (\text{IV}, 212)$$

где Q_r' — тепло, подводимое за счет реакции.

Для последовательных реакций тепловыделение составит:

$$-V_r [\Delta H_1 \cdot k_1 c_A + \Delta H_2 k_2 c_R] \quad (\text{IV}, 213)$$

При установившемся состоянии имеем:

$$c_A = \frac{c_{A_0}}{1 + k_1 \tau_n} \quad c_R = \frac{k_1 \tau_n c_{A_0}}{(1 + k_1 \tau_n)(1 + k_2 \tau_n)}$$

Максимальное тепловыделение составит:

$$-(\Delta H_1 + \Delta H_2) c_{A_0} V_c \quad (\text{IV}, 214)$$

откуда

$$Q_r^* = \frac{k_1 \tau_n [1 + (1 + H) k_2 \tau_n]}{(1 + k_1 \tau_n)(1 + k_2 \tau_n)(1 + H)} \quad (\text{IV}, 215)$$

Для последовательной реакции найдем:

$$T_a = \frac{-\Delta H_1 c_{A_0} (1 + H)}{\rho g c_p}$$

Для сравнения характера осуществления двух рассматриваемых типов реакций введем температуру T_R , при которой константы скорости желаемой (k_1) и нежелаемой (k_2) реакций становятся равными величине k_R :

$$k_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT_R}\right) = k_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT_R}\right) = k_R \quad (\text{IV}, 216)$$

$$T_R = \frac{E_1(b-1)}{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)} \quad k_R = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{b-1}} \quad (\text{IV}, 217)$$

где $b = E_2/E_1$.

Отношение энергий активаций b является мерой изменения селективности с температурой. При этом под селективностью понимается отношение $c_R/(c_R + c_s)$. Чем больше b отличается от единицы, тем больше селективность изменяется с температурой: при $b > 1$ селективность увеличивается с уменьшением температуры; при $b < 1$ селективность возрастает с увеличением температуры.

Введем теперь безразмерные отношения. Пусть $K = k_1/k_R$ — константа скорости первой реакции; $K_b = k_2/k_R$ — константа скорости второй реакции; $T = T_K/T_R$ — температура в реакторе; $\theta = k_R V_r/V_c$ — время пребывания.

Если $b > 1$, реактор работает при температурном уровне $T < 1$; если $b < 1$, реактор работает при температурном уровне $T > 1$ и высокой селективности. При выбранных значениях параметров b , RT_R/E_1 , H и τ_n для расчета $Q_{\text{расх}}$ и Q_r^* можно использовать следующие безразмерные уравнения:

$$Q_{\text{расх}}^* = \frac{1 + \frac{K_V F_V \theta}{\rho g c_p k_R}}{T_a} (T_K - T_0^*) \quad (\text{IV}, 218)$$

Для параллельных реакций имеем:
при $H > 1$

$$T_a = - \frac{c_{A_0} H_1 H}{\rho g c_p T_R} \quad (\text{IV}, 219)$$

$$Q_r' = \frac{(K + K_b H) \theta}{[1 + (K + K_b) \theta] H} \quad (\text{IV}, 220)$$

при $H < 1$

$$T_a = - \frac{c_{A_0} \Delta H_1}{\rho g c_p T_R} \quad (\text{IV}, 221)$$

$$Q_r' = \frac{(K + K_b H) \theta}{1 + (K + K_b) \theta} \quad (\text{IV}, 222)$$

Для последовательных реакций находим:

$$T_a = - \frac{c_{A_0} \Delta H_1 (1 + H)}{\rho g c_p T_R} \quad (\text{IV}, 223)$$

$$Q_r' = \frac{K \theta [1 + (1 + H) K_b \theta]}{(1 + K \theta) (1 + K_b) (1 + H)} \quad (\text{IV}, 224)$$

Из приведенных выше уравнений безразмерная температура в реакторе определяется соотношением:

$$T = \frac{1}{1 - \left(\frac{RT_R}{E_1} \right) \ln K} = \frac{1}{1 - [(b-1)/\ln(k_2/k_1)] \ln K} \quad (\text{IV}, 225)$$

На рис. IV-41 и IV-42 (параллельные реакции), а также на рис. IV-43 (последовательные реакции) представлен общий вид зависимости Q_r' и $c_R/(c_R + c_S)$ от безразмерной температуры реактора T и безразмерного времени пребывания θ . Как следует из указанных рисунков, с увеличением времени пребывания температурный уровень, при котором проходит реакция, уменьшается и селективность возрастает. Если $b < 1$, то для достижения высокой селективности

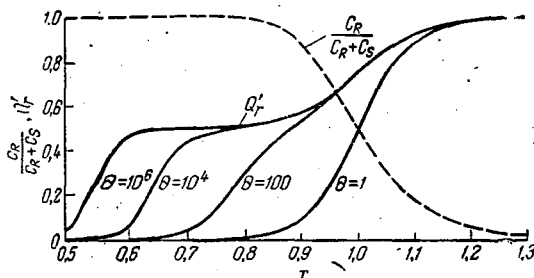
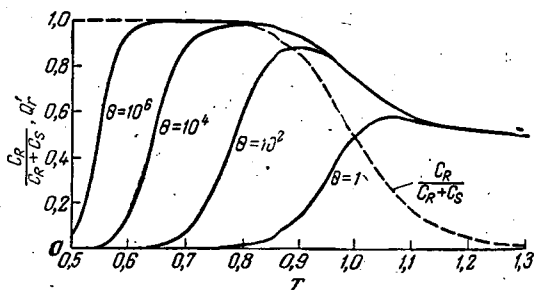


Рис. IV-41. Зависимость тепловыделения и выхода для параллельных реакций от времени пребывания и температуры в реакторе ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16,7$).



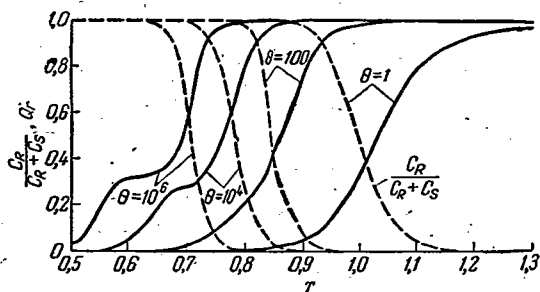
Р и с. IV-42. Зависимость тепловыделения и выхода для параллельных реакций от времени пребывания и температуры в реакторе ($H = 0,5$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16,7$).

температурный уровень необходимо увеличить, а время пребывания уменьшить. Для высоких степеней превращения возникают два экстремума: один при низкой селективности ($Q < 1000$, см. рис. IV-41 и IV-42), дающий одну S-образную кривую и другой — при высокой селективности ($Q > 1000$, см. рис. IV-43), дающий двойную —образную кривую.

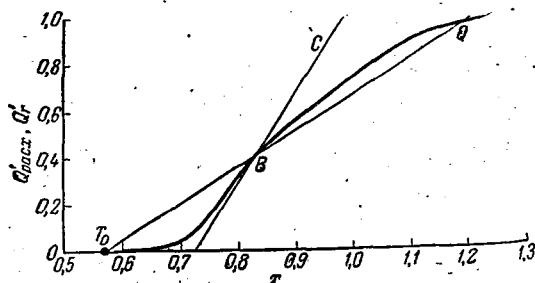
Рассмотрим теперь устойчивые состояния работы политропического реактора идеального смешения.

Высокая степень превращения и низкая селективность. При высокой скорости превращения и низкой селективности общая форма кривой аналогична виду кривой для одной реакции, так как селективность настолько низка, что температуры протекания двух реакций практически одинаковы.

На рис. IV-44 приведен график устойчивости для параллельных реакций, где входная температура T_0 и желаемая рабочая точка В. В этой точке имеется предпочтительное количество продукта R. Для данных условий адиабатический режим в точке В и выше ее



Р и с. IV-43. Зависимость тепловыделения и выхода для последовательных реакций от времени пребывания и температуры в реакторе ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16,7$).

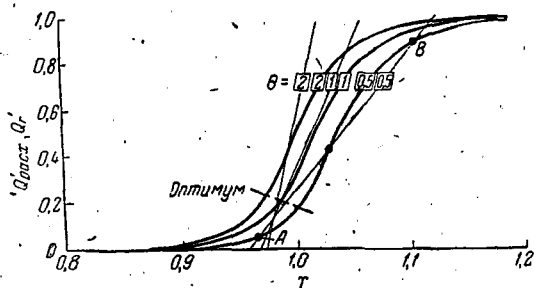


Р и с. IV-44. Устойчивость режима работы политропического реактора идеального смешения для параллельных реакций ($\theta = 100$; $H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_1 = 16,7$).

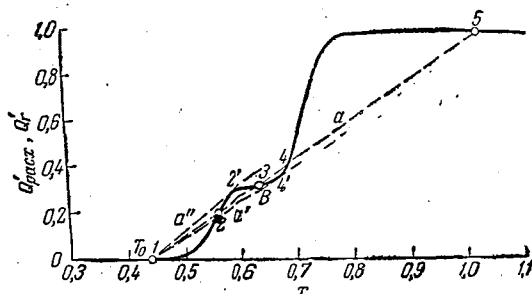
невозможен, поскольку прямая, связывающая точки T_0 и В, дает устойчивое стационарное состояние только в точках T_0 и Q , но в Q преимущественно получается продукт S .

Таким образом, точка В характеризует неустойчивое стационарное состояние. Поэтому для достижения устойчивого стационарного состояния необходимо охлаждение (более крутой ход прямой теплоотвода), что изображено точкой С; и линия ВС представляет собой граничный случай, когда достигается устойчивое состояние. Однако такое решение имеет недостаток: температура охлаждающего агента должна быть выше температуры исходной смеси и теплоотвод становится зависимым от нагрузки реактора, т. е. времени пребывания θ . При изменении времени пребывания θ (нагрузка) и температуры на входе концентрация реагента в питании или температура охлаждающего агента при сохранении выхода продукта должны изменяться более резко.

На рис. IV-45 показано влияние изменения нагрузки (времени пребывания θ) на регулирование процесса для последовательных



Р и с. IV-45. Влияние изменения нагрузки на устойчивые состояния реактора для последовательных реакций ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 30$; $\Delta T_A = 1$; $T_0 = 0,850$; $T_K = 0,978$).



Р и с. IV-46. Графическое определение пределов устойчивых режимов в адиабатическом реакторе для последовательных реакций ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16,7$; $\theta = 10^\circ$).

реакций. Принято, что реактор работает в нижнем стационарном устойчивом режиме при времени контакта $\theta = 1$. При уменьшении скорости питания на половину ($\theta \rightarrow 2$) образуется слишком много нежелательного продукта. При увеличении нагрузки вдвое ($\theta \rightarrow 0,5$) возникают три стационарных состояния. В зависимости от динамического поведения реактора возможно существование двух устойчивых стационарных состояний. В точке *A* степень превращения слишком мала, а в точке *B* почти весь исходный продукт превращается в нежелательный.

Высокая степень превращения и высокая селективность. На рис. IV-46 представлена зависимость Q_r и $Q_{гидр}$ от температуры в реакторе. Из рисунка следует, что возможно существование пяти стационарных состояний: 1) устойчивого (низкая степень превращения); 2) неустойчивого (затухание ведет к точке 1, а зажигание — к точке 3); 3) устойчивого (высокая степень превращения R , низкая степень превращения S); 4) неустойчивого, ведущего к точке 3 или 5; 5) устойчивого (высокая степень превращения S , низкая степень превращения R).

Желательным режимом работы реактора являются условия, определяемые точкой 3. Если концентрацию реагента в питании постепенно увеличивать, наклон линии a становится меньшим, точка 3 движется вправо и точка 4 — влево. Когда линия a совпадает с a' , точки 3 и 4 сольются в точку 4', в которой понижение и повышение температуры приводит к тому, что теплоприход всегда выше теплоотвода. Возмущения по температуре при ее подъеме вызовут в конечном счете возникновение устойчивого состояния только в точке 5. Если концентрацию реагента уменьшить до значений, соответствующих линии a'' , то при достижении точки 2' произойдет полное затухание.

Трубчатый реактор. Рассмотрим проточный трубчатый реактор с теплообменником системы «труба в трубе». Распределение температуры в реакционной зоне по длине реактора схематически представлено на рис. IV-47.

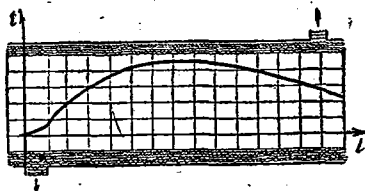


Рис. IV-47. Распределение температуры в трубчатом реакторе.

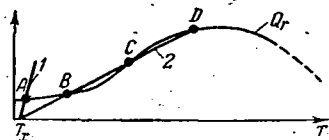


Рис. IV-48. Условия устойчивости режима работы трубчатого реактора: 1, 2 — линии теплоотвода; Q_r — теплота реакции (кривая теплоприхода).

Температурный профиль для данного реактора определяется тем, что объем реактора, в котором в результате реакции выделяется тепло, пропорционален квадрату диаметра, в то время как поверхность теплоотвода пропорциональна диаметру в первой степени. Поэтому в трубах большого диаметра неустойчивость проявляется резче, чем в трубах малого диаметра. Следует иметь в виду, что, за исключением автокаталитических реакций и реакций с индукционным периодом, максимальной скоростью реакции при данной температуре является скорость в начальный период, т. е. при входе в реактор, где и возникает опасность резкого подъема температуры.

Пусть по оси абсцисс отложена температура реакционной массы в реакторе T , а по оси ординат — количество тепла на единицу объема реакционной массы в 1 ч; тогда для реактора идеального вытеснения получим график, изображенный на рис. IV-48.

Наклон кривой теплоприхода вначале увеличивается вследствие экспоненциального влияния температуры на скорость реакции. По достижении адиабатической температуры скорость реакции приближается к нулю. Линии теплоотвода при постоянной температуре рубашки и постоянном коэффициенте теплопередачи имеют наклон, равный $K_v F$, и пересекают ось абсцисс при температуре охлаждающего агента T_x .

На рис. IV-48 показано два случая теплопередачи. Прямая 1 пересекает кривую теплоприхода в точке A при максимальной скорости реакции. Точка A характеризует устойчивость режима работы реактора, так как небольшое повышение температуры реакционной массы приводит к более быстрому теплоотводу, чем к теплоприходу. Небольшое снижение температуры также вызывает самокоррекцию. Прямая 2 пересекает линию теплоприхода в точках B, C и D. В точках B и D реактор устойчив, а в точке C — неустойчив.

Реактор в точках A, B и D устойчив потому, что для них тангенс угла наклона линии теплоотвода больше тангенса угла наклона линий теплоприхода, т. е.

$$\frac{dQ_{\text{расх}}}{dT} > \frac{dQ_{\text{пр}}}{dT}$$

Условия работы в точке D не представляют практического интереса, так как реакция фактически завершается. Если бы точки B и C

были близки друг к другу, реактор находился бы в потенциально неустойчивом состоянии. Быстрый подъем температуры в рубашке отразится смещением вправо линии теплоотвода, и температура в реакторе может подняться от *B* до *C*. Это привело бы к гораздо более высокой температуре при восстановлении нормальной температуры рубашки. В данном случае мерой устойчивости режима работы реактора является разность температур между *B* и *C*. Эта разность должна быть флюктуаций температур в реакторе, вызываемых изменением потока хладагента или его температуры, концентраций на входе или изменением подачи реагентов.

Основным вопросом при тепловом расчете реактора является выбор температуры охлаждающего агента. При выборе слишком низкой температуры реакция просто не пойдет, поэтому необходим более детальный анализ с учетом тепловой устойчивости. Этот анализ проведем на следующем примере.

Пример IV-10. Для реакции первого порядка объемная скорость реагента $V_c = 0,835 \text{ м}^3/\text{ч}$; $C_0 = 3,2 \text{ кмоль/м}^3$; $(-\Delta H) = 54\,428 \text{ кДж/кмоль} = 13\,000 \text{ ккал/моль}$. Начальная температура 100°C ; необходимый температурный диапазон работы реактора $110\text{--}120^\circ\text{C}$; выше этой температуры увеличиваются количества нежелательных продуктов. В табл. IV-8 приведены основные характеристики процесса.

ТАБЛИЦА IV-8

Температура, $^\circ\text{C}$	Константа скорости реакции, ч^{-1}	Степень превращения в адиабатических условиях, %	$Q_r = w_r(-\Delta H) = k_c(1-x) \times (-\Delta H) \times 10^{-3}$ ккал·м ⁻² ·ч ⁻¹ × 10 ⁻³
100	12	0	500
110	20	4	795
120	32	8	1220
130	54	12	1970
140	88	16	3080
150	132	20	4400
350	—	100	—

Для внутренней трубы реактора представлены следующие зависимости (табл. IV-9).

ТАБЛИЦА IV-9

Показатели	Диаметр внутренней трубы, мм		
	25	50	75
Площадь $F_v, \text{ м}^2/\text{м}^3$	150	76,5	55
Коэффициент теплопередачи $K_v \text{ ккал} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$	1100	900	675
$K_v F_v \cdot 10^{-3}$	165	69	37,1

Решение. Количество тепла, передаваемого охлаждающему агенту, определяется по уравнению:

$$Q_x = K_v F_v (T_r - T_x)$$

где T — температура в реакторе; T_x — температура охлаждающего агента.

Максимальную разность температур $T_r - T_x$ при заданной температуре в реакторе T_r можно найти из последнего уравнения подстановкой в него значений $K_v F_v$, а вместо Q_x — значений теплот выделения, приведенных в табл. IV-8 при данной T_r .

На графике IV-49 построены зависимости Q_r и Q_x соответственно для трех диаметров труб (Q_{x1} , Q_{x2} и Q_{x3}).

Диаметр трубы реактора 25 мм. В этом случае при температуре $T_r = 115^\circ \text{C}$ температура охлаждающего агента $T_x = 110^\circ \text{C}$. Если T_x поднять до 115°C , максимальная температура в реакторе достигнет величины $T_r = 122^\circ \text{C}$, при этом режим работы реактора остается устойчивым. Если колебания температур не превышают 5°C , реактор работает устойчиво.

Диаметр трубы реактора 50 мм. В этом случае при температуре $T_r = 115^\circ \text{C}$ или ниже температура охлаждающего агента должна быть порядка 101°C . Если, однако, T_x поднять до 105°C (см. рис. IV-49), скорость теплоотвода станет равной скорости теплоприхода только при 117°C . Эта точка устойчива. Однако уже при $T_x = 107^\circ \text{C}$ процесс становится явно неустойчивым. Для предупреждения повышения температуры охлаждающего агента необходим более жесткий контроль температуры, чем в случае трубы диаметром 25 мм. Температура охлаждающего агента должна поддерживаться в пределах $\pm 2^\circ \text{C}$ для того, чтобы «горячая точка» в реакторе поддерживалась в пределах $110-120^\circ \text{C}$.

Диаметр трубы реактора 75 мм. Разность температур достигает 20°C . Реактор не может работать в заданных пределах температур ($110-120^\circ \text{C}$). Если $T_x = 91^\circ \text{C}$, точка пересечения Q_r и Q_{x3} достигается при 108°C ; если $T_x = 92^\circ \text{C}$ — при 115°C . Возможный диапазон изменения температур снижается до $\pm 1^\circ \text{C}$.

На основании изложенного можно сформулировать следующее правило нахождения критической разности температур $\Delta T_{кр} = T_r - T_x$ в зависимости от степени превращения: $\Delta T_{кр}$ обратно пропорционально степени превращения на каждый градус. Так, например, при степени превращения 5% на 1°C величина $\Delta T_{кр} = 1/0,05 = 20^\circ \text{C}$; при $x = 8\%$ на 1°C величина $\Delta T_{кр} = 1/0,08 = 12,5^\circ \text{C}$.

Введение в систему регулятора. Введение регулятора позволяет вести процесс в устойчивых режимах путем поддержания условий увеличения тангенса угла наклона линии теплоотвода за счет снижения температуры рубашки и возрастания скорости подачи охлаждающего агента с повышением T_r .

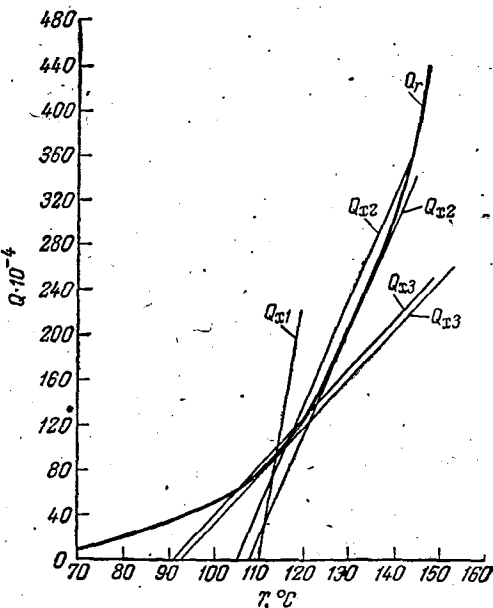


Рис. IV-49. К примеру расчета полнотропического реактора.

Для неустановившегося состояния дифференциальное уравнение реактора представим в виде:

$$\rho g c_p \frac{dT_r}{d\tau} = \frac{dQ_r}{dT_r} T_r - K_V F_V (T_r - T_x) \quad (\text{IV}, 226)$$

Перепишем уравнение (IV, 226)

$$\left(\frac{\rho g c_p}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}} \right) \frac{dT_r}{d\tau} + T_r = \frac{K_V F_V T_x}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}} \quad (\text{IV}, 227)$$

Введем обозначения:

$$T = \frac{\rho g c_p}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}} \quad K_r = \frac{K_V F_V}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}}$$

Тогда

$$T \frac{dT_r}{d\tau} + T_r = K_r T_x \quad (\text{IV}, 228)$$

С учетом преобразования Лапласа получим: $TT_r, p + T_r = K_r T_x$ откуда

$$\frac{T_r}{T_x} = \frac{K_r}{T_p + 1} \quad (\text{IV}, 229)$$

Фиктивная постоянная времени реактора T становится очень большой величиной, если dQ_r/dT_r приближается к $K_V F_V$; это указывает на то, что в данных условиях реактор достигает установившегося состояния весьма медленно.

Введем пропорциональный регулятор, дающий изменение ΔT_x в рубашке, пропорциональное изменению температуры в реакторе ΔT_r , с коэффициентом усиления K_c :

$$K_c = - \frac{\Delta T_x}{\Delta T_r} = \frac{T_{x0} - T_x}{T_r - T_{r0}} \quad (\text{IV}, 230)$$

$$T_x = T_{x0} - K_c (T_r - T_{r0}) \quad (\text{IV}, 231)$$

где индекс 0 относится к заданным нормальным условиям.

Общий коэффициент усиления системы получается умножением коэффициента усиления системы регулирования (датчика, регулятора, клапана и рубашки) на коэффициент усиления реактора K_r , что позволит увеличить наклон линии теплоотвода и, следовательно, повысить критическую разность температур. Количество отводимого тепла при этом составит:

$$Q_x = K_V F_V (T_r - T_x) = K_V F_V [T_r (K_c + 1) - T_{x0} - K_c T_{r0}] \quad (\text{IV}, 232)$$

Таким образом, наклон линии теплоотвода при введении пропорционального регулятора увеличивается на фактор $(K_c + 1)$.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОФИЛЯ В ПОЛИТРОПИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

В отличие от изотермических реакторов, в которых температура остается неизменной в процессе реакции, и адиабатических реакторов в которых изменение температуры в процессе реакции жестко связано со степенью превращения и величиной теплового эффекта реакции, в политропических реакторах изменение температуры может происходить независимо от величины теплового эффекта реакции и степени превращения по любому закону.

В связи с этим возникает проблема оптимизации политропических реакторов по температуре, т. е. проблема определения оптимального профиля (во времени или в пространстве) температуры, при котором скорость процесса в любой момент времени или в любом сечении трубчатого реактора была бы максимально возможной¹⁶.

Рассмотрим, например, оптимальную стратегию изменения температуры для обратимой реакции первого порядка: $A \rightleftharpoons R$ кинетика которой описывается уравнением:

$$w_r = c_{A_0} \frac{dx_A}{d\tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{A_0} (1-x_A) - k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) c_{A_0} x_A \quad (\text{IV}, 233)$$

где c_{A_0} — начальная концентрация исходного реагента A ; x_A — степень превращения по реагенту A ; E_1, E_2 — энергия активации соответственно для прямой и обратной реакций; k_{01}, k_{02} — предэкспоненциальные множители констант скоростей прямой и обратной реакций; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Значение оптимальной температуры, соответствующей произвольной степени превращения x_A , можно определить взяв производную от скорости реакции по температуре и приравняв ее нулю:

$$\frac{\partial w_r}{\partial T} = c_{A_0} (1-x_A) k_{01} E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - c_{A_0} x_A k_{02} E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) = 0 \quad (\text{IV}, 234)$$

$$T_{\text{опт}} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{E_2 k_{02} x_A}{E_1 k_{01} (1-x_A)} \right]} \quad (\text{VI}, 235)$$

где $T_{\text{опт}}$ — оптимальное значение температуры.

Аналогичным образом может быть рассчитана зависимость оптимальной температуры от степени превращения для обратимых реакций 2-го и 3-го порядков.

Уравнение (IV,235) удобно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{T_{\text{опт}}} = \frac{\ln(A_2 A_3)}{A_1} \quad (\text{IV}, 235a)$$

Здесь $A_1 = (E_2 - E_1)/R$; $A_2 = k_{02}E_2/k_{01}E_1$; A_3 — некоторая функция x_A , вид которой зависит от типа и порядка обратимой реакции:

для реакции 1-го порядка

$$A_3 = x_A / (1 - x_A)$$

для реакции 2-го порядка вида $A + B \rightleftharpoons R + S$

$$A_3 = x_A^2 / (1 - x_A)(M - x_A)$$

для реакции 2-го порядка вида $A + B \rightleftharpoons R + S$

$$A_3 = c_{A_0} x_A^2 / (1 - x_A)$$

для реакции 2-го порядка вида $A + B \rightleftharpoons R$

$$A_3 = x_A / (1 - x_A)(M - x_A) c_{A_0}$$

где $M = c_{B0}/c_{A0}$.

В полулогарифмической системе координат уравнение (IV,236) представляет собой уравнение прямой линии с тангенсом угла наклона равным A_1^{-1} .

Таким образом, рассчитав значения A_1 и произведения $A_2 A_3$ для ряда значений степени превращения x_A в интервале от 0 до конечной степени превращения x_{Ak} , можно по уравнению (IV,236) построить график в координатах $T_{\text{опт}} - x_A$, определить значения оптимальных температур, соединяя точки, отвечающие значениям $T_{\text{опт}}$ и x_A и найти искомую зависимость $T_{\text{опт}}$ от x_A (рис. IV-50).

Следует иметь в виду, что на начальное значение температуры всегда накладываются ограничения, обусловленные экономическими или техническими соображениями.

Пример IV-11. Определить оптимальную стратегию изменения температуры с изменением степени превращения и времени пребывания для обратимой реакции 1-го порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, проводимой в реакторе периодического действия.

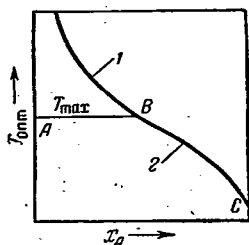
Исходные данные: предэкспоненциальный множитель $k_{01} = 69,5 \text{ мин}^{-1}$, $k_{02} = 5555,0 \text{ мин}^{-1}$; энергия активации $E_1 = 5556 \text{ ккал} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_2 = 1112 \text{ ккал} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Допустимый предел повышения температуры составляет 532° К . Требуемая степень превращения по исходному реагенту составляет 0,8.

Решение. Задаемся рядом значений x_A в интервале от 0 до 0,8 и по уравнению (IV-235) находим соответствующие им значения оптимальной температуры:

x_A	0	0,15	0,20	0,40	0,60	0,80
$T_{\text{опт}}, ^\circ \text{К}$	805	805	750	595	510	430

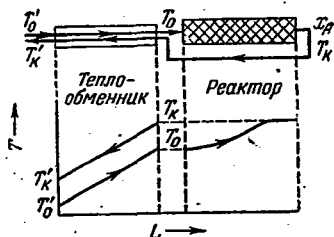
Оптимальный закон изменения температуры во времени находим в результате численного или графического интегрирования (IV,233). Результаты расчета приведены ниже:

x_A	0	0,15	0,20	0,40	0,60	0,80
$\tau, \text{мин}$	0	0,1	0,2	0,7	3,0	11,0
$T, ^\circ \text{К}$	805	805	750	595	510	430



Р и с. IV-50. К примеру расчета оптимальной температуры:

1 — теоретическая кривая; 2 — кривая ограничения.



Р и с. IV-51. Принципиальная схема адиабатического трубчатого реактора с подогревателем.

11. АВТОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Автотермическими называют такие реакторы, в которых теплота реакции используется на подогрев исходных реагентов. Можно так организовать процесс, что он будет поддерживаться при некоторой заданной температуре как бы автоматически, т. е. автотермически.

Рассмотрим адиабатический трубчатый реактор с подогревателем (рис. IV-51) ¹⁷. Согласно уравнению теплового баланса реактора с учетом адиабатической температуры T_a получим:

$$T_K - T_0 = x_A T_a \quad (IV,236)$$

Тепловой баланс теплообменника запишется в виде:

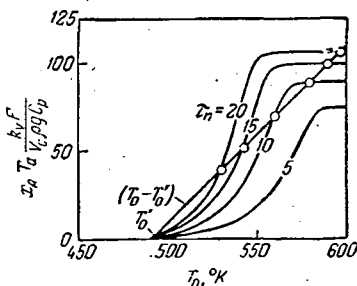
$$V_r c_p \rho g (T_0 - T'_0) = K_V F (T_K - T_0) \quad (IV,237)$$

Подставляя уравнение (IV,236) в уравнение (IV,237), найдем:

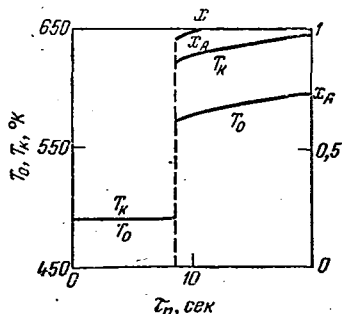
$$T_0 - T'_0 = x_A T_a \frac{K_V F}{V_r c_p \rho g} \quad (IV,238)$$

Из последнего уравнения следует, что температура исходной смеси поднимается на величину, равную подъему температуры в реакторе, умноженную на фактор $(K_V F)/(V_r c_p \rho g)$. На практике этот фактор часто больше единицы.

Левая часть уравнения (IV,238) пропорциональна количеству тепла, переданному в теплообменнике на единицу объема питания, а правая часть пропорциональна количеству тепла, выделяемого при химической реакции. Оба параметра можно нанести на график как функции температуры на входе в реактор T_0 , являющийся в данном случае определяющей переменной. Точки пересечения между двумя указанными зависимостями дают возможные режимы работы системы. На рис. IV-52 построен такой график для реакции первого порядка при различных значениях времени пребывания τ_n , обратно пропорциональных объемной производительности V_c . Общий коэффициент теплопередачи K_V принят пропорциональным $V_c^{1/4}$.



Р и с. IV-52. Рабочие условия для автотермического реактора.



Р и с. IV-53. Зависимость степени превращения, а также входных и выходных температур от времени пребывания реагентов в автотермическом реакторе.

На рис. IV-53 для тех же условий построена зависимость входной и выходной температур от времени пребывания в реакторе. Из рис. IV-53 следует, что устойчивые режимы эксплуатации с высокой степенью конверсии возможны выше некоторых значений времени пребывания. В этих условиях температурный уровень реактора более чувствителен к нагрузке. Когда объемная скорость реагентов в системе увеличивается, то при некотором значении τ_n скорость реакции затухает, как следует из рис. IV-53 при $\tau_n \approx 8,6$ сек.

Принцип работы автотермических реакторов широко используется в контактно-каталитических процессах. На рис. IV-54 представлен автотермический реактор для синтеза аммиака, в котором осуществляется теплообмен между реакционной массой и холодным питанием. Запишем уравнения материального и теплового балансов:

для зоны подогрева

$$\lambda V_c \rho_g c_p dT' + K_V (T - T') \frac{F}{L} dz = 0 \quad (\text{IV}, 239)$$

для реакционной зоны

$$V_c \rho_g c_p dT - V_c (-\Delta H) c_{A_0} dx_A + K_V (T - T') \frac{F}{L} dz = 0 \quad (\text{IV}, 240)$$

граничные условия

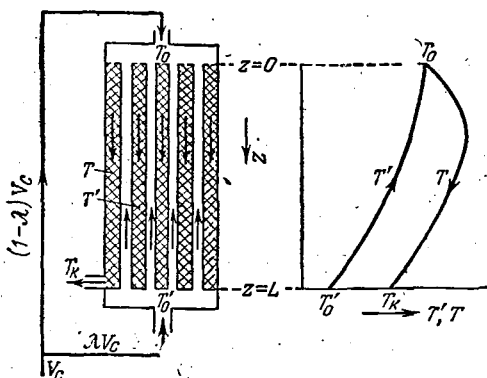
$$\begin{aligned} T' &= T_K^* \quad \text{при} \quad z = L \\ T &= T_0 = (1 - \lambda) T_K^* + \lambda T_0^* \quad \text{при} \quad z = 0 \\ x_A &= 0 \quad \text{при} \quad z = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV}, 241)$$

Сформулированная задача решается на вычислительной машине для различных значений параметров $T_0 (K_V F) / (V_c \rho_g c_p)$ и λ .

Для качественной оценки рассматриваемой автотермической системы упростим задачу, полагая, $\lambda = 1$. Вводя адиабатическую температуру, получим:

$$T - T' = T_A x_A$$

Р и с. IV-54. Автотермический многотрубчатый реактор с внутренним теплообменником.



Подставляя в уравнение (IV,239) вместо разности $T - T'$ полученное значение, найдем:

$$\frac{V_c \rho g c_p}{K_V F} dT' = -\frac{T_a}{L} x_A dz \quad (\text{IV},242)$$

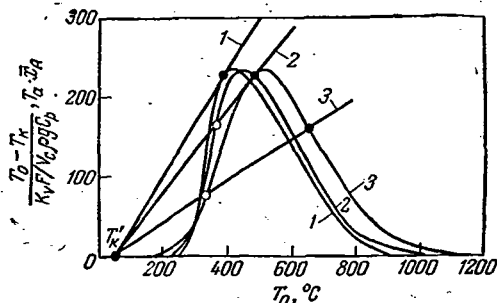
После интегрирования в пределах $z = 0$ и $z = L$ получим:

$$\frac{T_0 - T_K}{(K_V F)/(V_c \rho g c_p)} = \frac{T_a}{L} \int_0^L x_A dz = T_a \bar{x}_A \quad (\text{IV},243)$$

где $\bar{x}_A$ — средняя степень превращения по длине реактора; $T_a \bar{x}_A$ — средняя движущая сила теплообмена.

Для данной системы $\bar{x}_A$ зависит от T_0 и $(K_V F)/(V_c \rho g c_p)$ и при равновесных (обратимых) реакциях проходит через максимум в зависимости от T_0 . Общее повышение температуры в питании равно произведению средней движущей силы $T_a \bar{x}_A$ на фактор $(K_V F)/(V_c \rho g c_p)$.

На рис. IV-55 представлена зависимость обоих факторов от температуры T_0 на входе в слой катализатора для ряда значений $(K_V F)/(V_c \rho g c_p)$. Из рисунка следует, что от значений фактора $(K_V F)/(V_c \rho g c_p)$ зависит ход линий теплоприхода и теплоотвода. При малых значениях интенсивности теплообмена, т. е. при малых значениях $(K_V F)/(V_c \rho g c_p)$



Р и с. IV-55. Рабочие условия реактора синтеза аммиака:

- 1 — $K_V F / V_c \rho g c_p = 1,6$;
- 2 — $K_V F / V_c \rho g c_p = 2$;
- 3 — $K_V F / V_c \rho g c_p = 4$.

температура на входе в слой будет слишком низкой и реакция может не пойти (линия 1). Наоборот, при больших значениях $(K_v F)/(V_c \rho g c_p)$ (линия 3) температура реакции слишком высока и процесс переходит в область течения обратной реакции.

На основании сказанного, при проектировании подобных реакторов необходимо разумно выбирать фактор $(K_v F)/(V_c \rho g c_p)$ и руководствоваться также рассмотренным ранее влиянием диаметра труб реактора. Поэтому при слишком большой поверхности F часть холодного питания байпасируется ($\lambda < 1$) и вводится непосредственно в слой катализатора. Поскольку поверхность теплообмена загрязняется или поверхность катализатора становится в процессе реакции менее активной, то λ постепенно увеличивают для поддержания степени превращения на постоянном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В. В., Усп. химии, 36, вып. 2, 239 (1967).
2. Кафаров В. В., Моделирование химических процессов, изд. «Знание», Москва, 1968.
3. Liang-Tseng Fan, Ind. Eng. Chem., 52, 922 (1960).
4. Marphree E. V., Voorhies A., Mager E., Ind. Eng. Proc. Design Equipment, 3, № 4, 381 (1964).
5. Кафаров В. В., Луценко В. А., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 10, 2 (1965).
6. Ratcliffe I. S., Mech. and Chem. Eng. Trans. Inst. Eng. (Austral), 1, № 2, 139 (1965).
7. Cholette A., Cloutier L., Can. J. Chem. Eng., June, 1959.
8. Cholette A., Blanchet J., Cloutier L., Can. J. Chem. Eng., February (1960).
9. Danckwerts P. V., Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953); 8, 93 (1958).
10. Zwietering Th. N., Chem. Eng. Sci., 11, 1 (1959).
11. Koo L., Ziegler E. N., Chem. Eng., February, 24, 91 (1969).
12. Smith J. M., Chem. Eng. Kinetics., McGraw-Hill, New York, 1956.
13. Douglas J. H., Chem. Eng. Progr., Sympos. Ser., 60, № 48, 1 (1960).
14. Ляпунов А. М., Общая задача об устойчивости движения, Гостехтеоретиздат, 1950.
15. Westerterp K. R., Chem. Eng. Sci., 17, 423 (1962).
16. Groves F. R., Fournier Ch. D., Chem. Eng., June, 15, 256 (1970).
17. Крамерс J. X., Вестертерп К., Химические реакторы. Расчет и управление ими, изд. «Химия», 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКИНЕТИКИ ПРОЦЕССА (ПОЛУЧЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ НА ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВКАХ)

Получение информации о химическом процессе на лабораторной установке сводится к определению кинетики химического процесса, маршрутов реакций и установлению режима оптимального распределения промежуточных продуктов в сложных реакциях.

Поскольку при протекании химических реакций осуществляется взаимодействие на уровне молекул реагентов, то принимают, что процесс протекает на молекулярном уровне — микроуровне. Изучение скорости протекания процесса на молекулярном уровне составляет задачу *микрокинетики*.

Микрокинетика исследуется таким образом, чтобы полностью исключалось искажающее влияние на процесс таких макроявлений, как макроперемешивание, искажающее влияние температурного профиля, а также концентрационного профиля за счет побочных явлений диффузии. Поэтому кинетика химических реакций в чистом виде изучается по специально разработанным методикам в специальных реакторах, о чем будет сказано ниже. Исследователь обычно работает «в контуре» с вычислительной машиной, на которой легко и быстро оцениваются получаемые в эксперименте кинетические данные. Результаты исследования микрокинетики процесса являются необходимой частью (составляют блок) общей математической модели промышленного процесса.

Для элементарных реакций вопрос установления механизма и скорости реакций не представляет затруднений, так как стехиометрические уравнения однозначно характеризуют математическую модель скорости такой реакции.

Для неэлементарных реакций, когда стехиометрические коэффициенты не отвечают математической модели скорости реакции, необходимо гипотезировать механизм сложной химической реакции последовательности простых реакций и далее установить соответствие между экспериментальными данными, найденными по скорости реакции и принятому механизму процесса.

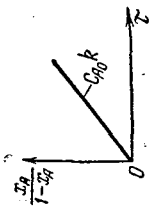
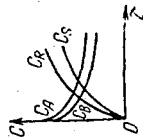
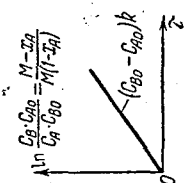
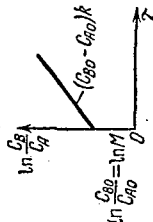
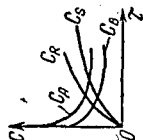
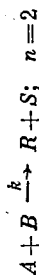
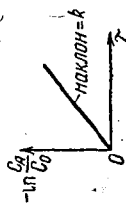
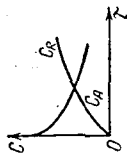
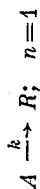
Данные о кинетике гомогенных жидких систем обычно получают, проводя опыты в периодически действующем реакторе и реже в проточном, а данные о кинетике гетерогенных систем, реакций, проходящих в газовой фазе, — в проточных реакторах (трубах) на малой длине слоя катализатора (дифференциальный реактор) или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

ТАБЛИЦА V-1

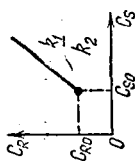
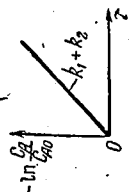
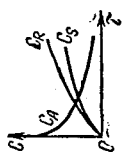
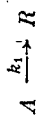
Графики зависимости c — τ и $F(c_A)$ для типовых реакций при постоянном объеме

Тип и порядок реакций	График изменения c — τ	График $F(c_A) = \int_{c_{A0}}^{c_A} f(c_A) d\tau$

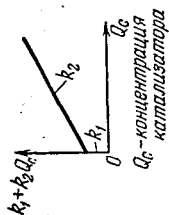
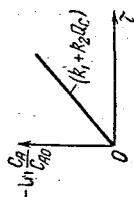
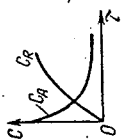
Простые реакции



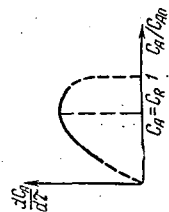
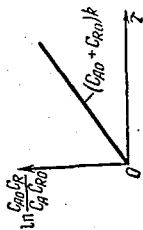
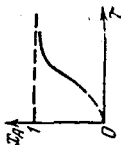
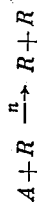
Параллельные реакции

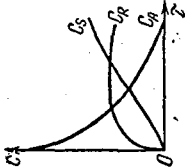
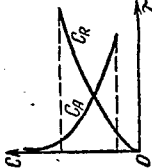
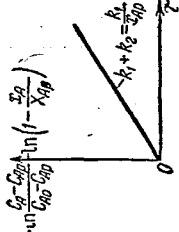
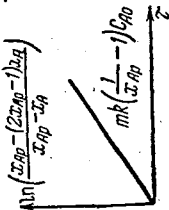


Гомогенный катализ



Автокаталитические реакции



Тип и порядок реакций	График изменения $c - \tau$	График $E(c_A) = \int_{c_{AO}}^{c_A} (c_A) - \tau$
$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$		Последовательные реакции $c_{AO} = c_A + c_R + c_S$ $c_R = c_{AO} k_1 \left(\frac{e^{k_1 \tau}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \tau}}{k_1 - k_2} \right)$ $c_S = c_{AO} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right)$ $\frac{c_{R, \max}}{c_{AO}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} ; \quad \tau_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R; \quad n=2$ $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + S \quad \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} m=2$ $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2R$ $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + S; \quad m=1$ $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2R; \quad m=4$		Обратимые реакции  $\tau_{app} = \frac{k_2 - c_{eq}/c_{eq}}{k_2 + 1}$ $k_0 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{eq}}{c_{app}}$ 

Примечания. n — порядок реакции; $M = c_{BO}/c_{AO}$; $x_A = (c_{AO} - c_A)/c_{AO}$; Q_c — концентрация катализатора.

длине слоя катализатора (интегральный реактор так как выходные характеристики являются интегралом скоростей процесса по всем элементарным объемам аппарата) или же в циркуляционных установках.

Для замкнутой системы кинетические данные получают измерением зависимости от времени какого-нибудь химического или физического параметра, который представляет собой функцию концентрации. Такие данные можно записать в одной из следующих трех форм:

1. Скорость изменения концентрации c — функция времени τ :

$$\frac{dc}{d\tau} = f(\tau)$$

2. Скорость изменения концентрации c — функция концентрации:

$$\frac{dc}{d\tau} = f(c)$$

3. Концентрация c — функция времени τ :

$$c = f(\tau)$$

В прошлом данные скорость — время применялись редко. Сейчас в результате создания приборов с непрерывной записью, позволяющих измерять скорость в ходе реакции, метод, основанный на этих данных, распространен значительно шире. Данные скорость — концентрация в принципе наиболее пригодны, так как их можно непосредственно использовать в уравнении дифференциальной скорости. Этот метод часто называют «дифференциальным» (см. ниже).

Опытные данные о кинетике получают обычно в две стадии: определяют изменение концентраций исходного вещества при фиксированной температуре; находят изменение констант скорости реакции с температурой.

Моделирование на аналоговых вычислительных машинах позволяет быстро подобрать константы кинетических уравнений.

Опыты по изучению кинетики гомогенных реакций, как уже указывалось, обычно проводят в реакторе периодического действия с мешалкой. При этом изменение концентраций можно измерить непосредственно или по косвенным параметрам — изменению каких-либо физических свойств (объема или давления системы, электропроводности, рефракции и т. д.).

Полученные опытные данные наносятся на график в координатах концентрация c — время реакции τ (табл. V-4).

Таким образом, первым этапом лабораторных исследований кинетики гомогенных систем является установление характера изменения концентрации исходного продукта со временем при постоянной температуре. Второй этап состоит в обработке полученных опытных зависимостей $c = f(\tau)$ для нахождения кинетических констант: константы скорости реакции и показателя степеней при концентрациях исходных веществ или порядка реакции. При этом применяют два метода: интегральный и дифференциальный.

1. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Интегральный метод используется для опробования вида уравнения скорости реакции, принятого в соответствии с гипотетическим механизмом, путем интегрирования и сравнения предполагаемых зависимостей концентраций c от времени τ с экспериментальными зависимостями c от τ . Применение интегрального метода особенно целесообразно для опробования реакций, соответствующих элементарным. Ниже изложена последовательность использования этого метода¹.

1. На основании предполагаемого механизма уравнение скорости реакции записывается в соответствующем виде.

При постоянном объеме системы эта запись производится так:

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = f_0(kc) \quad (V,1)$$

где w_{rA} — скорость реакции по исходному компоненту A ; k — константа скорости реакции; c_A — концентрация исходного компонента A .

Принимая, что k не зависит от концентрации, запишем:

$$-w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = kf(c) \quad (V,2)$$

2. Уравнение (V,2) переписывается в виде:

$$-\frac{dc_A}{f(c)} = k d\tau \quad (V,3)$$

Теперь функция $f(c)$ включает только концентрацию и может быть представлена через концентрацию c_A . Поэтому уравнение (V,3) можно проинтегрировать:

$$-\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{f(c_A)} = F(c_A) = k \int_0^{\tau} d\tau = k\tau \quad (V,4)$$

3. По экспериментально найденным значениям концентраций материалов определяем численные значения $F(c_A)$ для различных моментов времени τ . Если интеграл в левой части уравнения (V,4) непосредственно не берется, пользуются графическим интегрированием, определяя площадь под кривой, построенной в координатах $1/f(c_A) - c_A$.

4. Найденные значения интеграла $F(c_A)$ наносят на график, построенный в координатах $F(c_A) - \tau$. Если на графике получается прямая линия, то принятый механизм согласуется с опытом. Если же прямая линия не получается, необходимо принять другой механизм и вновь провести расчеты и новое построение графика. Процедура

повторяется до тех пор, пока не будет получена прямая линия (см. табл. V-1).

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

6. Если изучаемая реакция следует элементарному механизму, интеграл можно взять непосредственно по уравнению (III,34) для предполагаемого порядка реакции.

Критерием правильности выбранного кинетического уравнения является группирование опытных точек у прямой, построенной в координатах $\tau - F(c_A)$. Интегрированные формы уравнений для соответствующих типов реакций приведены в табл. V-1.

Из графиков, приведенных в табл. V-1, можно получить аналитическую зависимость $F(c_A) - \tau$, левая часть которой дается значением ординаты, а правая — произведением наклона прямой на время τ . Так, например, для реакции $A \xrightarrow{k} R$ при $n = 1$, имеем:

$$-\ln c_A/c_{A_0} = k\tau$$

В случае необратимых реакций любого n -го порядка, для которых

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n \quad (V,5)$$

при $n \neq 1$ интегрирование позволяет получить следующее уравнение:

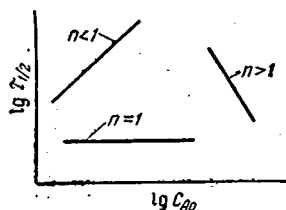
$$(c_A^{1-n} - c_{A_0}^{1-n}) = (n-1)k\tau \quad (V,6)$$

Для определения значений константы скорости k и порядка реакции уравнения (V,5) и (V,6) решаются методом последовательных приближений. При этом задаются значением n и вычисляют k . Значение n , которое минимизирует изменение константы скорости k , соответствует искомому порядку реакции.

Метод полураспада. Для оценки кинетических уравнений можно воспользоваться также определением времени полураспада $\tau_{1/2}$, т. е. временем, в течение которого концентрации реагентов снизятся наполовину от начальных. В этом случае интегрирование уравнения (V,5) дает:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} c_{A_0}^{1-n} \quad (V,7)$$

Далее по уравнению (V,7) в логарифмических координатах строится график для различных порядков (рис. V-1), который может служить для опробования кинетических уравнений по опытным данным. Эти данные должны группироваться у соответствующей прямой. Метод полураспада предполагает проведение серий опытов

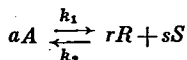


Р и с. V-1. Зависимость времени полураспада для реакций различных порядков при различных начальных концентрациях.

при различных начальных концентрациях каждого реагента.

В тех случаях, когда кинетика изучаемой реакции достаточно сложна, виды предполагаемых кинетических уравнений изучаются по частям. В соответствии с этим изменяется и методика постановки опытов. Здесь можно использовать следующие методы¹: а) исключений; б) начальных скоростей и в) избыточных концентраций.

Метод исключений. Допустим, что протекает неэлементарная реакция



для которой можно предположить следующие формы кинетических уравнений:

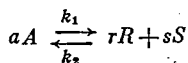
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^a - k_2 c_R^r \cdot c_S^s$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1' c_A - k_2' c_R^r c_S^s}{1 + k_3' c_S}$$

В этом случае опыты ставятся, начиная только с исходного реагента А, и заканчиваются прежде, чем образуются заметные количества получаемых продуктов (например, R и S). Тогда полное уравнение анализируется по частям для исходных компонентов:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^a \quad \text{и} \quad -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1' c_A$$

Аналогично проводят опыты, начиная с чистых R и S, если реакция обратимая



и заканчивают прежде, чем появятся заметные количества А:

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_2 c_R^r c_S^s$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = \frac{k_2' c_R^r c_S^s}{1 + k_3' c_S}$$

Метод начальных скоростей. В этом случае опыты ставятся по методу дифференциального реактора, т. е. измерения ведут для малой разности концентраций, аппроксимируя производную конечным малым приращением концентрации. Тогда

$$\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = k_1 c_A^a$$

Ряд опытов с изменяющимися концентрациями исходных реагентов (A), но при ничтожно малых концентрациях продуктов (R и S) позволяют получить значения k_1 и a . Таким образом, постановка опытов сводится не к обычному изменению концентраций по времени, а к серии опытов по определению начальных скоростей при различных начальных условиях, что требует очень точных измерений концентраций (об использовании этого метода для контактно-каталитических процессов см. стр. 399).

Метод избыточных концентраций. При постановке отдельных опытов по времени находят порядок реакции, поддерживая избыточные концентрации всех компонентов кроме одного, по которому ведется определение. Например, если все компоненты, за исключением компонента A , взять в избытке, их концентрации будут практически неизменными, т. е.

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k(c_{B_0}^b \dots) c_A^n \approx kc_A^n$$

Далее в логарифмических координатах строится зависимость, которая представляется прямой с наклоном n .

2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Дифференциальный метод используется непосредственно для опробования дифференциальных уравнений скорости реакции без их интегрирования. При этом для сравнительно простых уравнений опробуется сразу все уравнение целиком, а для более сложных уравнений производится исследование по частям с последующей комбинацией для получения полного уравнения. К дифференциальному методу анализа относится также метод опробования дифференциальных уравнений скорости реакций на аналоговых вычислительных машинах. Последовательность опробования следующая¹.

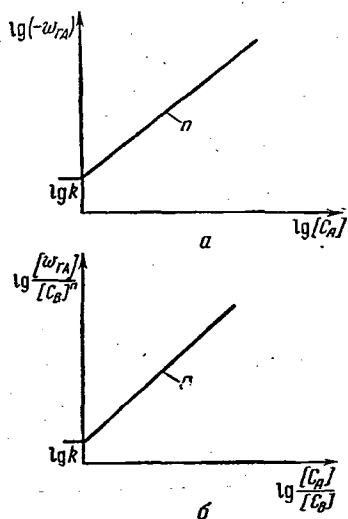
1. На основании предполагаемого механизма уравнение скорости реакции записывается в соответствующем виде:

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = f_0(kc)$$

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = kf(c)$$

2. По опытным кривым, построенным в координатах $c - \tau$, находят значения производной $-dc_A/d\tau$ при различных значениях τ .

3. При выбранных интервалах времени сводятся в таблицу значения концентраций реагентов, получаемых продуктов и значения производной $-dc_A/d\tau$. По этим данным определяют значения функции $f(c)$ и их также сводят в таблицу.



Р и с. V-2. Нахождение кинетических констант логарифмированием уравнений кинетики: а — определение общего порядка реакции; б — определение порядка реакции по одному из компонентов.

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

Весьма удобным приемом для оценки дифференциальным методом порядка реакции и константы скорости реакции является логарифмирование дифференциального уравнения с последующим построением логарифмического графика в координатах: скорость реакции w_r — концентрация c . Предположим, что изучается реакция вида: $aA + bB \rightarrow \text{продукты}$. Дифференциальное уравнение скорости реакции:

$$-w_{rA} = \frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^a c_B^b$$

Полагая $a + b = n$ и взяв $[c_A] = [c_B]$, можем написать:

$$-w_{rA} = k [c_A]^n$$

Полученное логарифмическое уравнение строится (рис. V-2а) в логарифмических координатах $(-w_{rA}) - [c_A]$ после предварительного определения значения $(-w_{rA})$ из графика изменения концентрации во времени дифференцированием опытной кривой $c_A = f(\tau)$. Тангенс угла наклона прямой дает значение общего порядка реакции n , а отрезок отсекаемый прямой на оси ординат — значение константы скорости реакции.

Зная общий порядок реакции n , можно найти порядок по каждому реагенту. Однако в данном случае при постановке опытов $[c_A] \neq [c_B]$. Для этого исходное уравнение представим в [виде:

$$-w_{rA} = k [c_A]^a [c_B]^b = k [c_A]^a [c_B]^{n-a} = k [c_B] \left\{ \frac{[c_A]}{[c_B]} \right\}^a$$

Логарифмируя последнее уравнение, получим:

$$\lg \frac{[-w_{rA}]}{[c_B]^n} = \lg k + a \lg \frac{[c_A]}{[c_B]}$$

Далее строится график полученного уравнения (рис. V-2,б) в координатах

$$\lg \frac{[-w_{rA}]}{[c_B]} - \lg \frac{[c_A]}{[c_B]}$$

На графике получается прямая с тангенсом угла наклона, равным порядку реакции по компоненту А. Порядок реакции по компоненту В находится из разности $b = n - a$.

Порядок реакции по каждому компоненту и константа скорости реакции могут быть также определены методом наименьших квадратов. В этом случае после логарифмирования исходное уравнение принимает вид:

$$\lg(-w_{rA}) = \lg k + a \lg [c_A] + b \lg [c_B]$$

что соответствует уравнению регрессии

$$y = a_0 + ax_1 + bx_2$$

Удобным приемом оценки порядка реакции является также логарифмирование уравнения кинетики, представленное через степень превращения:

$$\frac{dx}{dt} = kc_0^{n-1} (1-x)^n = k' (1-x)^n$$

откуда

$$\lg \left(\frac{dx}{dt} \right) = \lg k' + n \lg (1-x)$$

Зависимость логарифма скорости от логарифма степени превращения представляет собой прямую линию, наклон которой определяет порядок реакции. Преимущество данного метода состоит в том, что его можно применять для уравнений с нецелым порядком и находить начальные скорости. Если порядок реакции изменяется в ходе процесса, то указанный метод пригоден более, чем любой другой. Ограничением метода является необходимость иметь большое количество точных данных.

Влияние изменения объема. Для изучения кинетики в периодически действующем реакторе при переменном объеме системы Левеншпиль¹ предложил методику обработки опытных данных, основанную на допущении линейного изменения объема. Принимая, что объем системы изменяется линейно со степенью превращения, получим:

$$V = V_0 (1 + \delta_A x_A) \quad (V,8)$$

где

$$\delta_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} \quad (V,9)$$

Учитывая, что изменение числа молей компонента А можно выражать через степень превращения x_A равенством

$$N_A = N_{A0} (1 - x_A)$$

и используя уравнение (V,8), выразим концентрацию c_A :

$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} (1 - x_A)}{V_0 (1 + \delta_A x_A)} = c_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \delta_A x_A} \quad (V,10)$$

Последняя зависимость подставляется в выражение скорости реакции:

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d}{d\tau} \left(c_{A0} \frac{1-x_A}{1+\delta_A x_A} \right) = \frac{c_{A0}}{1+\delta_A x_A} \frac{dx_A}{d\tau} \quad (V.11)$$

Соответственно для любого порядка реакции n найдем:

$$\frac{c_{A0}}{1+\delta_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = kc_A^n \quad (V.12)$$

$$\frac{c_{A0}}{1+\delta_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = kc_{A0}^n \left(\frac{1-x_A}{1+\delta_A x_A} \right)^n \quad (V.13)$$

откуда

$$k\tau = c_{A0}^{1-n} \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{(1+\delta_A x_A)^{n-1}}{(1-x_A)^n} dx_A \quad (V.14)$$

Нахождение полученного интеграла для реакций любого порядка производится графически интегрированием.

Расчет констант скорости реакции по данным, найденным при проведении опытов в реакторе периодического действия, для сложной последовательно-параллельной реакции первого порядка без допущения линейности изменения объема выполнен Райтом².

3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ИНТЕГРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ (МЕТОД ВРЕМЕННЫХ ОТНОШЕНИЙ)

Метод временных отношений является, в сущности, методом приращений и соединяет преимущества дифференциального и интегрального методов³. Его можно применять для определения ошибочных предположений, касающихся начальных условий и стехиометрии. Во многих случаях он может дать указание относительно вида более сложного выражения скорости, необходимого для описания данных. Используя несколько несложных приближений к кривой время — концентрация для одного опыта, можно получить важную информацию относительно кинетики процесса.

Отношение времени достижения одного процентного состава реакции ко времени достижения другого вычисляется по уравнениям (V.15) и (V.16):

$$\ln(1-x) = -k\tau \quad n=1 \quad (V.15)$$

$$\frac{c_0^{1-n}(1-x)^{1-n}-1}{1-n} = -k\tau \quad n \neq 1 \quad (V.16)$$

полученным на основании интегрирования уравнения

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_0^{n-1} (1-x)^n$$

Отношения времени достижения одного процентного состава реакции ко времени достижения другого (при одинаковой исходной концентрации реагента c_0), вычисленные по уравнениям (V,15) и (V,16), будут иметь постоянные численные значения для соответствующих значений n . Например, для $n=3$ при τ_{60} и τ_{20} , представляющих собой времена, за которые реакция пройдет соответственно на 60 и 20%, получим:

$$\frac{-k\tau_{60}}{-k\tau_{20}} = \frac{\tau_{60}}{\tau_{20}} = \frac{0,41^3 - 1}{0,81^3 - 1} = 9,333$$

В табл. V-2 даны величины временных отношений, найденных по уравнениям (V,15) и (V,16) для целого ряда порядков, и отношений времен реакции τ_{m+10}/τ_m , где m — процентный показатель степени превращения (изменяется от 5 до 85% с интервалами в 10%).

ТАБЛИЦА V-2
Временные отношения для разных порядков реакции

Порядок n	Показатель временного отношения τ_{m+10}/τ_m								
	15/5	25/15	35/25	45/35	55/45	65/55	75/65	85/75	95/85
—5,0	2,351	1,320	1,125	1,052	1,020	1,0007	1,002	1,000	1,000
—4,0	2,549	1,371	1,159	1,074	1,034	1,013	1,004	1,001	1,000
—3,0	2,577	1,430	1,202	1,106	1,056	1,027	1,011	1,003	1,001
—2,0	2,706	1,498	1,255	1,149	1,090	1,053	1,028	1,012	1,003
—1,5	2,774	1,536	1,286	1,176	1,114	1,073	1,044	1,023	1,008
—1,5	2,846	1,577	1,320	1,208	1,143	1,100	1,068	1,043	1,021
—0,8	2,876	1,594	1,335	1,222	1,157	1,113	1,081	1,054	1,029
—0,6	2,906	1,611	1,350	1,236	1,171	1,128	1,095	1,068	1,042
—0,4	2,937	1,629	1,363	1,252	1,187	1,144	1,112	1,086	1,059
—0,2	2,968	1,648	1,383	1,268	1,204	1,162	1,132	1,107	1,084
0,0	3,00	1,667	1,400	1,286	1,222	1,182	1,154	1,133	1,118
0,2	3,032	1,686	1,418	1,304	1,242	1,204	1,179	1,165	1,164
0,4	3,066	1,706	1,437	1,323	1,263	1,228	1,208	1,203	1,228
0,6	3,099	1,727	1,456	1,344	1,286	1,254	1,241	1,249	1,313
0,8	3,134	1,748	1,476	1,365	1,310	1,283	1,279	1,304	1,427
1,0	3,168	1,770	1,497	1,388	1,336	1,315	1,321	1,368	1,579
1,5	3,259	1,828	1,554	1,450	1,408	1,407	1,449	1,582	2,195
2,0	3,353	1,889	1,615	1,519	1,494	1,519	1,615	1,889	3,353
3,0	3,555	2,025	1,757	1,687	1,708	1,819	2,094	2,896	9,184
4,0	3,777	2,181	1,927	1,897	1,991	2,238	2,022	4,687	27,09
5,0	4,021	2,359	2,130	2,157	2,356	2,807	3,885	7,742	81,04

Время для различных степеней превращения можно получить из плавной кривой, проходящей через точки графика «степень превращения x как функции времени t » (если начальное время известно, можно рассчитать, исходя из любого промежуточного нулевого времени на кривой концентрация — время). Отношение величин τ_x сравнивают со значениями, представленными в табл. V-2, и получают порядок реакции.

Пусть ε_A — ошибка в измерении начальной концентрации c_{A0} или ошибка в измерении безразмерного времени превращения kt , равная ε_{kt} , малы; тогда разность между кажущимся порядком (вычисленным из таблицы) и истинным ($n' - n$) почти не зависит от n . Отклонения от истинного порядка для $\varepsilon = \varepsilon_{kt} = \pm 0,1; \pm 0,01$ и $\pm 0,001$ отложены на рис. V-3 как функция процентного показателя m степени превращения. Отклонения от истинного порядка, обусловленные ошибками в определении начального времени и концентрации, являются большими для начальных временных отношений. Индукционный или начальный период быстрой реакции можно рассматривать как ошибку такого типа. Вычисление нового показателя реакции из произвольной точки кривой $c(t)$ должно исключать этот эффект.

Ошибки в значении x могут возникнуть из неправильного предположения относительно стехиометрии. Они могут быть результатом ошибки в функции измеряемого свойства от концентрации. При наличии постоянной ошибки в коэффициенте, который связывает измеряемую концентрацию продукта с концентрацией реагента, процентное отклонение от истинного порядка ($n - n'$) $100/n$ равно процентной ошибке в стехиометрическом коэффициенте для начальных (ранних) временных соотношений ($m \rightarrow 0$). При дальнейших временных отношениях ($m \rightarrow 90$) отклонение возрастает до очень большой величины.

Ошибка в экспериментально измеряемой концентрации реагента, который не вносит вклад в порядок, приводит к таким же отклонениям, как и на рис. V-3, за тем исключением, что при возрастании положительного порядка, отклонения меняют свой знак и становятся больше, пока показатель временного отношения m стремится к 90.

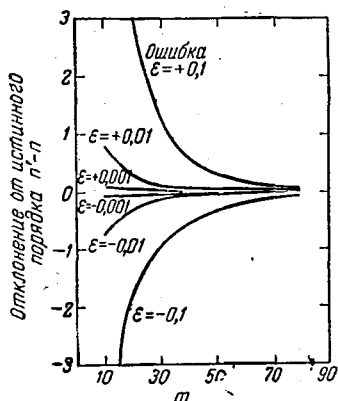
Значительное число реакций, которые дают переменное значение для n , можно описать уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^\mu(1-\alpha x)^v \quad (V,17)$$

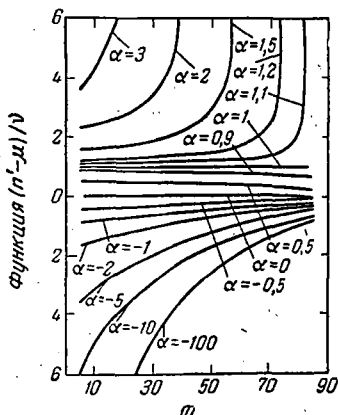
где k , μ , α и v можно рассматривать как произвольные параметры. Примеры таких реакций:

1. Обратимые реакции первого порядка ($\mu = 0$; $v = 1$; $\alpha > 1$).
2. Параллельные реакции — одна первого порядка, другая — нулевого ($\mu = 0$; $v = 1$; $1 > \alpha > 0$).
3. Параллельные реакции — одна первого порядка, другая — второго ($\mu = 1$, $v = 1$; $1 > \alpha > 0$).
4. Многие каталитические реакции положительно катализируемые ($v > 0$); отрицательно катализируемые ($v < 0$); катализируемые реагентами ($\alpha > 0$); катализируемые промежуточными или конечными продуктами ($\alpha < 0$).

5. Реакции, в которых один из реагентов, вносящий вклад в порядок реакции, присутствует в нестехиометрической концентрации.



Р и с. V-3. Влияние ошибок в определении начального времени и концентрации на порядок реакции.



Р и с. V-4. Семейство кривых, показывающее, как функция зависит от показателя временного отношения.

При описании кинетики химической реакции уравнением (V,17) кажущийся порядок реакции n' , вычисленный по табл. V-2 будет изменяться с показателем временного отношения m . Установлено, что в этом случае функция $(n' - \mu)/v$ не зависит от μ и v . Семейство кривых для различных значений α при $(n' - \mu)/v$ в виде функции от m приведено на рис. V-4.

В общем случае, когда абсолютное значение $v = 1$, последовательность n' , m значений может быть сопоставлена с кривой на рис. V-4 заменой единиц μ на ординате. Таким образом можно определить параметр α . Если абсолютное значение v не равно 1, то точки (n', v) и (m) можно проверить для различных значений v . Оценка μ и v может быть использована как показатель более точного соответствия кривой.

При получении экспериментальных данных в виде скорости изменения концентрации как функции времени можно построить таблицу отношений времен, чтобы найти разные участки начальной скорости для различных порядков (табл. V-3).

По форме такая таблица подобна табл. V-2. В этом случае нет необходимости знать начальные концентрации, если измеряется скорость образования продукта, чья концентрация пропорциональна степени превращения. Тогда исходное уравнение записывается в виде:

$$\frac{dx'}{dt} = k' (1 - ax')^a \quad (V,18)$$

где x' — концентрация продукта; k' и a — константы.

ТАБЛИЦА V-3
«Скоростные временные отношения» для разных порядков реакций

Порядок n	Показатель «скоростного временного отношения»								
	0,85/ 0,95	0,75/ 0,85	0,65/ 0,75	0,55/ 0,65	0,45/ 0,55	0,35/ 0,45	0,25/ 0,35	0,15/ 0,25	0,05/ 0,15
-4,0	3,402	1,921	1,648	1,558	1,542	1,585	1,715	2,086	4,252
-3,0	3,418	1,932	1,660	1,751	1,558	1,608	1,752	2,159	3,615
-2,0	3,452	1,955	1,683	1,598	1,593	1,656	1,828	2,316	5,455
-1,5	3,486	1,978	1,707	1,627	1,630	1,707	1,910	2,491	6,472
-1,2	3,520	2,001	1,732	1,656	1,668	1,761	1,999	2,684	7,701
-1,0	3,555	2,025	1,757	1,687	1,708	1,819	2,094	2,896	9,184
-0,9	3,579	2,041	1,775	1,708	1,736	1,859	2,161	3,050	10,33
-0,7	3,648	2,089	1,827	1,771	1,820	1,982	2,371	3,546	14,55
-0,5	3,777	2,181	1,927	1,890	1,991	2,238	2,282	4,687	27,09
-0,3	4,107	2,424	2,206	2,257	2,498	3,035	4,033	9,169	116,9
-0,1	5,564	4,558	4,995	6,328	9,103	15,87	40,50	275,6	—
0,1	2,078	1,204	1,059	1,016	1,004	1,001	1,000	1,000	1,000
0,3	2,798	1,549	1,297	1,186	1,123	1,081	1,051	1,029	1,011
0,5	3,000	1,667	1,400	1,286	1,222	1,182	1,154	1,133	1,118
0,7	3,094	1,724	1,453	1,341	1,282	1,250	1,236	1,242	1,299
0,9	3,149	1,758	1,486	1,375	1,321	1,297	1,297	1,331	1,490
1,0	3,168	1,770	1,497	1,388	1,336	1,315	1,321	1,368	1,579
1,2	3,198	1,788	1,516	1,408	1,359	1,343	1,359	1,431	1,741
1,5	3,228	1,808	1,534	1,428	1,383	1,374	1,402	1,502	1,944
2,0	3,259	1,827	1,554	1,450	1,409	1,407	1,449	1,582	2,995
3,0	3,290	1,848	1,574	1,472	1,436	1,442	1,500	1,673	2,505
4,0	3,305	1,858	1,584	1,484	1,449	1,460	1,527	1,722	2,686

Подстановка x' из уравнения (V,18) в его интегральную форму приводит к следующим уравнениям:

$$\lg \frac{dx'}{d\tau} = -0,4343ak'\tau + \lg k' \quad (n=1) \quad (V,19)$$

$$\left(\frac{dx'}{d\tau}\right)^{(1-n)/n} = (n-1)a(k')^{1/n}\tau - (k')^{(1-n)/n} \quad (n \neq 1) \quad (V,20)$$

Уравнения (V,19) и (V,20) можно непосредственно применять к данным скорость — время.

Пусть приведенная скорость w , определяется как $dx'/d\tau$, деленная на начальную скорость; тогда отношения времен достижения двух различных приведенных скоростей составят:

$$\frac{\tau_{w_2}}{\tau_{w_1}} = \frac{\lg w_2}{\lg w_1} \quad (n=1) \quad (V,21)$$

$$\frac{\tau_{w_2}}{\tau_{w_1}} = \frac{w_2^{(1-n)/n} - 1}{w_1^{(1-n)/n} - 1} \quad (n \neq 1) \quad (V,22)$$

Если скорость является монотонно убывающей функцией времени ($n > 0$ и $a > 0$ или $n < 0$ и $a < 0$), то отношения (V,21) и

(V,22) можно использовать для определения n . Чтобы избежать путаницы с временными отношениями, вычисленными из времен достижения различных степеней превращения, эти новые временные отношения называются «скоростными временными отношениями». Табл. V-3, нужно пользоваться так же, как табл. V-2.

4. МЕТОД ОЦЕНКИ КИНЕТИКИ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ (МЕТОД ГИПЕРБОЛ). ВЫБОР МОДЕЛИ РЕАКТОРА

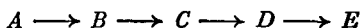
В тех случаях, когда для сложных реакций отсутствует необходимое количество опытных данных или механизм реакции слишком сложен, а кинетический анализ на начальных стадиях изучения процесса затруднен, можно использовать *метод гипербол*, описанный ранее (см. стр. 306). Анализируются все продукты реакции, и различные компоненты располагаются в три группы: 1) исходные продукты; 2) основные или целевые продукты реакции; 3) побочные продукты реакции.

Для графического изображения результатов химического превращения вычерчивается треугольная диаграмма (см. рис. V-5). Экспериментально полученные точки наносятся на диаграмму, и линия, соединяющая их, представляет собой гиперболу, которая описывается уравнением

$$y = \frac{x(1-x)}{a+bx} \quad (V.23)$$

где y — весовая или мольная доля исходного вещества, превращаемого в целевой продукт; x — весовая или мольная доля исходного вещества, превращаемого в побочный продукт; a и b — постоянные.

На рис. V-5 при помощи метода гипербол представлен процесс хлорирования 1,1-дихлорэтана в проточном реакторе с мешалкой в гексахлорэтан. Реакция проходит при 60° С по схеме:



Для построения гиперболы использовано уравнение (V,23); при этом по оси ординат отложено количество данного продукта в мольных долях по отношению к количеству остающихся продуктов x , также выраженному в мольных долях. Диагонали, параллельные гипотенузе, представляют собой степени превращения исходного реагента. На рис. V-5 кривые дают значение селективности данного компонента по отношению к другим. Так, например, кривая 1 определяет значение селективности В по отношению

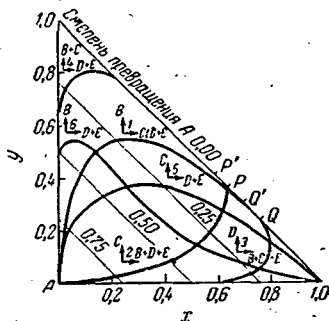


Рис. V-5. Построение гиперболы для последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$: A — 1,1-дихлорэтан; B — 1,1,1-трихлорэтан; C — 1,1,1,2-тетрахлорэтан; D — пентахлорэтан; E — гексахлорэтан.

к *C* и *D*. Пересечение кривых с диагоналями, параллельными гипотенузе, дает значения относительной селективности продуктов (например, кривые 1, 2 и 3 для продуктов *B*, *C* и *D*) при соответствующем значении степени превращения *A*.

Следует иметь в виду, что для рассматриваемого на рис. V-5 случая кривые 2, 3 и 6 построены не по закону гипербол, так как компоненты не группировались.

Кривая 2 пересекает гипотенузу в точке *P*, в которой слева отсутствует непревращенный продукт *A*. При дальнейшем хлорировании доля *C* в продуктах реакции увеличивается и экспериментальные точки поднимаются вверх по гипотенузе до точки *P'*, где ей отвечает максимальное значение *C*; затем они опускаются вниз по гипотенузе. Аналогичное явление наблюдается на кривой 3. В точке *Q* все количество *A* будет превращено, в то время как максимальная степень превращения для *D* будет в точке *Q'*. Однако кривая 4 аппроксимируется гиперболой в соответствии с уравнением (V,23). Распределение продукта между *B*, *C* и *D* можно непосредственно получить из сегментов, на которые кривые 1 и 4 делят диагонали, представляющие различные уровни степени превращения исходного компонента. Кривая 5, выражающая отношение *C* к *D* и *E*, получена группированием *B* с исходным веществом *A*. Кривая 5 аппроксимируется законом гиперболы.

Для нахождения постоянных *a* и *b* в уравнении гиперболы на основании опытных данных строят график в координатах $[x(1-x)]/y - x$. На таком графике при наличии гиперболической зависимости опытные точки группируются в окрестности прямой, наклон которой соответствует постоянной *b*, а точка пересечения с осью ординат $[x(1-x)]/y \rightarrow$ значению постоянной *a* (см. пример V-1).

Для определения значений *a* и *b*, как минимум, достаточно двух или трех опытов; например, время реакции берется при низкой (30%) и высокой (70%) степени превращения исходных веществ; тогда контрольная точка находится при степени превращения около 50%.

При построении треугольной диаграммы, на осях координат которой откладываются мольные доли продуктов на 1 моль исходного реагента, получим кривые для каждого продукта (см. пример V-1). При этом для каждой полученной кривой определяются значения постоянных *a* и *b*. Линии, параллельные гипотенузе, характеризуют долю непрореагировавшего реагента. Точки пересечения этих линий с различными гиперболами дают соотношения на какой-либо стадии реакции между всеми продуктами и непрореагировавшим реагентом; соответственно мольная доля добавляется к единице.

Ось *y* выражает также выход *i*-го компонента $\Phi_i = c_i/c_{A_0}$ или $\Phi_i = c_i/c_A$, где $c_i = c_{A_0} - c_A - c_i$. Тогда

$$\frac{c_i}{c_{A_0}} = x_A - \frac{c_i}{c_{A_0}}$$

Ось x целесообразно представить в виде значений степени превращения x_A исходного компонента в желаемый продукт. Значение x_A для какой-либо точки на гиперболе будет его диагональю, пересекающей ось x . Проводя нормали к осям y и x от какой-либо точки на гиперболе и соответствующую диагональ (параллельную гипотенузе) до оси x , устанавливаем, что $x_A = x + y$. Это непосредственно следует также из соотношения:

$$y + x = \frac{c_i}{c_{A0}} + \frac{c_j}{c_{A0}} = \frac{c_i}{c_{A0}} + \left(x_A - \frac{c_i}{c_{A0}} \right) = x_A$$

Селективность для i -го компонента реакции $\phi_i = c_i / (c_{A0} - c_A)$ рассчитывается путем построения графика в координатах: селективность ϕ_i — степень превращения исходного реагента x_A , где $x_A = (c_{A0} - c_A) / c_{A0}$.

Последний график строится на основании табулирования данных y и x в виде $y + x = x_A$ и $y / (y + x) = \phi_i$ (см. пример V-1).

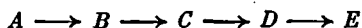
Форма полученной кривой на графике селективность — степень превращения позволяет выбрать модель реактора для достижения максимального выхода, как описано ранее (см. стр. 306).

Гиперболическая корреляция теоретически пока не обоснована, однако она была получена рядом авторов как для двух последовательных реакций первого порядка типа $A \rightarrow B \rightarrow C$, так и для сочетания двух последовательных реакций первого порядка с реакцией непосредственного превращения (тоже первого порядка) типа $A \rightarrow C$.

При расчете кривых для всех возможных сочетаний последовательных реакций нулевого, первого и второго порядков иногда гиперболической корреляции не достигается. Это объясняется тем, что часто три компонента A , B и C не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой группу продуктов. После того, как гипербола построена, варьируются другие переменные, чтобы определить, уложатся ли добавочные экспериментальные точки на ту же гиперболу. Можно построить гиперболу с более высоким максимумом и ввести третий параметр, приводящий к уравнению:

$$y = \frac{x(1-x)}{a+bx+cx^2} \quad (\text{V.24})$$

Особое внимание при использовании метода необходимо уделить группированию реагентов. Так, для ряда последовательных реакций



только последовательно расположенные соединения должны группироваться вместе (см., например, табл. V-4).

Методом гипербол можно исследовать большое количество катализаторов, выбрать наилучший установить оптимальные условия процесса и тем самым ускорить переход к созданию опытной установки.

В некоторых случаях при вычерчивании треугольных диаграмм могут быть использованы термодинамические данные.

ТАБЛИЦА V-4

Материалы (продукты)	Возможная группировка			
	1	2	3	4
Исходные материалы	A	A+B	A+B	A
Промежуточные продукты	B	C+D	C	B+C
Конечные продукты	C+D+E	E	D+E	D+E

Пример V-1. Использовать метод гипербол для обобщения данных о хлорировании 1,2-дихлорэтана. Опытные данные сведены в табл. V-5.

ТАБЛИЦА V-5

Данные по хлорированию 1,2-дихлорэтана

Опытные данные			Вычисленные данные			
y	x	$\frac{x(1-x)}{y}$	x	$y = \frac{x(1-x)}{0,12+0,96x}$	$x_A = y+x$	$\varphi = \frac{y}{x_A}$
0,35	0,04	0,11	0,01	0,08	0,09	0,89
0,43	0,11	0,23	0,02	0,14	0,16	0,88
0,45	0,15	0,28	0,05	0,28	0,33	0,85
0,50	0,21	0,33	0,1	0,43	0,53	0,81
0,51	0,28	0,39	0,2	0,51	0,71	0,72
0,52	0,33	0,42	0,3	0,51	0,81	0,63
0,51	0,41	0,47	0,5	0,42	0,92	0,45
—	—	—	0,6	0,34	0,94	0,36
—	—	—	0,7	0,25	0,95	0,27
—	—	—	0,8	0,18	0,98	0,18
—	—	—	0,9	0,09	0,99	0,09

Примечание. 0,12—*a*; 0,96—*b*; *y*—доля 1,2-дихлорэтана, превращенного в 1,1,2-трихлорэтан; *x*—доля 1,2-дихлорэтана, превращенного в 1,1,1,2- и 1,1,2,2-тетрахлорэтаны.

На основании этих данных, полученных при хлорировании 1,2-дихлорэтана до 1,1,2-трихлорэтана (целевой продукт) и 1,1,1,2- и 1,1,2,2-тетрахлорэтанов (побочных продуктов), построен график для нахождения постоянных *a* и *b* уравнения гиперболы (рис. V-6) и сама гипербола (рис. V-7), уравнение которой получилось в виде:

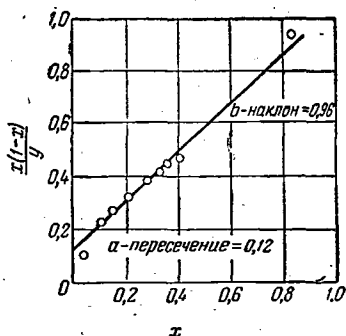
$$y = \frac{x(1-x)}{0,12+0,96x}$$

Из рис. V-7 следует, что опытные точки достаточно удовлетворительно группируются у гиперболы.

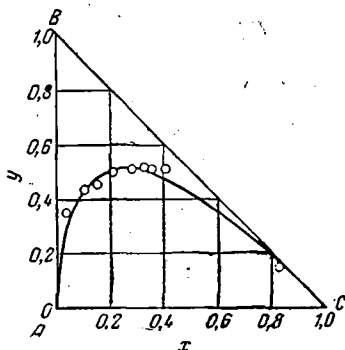
Откладывая на осях координат молярные доли продуктов на 1 моль исходного реагента, получим представленные на рис. V-8 кривые, описываемые уравнением:

$$y = \frac{x(1-x)}{a+bx}$$

где для кривой 1 — *a* = 0,12 и *b* = 0,96; для кривой 2 — *a* = 4,5 и *b* = —5,0; для кривой 3 — *a* = 11,0 и *b* = —12,8.



Р и с. V-6. График для нахождения постоянных a и b в уравнении гиперболы.

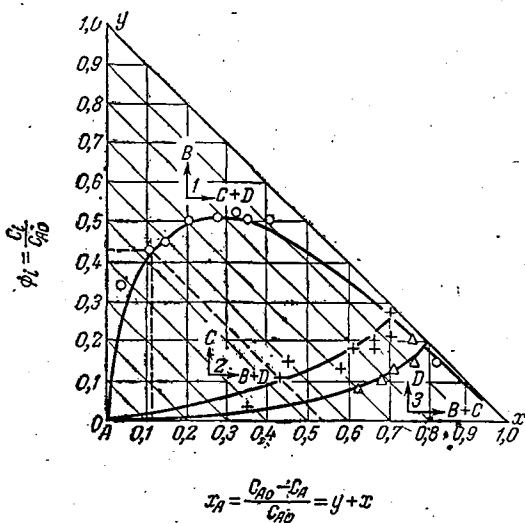


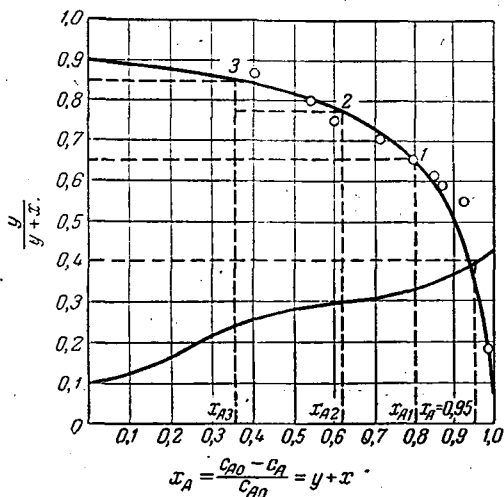
Р и с. V-7. Построение гиперболы по опытным точкам:
 A — 1,2-дихлорэтан; B — 1,1,2-трихлорэтан;
 C — 1,1,1,2-тетрахлорэтан и 1,1,1,2,2-тетрахлорэтан.

На рис. V-9 построена зависимость селективности ϕ от степени превращения x_A . Верхняя кривая выражает селективность 1,1,2-трихлорэтана с нанесенными на нее опытными точками, а нижняя кривая представляет селективность смеси тетрахлорэтанов, полученную на основании графика V-8. Из рис. V-9 видно, что для получения максимального выхода 1,1,2-трихлорэтана необходимо установить реактор идеального вытеснения или периодически действующий реактор (выход определяется площадью под кривой и для $x_A = 0,8$ составляет 0,66) вместо реактора идеального смешения (выход определяется площадью прямоугольника и для $x_A = 0,8$ составляет 0,52). Каскад реакторов при соотношении площадей прямоугольников 3 : 2 : 1 дает выход 0,62.

Р и с. V-8. Зависимость выходов от приведенной степени превращения при хлорировании 1,2-дихлорэтана:

A — 1,2-дихлорэтан; B — 1,1,2-трихлорэтан; C — 1,1,1,2-тетрахлорэтан; D — 1,1,1,2,2-тетрахлорэтан.





Р и с. V-9. Зависимость селективности ϕ от приведенной степени превращения x_A при хлорировании 1,2-дихлорэтана: $x_A = 0,95$ — нижняя кривая для смеси тетрахлорэтана, выход 0,25 (вытеснение); выход 0,38 (смешение); $x_A = 0,8$ — кривая для 1,1,2-трехлорэтана, выход 0,66 (вытеснение); выход 0,52 (смешение); выход 0,62 (каскад из трех реакторов).

С другой стороны, нижняя кривая для смеси тетрахлорэтана показывает, что реактор идеального смешения обеспечит лучший выход, чем реактор идеального вытеснения или реактор периодического действия (для $x_A = 0,95$ реактор идеального смешения дает выход 0,38; реактор идеального вытеснения — 0,25).

5. МЕТОД ОЦЕНКИ КИНЕТИКИ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУЛОГАРИФИЧЕСКОЙ АНАМОРФОЗЫ

При оценке кинетики методом гипербол необходимо строить треугольные диаграммы. Однако можно обойтись и без треугольных диаграмм, воспользовавшись методом полулогарифмической анаморфозы⁴.

Для этого на двух кинетических кривых, относящихся к двум различным температурам, находят времена пребывания, соответствующие точкам максимума, и наносят их в полулогарифмической системе координат в функции от обратной температуры.

Если отношение констант скоростей обеих реакций является постоянным или, если энергии активации реакций равны или близки друг к другу, тангенс угла наклона линии, соединяющей на графике обе точки, будет равен отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной (если энергии активации реакций отличаются друг от друга значительно, скорость одной из реакций будет пренебрежимо мала по сравнению со скоростью другой, вследствие чего сложную реакцию можно будет рассматривать как простую), а отрезок, отсекаемый на оси ординат — безразмерному комплексу, включающему предэкспоненциальный множитель, начальную концентрацию исходного реагента и постоянные a и b уравнения гиперболы.

Зависимость времени пребывания, соответствующего максимуму на кинетической кривой от обратной температуры, можно представить уравнением:

$$\ln \theta_m = \frac{E}{RT} + \ln \left[\frac{1}{K_0 + c_{A0}^{n-1}} f(A) \right] \quad (\text{V.25})$$

где θ_m — время пребывания, соответствующее максимуму концентрационной кривой; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; K_0 — предэкспоненциальный множитель; c_{A0} — начальная концентрация исходного реагента; n — порядок реакции; $f(A)$ — функция, вид которой зависит от порядка реакции

$$A = \frac{1}{b^2} \{ (2a + b - ab) + [2a + b - ab)^2 + (ab - 2a - 1) b^2]^{1/2} \}$$

Для реакции первого порядка: $f(A) = -\ln(1 - A)$; для реакции второго порядка: $f(A) = \frac{A}{1 - A}$

Если известны значения θ_{m_2} и θ_{m_1} , соответствующие двум различным температурам T_1 и T_2 , значение энергии активации можно определить по уравнению, аналогичному уравнению, по которому определяется энергия активации для простых реакций:

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln(\theta_{m_2}/\theta_{m_1})}{T_1 - T_2} \quad (\text{V.26})$$

Найденные значения θ_{m_1} и θ_{m_2} можно использовать для того, чтобы выразить зависимость между θ_m и T аналитически.

Уравнение прямой, проходящей через две заданные точки, имеет вид:

$$\frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}$$

Подставляя в это уравнение в качестве y значения $\ln \theta_m$, а в качестве x — $1/T$, получим:

$$\ln \theta_m = \frac{T_1 T_2 \ln(\theta_{m_2}/\theta_{m_1})}{T_1 - T_2} \cdot \frac{1}{T} + B \quad (\text{V.27})$$

где

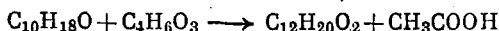
$$B = \ln \theta_{m_1} - \frac{T_2 \ln(\theta_{m_2}/\theta_{m_1})}{T_1 - T_2}$$

Метод полулогарифмической анаморфозы применим как к последовательным, так и к параллельным и последовательно-параллельным реакциям не только при гиперболической зависимости между концентрациями реагентов, но и при любом виде функциональной зависимости между ними.

В случае параллельных реакций максимум на кинетических кривых отсутствует. Поэтому при использовании метода полулогарифмической анаморфозы целесообразно использовать зависимость селективности от времени пребывания для двух различных температур.

Метод полулогарифмической анаморфозы позволяет не только определять кинетические константы сложных реакций, но и находить зависимость времени пребывания, обеспечивающего выход целевого продукта, от температуры, т. е. устанавливать оптимальные условия проведения сложных реакций.

Пример V-2. Использовать метод полулогарифмической анаморфозы для определения энергии активации реакции получения линаллацетата из линалола и уксусного ангидрида и возможности сокращения времени реакции. Основная реакция описывается уравнением:



Побочными продуктами реакции этерификации являются терпенил- и геранилацетаты. Опытные данные сведены в табл. V-6.

ТАБЛИЦА V-6

Данные реакции этерификации линалола

№№ опытов	Условия, температура опыта и результаты	Температура, °C	Продолжительность ч	Степень превращения, %
Опыт 1		102	42	58,0
Опыт 2		90	89	58,5

Р е ш е н и е. На основании уравнения (V,26) находим, что энергия активации реакции этерификации равна 16,85 ккал/кмоль.

Для определения продолжительности реакции, обеспечивающей максимальную концентрацию целевого продукта, при других температурах можно использовать уравнение (V,27). Найдем, например, значения θ_m , соответствующие температурам 107,5 и 120° C.

Подставляя в уравнение (V,27) значения θ_{m1} и θ_{m2} , соответствующие температурам 102 и 90° C, получим следующую зависимость:

$$\ln \theta_m = \frac{8490}{T} - 18,9$$

Подставляя в это уравнение последовательно температуры 107,5 и 120° C, соответственно получим: $\theta_{m1} = 30,5$ ч; $\theta_{m2} = 15$ ч.

Таким образом, имеется возможность сокращения продолжительности реакции.

Для проверки реальности этой возможности были проведены два дополнительных опыта при температурах 107,5 и 120° C. В результате было установлено, что фактическая продолжительность реакции этерификации, обеспечивающая максимальную концентрацию линаллацетата, соответственно составляла 30,0 и 15,0 ч; это находится в очень хорошем согласии с ранее вычисленными значениями 30,5 и 15,0 ч.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Температурная зависимость константы скорости реакции обычно находится по закону Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{V,28})$$

где k — константа скорости реакций; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура реакции.

Логарифмируя уравнение (V,28), получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (\text{V,29})$$

При нанесении опытных данных в координатах $\ln k - 1/T$ при соблюдении равенства (V,29) эти данные должны группироваться у прямой с тангенсом угла наклона $(-E/R)$, что и позволяет найти температурную зависимость константы скорости реакции.

7. ОПТИМАЛЬНОЕ ВРЕМЯ ОТБОРА ПРОБ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При изучении кинетики реакций, как было показано выше, определяют состав продуктов и степень превращения x в зависимости от времени τ и вычисляют скорость реакции $dx/d\tau$ при различных τ . При этом производят m измерений x при m различных значениях τ . Поскольку τ измеряется достаточно точно, вся ошибка определения $dx/d\tau$ заключается в ошибке определения x . При этом ошибка в нахождении x не зависит от величины x . Во всех реакциях, кроме реакций нулевого порядка и автокаталитических, производная $dx/d\tau$ уменьшается с увеличением степени превращения. Значения $dx/d\tau$ вычисляются с одинаковой точностью при всех значениях τ только в том случае, если времена измерения x подбираются таким образом, чтобы изменения x на каждом отрезе времени были одинаковыми по всему ходу определения.

Пусть скорость реакции

$$w_r = \frac{dx}{d\tau} \approx \frac{\Delta x}{\Delta \tau}$$

Тогда функции $\mu(x)$, $\mu(\tau)$ и $\mu(w_r)$ — ошибки измерения x , τ и w_r . Если $\mu(x)$ не зависит от величины x и $\mu(\tau) = 0$, то

$$\mu(w_r) = \frac{1}{\Delta \tau} \mu(\Delta x) = \frac{2}{\Delta \tau} \mu(x)$$

и

$$\frac{\mu(w_r)}{w_r} = \frac{2}{\Delta x} \mu(x)$$

Поэтому при равных Δx значения $\mu(w_r)/w_r$ будут одинаковыми. График времени, по которому необходимо определять x , чтобы при всех измерениях получить одинаковые значения Δx , называется оптимальным графиком (режимом) времени⁵. Для его нахождения размерный параметр времени τ (например, в минутах) заменяется на безразмерный параметр времени θ . При этом для построения графика времени, близкого к оптимальному, не требуется знания констант скоростей процесса или вида кинетического уравнения.

При m различных измерениях x берется последовательный ряд значений $\theta = 0, 1, 2, 3, \dots, m-1$ и зависимость θ от τ задается уравнением:

$$\tau = \delta (\Phi \alpha + 1) \frac{\theta}{m-1} - \delta \quad (V,30)$$

где α и Φ — безразмерные параметры, δ — масштабный коэффициент, равный $\tau_{m-1}/\Phi \alpha$, мин.

Момент начала кинетических измерений обозначается параметром $\tau_1 - \tau_0$, начальный интервал измерений — параметром $\tau_1 - \tau_0$, а общий временной интервал — параметром $\tau_{m-1} - \tau_0$. При $\tau_0 = 0$, $\tau_1 = \alpha \delta$ и $\tau_{m-1} = \Phi \alpha \delta$ имеем:

$$\Phi = \frac{\tau_{m-1}}{\tau_1} \quad (\alpha + 1)^{m-1} = \Phi \alpha + 1 \quad (V,31)$$

При дифференцировании уравнения (V,31) получим:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{m-1}{\delta \ln(\Phi \alpha + 1)} \cdot (\Phi \alpha + 1)^{\frac{\theta}{m-1}} \quad (V,32)$$

$$\left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)_{\theta=0} = \frac{m-1}{\delta \ln(\Phi \alpha + 1)} \quad (V,32a)$$

$$\left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)_{\theta=j} = \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)_{\theta=j-1} \cdot (\Phi \alpha + 1)^{\frac{1}{1-m}} \quad (V,32b)$$

Вычисления при помощи приведенных выше формул проводятся следующим образом. Задаются число измерений m и общий интервал времени измерений τ_{m-1} . На основании предварительных опытов определяют время τ_1 , превращение за которое составит $1/(m-1)$ долю от превращения ожидаемого при τ_{m-1} и находят $\Phi = \tau_{m-1}/\tau_1$. По величине Φ и уравнению (V,31) вычисляют α , а затем при помощи уравнения (V,30) получают оптимальный график времени, т. е. значения τ для каждого значения θ от $\theta = 0$ до $\theta = m-1$. При использовании уравнений (V,32) и (V,32b) находят значения $d\theta/d\tau$ для каждого значения θ . При применении вычислительной машины все расчеты по указанной схеме можно выполнить очень быстро.

При измерениях с использованием оптимального графика времени для достижения одинаковой точности определения констант скоростей требуется меньшее число измерений, чем при работе без графика. Ориентировочно рекомендуется выбрать следующие значения Φ : для реакций первого порядка $\Phi \approx 2m - 2,5$; для реакции второго порядка типа $A + A \rightarrow \text{продукт}$ $\Phi = 7m - 9$; для реакций второго порядка типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$ при $[A] = [B]$ верхняя граница Φ лежит между $5m$ и $7m$, при $[A] > [B]$ или $[B] \gg [A]$ значения Φ находятся между $3m$ и $5m$.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Исследование кинетики гетерогенных систем начинают с установления *лимитирующей стадии процесса*. Химические процессы в гетерогенных системах могут протекать: а) в кинетической области, б) в диффузионной области и в) в смешанной области.

Химические процессы, протекающие в кинетической области, характеризуются тем, что скорость собственно химической реакции является наиболее медленной, лимитирующей весь процесс, а скорости движения потоков и их физические свойства не оказывают заметного влияния на процесс.

Химические процессы, протекающие в диффузионной области, характеризуются тем, что скорость диффузии реагентов к зоне реакции является лимитирующей, зависящей от скоростей движения потоков и их физических свойств.

Химические процессы, протекающие в смешанной области, характеризуются тем, что скорости химического превращения и диффузии соизмеримы.

В диффузионной области скорость реакции, так же как и коэффициент диффузии, сравнительно мало зависит от температуры и меняется с изменением скорости газового потока аналогично диффузионному критерию Нуссельта, т. е. пропорционально скорости газового потока в степени 0,4—0,5 во внешней диффузионной области, в степени 0,8 — при турбулентном движении во внутренней диффузионной области.

В диффузионной области скорость реакции никак не зависит от конкретных особенностей ее химического механизма; скорости разных реакций отличаются лишь постольку, поскольку различны коэффициенты диффузии реагирующих веществ, а в случае обратимых реакций — поскольку неодинаковы условия равновесия.

Все реакции в диффузионной области имеют первый порядок концентрации реагирующего вещества при постоянном общем давлении. При этом порядок реакции по общему давлению отличается от порядка по концентрации.

Условия для возникновения диффузионной области создаются при больших скоростях реакций и малых скоростях диффузии, т. е. при высоких температурах, высоких давлениях и малых скоростях газового потока. Наоборот, при низких температурах, низких давлениях и больших скоростях газового потока наблюдается возникновение кинетической области. В промежутке между диффузионной и кинетической областями лежит смешанная область, когда существенно одновременное влияние диффузии и кинетики.

Принципиальная возможность выделения лимитирующей стадии основывается на том, что во многих случаях сложный процесс состоит из нескольких последовательно протекающих стадий. Наиболее медленная стадия и является лимитирующей.

Укажем методы определения лимитирующей стадии процесса — наличие преобладающего влияния диффузионной или кинетической области.

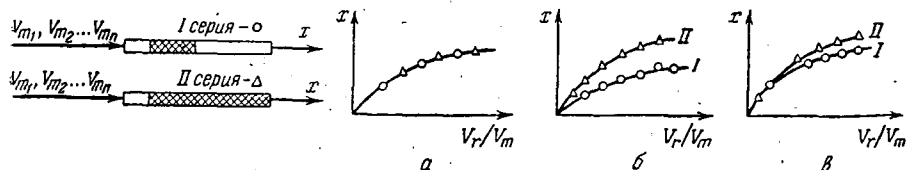
1. **Определение по температурному коэффициенту суммарной скорости процесса.** Если с изменением температуры на 10°C суммарная скорость процесса изменяется в 2—3 раза (как следует из закона Аррениуса), лимитирующей стадией является собственно химическое превращение. Если же с изменением температуры на 10°C суммарная скорость процесса изменяется менее чем в 2 раза, лимитирующей стадией служит массообмен. В промежуточных случаях реакция протекает в диффузионно-кинетической области.

2. **Определение по кажущемуся порядку реакции.** Если он отличается от единицы, лимитирующей стадией является химическое превращение. Однако, если порядок реакции равен единице, вопрос о лимитирующей стадии остается открытым, так как процесс массообмена зависит от концентрации также в первой степени.

3. **Определение по зависимости суммарной скорости процесса от гидродинамических условий его проведения.** Если скорость процесса не зависит от гидродинамических условий его проведения, то лимитирующей стадией является собственно химическое превращение. В случае влияния гидродинамики на скорость процесса лимитирующей стадией является либо процесс массообмена, либо одновременно процессы массообмена и химического превращения (т. е. реакция протекает в диффузионно-кинетической области).

Последний метод для установления лимитирующей стадии процесса контактно-каталитических реакций реализуется одним из следующих способов.

Способ 1. Проводят две серии опытов с двумя разными объемами слоя катализатора V_r в трубках одного и того же сечения при разных мольных объемных скоростях подачи газа (V_m) и постоянном составе газа на входе. Измеряя степень превращения x на выходе и скорость подачи газа V_m , наносят опытные данные на график в координатах $x - V_r/V_m$ (рис. V-10). Если на графике опытные данные двух серий опытов укладываются на одну кривую (рис. V-10, а), лимитирующей стадией является кинетическая область, так как скорость процесса не зависит от изменения скорости газа. Если на графике получается отдельная кривая для каждой серии опытов



Р и с. V-10. Изменение степени превращения со скоростью подачи реагентов в зависимости от лимитирующей стадии (первый способ):

а — кинетическая область; б — диффузионная область; в — диффузионно-кинетическая область.

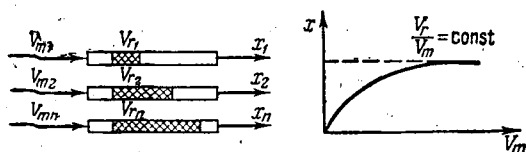


Рис. V-11. Изменение степени превращения со скоростью подачи реагентов в зависимости от лимитирующей стадии (второй способ).

(рис. V-10, б), реакция протекает в диффузионной области. Если же, наконец, на графике при высоких скоростях газа (т. е. при малых значениях V_r/V_m) для двух серий опытов получаются сначала одна кривая, а затем две, то большим скоростям соответствует кинетическая область, а малым — диффузионная (рис. V-10, в).

Способ 2. Проводят несколько опытов при различных молярных объемных скоростях подачи газа и разных объемах слоя катализатора, но таким образом, чтобы отношение V_r/V_m сохранялось постоянным. При одинаковом в каждом опыте составе газа на входе измеряют степень превращения. Полученные таким образом опытные данные наносятся на график в координатах $x - V_m$ (рис. V-11). Если окажется, что степень превращения остается величиной постоянной, то диффузия не влияет на процесс, т. е. лимитирующей стадией является кинетическая область. Кривая, представленная на рис. V-11, показывает, что в области малых скоростей газа диффузия оказывает влияние на процесс, а при больших скоростях газа процесс переходит в кинетическую область, так как скорость газа перестает оказывать влияние на процесс.

Влияние диффузионного сопротивления. При изучении гетерогенных химических реакций (установление механизма реакций, определение оптимальных температурных режимов их проведения и т. д.) важно создать в лабораторной установке такие условия, при которых исключалось бы или сводилось к минимуму диффузионное сопротивление, т. е. реакция протекала бы в кинетической области. При этом очень важно уметь оценить, насколько полно исключено влияние диффузионного сопротивления и, следовательно, насколько точны экспериментальные данные по определению скорости реакции.

Из изложенного выше следует, что кинетическая область должна соответствовать тому участку кривой $w_r = f(V_m)$, на котором w_r становится постоянной и не зависит или мало зависит от дальнейшего увеличения V_m . В последнем случае можно оценить долю диффузионного сопротивления следующим образом. Приравнивая w_r количеству вещества, перенесенному через диффузионный слой, получим:

$$w_r = k_r F_m \Delta P_A \quad (V.33)$$

где w_r — скорость реакции, выраженная через число прореагировавших молей компонента А, приходящееся на единицу времени и единицу массы катализатора; k_r — коэффициент массопередачи в газовой фазе; F_m — поверхность на единицу

массы катализатора; ΔP_A — разность парциальных давлений компонента A в диффузионном слое, равная $\Delta P = P_A - P_{Ai}$, где P_A — парциальное давление компонента A в газе; P_{Ai} — то же, на поверхности катализатора.

Коэффициент массопередачи k_r входит в обобщенное уравнение Чилтона и Колборна, модифицированное применительно к гетерогенным реакциям Янгом и Хоугеном ⁶:

$$j_d = \left(\frac{k_r M_m P}{G} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{1/3} = a \left(\frac{\sqrt{F_p} G}{\mu} \right)^{-n} \quad (V,34)$$

Решая совместно уравнения (V,33) и (V,34) относительно $\Delta P_A/P_A$, получим:

$$\frac{\Delta P_A}{P_A} = \frac{1}{a} \left(\frac{\sqrt{F_p} w_r M_m P}{P_A \mu F_m} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{1/3} \left(\frac{\sqrt{F_p} G}{\mu} \right)^{n-1} \quad (V,35)$$

В приведенных выше уравнениях: P — общее давление; P_A — парциальное давление компонента A ; M_m — средний молекулярный вес газа; μ и ρ — соответственно динамическая вязкость и плотность газа; D_{Am} — средний коэффициент диффузии компонента A в газовой фазе; a — коэффициент пропорциональности; $\sqrt{F_p} G/\mu$ — модифицированный критерий Re ; F_p — поверхность одной частицы катализатора; G — весовая скорость газа. Значения a и n приводим ниже: при $Re < 620$ — $a = 2,44$ и $n = 0,51$; при $Re > 620$ — $a = 1,25$ и $n = 0,41$.

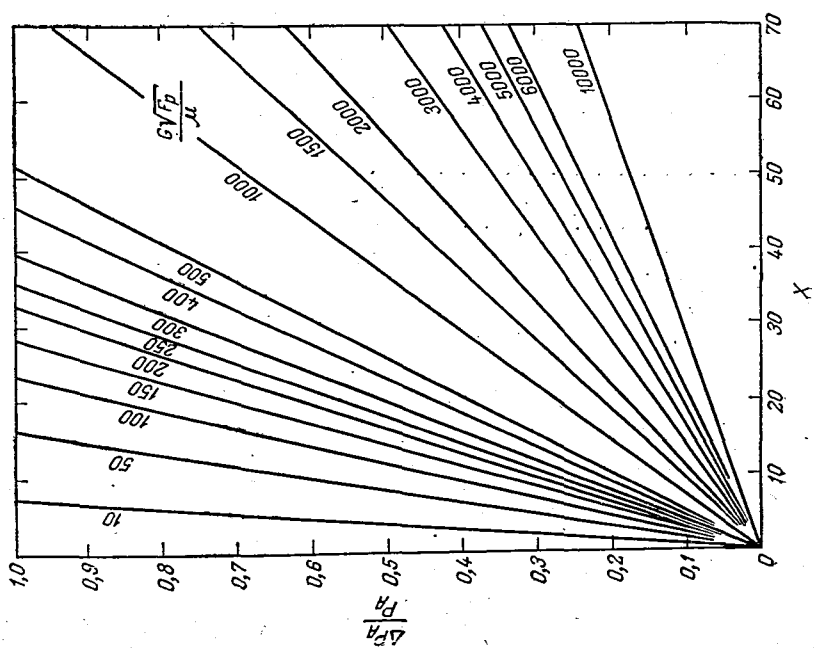
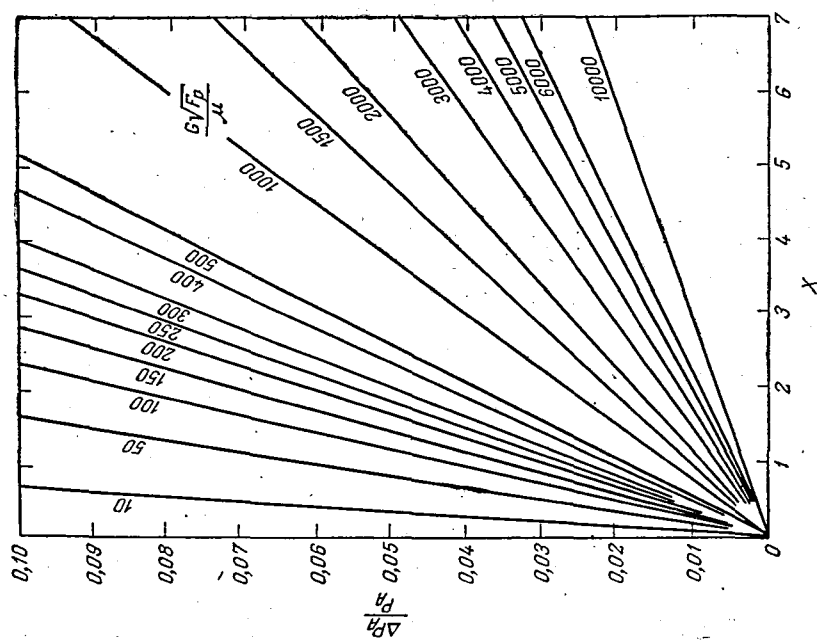
Введем обозначение:

$$X = \left(\frac{\sqrt{F_p} w_r M_m P}{P_A \mu F_m} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{1/3}$$

и на основе уравнения (V,35) построим график в координатах $\Delta P_A/P_A$ — X . В качестве параметра берутся числа $Re = \sqrt{F_p} G/\mu$; при этом для каждого значения Re получаются прямые, расходящиеся от начала координат под различными углами (рис. V-12).

Задаваясь пределом точности, с которой необходимо определять истинную скорость химической реакции, и отвечающим ей отношением $\Delta P_A/P_A$ в диффузионном слое, находят соответствующую скорость потоков при данном значении комплекса X . Так, например, если экспериментальная точность определения скорости реакции должна быть более 10%, диффузионным сопротивлением можно пренебречь, если $\Delta P_A/P_A = 0,1$ или меньше. Если точность должна лежать в пределах до 1%, диффузионным сопротивлением можно пренебречь, если $\Delta P_A/P_A = 0,01$ или меньше и т. д.

Диффузионное сопротивление становится незначительным в тех случаях, когда реакция на поверхности протекает медленно, а также при высоких парциальных давлениях реагентов.



Р и с. V-12. Графики для определения лимитирующей стадии процесса.

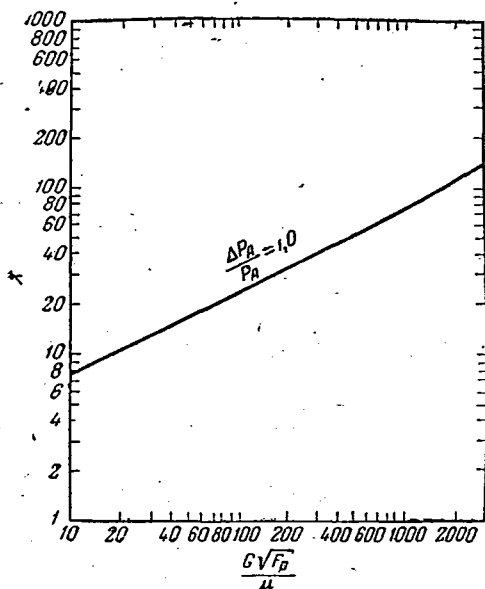


Рис. V-13. Предельные значения X для различных значений Re .

Следующие соотношения в выборе весовой скорости (критерия Re) также могут служить для ориентировки:

$\Delta P_A/P_A$	X	$Re = \sqrt{F_p} G/\mu$
0,1	5	450
0,1	10	17 000
0,01	5	25 000
0,01	10	80 000

Так, если точность 10% допустима при $X = 5$, критерий Re не должен быть менее 450; при точности 1% и $X = 5$ — менее 25 000.

Диффузия становится определяющей при $P_{Ai} = 0$ и $\Delta P_A/P_A = 1$. Это предельное состояние (рис. V-13) достигается на «идеальном» катализаторе, когда реакция на поверхности протекает мгновенно и процесс харак-

теризуется только скоростью подвода реагентов и скоростью отвода продуктов реакции. Как следует из рис. V-13, диффузия становится определяющей и число X не может превышать приведенных ниже значений для Re :

X	300	74	23	7,5
$Re = \frac{\sqrt{F_p} G}{\mu}$	10 000	1000	100	10

При $Re = 100$, например, число X не может превышать значения 23, соответствующего условиям идеального катализатора.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В тех случаях, когда суммарная скорость гетерогенных каталитических процессов зависит от кинетических и диффузионных параметров, механизм реакции и уравнения скорости выражают через давления компонентов реакционной смеси и для описания скорости процесса используют концепцию адсорбции и десорбции реагентов и продукта реакции на активных центрах. Скорость реакции на катализаторе выражается как отношение произведения кинетического

параметра на движущую силу (или отклонение от равновесия) к параметру сопротивления:

$$\text{скорость реакции} = \frac{(\text{кинетический параметр}) (\text{движущая сила})}{(\text{параметр сопротивления})^n}$$

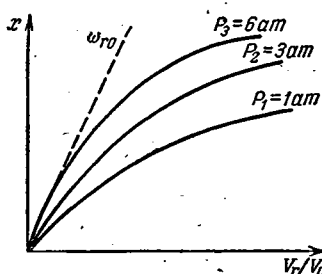
где показатель степени n обычно имеет значение 1 или 2*.

Для установления уравнения скорости реакции опыты проводят в интегральном или дифференциальном реакторе в изотермических условиях. Для случая интегрального реактора соблюдается следующая последовательность в постановке экспериментов и обработке опытных данных.

Вначале опытные точки, полученные при различных давлениях или составах исходной смеси, наносят на график в координатах степень превращения x — время пребывания V_r/V_m . При изотермических условиях все точки должны лечь на кривые, соответствующие давлениям при данных опытах или составам исходной смеси.

На рис. V-14 представлены кривые, полученные для опытов, проведенных при избыточных давлениях $P_1 = 1 \text{ ат}$; $P_2 = 3 \text{ ат}$ и $P_3 = 6 \text{ ат}$, для обратимой реакции с одним исходным компонентом: $A \rightleftharpoons R + S$.

Скорость реакции, соответствующую какому-либо данному значению V_r/V_m , можно найти непосредственно из графика, как значение тангенса угла наклона касательной к кривой в данной точке. Наклон при $V_r/V_m = 0$ отвечает так называемой начальной скорости реакции w_{r0} , скорости при которой продукты реакции отсутствуют (см. ниже).



Р и с. V-14. Расположение опытных точек на кривых $x - (V_r/V_m)$.

Подбор уравнения кинетики *

По предыдущему предположим, что протекает обратимая реакция $A \rightleftharpoons R + S$. Подбор уравнения кинетики осуществляется следующими приемами.

Способ 1. Допущение о линейной зависимости между скоростью реакции и кинетическими константами и давлениями. В этом случае зависимость аппроксимируется прямой

$$f(w_r) = a + bP_A + cP_R + dP_S \quad (\text{V.36})$$

* Различные гипотезы о механизмах реакций приводят к разнообразным формам уравнений кинетики. Одной из распространенных форм уравнений является также степенная зависимость (см. Г. К. Боресков, Всесоюзная конференция по химическим реакторам, т. IV, Новосибирск, 1966 г.).

Предположим, что уравнение кинетики можно представить в виде:

$$w_r = \frac{k(P_A - P_R P_S / K)}{1 + k_A P_A + k_R P_R + k_S P_S}$$

или

$$w_r = \frac{(P_A - P_R P_S / K)}{a + b P_A + c P_R + d P_S}$$

Последнее уравнение перепишем в виде:

$$\frac{P_A - P_R P_S / K}{w_r} = a + b P_A + c P_R + d P_S \quad (V,37)$$

Уравнение (V,37) наглядно показывает, что константы кинетического уравнения входят в него в линейной форме, а левая часть равенства является функцией скорости реакции.

Примем, что константа равновесия K известна. Если же она не известна, ее можно определить из ранее полученных графиков $x - V_r/V_m$, так как при приближении к равновесию степень превращения асимптотически приближается к постоянной величине. Скорость реакции w_r и соответствующие парциальные давления также вычисляются из кривых $x - V_r/V_m$.

Значения констант находятся методом наименьших квадратов. Если какая-либо константа окажется отрицательной, то механизм исследуемой реакции необходимо пересмотреть.

Следует иметь в виду, что настоящий способ применим только в том случае, если P_A , P_R и P_S являются независимыми переменными. Поэтому кривые $x - V_r/V_m$ должны быть построены для опытов, проведенных при введении в систему в качестве исходных смесей не только компонента A , но и компонентов R и S или обеих смесей вместе, иначе P_R и P_S не будут независимыми переменными.

Способ 2. Анализ формы кривой $f(w_r)$ в зависимости от значений давления исходного компонента P_A . Для каждого возможного механизма уравнение скорости записывается в виде:

$$f(w_r) = a' + b' P_A \quad (V,38)$$

и строится график в координатах $f(w_r) - P_A$. Если на графике получаем прямую, то уравнение скорости соответствует принятому механизму.

Предположим, что уравнение скорости имеет вид:

$$w_r = \frac{k(P_A - P_R P_S / K)}{1 + k_A P_A + k_R P_R} \quad (V,39)$$

или

$$\frac{P_A - P_R P_S / K}{w_r} = a + b P_A + c P_R \quad (V,40)$$

При проведении опытов с исходной смесью, состоящей из чистого компонента А, справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_R + P_S & P_S &= P_R \\ P_R + P_S &= 2P_R & P_R &= \frac{P - P_A}{2} \end{aligned}$$

На основании указанных соотношений уравнение (V,40) приводится к виду:

$$\frac{P_A - (P_R - P_S)/K}{w_r} = a' + b' P_A$$

где $a' = a + 1/2 cP$ и $b' = b - 1/2 C$.

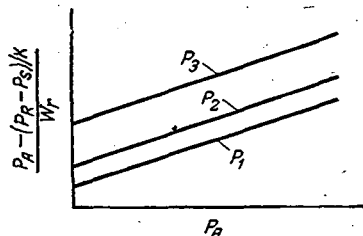
Строим график в координатах $[P_A - (P_R - P_S)/K]/w_r - P_A$ для ряда значений общего давления (рис. V-15). Опытные данные укладываются на параллельные прямые. Для нахождения постоянных a и b необходимо построить график точек пересечения полученных линий в зависимости от общего давления P . Наклон прямой на таком графике дает значения $1/2 c$, а точка пересечения с осью ординат — значение a . Постоянную b можно найти по наклону прямых на рис. V-15 и значению c .

Способ 3. Подбор констант кинетических уравнений на вычислительной машине. Используя предыдущие методы нахождения кинетических уравнений в качестве предварительных, константы кинетических уравнений удобно уточнять на вычислительных машинах (см. стр. 89); тем самым может быть уточнено кинетическое уравнение. Следует также иметь в виду, что машинные методы расчета констант кинетических уравнений требуют меньшего числа экспериментов для измерений констант, поскольку при соответствующей постановке опытов последние должны рассматриваться как проверочные.

Способ 4. Использование начальных скоростей реакций. Начальные или равновесные (для обратимых реакций) состояния изучаемой системы определяются достаточно точно. Поэтому начальные скорости реакций можно применять для предварительной оценки возможного механизма и кинетики данных реакций. Ориентируясь на характер зависимости начальных скоростей от давления и состава исходной смеси реагентов, далее уточняют кинетику изучаемой реакции по одному из приведенных выше способов.

Для определения начальных скоростей реакции используются графики $x - V_r/V_m$, при этом применяется один из следующих четырех методов;

1) находится тангенс угла наклона кривой при $x = 0$ на графике (рис. V-16, а), построенном в координатах $x - V_r/V_m$;



Р и с. V-15. К определению вида кинетического уравнения.

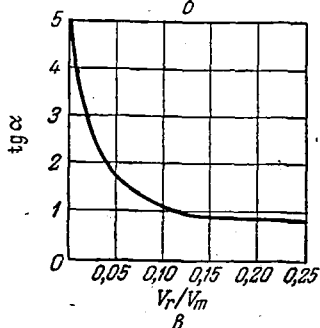
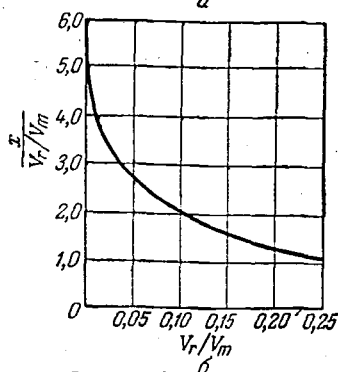
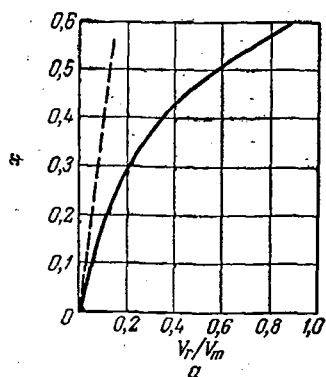


Рис. V-16. Определение начальных скоростей реакций.

2) строится график в координатах $x/(V_r V_m) - V_r/V_m$ и производится экстраполяция до значения $V_r/V_m = 0$ (рис. V-16, б);

3) измеряются несколько значений тангенсов угла наклона на кривой $x - V_r/V_m$; значения этих тангенсов наносятся на график $\text{tg } \alpha - V_r/V_m$ и производится экстраполяция до величины $V_r/V_m = 0$ (рис. V-19, в);

4) подбирается эмпирическое уравнение, описывающее опытную кривую в координатах $x - V_r/V_m$, и это уравнение дифференцируется.

Первый метод непосредственно дает значение начальной скорости реакции, однако ему свойствен тот недостаток, что в начале координат графика $x - V_r/V_m$ точность опытных данных недостаточна.

Второй метод имеет то преимущество, что исключается необходимость в определении тангенса угла наклона, однако при приближении к значениям $V_r/V_m = 0$ на графике $x/(V_r V_m) - V_r/V_m$ точка на ординате при $V_r/V_m = 0$ может быть выше, чем дает интерполяция.

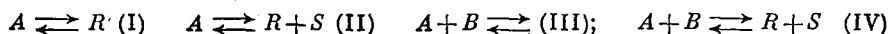
Третий метод требует необходимости точного определения $\text{tg } \alpha$, однако он позволяет использовать конечные значения V_r/V_m , при которых значения $\text{tg } \alpha$ получаются более точными.

В четвертом методе не всегда представляется возможным подобрать уравнение.

Выбор метода из четырех перечисленных зависит от характера реакции и хода кривой в координатах $x - V_r/V_m$.

Влияние изменения давления на начальную скорость реакции. Давле-

ние является наиболее важным фактором, влияющим на кинетику газовых реакций, протекающих в твердой фазе. Рассмотрим четыре типа реакций⁶:



Механизм рассматриваемых реакций, определяющий скорость их протекания, может быть одним из следующих.

А. Реакция между адсорбированными молекулами реагентов и продуктов при наличии или отсутствии диссоциации какого-либо адсорбированного компонента. При этом определяющими могут быть: а) адсорбция компонента А; б) адсорбция В; с) десорбция R; д) реакция на поверхности.

Б. Реакция между адсорбированными атомами А; В, R и S адсорбированы в виде молекул. После диссоциации А адсорбируется на примыкающих активных центрах, при этом определяющими могут быть: е) адсорбция компонента А (с диссоциацией); ф) адсорбция В; г) десорбция R (или S); h) реакция на поверхности.

В. Реагент В не адсорбируется. Адсорбируются молекулы А, R и S, при этом определяющими могут быть: и) адсорбция А, j) десорбция R; k) реакция на поверхности.

Г. Реагент В не адсорбируется. Адсорбируются атомы А и молекулы R и S. После диссоциации А адсорбируется на примыкающих активных центрах, при этом определяющими могут быть: l) адсорбция А; m) десорбция R; n) реакция на поверхности.

Д. Реагент А не адсорбируется. Адсорбируются молекулы В, R и S, при этом определяющими могут быть: о) соударения А; р) десорбция R (или S); q) адсорбция В.

Е. Некатализируемая реакция. При этом определяющей является: r) гомогенная газовая реакция.

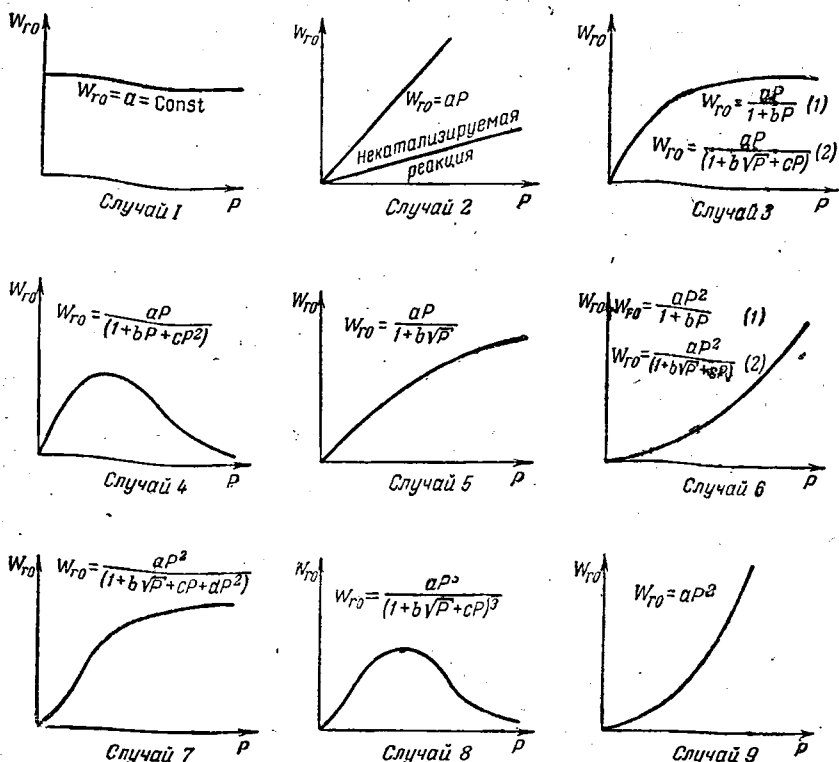
Расчетные уравнения и графики для определения начальных скоростей реакций и механизма их протекания для приведенных выше случаев представлены на рис. V-17. На этих графиках по оси ординат отложена начальная скорость реакции w_{r0} , а по оси абсцисс — общее давление в системе Р. В соответствии с рис. V-17 в табл. V-6а—V-15 указаны определяющие стадии процесса для девяти основных случаев, которые могут встретиться на практике при определении зависимости начальной скорости реакции от общего давления в системе.

ТАБЛИЦА V-6а

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
c	c	c	c
g	g	g	g
j	j	j	j
m	m	m	m
—	—	p	p

Случай 1. В ходе реакции происходит отравление катализатора. Десорбция одного продукта; $K = \infty$ (табл. V-6а).

При $K_p \neq \infty$ (равновесная адсорбция S) определяющие стадии процесса находим по табл. V-7.



Р и с. V-17. Начальные скорости простейших газовых реакций. Влияние общего давления.

Случай 2. Начальная скорость реакции увеличивается линейно с возрастанием общего давления. Этой же закономерности подчиняются некаталитические обратимые реакции. Адсорбция одного реагента (или когда другие реагенты не адсорбируются или не присутствуют). Некатализируемая реакция (табл. V-8).

ТАБЛИЦА V-7

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	c	—	c
—	g	—	g
—	f	—	f
—	m	—	m
—	—	—	p

ТАБЛИЦА V-8

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
<i>a</i>	<i>a</i>	—	—
<i>e</i>	<i>e</i>	—	—
<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>
<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>
—	—	<i>g</i>	<i>g</i>

ТАБЛИЦА V-9

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
<i>c</i> ($K \neq \infty$)	—	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>d</i>	—	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>g</i> ($K \neq \infty$)	—	—	—
<i>h</i>	<i>h</i>	—	—
<i>j</i> ($K \neq \infty$)	—	—	—
<i>k</i>	—	—	—
<i>m</i> ($K \neq \infty$)	—	—	—
<i>n</i>	—	—	—

ТАБЛИЦА V-10

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	<i>d</i>	—	—
—	—	<i>e</i>	<i>e</i>
—	<i>k</i>	—	—

ТАБЛИЦА V-11

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	<i>j</i>	<i>j</i>
—	—	—	—

ТАБЛИЦА V-12

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	k	—
—	—	o	—
—	—	n	n

ТАБЛИЦА V-13

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	$c (K \neq \infty)$	—
—	—	d	d
—	—	$g (K \neq \infty)$	—
—	—	$j (K \neq \infty)$	k
—	—	m	o
—	—	$p (K \neq \infty)$	—
—	—	p	—

ТАБЛИЦА V-14

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	h	h
—	—	—	—

ТАБЛИЦА V-15

Тип реакции			
I	II	III	IV
—	—	r	r
—	—	—	—

Случай 3. Начальная скорость реакции асимптотически приближается к некоторому максимальному значению. Адсорбция A — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$). Адсорбция B — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$). Реакция на поверхности ($A \rightleftharpoons R$). Реакция на поверхности ($2A \rightleftharpoons$). Десорбция одного продукта; $K \neq \infty$ (табл. V-9).

Случай 4. Начальная скорость реакции проходит через максимум, имея почти линейный начальный участок, и асимптотически уменьшается при высоких давлениях. Реакция на поверхности, определяющая ($A \rightleftharpoons R + S$). Адсорбция A , контролируемая диссоциацией ($A + B \rightleftharpoons R + S$). Механизм находим по табл. V-10.

Случай 5. Начальная скорость реакции прогрессивно увеличивается с давлением, начиная от линейного изменения, и приближается к значению, пропорциональному корню квадратному из давления. Адсорбция B , контролируемая диссоциацией A ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. V-11.

Случай 6. При низких давлениях скорость возрастает пропорционально квадрату давления и приближается к значению, пропорциональному давлению в первой степени. Реакция на поверхности — определяющая стадия; B не адсорбируется ($A + B \rightleftharpoons R$). Столкновения — определяющие стадии; A не адсорбируется ($A + B \rightleftharpoons R$). Реакция на поверхности — определяющая стадия; A диссоциирует; B не адсорбируется ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. V-12.

Случай 7. При низких давлениях скорость возрастает пропорционально квадрату давления, а затем приближается асимптотически к постоянному значению. Реакция на поверхности — определяющая стадия; диссоциация отсутствует ($A + B \rightleftharpoons$); то же (B не адсорбируется). Столкновения A — определяющие стадии ($A + B \rightleftharpoons R + S$). Десорбция одного продукта — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons R$); $K \neq \infty$ (табл. V-13).

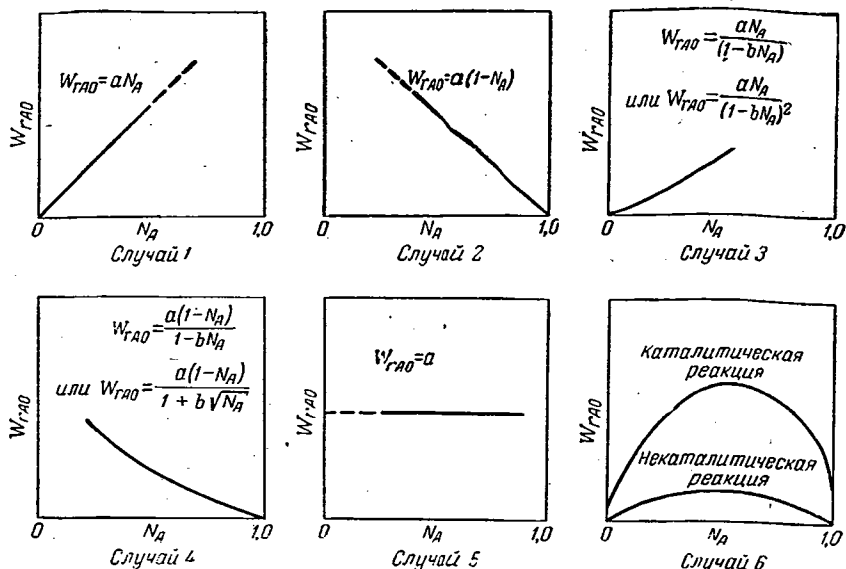
Случай 8. При низких давлениях скорость возрастает пропорционально квадрату давления, проходит через максимум и снижается при высоких давлениях. Реакция на поверхности, контролируемая диссоциацией A ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. V-14.

Случай 9. Характерен для некаталитических реакций. Начальная скорость реакции возрастает пропорционально квадрату давления. Некатализируемая реакция — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. V-15.

На рис. V-18 представлено шесть типичных зависимостей начальных скоростей реакций для бимолекулярных газовых реакций от состава исходной смеси, рассчитанного на молярную долю компонента A (N_A). Все шесть случаев перечислены ниже.

Случай 1. Скорость адсорбции A является определяющей (компонент B не адсорбируется).

Механизм в соответствии с ранее приведенной классификацией (см. стр. 401) определяется как i и l . Начальная скорость реакции возрастает линейно с молярной долей реагента A . Экстраполяция прямой линии до $N_A = 1,0$ указывает на ускорение скорости



Р и с. V-18. Начальные скорости бимолекулярных газовых реакций. Влияние исходного состава N_A .

адсорбции A в отсутствие B . Однако катализатор быстро насыщается A , и адсорбция прекращается.

Случай 2. Скорость адсорбции B является определяющей в случае отсутствия адсорбции A . Принимается механизм q . Экстраполяция до $N_A = 0$ дает максимальное значение, соответствующее скорости адсорбции B в отсутствие A .

Случай 3. Определяющей является скорость адсорбции A в отсутствие или при наличии диссоциации A и приближении компонента B к состоянию равновесной адсорбции. Принимается механизм a и e . Начальная скорость реакции возрастает быстрее, чем по линейному закону.

Случай 4. Определяющей является скорость адсорбции B при наличии или отсутствии диссоциации компонента A и приближении компонента A к состоянию равновесной адсорбции. Принимается механизм b и f .

Случай 5. Начальная скорость реакции не зависит от состава исходной смеси. Определяющей является скорость десорбции R при константе равновесия $K = \infty$ для реакции типа $A + B \rightleftharpoons R$. Принимается механизм s , g , j , t и p . Этот же случай справедлив при определяющей скорости десорбции R и $K \neq \infty$ для реакции $A + B \rightleftharpoons R + S$ и механизме s , g , j , t и p .

Случай 6. Определяющей является скорость реакции на поверхности катализатора. Принимается механизм d , h , k , n и o . Определяющей может также являться скорость десорбции ($K \neq \infty$) для

реакции типа $A + B \rightleftharpoons R$ при механизме c, g, j, m и p . Этот же случай применим для некаталитической реакции с механизмом r .

Если начальная скорость реакции равна нулю в присутствии или в отсутствие компонентов A или B и проходит через максимум близко к средним значениям содержания компонентов, то применимы уравнения, приведенные в табл. V-16.

ТАБЛИЦА V-16

Уравнение начальной скорости	Тип и механизм реакции
$w_{r0} = \frac{aN_A(1-N_A)}{1 \pm bN_A - cN_A^2}$	(III) c, p, j ($K \neq \infty$)
$w_{r0} = \frac{aN_A(1-N_A)}{a + b\sqrt{N_A} + cN_A - N_A^2}$	(III) q, m ($K \neq \infty$)
$w_{r0} = \frac{aN_A(1-N_A)}{(1 + b\sqrt{N_A} - cN_A)^2}$	(III) h ; (IV) h
$w_{r0} = \frac{aN_A(1-N_A)}{(1 + b\sqrt{N_A})^2}$	(III) n ; (IV) n
$w_{r0} = \frac{aN_A(1-N_A)}{(1 \pm bN_A)^2}$	• (III) d ; (IV) d
$w_{r0} = \frac{aN_A(1-N_A)}{1 \pm bN_A}$	(III) k, o ; (IV) k, o
$w_{r0} = aN_A(1-N_A)$	(III) r ; (IV) r

Окончательная проверка найденного кинетического уравнения

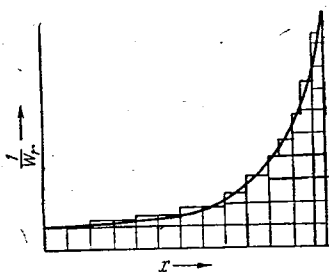
Рассмотрим последовательность проверки найденного кинетического уравнения:

1. Рассчитывается скорость реакции w , для ряда значений степени превращения x .
2. Определяются V_r/V_m для ряда значений x .
3. Строится график в координатах $1/w_r - x$ (рис. V-19).
4. Берется площадь под кривой для последовательных значений x , учитывая, что

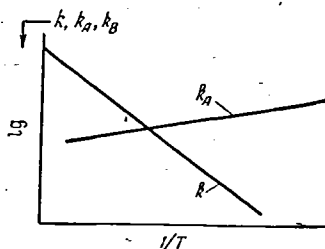
$$\frac{V_r}{V_m} = \int_0^x \frac{dx}{w_r}$$

5. Сравниваются значения, найденные интегрированием и по графику $V_r/V_m - x$. При этом на график наносятся не только опытные данные, которые использовались для получения уравнений, но также данные, которые не были предварительно взяты для обработки.

6. Константы кинетических уравнений зависят от температуры, поэтому их необходимо вычислить при нескольких температурах.



Р и с. V-19. Зависимость величины обратной скорости реакции $1/w_r$ от степени превращения x .



Р и с. V-20. Зависимость $\lg k$ от $1/T$.

Корреляцию удобно провести в координатах $\lg K - 1/T$ (рис. V-20). Для каждой константы получаем уравнение вида $\lg K = a/T + b$.

7. Иногда равновесные адсорбционные константы могут быть определены независимыми методами⁸. В этом случае значения констант должны согласовываться со значениями, полученными независимыми методами.

Некоторые методические указания. Изучение кинетики в дифференциальном и интегральном изотермических реакторах отличается сравнительной простотой. Однако эти методы не дают точных результатов при больших теплотах реакции или энергии активации, значительных радиальных градиентах и т. д. В этих случаях можно применять один из следующих методов:

1. *Циркуляционный метод при установившемся режиме*, при котором насос, установленный в рецикле, вновь возвращает выходящий из изотермического слоя поток в слой с добавлением свежего питания в соответствии с отводимым из системы количеством после превращения^{8,9}.

2. *Циркуляционный метод при неустановившемся режиме*, при котором измеряется изменение концентрации по времени при непрерывной циркуляции потока через изотермический слой.

3. *Метод с турбулизирующим генератором*, при котором достигаются высокие скорости прохождения газа над поверхностью катализатора с помощью поршня, проталкивающего газ вперед и назад через небольшой изотермический слой, при добавлении небольших количеств свежего питания и отбора продуктов¹⁰.

4. *Метод адиабатического реактора*, основанный на измерении в установившемся состоянии продольного профиля температур или составов в многосекционном вертикальном реакторе со стационарными слоями. Скорости реакций вычисляются по измеренным профилям графическим дифференцированием¹¹.

Остановимся на принципе использования циркуляционных методов как наиболее широко применяемых.

Циркуляционные методы. Принципиальная схема циркуляционной установки представлена на рис. V-21. В системе создаются усло-

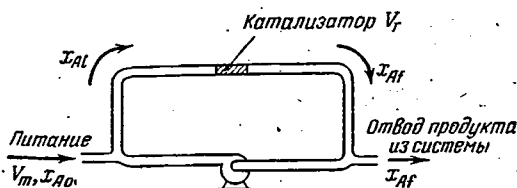


Рис. V-21. Принципиальная схема циркуляционной установки.

вия, характерные для установившегося состояния. При этом скорость реакции во всех точках слоя катализатора в каждом опыте постоянная, т. е. слой работает по принципу реактора идеального смешения. При отсутствии рецикла ($x_{Ai} = x_{A0}$) имеем:

$$(-w_{rA})_{cp} = \frac{x_{Af} - x_{A0}}{V_r/V_m} \quad (V,41)$$

где $(-w_{rA})_{cp}$ измеряется при некоторой средней степени превращения входящих в слой катализатора и выходящих из него потоков.

Таким образом

$$x_{Af} > x_{A, cp} > x_{Ai} \quad (V,42)$$

Так как разность $x_{Af} - x_{Ai}$ может быть большая, то при выборе степени превращения для определения средней скорости возможна серьезная ошибка.

Теперь предположим, что часть продукта возвращается в рецикл. С повышением скорости потока, возвращаемого в рецикл, свежее питание смешивается с повышенным количеством продукта, вызывая приближение x_{Ai} и x_{Af} . Из соотношения (V,42) следует, что это приводит к ошибке в допущении постоянной скорости.

Другими словами, при высоком рецикле получим:

$$(-w_{Ar})_f = \frac{x_{Af} - x_{A0}}{V_r/V_m} \quad (V,43)$$

где $(-w_{Ar})_f$ измеряется по условиям на выходе потока и базпруется на изменении подбираемого объема катализатора V_r или V_m .

Достоинства циркуляционного метода:

1. Непосредственное измерение скорости реакции, получаемой из каждого опыта.
2. Большие изменения концентрации реагента через всю систему минимизируют влияние ошибок анализа потоков питания и продукта, что позволяет точно измерять скорости.
3. Влияние теплового эффекта минимизируется и возможен точный контроль температур.

1. Левеншиль О., Инженерное оформление химических процессов, Изд. «Химия», 1969.
2. Wright R. S., British. Chem. Eng., 9, № 11, 758 (1964).
3. Flunn J. H., Chem. Eng., 60, № 17, 137 (1962).
4. Кафаров В. В., Михайлов Г. М., Введение в инженерные расчеты реакторов с неподвижным слоем, изд. МХТИ, Москва, 1969.
5. Lindsay K. L., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 1, № 4, 24 (1962).
6. Yang K. H., Hougden P. A., Chem. Eng. Progr., 46, 146 (1950).
7. Corrigan T. E., Chem. Eng., April — July, 1955.
8. Киперман С. Л., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», 1964.
9. Темкин М. И., Киперман С. Л., Лукьянова Л. Б., ДАН СССР, 74, 763 (1950).
10. Корнейчук Г. П., Рубанюк М. Я., Киветика и катализ, 2, № 4, 633 (1961).
11. Schmidt J. P., Mickley A. S., Crotch S. L., A. I. Ch. E., Journal, 10, № 2, 149 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ ПРОЦЕССА (ПОЛУЧЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ О ПРОЦЕССЕ НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ)

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Исследования на укрупненной опытной установке являются необходимым этапом изучения процесса перед выдачей рекомендаций для создания установок промышленных масштабов.

Вся информация о микрокинетике процесса поступает с лабораторной установки на укрупненную опытную установку, где снимается макрокинетика процесса, под которой понимают изучение взаимодействий больших конгломератов молекул, макрочастиц потока, влияние на процесс макропотоков вещества и энергии, а также истинного времени пребывания частиц потока в реальном аппарате. Исследователь обычно работает в «контуре» с вычислительной машиной, на которой быстро просматривается адекватность модели.

Основной задачей изучения макрокинетики процесса является нахождение и уточнение коэффициентов математической модели процесса и установление ее адекватности.

При этом на опытной установке производятся следующие исследования, основы которых рассмотрены ранее:

1. Для установления структуры гидродинамической модели изучаемого объекта ступенчатым, импульсным или частотным методом наносится возмущение (подается индикатор) и выявляется наличие идеального смешения либо идеального вытеснения; принимается диффузионная, ячеечная или комбинированная модель.

2. Исследуется влияние тепловых параметров, уточняются условия теплообмена и его поверхность; анализируется тепловая устойчивость.

3. Уточняется влияние диффузионных параметров и организуется процесс (в соответствии с кинетической или диффузионной областью его течения создается необходимая гидродинамическая обстановка); далее с учетом выбранной модели процесса определяется коэффициент эффективности реактора (см. стр. 296).

4. Изучаются динамические свойства объекта по различным каналам возмущения — изменение параметров во времени и выдаются рекомендации для управления объектом.

5. Составляется полная математическая модель объекта, которая уточняется на объекте в цикле с электронной вычислительной машиной.

6. Выполняется оптимизация математической модели; оптимальный режим воспроизводится и уточняется.

Прежде чем начать широкую постановку опытов по изучению той или иной системы, нужно предварительно составить хотя бы ориентировочное представление о математической модели этой системы.

Во-первых, требуется выяснить, какие параметры нужно менять в эксперименте и какие фиксировать, т. е. математически это означает необходимость выявить зависимые и независимые переменные. Нужно установить и критерий оптимизации.

Во-вторых, необходимо иметь хотя бы грубое представление о порядке измеряемых величин.

В-третьих, требуется ранжировать влияние отдельных переменных и выяснить степень их влияния.

В-четвертых, необходимо определить, каким преобразованиям должны быть подвергнуты переменные. Здесь ориентировочно оценивается вид зависимости $y = f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ — линейность или нелинейность; применяется проба на логарифмической бумаге (выявление степенной зависимости) и др.

Любое наблюдение можно рассматривать состоящим из двух частей: *ожидаемого значения* наблюдения и *отклонения* от этого значения, причем это отклонение обладает вероятностной природой.

Отклонения от ожидаемого значения наблюдений образуют *случайную ошибку*. Случайные ошибки удобны для обработки: зная их величины, можно установить для них доверительные пределы или уменьшить эти ошибки, увеличивая размеры выборки.

Систематические отклонения от ожидаемого значения наблюдений образуют *систематическую ошибку*. Источником систематических ошибок может быть неточность калибровки, субъективное влияние наблюдателя при снятии измерений, выбранный диапазон измерений и т. п. Систематические ошибки трудно выявлять вследствие того, что ничего не известно об их наличии, но во всяком случае ко всем калибровкам в этом смысле необходимо относиться с «подозрением».

Существует несколько методов исключения или уменьшения систематических ошибок:

1. Проверка представительности выборки. Здесь могут оказаться полезными методы, описанные ранее (см. главу II) статистические оценки, состоящие в том, что на основании построения зависимости степени влияния различных факторов на процесс от номера (числа) этих факторов отбираются наиболее значимые.

2. Устранение наблюдательского смещения. Опытный исследователь организует эксперимент так, чтобы его собственные предубеждения не могли повлиять на результат. Только неопытный экспериментатор утверждает, что его объективность служит достаточной гарантией.

3. Замена, где только возможно, абсолютных измерений относительными. Это требование может быть сведено к точной калибровке измерительных приборов.

4. Изменение и расширение диапазона исследований.

5. Исключение влияния неизвестных переменных при помощи «контрольных» экспериментов.

Для ряда периодических технологических процессов характерно непрерывное и монотонное изменение параметров во времени, ограниченное сверху или снизу некоторым предельным значением. Например, в процессах сушки — убыль влаги или возрастание содержания сухого вещества в высушиваемом материале; в процессах измельчения — возрастание весовой доли частиц с требуемой степенью дисперсности и т. д.

Аналогичная зависимость имеет место и для стационарных процессов в переходных режимах, например для процессов абсорбции и ректификации при изменении нагрузок по газу (пару) и жидкости, для теплообменных процессов при изменении температуры греющего или охлаждающего агента и т. п.

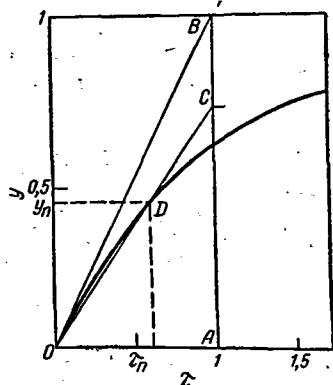
Указанные процессы часто описываются линейными дифференциальными уравнениями различного порядка. Однако во многих случаях для практических целей их можно аппроксимировать уравнениями первого порядка, что соответствует нестационарным (переходным) процессам, описываемым уравнениями вида:

$$Y(t) = Y_m(1 - e^{-\tau/T}) \quad (\text{VI.1})$$

где Y_m — максимальное значение Y на переходной кривой (коэффициент усиления); T — постоянная времени и τ — текущее время.

Значения статической характеристики (Y_m) и постоянной времени (T) экспериментальных переходных кривых обычно определяют следующим образом: Y_m — как максимальное значение Y на переходной кривой, а T — как проекцию отрезка касательной заключенного между точкой касания и прямой $Y = Y_m$ на ось абсцисс. При таком определении Y_m и T переходная кривая должна быть снята в интервале времени не менее $3T$.

Ниже приведен метод ¹ определения Y_m и T , позволяющий обходиться начальным участком переходной кривой (в интервале времени $0,5-1,5 T$). Согласно этому методу, по начальному участку переходной кривой определяют не сами Y_m и T , а пропорциональные им величины (с известными коэффициентами пропорциональности), которые затем пересчитываются в Y_m и T . Метод состоит в следующем. К переходной кривой в начале координат проводят касательную. Из произвольной точки оси абсцисс восстанавливается перпендикуляр до пересечения с касательной (рис. VI-1). Катет AB полученного прямоугольного треугольника OAB делится на две, три или четыре равные



Р и с. VI-1. Пример графического определения τ_n и Y_n по экспериментальной переходной кривой ($AC/AB = 2/3$).

части. Через верхнюю точку деления C и начало координат O проводится прямая, пересекающая переходную кривую в точке D . Координаты точки пересечения τ_n и Y_n пропорциональны соответственно T и Y_m . Коэффициенты пропорциональности τ_n/T и Y_n/Y_m могут быть найдены в результате совместного решения уравнения (VI,1) и уравнения секущей:

$$Y = (AC/OA) \tau = (AC/AB)/(OA/AB) \tau = (AC/AB) \tau Y_m/T$$

Задаваясь для удобства графического построения значениями AC/AB , равными $3/4$, $2/3$ и $1/2$ соответственно, получим: $Y_n/Y_m = 0,46$; $0,59$ и $0,8$, а $\tau_n/T = 0,616$; $0,89$ и $1,61$.

Очевидно, что описанный метод остается справедливым и в том случае, когда касательная проводится не в начале координат, а в произвольной точке переходной кривой, при условии, что он применяется к той части переходной кривой, которая расположена справа от точки касания, т. е. к ординатам $Y - Y_k$ и абсциссам $\tau - \tau_k$, где Y_k и τ_k — соответственно ордината и абсцисса точки касания. Поэтому численные значения Y_m и T , найденные с помощью касательной, проведенной в начале координат, можно всегда уточнить, построив касательные для других точек переходной кривой.

Применение указанного метода может дать значительные преимущества в тех случаях, когда ставится задача снять семейство переходных кривых, соответствующих различным значениям одного параметра (такая постановка задачи типична для многих технологических исследований). В подобных случаях для того, чтобы удостовериться в возможности аппроксимации семейства переходных кривых уравнением (VI,1) достаточно снять полностью (в интервале $3T$) только одну кривую. Значение же статических характеристик и постоянных времени остальных кривых можно определять по их начальным участкам. В случае продолжительных переходных процессов такой подход может дать значительную экономию времени, затрачиваемого на экспериментальное определение переходных кривых.

Наличие таких характеристик необходимо при управлении технологическими процессами, например процессами в абсорбционных колоннах, статические и динамические свойства которых меняются в широком диапазоне в зависимости от гидродинамической обстановки в аппарате.

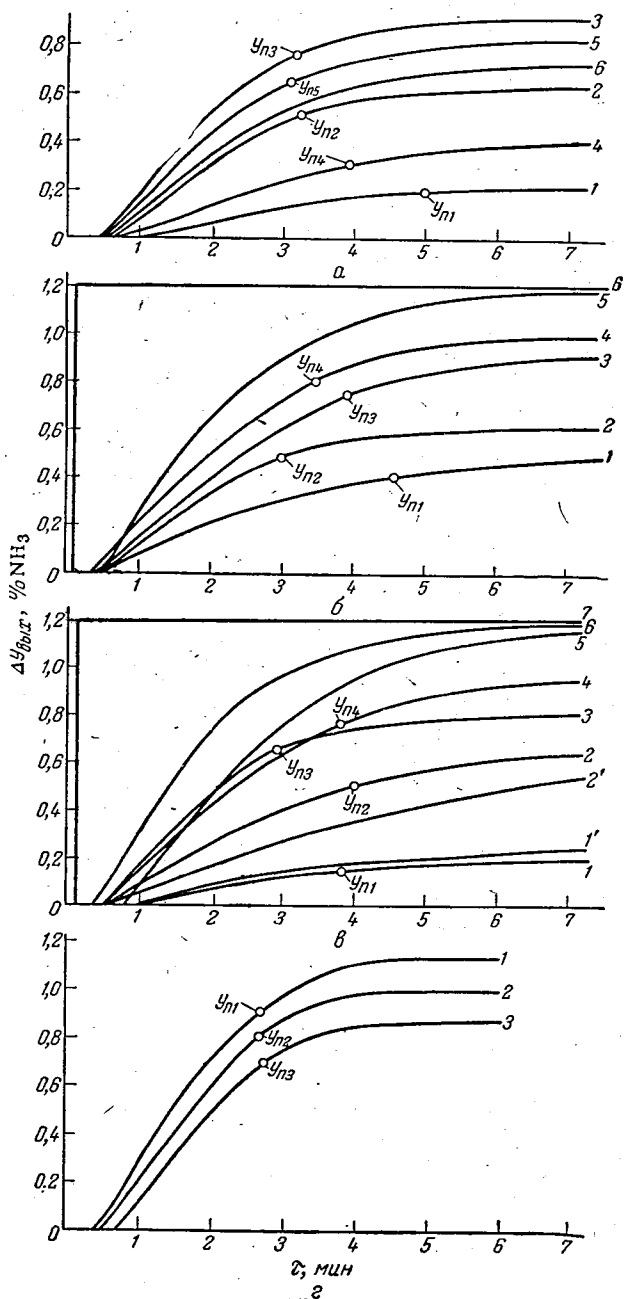
В качестве примера рассмотрим определение статических характеристик (Y_m) и постоянных времени (T) для семейства переходных кривых, полученных при скачкообразном изменении концентрации поглощаемого газа на входе в насадочную абсорбционную колонну при изменении нагрузок колонны по газу и по жидкости.

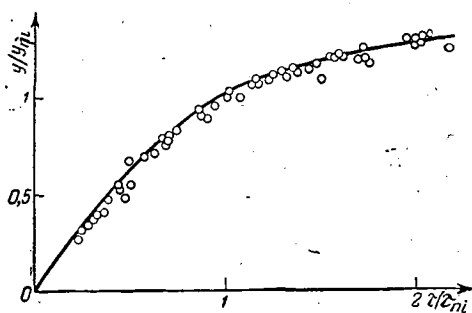
Опыты проводились на системе аммиак — воздух — вода в колонне диаметром 150 мм, заполненной кольцами Рашига размером 10×10 на высоту 1 м. Интервалы изменения нагрузок колонны по газу (G) и по жидкости (L) соответственно составляли 1720—3970 и 413—2600 кг/(м²·ч). Изменение концентрации аммиака производилось на 2,5% от начальных значений 3—5%.

Было получено четыре семейства переходных кривых: три — при постоянной нагрузке колонны по газу и одно — при постоянной нагрузке колонны по жидкости (рис. VI-2, а—рис. VI-2, г).

Рис. VI-2. Семейство экспериментальных переходных кривых:

$a-L=2120 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
 $G \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; 1—1720;
 2—2280; 3—3970; 4—
 2080; 5—2830; 6— $G=$
 $=2280 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
 $L \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; 1—2600;
 2—2120; 3—1650; 4—
 1180; 5—0 (смоченная
 насадка); 6—0 (сухая
 насадка); $e-G=$
 $=1720 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
 $L \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; 1—2180,
 1'—1950, 2—1420,
 2'—1650, 3—1180;
 4—650, 5—98, 6—0
 (смоченная насадка), 7—
 0 (сухая насадка); $g-$
 $G=3970 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
 $L \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; 1—413;
 2—768; 3—1300.





Р и с. VI-3. Обобщенная переходная кривая.

На каждой из переходных кривых с помощью описанного метода были найдены точки с координатами $Y_{ni} = 0,8Y_{mi}$ и соответствующими им абсциссами τ_{ni} (где $1 \leq i \leq n$; n — число кривых в семействе). Для того, чтобы показать, что все переходные кривые действительно хорошо аппроксимируются уравнением (VI-1), было произведено совмещение всех кривых в одну обобщенную кривую. Для этого на каждой из кривых выбрали по пять равноотстоящих точек, координаты которых были поделены на ранее найденные значения Y_{ni} и τ_{ni} . Пересчет координат к новым значениям

показан в табл. VI-1, а обобщенная кривая показана на рис. VI-3 (при пересчете координат в качестве текущего времени использовалась разность между действительным временем и временем запаздывания).

Как видно из рис. VI-3, разброс точек на обобщенной переходной кривой небольшой; это указывает на хорошую аппроксимацию всех кривых уравнением (VI,1), несмотря на то, что большинство из них в действительности соответствует уравнению второго порядка.

Обобщенная переходная кривая, как видно из изложенного, описывается уравнением вида: $Y_i/Y_{ni} = A(1 - e^{-B(\tau/\tau_{ni})})$, где A и B — константы, подлежащие определению, а τ_{ni} и Y_{ni} — неизвестные нам функции от нагрузок колонны по газу и по жидкости.

Обработка экспериментальных данных показала, что зависимость τ_{ni} от G и L приблизительно (с относительной ошибкой $\sim 20-25\%$) может быть представлена эмпирическим уравнением

$$\tau_{ni} = 2,3 [(L'/(G')^2) + 2,12] \quad (VI,2)$$

а зависимость Y_{ni} от G и L — уравнением

$$Y_{ni} = C - 10^{-D} (G'/L')^F \quad (VI,3)$$

Здесь $G' = G/1000$, $L' = L/1000$. Значения переменных коэффициентов C , D и F зависят от G и могут быть представлены следующими эмпирическими уравнениями:

$$C = 0,125G' + 0,475 \quad (VI,4)$$

$$D = 1,6 - 0,583(G' - 2,7)^{3,09} \quad (VI,5)$$

$$F = 1,1 - 0,952(G' - 2,5)^{10/6} \quad (VI,6)$$

Значения констант A и B оказались равными 1,29 и 0,689.

Соответствие экспериментальных данных уравнениям (VI,2) и (VI,3) с учетом уравнений (VI,4)–(VI,6) видно на рис. VI.4. Как следует из рис. VI-4, уравнение (VI,3) дает максимальный разброс в начале координат, что связано с наличием на переходных кривых точек перегиба, не учтенных при обработке экспериментальных данных. Значения τ_{ni} (а следовательно, и постоянных времени) оказались вообще слабо коррелированными с аргументом во всем интервале его изменения.

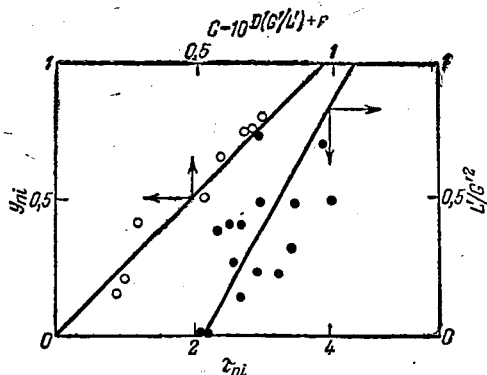
Таким образом, все переходные кривые описываются уравнением

$$Y_i = 1,29Y_{ni} (1 - 10^{-0,689(\tau/\tau_{ni})}) = Y_{mi} (1 - e^{-(\tau/T_i)}) \quad (VI,7)$$

где $Y_m = 2,9Y_{ni}$, а $T_i = \tau_{ni}/(2,3 \cdot 0,689)$.

Пересчет координат переходных кривых к новым единицам измерения

Y_i	τ	Y_i/Y_{n1}	τ/τ_{n1}	Y_i	τ	Y_i/Y_{n1}	τ/τ_{n1}
Рис. VI-2, а				Рис. VI-2, б			
Кривая 1: $\tau_{n1}=3,9$; $Y_{n1}=0,195$				Кривая 1: $\tau_{n1}=4,1$; $Y_{n1}=0,410$			
0,065	1	0,334	0,256	0,150	1	0,366	0,244
0,135	2	0,692	0,512	0,275	2	0,671	0,488
0,180	3	0,922	0,768	0,365	3	0,891	0,891
0,190	4	0,975	1,026	0,410	4	1,000	1,000
0,210	5	1,080	1,280	0,450	5	1,100	1,220
				0,480	6	1,170	1,460
Кривая 2: $\tau_{n2}=2,68$; $Y_{n2}=0,515$				Кривая 2: $\tau_{n2}=2,50$; $Y_{n2}=0,500$			
0,260	1	0,505	0,373	0,240	1	0,480	0,400
0,450	2	0,875	0,746	0,435	2	0,870	0,800
0,560	3	1,090	1,120	0,540	3	1,080	1,200
0,590	4	1,147	1,490	0,585	4	1,170	1,600
0,605	5	1,175	1,870	0,590	5	1,180	2,000
Кривая 3: $\tau_{n3}=2,70$; $Y_{n3}=0,770$				Кривая 3: $\tau_{n3}=3,50$; $Y_{n3}=0,750$			
0,385	1	0,500	0,370	0,280	1	0,374	0,286
0,650	2	0,845	0,740	0,515	2	0,697	0,572
0,800	3	1,040	1,110	0,695	3	0,926	0,858
0,875	4	1,135	1,480	0,810	4	1,080	1,140
0,900	5	1,170	1,850	0,865	5	1,150	1,430
				0,900	6	1,200	1,720
Кривая 4: $\tau_{n4}=3,00$; $Y_{n4}=0,310$				Кривая 4: $\tau_{n4}=2,96$; $Y_{n4}=0,800$			
0,130	1	0,420	0,333	0,375	1	0,469	0,338
0,230	2	0,742	0,667	0,625	2	0,782	0,675
0,300	3	0,968	1,000	0,815	3	1,020	1,010
0,350	4	1,130	1,330	0,925	4	1,160	1,350
0,385	5	1,240	1,670	0,965	5	1,210	1,690
Кривая 5: $\tau_{n5}=2,62$; $Y_{n5}=0,640$							
0,310	1	0,485	0,382				
0,550	2	0,860	0,764				
0,690	3	1,080	1,140				
0,770	4	1,200	1,530				
0,805	5	1,260	1,910				
Рис. VI-2, в				Рис. VI-2, г			
Кривая 1: $\tau_{n1}=2,9$; $Y_{n1}=0,150$				Кривая 1: $\tau_{n1}=2,17$; $Y_{n1}=0,915$			
0,060	1	0,400	0,345	0,295	0,5	0,322	0,230
0,120	2	0,800	0,690	0,545	1,0	0,491	0,460
0,150	3	1,000	1,035	0,720	1,5	0,788	0,690
0,170	4	1,130	1,380	0,980	2,5	1,070	1,150
0,185	5	1,230	1,720	1,110	3,5	1,210	1,610
				1,140	4,5	1,250	2,070



Р и с. VI-4. Соответствие экспериментальных значений τ_{ni} и Y_{ni} уравнениям (VI,2) и (VI,3) с учетом уравнений (VI,4)–(VI,6).

Так как $Y_{m2} = 1,29$, то $Y_{n2} = 1,29 \cdot 0,464 = 0,598$. Фактически $Y_{m2} = 0,63$; $\tau_{n2} = 2,3 (2,12/2,28^2) + 2,12 = 3,055$; $T_2 = \frac{3,055}{(2,3 \cdot 0,689)} = 1,93$ мин. Следовательно, $Y_2 = 0,598 (1 - e^{-3/1,93}) = 0,472$. Из графика находим $Y_2 = 0,49$.

2. МАСШТАБИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Сущность масштабирования сводится к нахождению условий, при которых возможен непосредственный перенос опытных данных, полученных для данной системы, с одного масштаба аппарата на другой или соответственно с модельной установки на аппарат промышленного масштаба.

Критерии подобия. Масштабирование некоторых физических процессов, протекающих в одной фазе, можно осуществить с применением принципов физического моделирования. При этом используют критерии геометрического и физического подобия, получаемые из дифференциальных уравнений, описывающих рассматриваемый процесс, или на основании анализа размерностей величин, определяющих ход процесса.

Однако, как уже отмечалось (см. стр. 15), применение принципов физического моделирования для сложных процессов, какими, в частности, являются химические процессы, не дает желаемых результатов. Тем не менее попытки ввести критерии подобия для химических процессов на основании формального приведения основных дифференциальных уравнений закона сохранения материи и энергии с учетом химических превращений к безразмерным комплексам позволили формализовать эти уравнения и получить четыре критерия², именуемых критериями Дамкелера (Da_I , Da_{II} , Da_{III} и Da_{IV}), а для обратимых реакций — критерии контакта (Ko) и равновесности (Pa), сущность которых ясна из табл. VI-2.

В качестве числового примера рассчитаем концентрацию аммиака на выходе из колонны через 3 мин после ее изменения на входе для кривой 2 рис. VI-2, а. Исходные данные: $G' = 2,28$; $L' = 2,12$.

Из уравнений (VI,2)–(VI,5) находим значение Y_{n2} :

$$C = 0,125 \cdot 2,28 + 0,475 = 0,760$$

$$D = 1,6 - 0,583 (2,28 - 2,7)^{3,09} = 1,575$$

$$F = 1,1 - 0,952 (2,28 - 2,5)^{10/6} = 1,087$$

Отсюда

$$Y_{n2} = 0,760 - 10^{-1,575 \cdot 1,025 + 1,087} = 0,464$$

Схема вывода основных критериев химического подобия

Уравнение сохранения массы

Скорость изменения во времени	Скорость изменения за счет конвекции	Скорость изменения за счет диффузии	Скорость изменения за счет химической реакции
$-\frac{dc}{d\tau}$ $\frac{c}{\tau}$	$-(w \text{ grad}) c$ $\frac{wc}{l}$	$+D (\text{Div grad}) c$ $\frac{Dc}{l^2}$ $\text{Da}_I = \frac{w_r l}{cw}$	$+w_r$ w_r
$\text{Da}_{II} = \frac{w_r l^2}{cD}$			

Уравнение сохранения энергии

Скорость изменения во времени	Скорость изменения за счет конвекции	Скорость изменения за счет теплопроводности	Скорость изменения за счет химической реакции
$-\frac{dt}{d\tau}$ $\frac{t}{\tau}$	$-(w \text{ grad}) t$ $\frac{wt}{l}$	$+a (\text{Div grad}) t$ $\frac{at}{l^2}$ $\text{Da}_{III} = \frac{qw_r l}{c_p \rho g w \Delta t}$	$+\frac{qw_r}{c_p \rho g}$ $q = \frac{w_r}{c_p \rho g}$
$\text{Da}_{IV} = \frac{qw_r l^2}{\lambda \Delta t}$			

Уравнение кинетики реакции

Результирующая скорость реакции	Скорость прямой реакции	Скорость обратной реакции
$\frac{dc}{d\tau}$ $\frac{c}{\tau}$ $\text{Ko} = k_{\text{пр}} c_A^{\Sigma \alpha - 1} \tau$	$+k_{\text{пр}} c_{A_1}^{\alpha_1} \cdot c_{A_2}^{\alpha_2} \cdot \dots$ $k_{\text{пр}} c_A^{\Sigma \alpha}$	$k_{\text{об}} c_{B_1}^{\beta_1} \cdot c_{B_2}^{\beta_2}$ $k_{\text{об}} c_B^{\Sigma \beta}$ $\text{Pa} = \frac{k_{\text{об}} \cdot c_B^{\Sigma \beta}}{k_{\text{пр}} \cdot c_A^{\Sigma \alpha}}$

Примечание. Одинарный конец стрелки указывает на знаменатель, двойной — на числитель.

Уже самый вид критериев химического подобия показывает, что они не могут одновременно удовлетворяться, поскольку определяющий линейный размер l входит в них как в первой, так и во второй степени. Кроме того, эти критерии несовместимы с критериями, определяющими физическое подобие, например критериями Рейнольдса, дающими иную зависимость от линейной скорости потока.

Невозможно, например, одновременное постоянство Re и Da , в модели и в прототипе, поскольку линейная скорость, входящая в оба эти критерия, по-разному зависит от линейного размера, также входящего в оба критерия. Из условия сохранения постоянства критерия Re следует, что линейная скорость обратно пропорциональна линейному размеру, тогда как из условия сохранения постоянства критерия Da , вытекает, что она должна изменяться прямо пропорционально линейному размеру. Таким образом, прямое моделирование химических процессов путем применения общего критериального уравнения оказывается практически невозможным; осуществимо лишь приближенное моделирование по масштабным уравнениям.

Влияние различных факторов на масштабирование. Очень часто в промышленности две аналогичные реакторные системы работают совершенно различно, например опытный реактор и промышленный реактор, или, более того, два идентичных промышленных реактора не дают одинаковых показателей работы. Эта разница является результатом различия в характере потоков в реакторе, кинетике процесса, эффективности катализатора и т.д. Отделение чистой кинетики от физических эффектов затруднительно. Поэтому прежде всего необходимо использовать ранее описанный (см. стр. 296) метод определения эффективности данного реактора или системы реакторов (последовательных, параллельных и т.д.).

Нужно всегда иметь в виду также следующие важнейшие обстоятельства. Как было показано выше, в различных реакторах отдельные порции реакционной смеси задерживаются разные промежутки времени, т. е. статистически устанавливается различное время пребывания частиц жидкости в аппарате, количественно оцениваемое только кривой отклика системы. Поэтому для получения в модели и прототипе одинакового выхода желаемого продукта необходимо соблюдать равенство распределения времени пребывания или идентичности кривых отклика системы.

Для уменьшения эффекта продольного смешения и выравнивания профиля скоростей целесообразно максимально увеличить скорость потока или вводить насадки. Для устранения циркуляции и образования воронок при смешении жидкостей желательна установка отражательных перегородок, обеспечивающих также достижение гидродинамической автомодельности.

При осуществлении реакций с большим выделением или поглощением тепла, проводимых в геометрически подобных аппаратах, возникает осложнение, заключающееся в том, что с возрастанием раз-

меров реактора (при сохранении геометрического подобия) уменьшается отношение теплообменной поверхности к его объему, причем условия подвода и отвода тепла ухудшаются.

Поэтому для получения в модели и прототипе одинаковых условий теплообмена при экзотермических процессах необходимо соблюдать постоянство коэффициентов тепловой устойчивости (см. ниже), что может привести к изменению характера поверхности теплообмена (ввод выносных теплообменников).

При выделении в ходе реакции больших количеств тепла аппарат должен быть разделен на элементарные реакторы малого диаметра для увеличения отношения внешней теплообменной поверхности аппарата к его объему и предотвращения возможности недопустимого повышения температуры в нем. Обычно в таких случаях используют реактор, представляющий собой систему трубок малого диаметра. Диаметр выбирают из расчета получения допустимой разности температур между ядром потока внутри трубки и стенкой, соответствующей максимальному выходу продукта.

При переходе от одного масштаба к другому в случае сильно экзотермической реакции (во избежание осложнений вследствие образования в реакторе температурного профиля) в качестве модели обычно применяют один элемент большого реактора, если последний состоит из нескольких одинаковых элементов (например, если реактор представляет собой систему трубок, заполненных катализатором, таким элементом выбирают одну из трубок).

Коэффициенты устойчивости процесса. Масштабирование экзотермических процессов возможно с введением понятия коэффициента тепловой устойчивости. Под *коэффициентом тепловой устойчивости процесса* β понимается^{3,4} отношение тангенса угла наклона линии ($\operatorname{tg} \alpha_2$) расхода тепла (за счет хладагента и изменения энтальпии) к тангенсу угла наклона линии ($\operatorname{tg} \alpha_1$) прихода тепла (в результате реакции) в точке пересечения этих линий в системе координат $T-Q$ (температура — тепло).

$$\beta = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1} \quad (\text{VI}, 8)$$

При $\beta > 1$ процесс устойчив, а при $\beta < 1$ — неустойчив. Оценка устойчивости выполняется при условии линеаризации кривых зависимости прихода $Q_{\text{пр}}$ и расхода $Q_{\text{р}}$ тепла от температуры T в окрестностях равновесного состояния T_S .

Приведем математическое обоснование коэффициента устойчивости. Запишем уравнения линеаризованных кривых изменения тепловых потоков прихода и расхода с температурой T

$$Q_{\text{пр}} = Q_S + \operatorname{tg} \alpha_1 (T - T_S) \quad (\text{VI}, 9)$$

$$Q_{\text{р}} = Q_S + \operatorname{tg} \alpha_2 (T - T_S) \quad (\text{VI}, 10)$$

где Q_S — значение тепловых потоков $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}}$ в точке их пересечения.

Разность тепловых потоков прихода и расхода в каждый момент времени пропорциональна скорости изменения температуры в реакторе:

$$Q_{\text{пр}} - Q_{\text{р}} = A \frac{dT}{d\tau} \quad (\text{VI},11)$$

где A — общая теплоемкость реакционной массы в рабочем объеме аппарата.

Подставляя в уравнение (VI,11) уравнения (VI,9) и (VI,10) и разделяя переменные, получим:

$$\frac{dT}{T - T_S} = \frac{\text{tg } \alpha_1 - \text{tg } \alpha_2}{A} d\tau$$

или после интегрирования

$$T - T_S = C e^{\frac{\text{tg } \alpha_1 - \text{tg } \alpha_2}{A} \tau} \quad (\text{VI},12)$$

где постоянная C в каждом конкретном случае находится из начальных условий.

Уравнение (VI,12) показывает, что разность между равновесной и фактической температурами уменьшается, если

$$\frac{\text{tg } \alpha_1 - \text{tg } \alpha_2}{A} < 0 \quad (\text{VI},13)$$

и тем скорее, чем больше по абсолютной величине выражение в левой части уравнения (VI,13).

Введем обозначение

$$\beta' = \frac{\text{tg } \alpha_2 - \text{tg } \alpha_1}{A} \quad (\text{VI},14)$$

Тогда в уравнении (VI,13) коэффициент β' характеризует устойчивость процесса: чем больше β' , тем больше его устойчивость; при $\beta' = 0$ процесс находится на границе устойчивости; при $\beta' < 0$ процесс неустойчив, и тем больше, чем больше β' по абсолютной величине.

С учетом уравнения (VI,8) уравнение (VI,14) можно записать так

$$\beta' = \frac{\text{tg } \alpha_1 (\beta - 1)}{A} \quad (\text{VI},15)$$

т. е. коэффициент β отличается от β' лишь множителем $\text{tg } \alpha_1 / A$. В случае использования коэффициента β для оценки устойчивости модели и оригинала при масштабировании и увеличении масштаба величина $\text{tg } \alpha_1$ и общая теплоемкость массы возрастают в одинаковое число раз, так что их отношение остается постоянным. Это показывает, что при масштабировании между коэффициентами β и β' существует однозначная зависимость, но связанная с масштабом процесса. Следовательно, при анализе устойчивости химических реакторов для целей масштабирования можно пользоваться коэффициентом β .

Обозначим через β^* коэффициент устойчивости большого реактора (объекта) и через β — коэффициент устойчивости модели при пере-

ходе от малого масштаба (модель) к большому (объект). Тогда получим переходный коэффициент устойчивости δ :

$$\delta = \frac{\beta^*}{\beta} \quad (\text{VI},16)$$

При $\delta = 1$ устойчивости в модели и объекте одинаковы; если $\delta > 1$, то устойчивость в объекте увеличивается; при $\delta < 1$ — уменьшается.

Условия масштабирования экзотермических процессов получены в работе ². Для переходного коэффициента устойчивости по линейным размерам ($n = l^*/l$) имеем следующее выражение:

$$\delta_l = \frac{K_V F + n V_q \rho g c_p}{n (K_V F + V_q \rho g c_p)} \quad (\text{VI},17)$$

где $K_V F$ — произведение коэффициента теплопередачи на поверхность теплообвода; $V_q \rho g c_p$ — произведение объема подаваемого продукта на его плотность и теплоемкость.

Если пренебречь энтальпией жидкости ($V_q \rho g c_p$), то при $n > 1$, коэффициент $\delta_c < 1$, т. е. с увеличением размеров аппарата снижается устойчивость процесса. Критическое значение масштабного коэффициента, при котором дальнейшее увеличение размера реактора ведет к его неустойчивости для данной химической реакции, определяется соотношением:

$$n_K = \frac{E k_0 - E/RT_c V_0 \Delta H}{RT^2 (K_V F + V_q \rho c_p)} \quad (\text{VI},18)$$

где E — энергия активации; k_0 — предэкспонента; c_A — концентрация компонента; V_0 — начальный объем реакционной смеси; ΔH — тепловой эффект химической реакции; R — газовая постоянная; T — температура.

Для переходного коэффициента устойчивости по поверхности теплообмена в реакторе ($m = F^*/F$) условие масштабирования имеет вид:

$$\delta_F = \frac{m K_V F + V_q \rho g c_p}{K_V F + V_q \rho g c_p} \quad (\text{VI},19)$$

При $m > 1$ переходный коэффициент устойчивости $\delta_F > 1$, т. е. с увеличением поверхности теплообмена устойчивость процесса возрастает.

Вводя средние температуры реакционной массы (T) и охлаждающего агента (T_X), получим:

$$\delta_F = \frac{\frac{T - T_X}{T - T_X^*} + \frac{V_q \rho g c_p}{K_V F}}{1 + \frac{V_q \rho g c_p}{K_V F}} \quad (\text{VI},20)$$

Из последнего уравнения следует, что если $T - T_x^* < T - T_x$, то $\delta > 1$, т. е. с повышением температуры охлаждающего агента в большом реакторе устойчивость процесса увеличивается.

Для переходного коэффициента устойчивости по времени загрузки реактора полунепрерывного действия ($r = \tau^*/\tau$) искомое условие имеет вид:

$$\delta_\tau = \frac{rK_v F + V_q \rho g c_p}{K_v F + V_q \rho g c_p} \quad (\text{VI}, 21)$$

При $r > 1$ коэффициент $\delta > 1$, т. е. с удлинением периода загрузки устойчивость процесса возрастает.

Если пренебречь энтальпией загружаемой смеси, то переходный коэффициент устойчивости становится равным отношению времени загрузки в объекте к времени загрузки в модели, т. е. $\delta_\tau = \tau^*/\tau$.

Изменение устойчивости по рассмотренным выше трем параметрам можно учесть при помощи общего переходного коэффициента δ :

$$\delta = \delta_l = \delta_\tau^* = \delta_\tau = \frac{mr}{n} \quad (\text{VI}, 22)$$

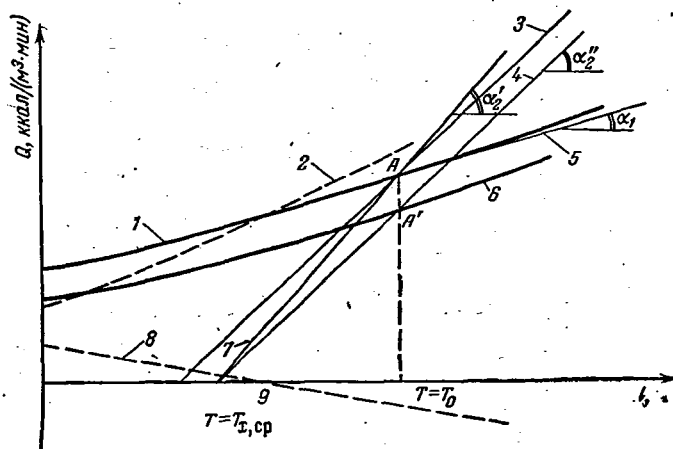
Из последнего соотношения следует, что общий переходный коэффициент устойчивости прямо пропорционален отношению поверхностей теплообмена и отношению времени загрузки и обратно пропорционален отношению линейных размеров реактора и его модели.

Для применения переходных коэффициентов устойчивости с целью масштабирования химических реакторов необходимо иметь отработанный режим процесса в опытном реакторе с удовлетворительной устойчивостью, соответствующей определенному интервалу температур при сохранении стабильных значений концентраций в аппарате, а также других параметров, по которым можно управлять процессом. Если устойчивость прототипа и модели одинаковы, общий переходный коэффициент равен единице.

Для гетерогенных реакций необходимо учитывать, в какой области протекает процесс: диффузионной, кинетической или смешанной. Ранее был приведен метод оценки точности исключения диффузионного сопротивления при получении информации о кинетике гетерогенных химических процессов на лабораторных установках (см. стр. 393). Этот прием должен учитываться при масштабировании гетерогенных реакторов. Изменяя гидродинамические условия, процесс в некоторых случаях можно перевести в желаемую область течения.

Коэффициент тепловой эффективности реактора. Для более экономичной работы реактора с теплообменником стремятся получить максимальный коэффициент тепловой эффективности, который можно определить как ⁵:

$$K_{\text{эф}} = \frac{KF}{\rho_0 c_0 G_0} \quad (\text{VI}, 23)$$



Р и с. VI-5. График теплоподвода и теплоотвода (объяснения см. в тексте).

Тепловой баланс для единицы объема реактора, в котором протекает реакция первого порядка, можно записать:

$$-\frac{\rho_1 C_1 G_1 T_1}{V_0} + \frac{\rho_1 G_1 (C_0 - c_0) \Delta H}{V_0} - \frac{kF (T_0 - T_{x, \text{cp}})}{V_0} - \frac{\rho_0 C_0 G_0 T_0}{V_0} = 0 \quad (\text{VI},24)$$

В формулах (VI,23) и (VI,24) V_0 — объем реакционной массы; ρ_0, ρ_1 — плотности реагента и реакционной массы, c_1, c_0 — их теплоемкости; G_1, G_0 — их расходы; T_1, T_0 — их температуры; C_1, C_0 — начальная и конечная концентрация реагента; ΔH — теплота реакции; K — коэффициент теплопередачи; F — поверхность теплообмена.

График теплоподвода и теплоотвода, определяемых уравнением (VI,24), представлен на рис. VI-5.

Кривая 2 показывает изменение тепловыделения за счет реакции [2-й член уравнения (VI,24)], прямая 7 — изменение теплоотвода за счет теплопередачи (3-й член). Кривая 8 отображает изменение теплоподвода за счет массового расхода реагентов (сумма 1-го и 4-го членов) с изменением температуры реакционной смеси. Отсюда суммарный теплоподвод за счет расхода реагентов и тепла, выделяемое за счет реакции, отобразится кривой 1.

Пересечение кривых 1 и 7 (точка A) соответствует стационарному режиму реактора. Наклон прямой 7 определяется величиной $m = kF/V_0$. Если в точке A провести касательную 5 к кривой 1, то коэффициент устойчивости будет $\beta = \text{tg } \alpha_2 / \text{tg } \alpha_1$.

При увеличении размеров аппарата величина m уменьшается, т. е. наклон прямой становится меньше (прямая 4). Чтобы сохранить прежнее значение температуры реакционной смеси T_0 , необходимо либо уменьшить температуру хладагента (прямая 3), либо

уменьшить количество подводимого тепла с потоком реагента на Δq (кривая *б*). И то и другое практически возможно только в определенных пределах. С точки зрения эффективности использования теплообменной части аппарата и заданного качества регулирования температуры наклон прямой *4* не может превышать вполне определенного наперед заданного значения. Поэтому при выборе максимально допустимого наклона прямой *б* необходимо искать компромисс между качеством регулирования и эффективностью теплообменной части, с одной стороны, и температурой хладагента $T_{х, ср}$, начальной температурой реагента T_1 и максимальным коэффициентом масштабирования a — с другой.

Выражение kF/V_0 в уравнении (VI,24) есть не что иное, как $\operatorname{tg} \alpha_2$. Не трудно увидеть, что $\operatorname{tg} \alpha_2$ получается путем умножения $K_{эф}$ на величину $\rho_0 C_0 G_0 / V_0$:

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{kF}{V_0} = K_{эф} \frac{\rho_0 C_0}{\tau} \quad (\text{VI,25})$$

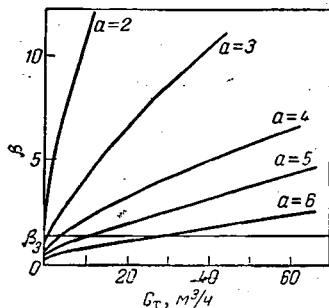
где τ — время пребывания.

Таким образом, коэффициент устойчивости β связан с коэффициентом тепловой эффективности следующим выражением:

$$\beta = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1} = \frac{K_{эф} \frac{\rho_0 C_0}{\tau}}{\operatorname{tg} \alpha_1} \quad (\text{VI,26})$$

Так как при масштабировании мы имеем дело с одинаковой реакцией ($\operatorname{tg} \alpha_1 = \operatorname{const}$) и время пребывания $\tau = \operatorname{const}$, то коэффициент устойчивости β и коэффициент эффективности $K_{эф}$ связаны однозначно.

Определим зависимость общего коэффициента теплопередачи от расхода хладагента G_x для разных размеров аппаратов, геометрически подобных лабораторному. Если задан коэффициент $\beta = \beta_3$, из рис. VI-5 определяем, за счет чего будем поддерживать заданную температуру в реакторе T_0 при увеличении масштаба аппарата:



Р и с. VI-6. Пример графического определения максимального масштабного коэффициента a .

за счет снижения температуры хладагента $T_{х, ср}$ или за счет снижения входной температуры реагента T_1 . Сделаем выбор, проводим прямую через точку *А* с заданным наклоном $m_2 = \beta_3 \operatorname{tg} \alpha_1$ до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения показывает, какая должна быть средняя температура хладагента при заданном значении коэффициента β . Находим зависимость $K = f(G_x)$, из которой легко получить семейство кривых для разных масштабов (рис. VI-6). Пересечение горизонтальной линии, проходящей через точку $\beta = \beta_3$ (где β_3 — заданный коэффициент устойчивости),

с кривыми $\beta = f(G_x)$ дает требуемое значение расхода хладагента G_x для аппаратов различных размеров.

Поэтому из вышеуказанного графика легко определить максимально возможный масштабный коэффициент (или требуемую производительность насосов), при котором будет обеспечен заданный коэффициент устойчивости аппарата.

На рис. VI-6 показан пример такого определения α или G_x при заданном $\beta_3 \geq 1,38$. Зависимость для расчета коэффициента теплопередачи была определена на геометрически подобном малом аппарате.

Из графика видно, что если максимальная производительность насоса для перекачки хладагента ограничена величиной $G_x = 30 \text{ м}^3/\text{ч}$, максимальное увеличение реактора при заданной степени устойчивости возможно в шесть раз. Приведенная методика расчета позволяет на стадии проектирования определить: 1) максимальный масштабный коэффициент при заданной производительности насоса для перекачки хладагента и заданной степени устойчивости; 2) требуемую производительность насоса, если заданы коэффициент масштабирования и степень устойчивости.

Стеночный эффект. Обычно в модели и прототипе используется один и тот же катализатор (с одинаковым гранулометрическим составом) или одна и та же насадка. Поэтому объемные элементы, образованные соприкасающимися зернами катализатора или насадки, остаются одинаковыми в модели и прототипе. Однако при этом нельзя забывать, что при малых значениях отношения d_a/d_p (диаметра аппарата d_a к диаметру зерна d_p) необходимо учитывать эффект стенок.

Отношение площади поверхности стенок к объему реактора изменяется с размером реактора. Наличие стеночного эффекта нужно проверять еще на стадии вывода кинетических уравнений при нескольких отношениях площади поверхности стенки к объему. При этом материал стенок должен быть одинаковым в модели и объекте.

Это позволяет непосредственно переносить результаты, полученные в модели, на прототип, если условия проведения опытов (нагрузка на сечение аппарата, температура, концентрация и т. д.) сохраняются постоянными и если d_a/d_p достаточно велико.

Накопление примесей. Побочные реакции часто не наблюдаются при изучении кинетики за один проход реагентов через аппарат. Однако побочные продукты могут накапливаться при осуществлении промышленных процессов с рециклами. Поэтому при экспериментировании необходимо предусмотреть опыты с продолжительными рециклами.

Размеры реакторов и вывод масштабных уравнений. Для предварительной оценки размеров промышленного реактора в качестве первого приближения можно рекомендовать следующие масштабные соотношения между моделью и промышленным аппаратом (прототипом)². Для поддержания постоянства времени пребывания в реак-

торе (сохранение идентичности кривых отклика) необходимо соблюдение равенства:

$$(Da_I)_M = (Da_I)_n \quad (VI,27)$$

$$\frac{w_{r, M} l_M}{c_{A, M} w_M} = \frac{w_{r, n} l_n}{c_{A, n} w_n} \quad (VI,28)$$

где индексы «М» и «П» показывают, что данные величины относятся к модели и прототипу.

Сокращая физические константы и учитывая, что концентрация (например, начальная или конечная) остается в модели и прототипе одинаковой, для критериев Da_I найдем:

$$\frac{l_M}{w_M} = \frac{l_n}{w_n}$$

Из полученного уравнения следует, что время пребывания в модели и прототипе должно быть одинаковым.

В случае гетерогенной химической реакции, протекающей в чисто кинетической области, в масштабное уравнение входят: активность катализатора v и объемная скорость. Для этого случая имеем:

$$(Da_I)_M = (Da_I)_n$$

или

$$\frac{k_M f(c_A)_M v_M}{w_M} = \frac{k_n f(c_A)_n v_n}{w_n} \quad (VI,29)$$

где k — константа скорости гетерогенной химической реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора.

Вводя объемные скорости V , получим:

$$\frac{k_M f(c_A)_M v_M}{(d_p)_M V_M} = \frac{k_n f(c_A)_n v_n}{(d_p)_n V_n} \quad (VI,30)$$

При $v_M/v_n = 1$ и $(d_p)_M = (d_p)_n$ (размер гранул принимается одинаковым, так как изменение этого размера, как правило, связано с изменением активности катализатора) найдем:

$$V_M = V_n \quad (VI,31)$$

т. е. объемные скорости в модели и прототипе должны быть равны. Предложено также при получении масштабного уравнения для случая химической реакции, протекающей в кинетической области, учитывать теплообмен, используя критерий Da_{IV} в сочетании с тепловым критерием Nu . Приведем вывод такого уравнения применительно к гомогенной химической реакции, осуществляемой в трубчатом реакторе.

Приравнявая выражения для модели и прототипа

$$\frac{(Da_{IV})_M}{Nu_M} = \frac{(Da_{IV})_n}{Nu_n}$$

получим:

$$\frac{q_M w_{r, M} d_M^2}{\lambda \Delta t_M Nu_M} = \frac{q_n w_{r, n} d_n^2}{\lambda_n \Delta t_n Nu_n} \quad (VI,32)$$

где d_m , d_n — диаметры трубчатых реакторов, используемых соответственно в качестве модели и прототипа. Предполагая, что количество продукта, перерабатываемого в прототипе, в n раз больше, чем в модели, находим следующую зависимость:

$$nd_m^2 w_m = d_n^2 w_n \quad (\text{VI},33)$$

откуда

$$n = \frac{d_n^2 w_n}{d_m^2 w_m} \quad (\text{VI},34)$$

Учитывая также необходимость сохранения постоянства критериев Da , в модели и в прототипе, получим:

$$\frac{w_{r,m} l_m}{c_{A,m} w_m} = \frac{w_{r,n} l_n}{c_{A,n} w_n} \quad (\text{VI},35)$$

Кроме того, одинаковых выходов в модели и прототипе можно достигнуть при условии равных проростов температур в обеих системах. Поэтому для трубчатого реактора при

$$Nu = \text{const } Re^{0,8} \quad (\text{VI},36)$$

из уравнения (VI,32), найдем:

$$\frac{d_m^{1,2}}{w_m^{0,8}} = \frac{d_n^{1,2}}{w_n^{0,8}} \quad (\text{VI},37)$$

Из уравнения (VI,35) следует, что

$$\frac{l_m}{w_m} = \frac{l_n}{w_n} \quad (\text{VI},38)$$

Решая совместно уравнения (VI,33), (VI,37) и (VI,38), окончательно получим:

$$\begin{aligned} d_n &= d_m n^{0,286} \\ l_n &= l_m n^{0,428} \\ w_n &= w_m n^{0,428} \end{aligned} \quad (\text{VI},39)$$

В заключение рассмотрим вывод масштабных уравнений для случая гомогенной химической реакции в газовой фазе в трубчатом реакторе непрерывного действия. Для вывода масштабных уравнений здесь необходимо учесть, что потери напора в модели и прототипе должны быть равны. В противном случае в реакторе, в котором потери напора будут больше, возникнет ускоренное движение газообразного потока реакционной смеси, вследствие чего время пребывания в этом реакторе уменьшится. Пренебречь разницей в потерях напора можно только в том случае, когда общее давление в системе велико по сравнению с потерями напора.

Представим коэффициент трения газообразной среды в виде уравнения:

$$\Delta P = c_1 \lambda \frac{l}{d} w^2 \quad (\text{VI},40)$$

принимая

$$\lambda = c_2 \operatorname{Re}^{-m} = c_3 (wd)^{-m} \quad (\text{VI},41)$$

и учитывая, что

$$V_{\text{сек}} = c_4 d^2 w \quad (\text{VI},42)$$

где $c_1 - c_4$ — константы.

В результате совместного решения уравнений (VI,40) — (VI,42) получим:

$$\frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{м}}} = \left(\frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{м}}} \right)^{\frac{1+m}{3-m}} \quad (\text{VI},43)$$

$$\frac{(V_{\text{сек}})_{\text{п}}}{(V_{\text{сек}})_{\text{м}}} = \left(\frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{м}}} \right)^{\frac{7-m}{3-m}} \quad (\text{VI},44)$$

При турбулентном режиме движения можно принять $m = 0,16$. Подставляя это значение в уравнения (VI,43) и (VI,44), находим:

$$\frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{м}}} = \left(\frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{м}}} \right)^{0,41} \quad (\text{VI},45)$$

$$\frac{(V_{\text{сек}})_{\text{п}}}{(V_{\text{сек}})_{\text{м}}} = \left(\frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{м}}} \right)^{2,41} \quad (\text{VI},46)$$

Таким образом, отношение размеров модели и прототипа в направлении, перпендикулярном направлению движения потока, должно быть больше, чем отношение размеров, взятых в направлении, параллельном оси потока. Следовательно, модельный трубчатый реактор должен иметь отношение длины к диаметру больше, чем прототип.

Для ламинарного режима движения в обоих реакторах на основе уравнения Пуазейля можно аналогичным образом вывести следующее масштабное уравнение:

$$\frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{м}}} = \left[\frac{(V_{\text{сек}})_{\text{п}}}{(V_{\text{сек}})_{\text{м}}} \right]^{1/3} \quad (\text{VI},47)$$

Отношение длин реакторов равно отношению их диаметров, поэтому в данном случае необходимо сохранить геометрическое подобие, кроме того, отношение объемных расходов равно отношению кубов диаметров реакторов, следовательно, объемный расход должен быть пропорционален реакционному объему.

В процессах абсорбции, экстракции и ректификации, сопровождаемых химическими реакциями, последние протекают, как правило, не на поверхности раздела фаз, а в зоне, примыкающей к этой поверхности и имеющей конечную толщину. Поэтому процесс химического превращения и процесс диффузии проходят не последовательно, а одновременно, что приводит к непрерывному уменьшению диффузионного потока поглощаемого компонента по мере прохождения его через диффузионный слой в жидкой фазе.

Следует иметь в виду, что при проведении химических реакций в системах газ — жидкость, пар — жидкость или жидкость — жидкость — одинаковая гидродинамическая обстановка в модели и объекте

создается при соблюдении одинаковых значений (*idem*) следующих параметров ⁶:

$$\frac{w}{w_{\text{ннв}}} = \text{idem} \quad \text{и} \quad \frac{1+f_{\text{п}}}{1+f_{\text{м}}} = \text{idem} \quad (\text{VI},48)$$

где w — $w_{\text{ннв}}$ — данная и инверсная скорость в системе; $f_{\text{п}}$ и $f_{\text{м}}$ — факторы гидродинамического состояния двухфазной системы в объекте и модели, выражающие кинетическую энергию потоков в них ⁶.

Для насадочных колонн фактор гидродинамического состояния системы имеет вид:

$$f = \beta \left(\frac{L}{G} \right)^m \left(\frac{\nu_{\text{г}}}{\nu_{\text{ж}}} \right)^n \left(\frac{\mu_{\text{г}}}{\mu_{\text{ж}}} \right)^p \left(\frac{\sigma_{1-2}}{\sigma_{1-b} + \sigma_{2-b}} \right)^q \quad (\text{VI},49)$$

где L , G — весовые нагрузки потоков; $\nu_{\text{г}}$, $\nu_{\text{ж}}$ — удельные веса потоков, составляющих сплошную и дисперсную фазы; $\mu_{\text{г}}$, $\mu_{\text{ж}}$ — вязкости потоков, составляющих сплошную и дисперсную фазы; σ_{1-2} — межфазное натяжение; σ_{1-b} , σ_{2-b} — поверхностное натяжение потоков сплошной и дисперсной фаз.

При обработке одних и тех же систем в модели и объекте масштабирование насадочных колонн в точке инверсии сводится к выполнению следующих условий:

для диаметров колонн

$$\frac{d_{K1}}{d_{K2}} = \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{0,25} \left(\frac{F_{c2}}{F_{c1}} \right)^{0,75} \quad (\text{VI},50)$$

для перепадов давлений

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{0,3} \left(\frac{F_{c2}}{F_{c1}} \right)^{0,3} \quad (\text{VI},51)$$

где a — удельная поверхность насадки (заполнения), $\text{м}^2/\text{м}^3$; F_c — свободное сечение или свободный объем насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Пример VI-1. В лабораторном реакторе (труба диаметром 25 мм, заполненная на высоту 38 мм частицами катализатора диаметром 6,35 мм) достигается степень превращения 99% при объемной скорости 0,076 $\text{м}^3/\text{ч}$ (массовая скорость $G = 239 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$). Необходимо определить высоту слоя для достижения такой же степени превращения в реакторе, представляющем собой трубу диаметром 35 мм, при объемной скорости 113 $\text{м}^3/\text{ч}$ ($G = 2670 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$). Реакция имеет первый порядок, объем не изменяется, условия изотермические, вязкость $\mu = 0,01 \text{ сПз}$.

Решение. Определяется критерий Рейнольдса для реактора диаметром 25 мм:

$$\text{Re} = \frac{G d_p}{8600 \mu_g} = \frac{239 \cdot 0,05635 \cdot 9,810}{3600 \cdot 0,01 \cdot 9,81} = 42,2$$

Критерий продольного смешения для всего реактора

$$\frac{D_L d}{W d_p L} = 0,5 \cdot 0,00635 / 0,038 = 0,0833$$

По рис. III-2 определяем отношение объемов опытного реактора к реактора идеального вытеснения: $V_r/V_d = 1,35$.

Время пребывания для опытного реактора:

$$\frac{V_r}{V_c} = \frac{0,212 \cdot 10^{-4}}{0,076} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ ч}$$

Время пребывания для соответствующего реактора идеального вытеснения равно

$$\frac{2,78 \cdot 10^{-4}}{1,35} = 2,045 \cdot 10^{-4} \text{ ч}$$

Для промышленного реактора

$$Re = \frac{G d_r}{3600 \mu g} = \frac{2670 \cdot 0,0635 \cdot 9810}{3600 \cdot 0,01 \cdot 9,81} = 471$$

а локальный критерий продольного смешения равен $D_L/wd_p = 0,55$ (см. рис. II-3). Так как высота слоя катализатора неизвестна, то расчет производится методом последовательных приближений.

Предположим, что промышленный реактор является аппаратом идеального вытеснения. Используя полученное ранее время пребывания в таком реакторе, вычислим высоту слоя катализатора:

$$2,055 \cdot 15^{-4} \frac{0,073}{113}$$

где 0,073 — площадь сечения реактора; отсюда $L = 0,315 \text{ м}$.

Критерий продольного смешения для всей длины реактора

$$\frac{D_L}{wd_p} \cdot \frac{d}{L} = 0,55 \frac{0,00635}{0,315} = 0,0111$$

На рис. III-2 показано, что для данного значения D_L/wL отношение $V_r/V_x = 1,03 \approx 1$.

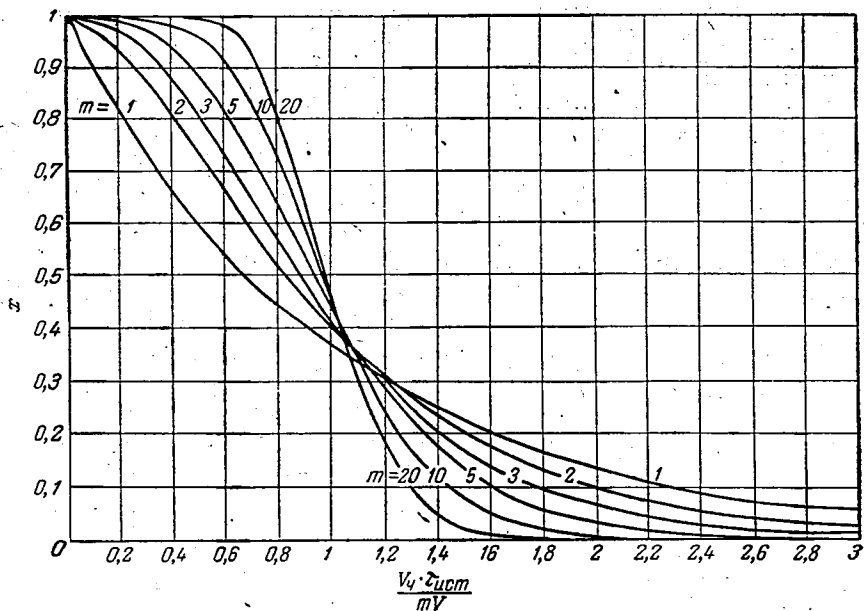
Результаты исследования подтвердили правильность предположения об идеальном вытеснении.

Рассмотренный пример показывает, что обратное смешение в промышленном реакторе оказалось незначительным. Как показано ранее (см. стр. 293), данные о продольном смешении, полученные в лабораторных опытах, нельзя непосредственно использовать для промышленных установок, не сняв предварительно кривые отклика, поскольку характеры потоков в лабораторных и промышленных аппаратах могут сильно различаться.

Перенос опытных данных, полученных в реакторе периодического действия, на каскад реакторов. В ряде случаев возникает необходимость перейти от измерений, проведенных в реакторе периодического действия, к непрерывной организации процесса — обычно каскаду реакторов с мешалками.

Такой переход достаточно надежен, если каждый аппарат в каскаде приближается к реактору идеального смешения, что на практике достигается в аппаратах с мешалками и отражательными перегородками, работающих в режимах развитой турбулентности ($Re = nd^2/\nu < 10$, где n — скорость вращения мешалки, об/сек; d — диаметр мешалки — диаметр окружности, ометаемой лопастью, м; ν — кинематическая вязкость жидкости, $\text{м}^2/\text{сек}$).

Принцип перехода к каскаду основан на использовании графиков концентрации — время и кривых распределения времени пребывания в каскаде реакторов идеального смешения. Этот принцип пере-



Р и с. VI-7. Кривые распределения продуктов последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow R \rightarrow S$ во времени.

хода осуществляется в следующей последовательности, иллюстрируемой на конкретном примере ⁷.

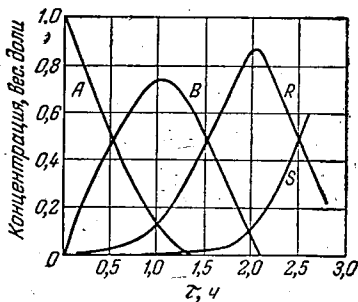
Пример VI-2 ⁷. В реакторе периодического действия протекает последовательная реакция типа $A \rightarrow B \rightarrow R \rightarrow S$. На основании полученных опытных данных перейти к непрерывному процессу в каскаде, состоящем из m реакторов.

Р е ш е н и е. 1. В соответствии с имеющимися опытными данными строятся кривые распределения концентраций реагентов во времени $c - \tau$ (рис. VI-7).

2. Выберутся достаточно малые интервалы времени для отсчета изменения концентраций таким образом, чтобы им отвечали прямые участки на кривых распределения концентраций. В данном примере выбираем интервал времени 0,2 ч.

3. Из графика степень превращения — время пребывания — безразмерное время, построенного на основании уравнения (III,55), определяется истинное время пребывания в каскаде реакторов (рис. VI-8).

Для расчета по этим графикам предварительно задаются отношением суммарного реакторного объема V (емкости всех реакторов в каскаде принимаются равными) в литрах к объемной часовой производительности V_q , равным $V/V_q = 0,75\tau$ (где τ — номинальное время процесса, τ определяемое для данного продукта по графику $c - \tau$ сравнительно невысокой степени превращения x) с учетом экономически целесообразной стоимости разделения продуктов. Следует иметь в виду, что на основании рассмотрения моделей



Р и с. VI-8. Зависимость степени превращения от безразмерного времени пребывания.

реакторов высокие выходы продукта обычно получаются экономически оптимальными при низкой степени превращения.

4. Составляется таблица для определения среднего значения истинного времени пребывания компонентов в реакторной системе $\Delta\tau_{\text{ист}}$ за выбранный ранее интервал времени (табл. VI-3).

ТАБЛИЦА VI-3

τ	c_A	$\bar{c}_A$	c_B	$\bar{c}_B$	c_R	$\bar{c}_R$	c_S	$\bar{c}_S$	V_q/V	$\tau_{\text{ист}}$	$\Delta\tau_{\text{ист}}$
0	1,0		0		0		0		0	1,00	0,05
0,2	0,8	0,90	0,2	0,10	0	0	0	0	0,266	0,95	
0,4	0,6	0,70	0,380	0,290	0,02	0,01	0	0	0,532	0,78	0,17
0,6	0,415	0,508	0,528	0,450	0,035	0,028	0	0	0,798	0,57	0,21
0,8	0,26	0,337	0,668	0,598	0,062	0,049	0	0	1,06	0,38	0,19
1,0	0,132	0,196	0,739	0,703	0,150	0,106	0,002	1,001	1,330	0,24	0,14
1,2	0,04	0,086	0,72	0,729	0,238	0,194	0,008	0,005	1,60	0,14	0,10
1,4	0	0,02	0,590	0,655	0,385	0,312	0,010	0,009	1,86	0,08	0,06
1,6	—	—	0,406	0,498	0,560	0,473	0,020	0,015	2,13	0,05	0,03
1,8	—	—	0,238	0,322	0,72	0,640	0,053	0,036	2,40	0,03	0,02
2,0	—	—	0,060	0,149	0,88	0,80	0,112	0,83	2,66	0,015	0,015
2,2	—	—	0	0,03	0,76	0,82	0,226	0,169	2,92	0,006	0,009
2,4	—	—	—	—	0,58	0,67	0,405	0,313	3,19	0,003	0,003
2,6	—	—	—	—	0,40	0,49	0,600	0,502	3,46	0,002	0,001
2,8	—	—	—	—	0,20	0,30	0,800	0,700	3,72	0,001	0,001
3,0	—	—	—	—	0	0,10	1	0,900	3,99	0,0008	0,0002
3,2									4,25		
3,4									4,52		
										$\Sigma = 0,9992$	

В табл. VI-3 вносятся концентрации всех реагентов (в весовых долях), средние концентрации реагентов за выбранный интервал времени и отношение V_q/V . Значения $\tau_{\text{ист}}$ находят из графика, предварительно задавшись числом реакторов $m=3$, $m=4$ или $m=5$ (рассчитывают все три варианта); далее определяют $\Delta\tau_{\text{ист}}$ за выбранный ранее интервал времени.

Критериями правильности составления табл. VI-3 должно быть приближение суммы средних концентраций всех компонентов в каждом горизонтальном ряду и суммы всех значений $\Delta\tau_{\text{ист}}$ к единице. Если общий объем реакторной системы выбран малым, то отношение V_q/V велико и значения $\Sigma\Delta\tau_{\text{ист}}$ приближаются к единице прежде, чем исчерпаны все концентрации. Это означает, что время пребывания настолько мало, что побочные продукты не успевают образовываться в значительных количествах.

5. Для того чтобы получить средний состав по каждому реагенту, покидающему реактор непрерывного действия, необходимо составить таблицу произведений $\Delta\tau_{\text{ист}}^c$ (табл. VI-4). Критерием правильности составления таблицы является приближение суммы всех произведений $\sum \Delta\tau_{\text{ист}}^c$ по каждому компоненту к единице.

ТАБЛИЦА VI-4

$\tau_2 - \tau_1$	$\Delta\tau_{\text{ист}}^c$	$\bar{c}_A$	$\Delta\tau_{\text{ист}}^c \bar{c}_A$	$\bar{c}_B$	$\Delta\tau_{\text{ист}}^c \bar{c}_B$	$\bar{c}_R$	$\Delta\tau_{\text{ист}}^c \bar{c}_R$	$\bar{c}_S$	$\Delta\tau_{\text{ист}}^c \bar{c}_S$
0,2—0	0,05	0,90	0,0450	0,10	0,0050	0	0	0	0
0,4—0,2	0,17	0,70	0,1190	0,290	0,0492	0,01	0,0017	0	0
0,6—0,4	0,21	0,508	0,1068	0,450	0,0945	0,028	0,0059	0	0
0,8—0,6	0,19	0,337	0,0640	0,598	0,1137	0,049	0,0093	0	0
1,0—0,8	0,14	0,196	0,0274	0,703	0,0984	0,106	0,0148	0,001	0,0001
1,2—1,0	0,10	0,086	0,0086	0,729	0,0729	0,194	0,0194	0,005	0,0005
1,4—1,2	0,06	0,020	0,0012	0,655	0,0393	0,312	0,0187	0,009	0,0005
1,6—1,4	0,03	0,0	0	0,498	0,0149	0,473	0,0142	0,015	0,0005
1,8—1,6	0,02	—	—	0,322	0,0064	0,640	0,0128	0,036	0,0007
2,0—1,8	0,015	—	—	0,149	0,0022	0,800	0,0120	0,083	0,0012
2,2—2,0	0,009	—	—	0,030	0,0003	0,820	0,0074	0,169	0,0015
2,4—2,2	0,003	—	—	0	—	0,670	0,0020	0,316	0,0009
2,6—2,4	0,001	—	—	—	—	0,490	0,0005	0,502	0,0005
2,8—2,6	0,001	—	—	—	—	0,300	0,0003	0,700	0,0007
3,0—2,8	0,0002	—	—	—	—	0,100	—	0,900	0,0002
3,2—3,0	—	—	—	—	—	0	—	—	—
	0,9992	—	0,3720	—	0,4968	—	0,1190	—	0,0073

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА УСЛОВИЙ РАБОТЫ И ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

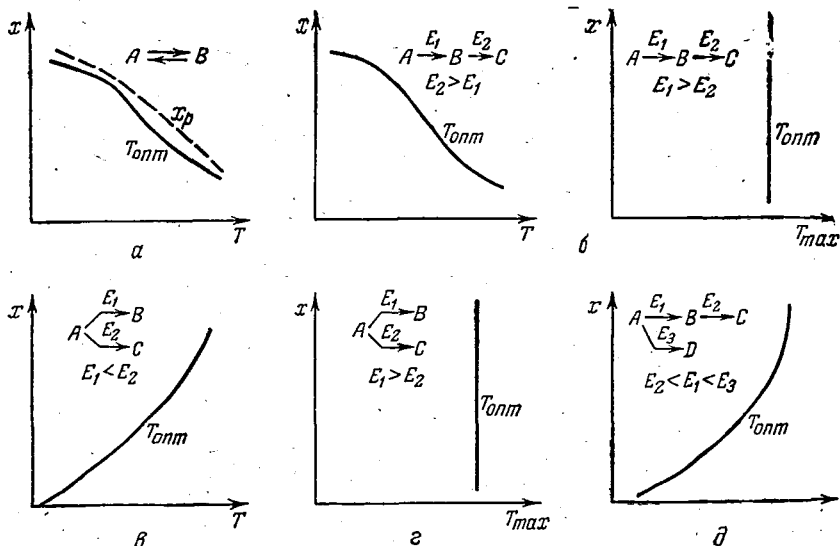
Выше отмечалось, что гидродинамическую структуру потоков в реакторе, принадлежность его к той или иной модели можно установить на реальном испытываемом объекте при помощи кривых отклика. Эти кривые отклика могут быть использованы также для определения коэффициента эффективности реактора и приближения условий работы производственного аппарата к условиям работы модельного.

Реализация оптимальных условий работы химических реакторов обычно достигается:

- 1) экспериментированием на пилотной установке;
- 2) математическим представлением основных переменных процесса, выраженных стоимостными и опытными показателями;
- 3) последующей оптимизацией на промышленном объекте.

Любой из трех методов можно применять в отдельности, но обычно комбинация всех трех является наиболее частой.

Ниже рассмотрена последовательность расчета химических реакторов на примере контактно-каталитических процессов как



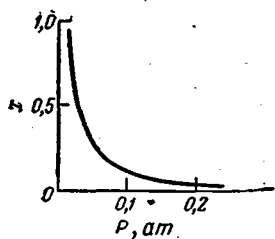
Р и с. VI-9. Оптимальные температурные режимы (B — целевой продукт).

наиболее сложных. Проиллюстрируем, как проводится анализ условий работы и оптимизация реакторов.

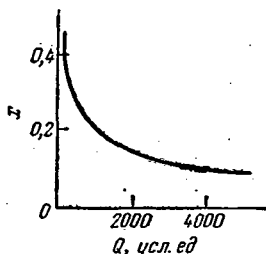
Бесков и Слинко⁸ проанализировали условия, необходимые для оптимизации каталитических реакторов. Анализ предварительно полученных кинетических закономерностей позволяет определить теоретический оптимальный режим, т. е. такие условия ведения процесса, при которых заданные выходы продукта и избирательность достигаются при минимальных затратах катализатора; например, для одной обратимой реакции оптимальная температура снижается с ростом степени превращения (рис. VI-9, a). Аналогичная картина возможна для двух последовательных реакций (рис. VI-9, b), но для двух параллельных реакций оптимальная температура может возрастать (рис. VI-9, e). На рис. VI-9 приведены и другие примеры оптимального температурного режима.

Кроме оптимального температурного режима определяются оптимальное давление (рис. VI-10), а также оптимальный состав реакционной смеси при различных условиях. При этом для анализа очень удобны диаграммы $T-x$ (температура — степень превращения), $P-x$ (давление — степень превращения), состав — x , $Q-x$ (тепловыделение — степень превращения).

На рис. VI-11 приведен график изменения интенсивности тепловыделения от степени превращения при оптимальном температурном режиме для реакции синтеза аммиака. По этой диаграмме можно определить, как надо менять теплоотвод по слою катализатора, чтобы процесс протекал наиболее интенсивно. Наоборот, в дальнейшем,



Р и с. VI-10. Оптимальное давление реакции гидрирования бутилена.



Р и с. VI-11. Интенсивность тепловыделения при оптимальном режиме синтеза аммиака.

показывая на этих диаграммах протекание процесса в реакторе, можно судить о степени приближения к теоретическому режиму.

При выборе типа реактора теоретический режим является одним из главных исходных критериев, своего рода «эталон», который показывает характер необходимого изменения режима в реакторе с глубиной превращения. Выбирая тип реактора, необходимо знать область протекания процесса — диффузионную или кинетическую. Так, внешнедиффузионные процессы осуществляются в реакторах с одним очень небольшим по высоте адиабатическим слоем катализатора. Далее нужно оценить степень внутريدиффузионного торможения процесса на зерне. Если протекают одна простая реакция или несколько параллельных реакций, внутريدиффузионное торможение только снижает наблюдаемую активность катализатора. Однако, если полезный продукт процесса в реакторе частично претерпевает какие-то изменения (например, последовательная схема реакций с полезным промежуточным продуктом), внутريدиффузионное торможение может значительно уменьшить селективность процесса. Чтобы избежать этого, приходится значительно уменьшить размер зерен катализатора, что влияет на выбор типа аппарата.

На основе полученных химических и физических закономерностей составляется математическое описание процесса в слое катализатора. Контактный аппарат может состоять из нескольких слоев катализатора, устройств теплообмена, смешения потоков и т. д. Поэтому математические описания процесса и аппарата различаются.

Слой катализатора можно представить в виде квазигомогенной системы. Характер протекания контактно-каталитического процесса в слое определяют технологические параметры.

Технологические параметры. Сюда входят ограничения на область изменения: а) температуры, определяемой условиями термостойкости катализатора, его химическими свойствами, активности и т. д. б) состава газа из условий взрываемости смесей, влияния его на катализатор; в) давлений; г) предельного гидравлического сопротивления.

Существенным является выбор схемы организации процесса: циркуляционной или проточной.

Циркуляционная схема используется для процессов, в которых за один проход газа через реактор достигаются небольшие степени превращения, т. е. для процессов: 1) с сильной функцией затухания (резким уменьшением скорости реакции с глубиной превращения); 2) с обратимой экзотермической реакцией, если достаточно высокие степени превращения достигаются только при низкой температуре и 3) если «полезный» промежуточный продукт может разлагаться при протекании процесса до конца. Кроме того, в циркуляционном контуре могут накапливаться инертные примеси, если они есть в исходном газе. Таким образом, циркуляционную схему процесса желательно применять для процессов с небольшой степенью превращения при переработке газов без инертных примесей.

Значительную трудность при осуществлении экзотермических реакций может представлять отвод тепла, выделяющегося в результате химического превращения. За счет интенсивной циркуляции частиц катализатора в псевдоожиженном слое температура и, следовательно, интенсивность тепловыделения выравниваются по всему слою, что значительно облегчает отвод тепла из него. Помимо этого, коэффициенты теплопередачи от слоя к охлаждающей поверхности в псевдоожиженном слое также выше, чем в неподвижном. Следовательно, для процессов с очень интенсивным тепловыделением рационально применение псевдоожиженного слоя. При этом лучшими показателями (небольшая поверхность охлаждения, интенсивное протекание процесса) обладают аппараты, работающие в неустойчивом режиме с его принудительной стабилизацией.

С повышением давления преимущества псевдоожиженного слоя сглаживаются: во-первых, уменьшается различие в значениях коэффициентов теплопередачи от неподвижного и псевдоожиженного слоев; во-вторых, возрастает степень расширения псевдоожиженного слоя и, следовательно, снижается интенсивность процесса в единице объема реактора.

Непрерывную циркуляцию катализатора (при непрерывной его регенерации в процессах с катализатором, быстро меняющим свою активность, как, например, процесс дегидрирования бутана) также удобнее осуществлять в псевдоожиженном слое. Однако надо учитывать также истирание катализатора, что приводит к эрозии аппаратуры, загрязнению продукта катализаторной пылью, необходимости установки фильтров тонкой очистки.

Таким образом, псевдоожиженный слой рационально применять для каталитических процессов, требующих точной регулировки температур в узком интервале, отвода значительного количества тепла с единицы объема, циркуляции катализатора, и для процессов, протекающих в области внутренней диффузии; правда, при этом требуется износоустойчивый катализатор.

Пример VI-3. Определить необходимое количество катализатора для изотермического реактора. Расчет сводится к следующей последовательности нахождения основных величин ⁹:

1. Предварительно должно быть известно кинетическое уравнение скорости реакции, которое можно найти предварительными лабораторными опытами (см. выше). Например, для контактно-каталитических процессов, протекающих в газовой фазе (реакция типа $A + B \rightleftharpoons R + S$), может быть выведено методами, описанными ранее, эмпирическое уравнение вида:

$$w_r = \frac{k_1 P_A \cdot P_B}{1 + k_2 P_A + k_3 P_R}$$

2. Вычисляются или отыскиваются значения констант скоростей реакции k_1 , k_2 и k_3 при температуре процесса.

3. На основе материального баланса определяются величины парциальных давлений компонентов P_A и P_B для различных значений степеней превращения x от 0 до заданной.

4. Вычисляются значения скорости реакции w_r , для каждого значения x .

5. Строится диаграмма в координатах $1/w_r - x$.

6. Вычисляется площадь под кривой $1/w_r - x$ в пределах от $x = 0$ до конечного заданного ее значения.

7. Полученная площадь дает величину G/V_m ; так как мольный объем пропускаемого газа V_m известен, то определяется количество катализатора G .

8. По найденному G находится объем катализатора, а по заданной производительности — сечение аппарата. Зная объем и сечение аппарата, определяют высоту слоя катализатора и соответственно высоту аппарата.

Проведем расчет проточного реактора с неподвижным слоем катализатора при изотермических условиях ($t = 540^\circ \text{C}$) для реакции $A + B \rightleftharpoons R + S$, протекающей в газовой фазе при 2 ат. Молекулярные веса реагентов: $M_A = 80$; $M_B = 20$; $M_R = 40$ и $M_S = 60$. Продукт R должен получаться со скоростью 450 кг/ч. Степень превращения 95%. Гидравлическим сопротивлением слоя пренебречь.

Решение. 1. Предварительными опытами установлено, что скорость реакции выражается эмпирическим уравнением, приведенным в условии данного примера.

2. Значения констант при 540°C для парциальных давлений, выраженных в ат: $k_1 = 0,595$; $k_2 = 4,46$ и $k_3 = 41,65$.

3. Степень превращения x выражается отношением кмоль превращенного продукта на кмоль питания; тогда числа кмоль превращенных A и B равны $1 - x$, а число кмоль образуемого R равно x .

На основании этого можно выразить парциальные давления:

Реагент	кмоль	мол.-доли	Парциальное давление
A	$1 - x$	$(1 - x)/2$	$1 - x$
B	$1 - x$	$(1 - x)/2$	$1 - x$
R	x	$x/2$	x
S	x	$x/2$	x

4. Результаты расчетов скорости реакции для различных степеней превращения x представлены в табл. VI-5. Значения w_r и $1/w_r$, приведены в табл. VI-6.

Из табл. VI-6 следует, что при степени превращения 0,8 и выше наблюдается резкое изменение скорости реакции. Поэтому для определения величины G/V_m строим два графика для $x = 0 - 0,8$ и для $x = 0,8 - 0,95$ (рис. VI-12). По графику VI-12, а находим площадь под кривой, равную 179; согласно графику VI-12, б площадь под кривой составляет 915. Полная площадь равна 1094.

На основании построенных графиков имеем:

$$\frac{G}{V_m} = \int_0^{0,95} \frac{dx}{w_r} \approx 1094$$

ТАБЛИЦА VI-5

$x(P_R)$	P_A^{1-x}, P_B	$P_A P_B$	$k_1 P_A P_B$	$k_2 P_A$
0,1	0,9	0,81	0,482	4,01
0,2	0,8	0,64	0,381	3,57
0,3	0,7	0,49	0,291	3,12
0,4	0,6	0,36	0,244	2,68
0,5	0,5	0,25	0,149	2,23
0,6	0,4	0,16	0,0952	1,785
0,7	0,3	0,09	0,0535	1,340
0,8	0,2	0,04	0,0238	0,890
0,9	0,1	0,01	0,00595	0,446
0,92	0,08	0,0064	0,00381	0,357
0,94	0,06	0,0036	0,00214	0,268
0,95	0,05	0,0025	0,00149	0,223

ТАБЛИЦА VI-6

$k_3 P_R$	$1 + k_2 P_A + k_3 P_R$	w_r	$1/w_r$
4,165	9,175	0,0524	19,05
8,340	12,91	0,0295	33,85
12,50	16,62	0,0175	57,10
16,65	20,33	0,0106	94,90
20,80	24,03	0,0062	161,5
24,98	27,77	0,0034	291,5
29,15	31,49	0,0017	588,0
33,25	35,14	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1,475
37,42	38,87	$1,5 \cdot 10^{-4}$	6,530
38,25	39,61	$9,6 \cdot 10^{-5}$	10,400
39,15	40,42	$5,3 \cdot 10^{-5}$	18,900
39,60	40,88	$3,6 \cdot 10^{-5}$	27,400

По условию $R = 450 \text{ кг/ч}$ и $M_R = 40$; следовательно, количество R составит 11,25 кмоль/ч.

Необходимое количество реагента A :

$$\frac{11,25}{0,95} = 12,9 \text{ кмоль/ч}$$

Потребное количество катализатора:

$$G = 1094 \cdot 12,9 = 14200 \text{ кг}$$

Насыпная масса катализатора $\rho_H = 1250 \text{ кг/м}^3$, откуда объем катализатора:

$$V_K = \frac{14200}{1250} = 11,4 \text{ м}^3$$

Далее аппарат оформляется конструктивно. Если допустить, что в реакторе происходит идеальное смешение, то

$$G/V_m = x_K/w_{rK}$$

где x_k и w_{rk} — значения x и w_r при принятой степени превращения 95% ($x_k = 0,95$).

При $x = 0,95$ из табл. VI-5 и VI-6 находим:

$$P_A = 0,05 \quad P_R = 0,95 \quad k_1 P_A P_B = 0,00149$$

$$k_2 P_A = 0,223 \quad k_3 P_R = 39,60 \quad w_{rk} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{G}{V_m} = \frac{x_k}{w_{rk}} =$$

$$= 0,95 (3,6 \cdot 10^{-5}) = 26\,000 \frac{\text{кг катализатора}}{\text{кмоль A/г}}$$

Следовательно, необходимое количество катализатора:

$$26\,000 \cdot 12,9 = 336\,000 \text{ кг}$$

т. е. примерно в 24 раза больше, чем для проточного реактора без обратного смешения. Для уменьшения эффекта обратного смешения нужно по возможности применять более высокие слои катализатора с секционированием трубок.

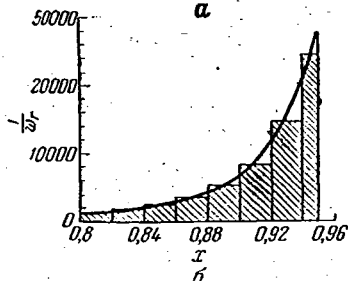
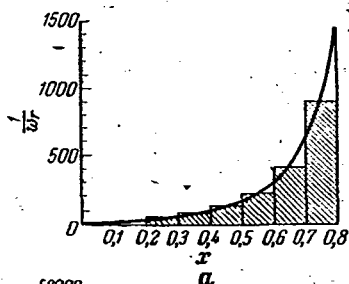
Распределение катализатора между слоями. При разбиении всей массы катализатора на ряд слоев с помощью полоч продольное смешение реакционной смеси происходит лишь в пределах отдельных слоев, а между ними возможно выравнивание концентраций газа, проскочившего в виде пузырей и основного потока. В этом случае по принципу действия многослойный реактор приближается к каскаду реакторов идеального смешения. При реализации такого способа работы естественно возникает вопрос о наиболее правильном распределении суммарного объема катализатора между отдельными слоями ¹².

Рассмотрим в качестве примера реакцию первого порядка. При идеальном смешении количество продукта, образующегося в каждом слое, равно произведению концентрации реагирующего вещества в конце данного слоя на объем катализатора в слое и константу скорости реакции, отнесенную к единице объема катализатора.

Примем следующие обозначения: V_c — объем газовой смеси, $\text{м}^3/\text{сек}$; c_0 — начальная концентрация исходного продукта, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; x_2 — степень превращения в i -м слое; n — общее число слоев; k — константа скорости, сек^{-1} ; V_i — объем катализатора в i -м слое, м^3 ; V — общий объем катализатора, м^3 .

Найдем количество вещества, образующегося в каждом слое:

$$\left. \begin{aligned} V_c c_0 x_1 &= k c_0 (1 - x_1) V_1 \\ V_c c_0 (x_2 - x_1) &= k c_0 (1 - x_2) V_2 \\ &\dots \dots \dots \\ V_c c_0 (x_n - x_{n-1}) &= k c_0 (1 - x_n) V_n \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI}, 52)$$



Р и с. VI-12. Зависимость $1/w_r$ от степени превращения: $a - x = 0,1 - 0,8$ $b - x = 0,8 - 0,95$.

Преобразуя и суммируя, получим:

$$\frac{x_n - x_{n-1}}{1 - x_n} + \dots + \frac{x_2 - x_1}{1 - x_2} + \frac{x_1}{1 - x_1} = \frac{k}{V_c} V \quad (\text{VI},53)$$

Решая задачу о нахождении степени превращения в каждом слое при условии минимума суммарного объема катализатора, найдем выражение

$$x_i = 1 - (1 - x_n)^{i/n} \quad (\text{VI},54)$$

Количество катализатора во всех слоях при этом оказывается одинаковым:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_n \quad (\text{VI},55)$$

$$V = nV_1 \quad (\text{VI},56)$$

Для реакции первого порядка, тормозящейся наличием продукта, оптимальное распределение степеней превращения по слоям оказывается таким же, но количество катализатора в каждом слое возрастает пропорционально степени превращения:

$$V_1 : V_2 : V_3 : \dots : V_n = x_1 : x_2 : x_3 : \dots : x_n \quad (\text{VI},57)$$

$$V = V_1 \frac{n - \frac{1 - x_1}{x_1} x_n}{x_1} \quad (\text{VI},58)$$

Для неизотермических процессов результаты расчета более сложны. Вместо выражения (VI,54) в этом случае получим уравнение ¹²:

$$x_i = 1 - \frac{k_1^{i-1}}{k_2 k_3 \dots k_i} (1 - x_n^{i/n}) \quad (\text{VI},59)$$

где $k_1, k_2, \dots, k_i$ — константы скорости.

Количества катализатора в отдельных слоях в данном случае различны. Чем больше число ступеней, тем ближе к единице соотношение необходимых количеств катализатора в слоях (табл. VI-7).

ТАБЛИЦА VI-7
Соотношение количеств катализатора в слоях

Конечное превращение	Число ступеней					
	1	2	3	5	10	∞
Реакция первого порядка						
0,9	3,9	1,85	1,5	1,27	1,15	1
0,98	12,5	3,15	2,1	1,53	1,21	1
Реакция первого порядка с торможением продуктом						
0,9	5,8	2,4	1,8	1,45	1,26	1
0,98	16,4	3,9	2,4	1,7	1,33	1

Расчет количества катализатора для адиабатического реактора сводится к следующей последовательности нахождения основных величин:

1. Предварительно должно быть известно кинетическое уравнение скорости реакции.

2. Вычисляются или отыскиваются значения констант скоростей реакции k_1 , k_2 и k_3 в пределах тех температур, при которых предполагается проведение процесса.

3. Определяется теплота реакции в пределах всех температур процесса.

4. Вычисляются теплоемкости (при постоянном давлении) в пределах всех температур процесса.

5. Найденные теплоты реакции и теплоемкости сводятся в таблицу для построения графика степень превращения x — температура t и рассчитываются значения парциальных давлений P_A , P_B и т. д. для различных значений x от 0 до заданного значения (см. пример VI-3).

6. Вычисляются и сводятся в таблицу значения скорости реакции w_r для каждого значения x . Используются значения константы скорости k при температуре, соответствующей каждому значению x на кривой.

7. Строится график в координатах $1/w_r$ — x . Площадь под кривой $1/w_r$ — x от $x = 0$ до заданного значения дает значение интеграла:

$$\frac{G}{V_m} = \int_0^x \frac{dx}{w_r}$$

8. По найденному значению интеграла и величине V_m определяется необходимое количество катализатора G .

9. По величине G находится объем катализатора, а по заданной производительности — сечение аппарата. Далее рассчитываются высота слоя катализатора и высота аппарата.

10. В случае экзотермической реакции определяется устойчивость реактора.

Пример VI-4. Найти оптимальные условия работы контактно-каталитического реактора для окисления окиси азота производительностью 50 т/сутки. Окись азота предварительно получается сильно разбавленной путем окисления воздуха в регенеративном подвижном слое по схеме «Висконсин-процесса». Ниже приведены анализ процесса окисления окиси азота и его оптимизация, выполненные Хоугеном ¹⁰.

Р е ш е н и е. Для оптимизации процесса необходимо рассмотреть 17 переменных величин: 1) состав поступающего газа; 2) тип катализатора; 3) температуру поступающего газа; 4) точку росы поступающего газа; 5) температуру в реакторе; 6) долю рециркулирующего газа; 7) давление на выходе реактора; 8) снижение активности катализатора; 9) массовую скорость газового потока; 10) размер частиц катализатора; 11) высоту слоя катализатора; 12) диаметр слоя катализатора; 13) число слоев катализатора; 14) степень превращения NO; 15) допустимую загрузку катализатора; 16) перепад давления через слой катализатора; 17) общую высоту реактора.

Из этих семнадцати переменных восемь могут быть определены из предварительных экспериментов без математического описания и из производственного опыта. Из девяти остальных переменных четыре являются независимыми и пять зависимыми. Независимые переменные: размер частиц катализатора, массовая скорость газового потока, степень превращения и количество слоев катализатора. Зависимые переменные: диаметр слоя и толщина катализатора, высота реактора, допустимая загрузка катализатора и перепад давления через его слой.

Выбор первых восьми переменных. 1. Первая из рассматриваемых переменных, а именно: состав поступающего в реактор газа, определяется равновесным составом (достигаемым при работе по схеме «Висконсин-процесса») в подвижном регенеративном слое гранулированного катализатора.

В регенеративном слое окисление азота до окиси азота происходит при 2200°C ; эта температура обеспечивает быстроту протекания реакции, причем термодинамическое равновесие достигается при содержании окиси азота около 15%.

Реакция эндотермическая; следовательно, степень превращения можно повысить лишь при увеличении температуры; температура 2200°C является предельной для термостойких гранул. Высокая температура, получаемая при сжигании газа даже с низкой теплотворной способностью, обеспечивается в регенеративной системе нагревания. Поступающие горячие газы проходят поочередно через два теплообменника гранулированного слоя, вследствие чего температура в зоне сжигания достигает 2200°C при равновесном составе 1,5% NO . Известно, что попытки обогатить газ методами сжижения и последующей дистилляции очень дороги и в дальнейшем не рассматриваются.

2. Вторым вопросом является выбор катализатора. Из опытов определили, что два катализатора, силикагель и активированный уголь, более удачны. Активированный уголь был выбран в данном конкретном случае потому, что для достижения той же степени превращения требуемая масса его составляет 0,1% и он менее чувствителен к присутствию водяного пара. Опасность возможного загорания активированного угля от адсорбированной NO , исключается вследствие того, что при выключении установки через слой катализатора проходит непрерывный поток воздуха. Во всех экспериментах не было никакого риска при выключении установки даже без протекающего газа. Впоследствии на практике использовались некоторые сорта силикагеля, которые оказались такими же эффективными на единицу массы, как активированный уголь.

3. Повышение температуры незначительно влияет на скорость каталитического окисления окиси азота. Увеличение с температурой константы скорости реакции на поверхности катализатора компенсируется противоположным температурным эффектом на константу адсорбции окиси азота. Однако необходимо охлаждать газ для того, чтобы водяной пар можно было выделить конденсацией. Поэтому температура поступающего газа зависит от температуры охлаждающей воды; при температуре воды 20°C и допустимом перепаде температуры от газа к воде на выходе противоточного теплообменника 10°C температура выходящего из конденсатора газа равна 30°C . Дальнейшее охлаждение рефрижерацией экономически невыгодно.

4. Четвертой переменной является необходимая точка росы поступающего газа. Важно удалить водяной пар при температуре ниже температуры естественной конденсации. При точке росы, равной 0°C , скорость реакции вдвое меньше, чем при использовании сухого воздуха. Понижение влажности до точки росы, равной 30°C , было выбрано произвольно. Эта точка росы получается при использовании активированной окиси алюминия в качестве адсорбента. Оптимальное значение точки росы следовало бы вычислить из данных, полученных в адсорбере с активированной окисью алюминия, если бы он имелся.

5. Пятой задачей является определение меры температурного регулирования, которое должно осуществляться в реакторе, если используется теплообменник, вмонтированный в его основание. Для полного превращения газа, поступающего в реактор, повышение температуры составляет около 28°C . Так как скорость реакции мало зависит от температуры, установка теплообменника в основании реактора не дает преимущества. Поэтому внутреннего температурного регулирования не требуется и реакция протекает адиабатически.

6. Шестой переменной является требуемая величина рециркуляции. Поскольку степень превращения достигает 98%, очевидно, что рециркуляция весьма нежелательна.

7. Седьмой задачей является выбор давления на выходе реактора. С увеличением давления вдвое почти наполовину уменьшается масса катализатора. Однако сжатие такого разбавленного газа, содержащего только 1,5% NO при ежедневной загрузке 50 т окиси азота, требует затрат чрезмерного количества механической энергии. Основываясь на производственном опыте, желательно работать при атмосферном давлении.

Процесс сжатия будет экономичным, если затраченную энергию используют при расширении. Энергетический эффект при переменном сжатии и расширении слишком мал, чтобы процесс был экономически выгоден. Поэтому давление газа, выходящего из реактора, выбирается на уровне, достаточном для того, чтобы газ мог пройти с желаемой скоростью через систему адсорбции и регенерации, которая следует за реактором. Именно это последнее ограничение в конечном счете и явилось основным недостатком «Висконсин-процесса» по сравнению с процессом синтеза аммиака при высоком давлении.

8. Удалось установить, что активность катализатора постоянна в течение одного года, так что коэффициент запаса на уменьшение активности, допускаемый при проектировании, не является необходимым.

До сих пор путем подробного обсуждения и применения ограниченного количества экспериментальных данных без математического описания были оценены восемь важных переменных. Остальные параметры, как указывалось ранее, включают четыре независимых и пять зависимых переменных.

Требуемые данные. Сведения, необходимые для оптимизации рассматриваемого процесса, включают данные о падении давления потока газов через слой катализатора, тепло- и массоотдаче из окружающего газового потока к внешней поверхности гранул катализатора, тепло- и массоотдаче в порах гранул, модели реакции на поверхности, а также стоимостные данные.

Данные о стоимости включают капиталовложения, налоги, амортизацию, страхование и эксплуатационные расходы. Эти пять показателей взяты в размере 40% от капиталовложений за год. Кроме того, следует дополнительно учесть стоимость реактора, воздухоудовки, турбины, катализатора, пара, топлива, энергии и расходы, обусловленные потерями непревращенной окиси азота.

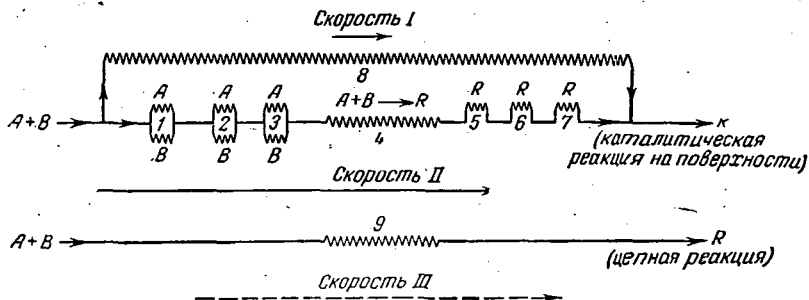
Сопротивления и скорости процессов. Наглядное изображение различных сопротивлений, существующих при протекании газовых реакций в аппаратах с твердым катализатором, для общей реакции типа $A + B \rightarrow R$ представлено на рис. VI-13. Зигзагообразные линии показывают величину сопротивлений, а стрелки — величину скорости процесса. На рис. VI-13 скорость гомогенной реакции показана пренебрежимо малой. В некоторых реакциях катализатор служит для образования свободных радикалов, вследствие чего гомогенная реакция протекает с очень большими скоростями, как показано нижней линией на рис. VI-13. Это последняя скорость не была включена при рассмотрении процесса окисления окиси азота.

Перепад давления через слой катализатора. Перепад давления через слой оказывается наиболее существенным в связи с низкой концентрацией NO и NO₂ в газе и крайне высокой концентрацией азота и кислорода, которые продаются через слой. Эти условия требуют значительной затраты энергии даже при небольшом перепаде.

Перепад давления ΔP определяется по уравнению:

$$\Delta P = \frac{\lambda G_r^2 a_v L}{\varepsilon^3 \rho_g} \text{ кгс/м}^2 \quad (a)$$

где G_r — массовая скорость газа, $\text{кгм}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2}$; a_v — свободная поверхность на единицу объема слоя катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$; L — высота слоя катализатора, м; ε — пористость слоя, $\text{м}^3/\text{м}^3$; ρ_g — плотность газа, кг/м^3 ; g — ускорение силы тяжести, м/сек^2 .



Р и с. VI-13. Сопротивления, возникающие при проведении каталитической газовой реакции типа $A + B \rightarrow R$:

I — гомогенная реакция (скоростью можно пренебречь — используется хороший катализатор); *II* — газовая реакция, катализируемая твердой фазой; *III* — гомогенная цепная реакция; на поверхности катализатора образуются свободные радикалы; 1 — диффузионное сопротивление пленки для A и B (минимально при высокой массовой скорости); 2 — диффузионное сопротивление в гранулах для A и B (минимально для малых пор в гранулах); 3 — сопротивление адсорбции A и B (незначительно для хороших катализаторов); 4 — сопротивление поверхностей реакции $A + B \rightarrow R$; 5 — сопротивление десорбции R (значительно при отравлении катализатора); 6 — диффузионное сопротивление в гранулах для R (минимально для малых пор в гранулах); 7 — диффузионное сопротивление пленки для R (минимально при высокой скорости); 8 — гомогенная реакция (параллельно с поверхностной реакцией); 9 — гомогенная цепная реакция (свободные радикалы, образующие цепь, формируются на поверхности катализатора).

Коэффициент трения дается выражением:

$$\lambda = a (\text{Re})_p^b \quad (6)$$

где постоянные a и b таковы:

$(\text{Re})_p$	a	b
3	5,0	-1,0
3—30	3,0	-0,6
30—1000	0,88	-0,23

Критерий Рейнольдса определяется из соотношения:

$$(\text{Re})_p = \frac{G_r d_p}{g \mu_g} \quad (в)$$

где d_p — диаметр гранул катализатора, м; μ_g — вязкость газа, кг·сек/м².

Перепад температур и давления между окружающим газом и поверхностью катализатора. Перепад температур между окружающим потоком газа и поверхностью катализатора для данной конкретной реакции существует лишь при низких скоростях газа. Однако в общем случае необходим расчет этого перепада, так как в противном случае могут возникнуть значительные ошибки при обработке кинетических данных и, как следствие, принята нереальная модель реакции и неправильно выбрана стадия, определяющая скорость процесса.

Как пример источника такой ошибки на рис. VI-14 показан перепад температуры между окружающим потоком и поверхностью катализатора в процессе гидрирования пропилена. Из представленного графика следует, что при некоторых условиях перепад температуры между поверхностью катализатора и окружающим газом получается равным 400° С.

Ошибки вследствие пренебрежения этим перепадом приведены на рис. VI-15 для экспериментальных реакций, которые проводились на трех различных

температурных уровнях окружающего газа. Реакция на поверхности протекает быстрее, чем в основном потоке газа, поэтому скорость реакции можно было бы правильно определить при температуре поверхности. Из рис. VI-15 видно, что температура поверхности на несколько сотен градусов выше окружающей температуры вследствие высокой экзотермичности процесса.

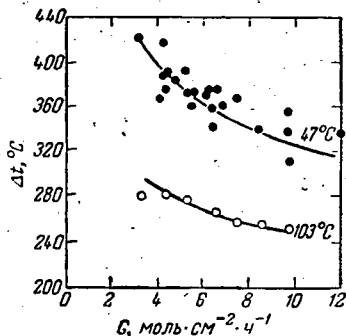
Опытные данные, полученные на трех указанных уровнях, разбросаны в широкой области температур; при этом очень небольшое число реакций попадает на данный уровень температур поверхности, при которых экспериментально определяются изотермические постоянные, требуемые для уравнения скорости.

Расчеты парциального давления и перепада температуры между окружающим потоком и поверхностью частиц катализатора чрезвычайно сложны. Использование рис. VI-16 и VI-17 упрощает эти расчеты.

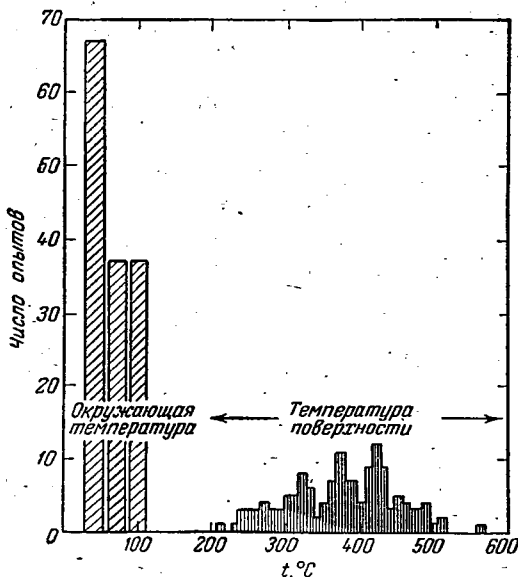
Перепад парциального давления вычисляется следующим образом:

$$\Delta P_A = \frac{w_r v_K}{a_v \Phi K_r} \quad (г)$$

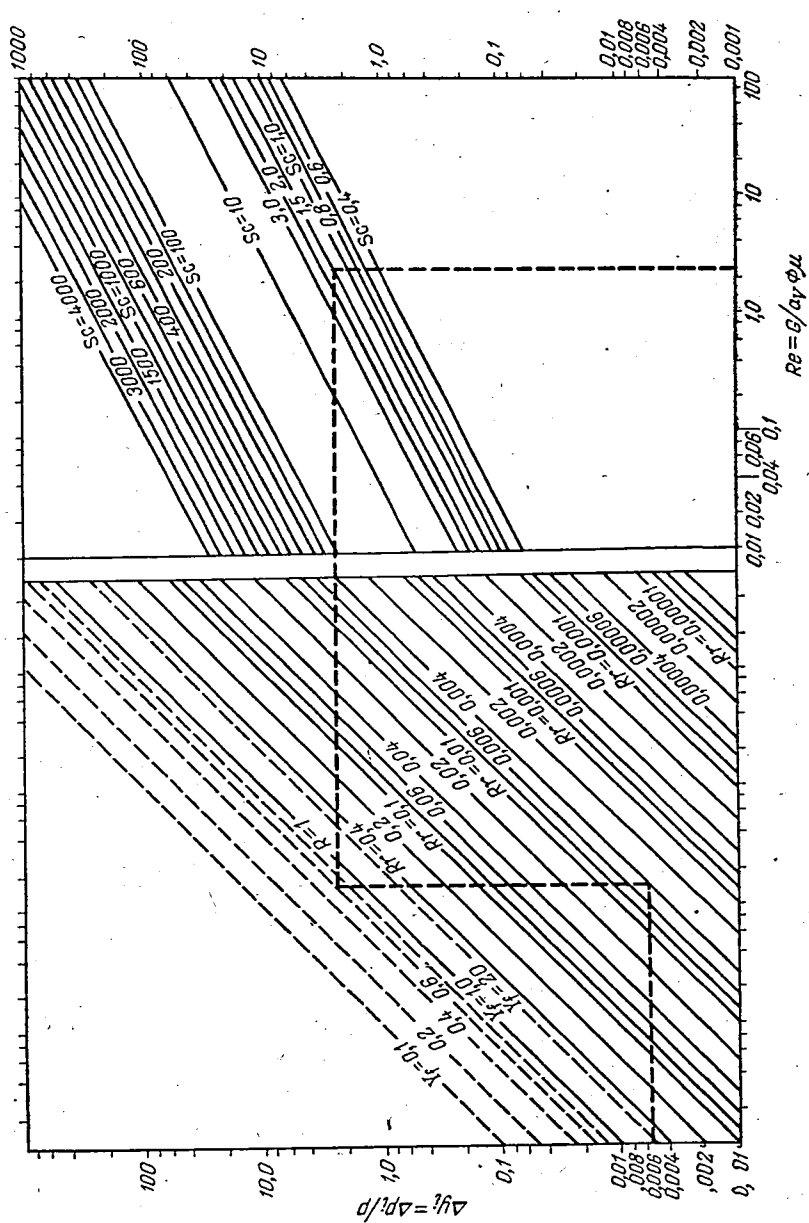
где w_r — скорость каталитической реакции, кмоль/ч превращенного NO на кг катализатора; v — насыпная масса катализатора, кг/м³; Φ — фактор формы.



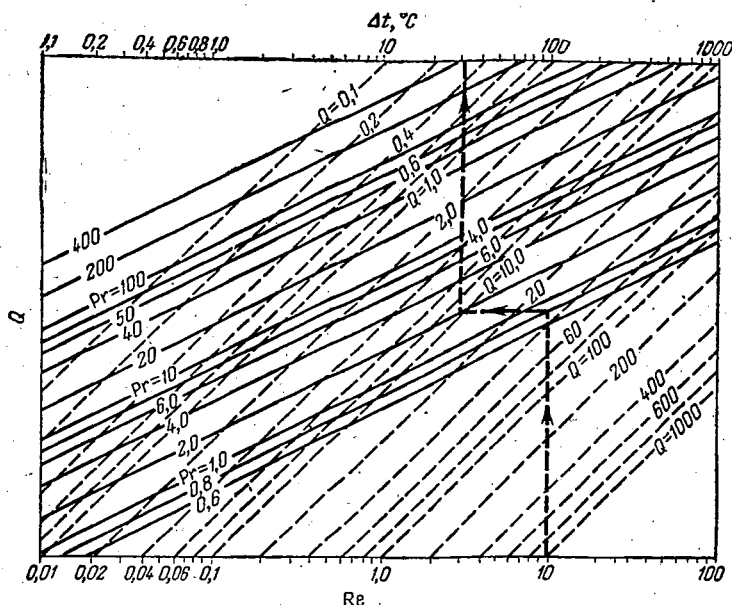
Р и с. VI-14. Перепад температуры между поверхностью катализатора и окружающей газовой средой (гидрирование пропилена при 1 ат).



Р и с. VI-15. Число опытов при данных температурных уровнях (каталитическое гидрирование пропилена).



Р и с. VI-16. Оценка градиента парциального давления между протекающим потоком и внешней поверхностью частиц катализатора.



Р и с. VI-17. Оценка перепада температуры между протекающим потоком и внешней поверхностью частиц катализатора.

Коэффициент массоотдачи K_f , $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ связан с фактором j_d зависимостью:

$$j_d = \frac{K_f P_f \cdot Sc^{2/3} M_m}{G_m} \quad (\text{д})$$

где P_f — перепад давления в газовой пленке; $Sc = \mu_g / \rho_g D_m$ — критерий Шмидта; D_m — коэффициент молекулярной диффузии; M_m — средний молекулярный вес; G_m — массовая скорость газа, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Фактор j_d зависит от критерия Рейнольдса Re $G_r / a_v \Phi \mu_g$ следующим образом:

для $Re < 50$

$$j_d = 0.84 (Re)^{-0.51} \quad (\text{е})$$

для $Re > 50$

$$j_d = 0.57 (Re)^{-0.41} \quad (\text{ж})$$

Уравнение скорости массопередачи для компонента А:

$$q_{mA} = K_{rA} a_m \Phi (P_A - P_{Ai}) \quad (\text{з})$$

Соответствующее уравнение для перепада парциального давления в пленке газа дается в виде:

$$\Delta P_A = \left(\frac{q_{mA} \cdot v_k}{a_m G_m} \right) (j_d)^{-1} P_{fA} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_{mA}} \right)^{2/3} \quad (\text{и})$$

где свободное пространство на единицу массы и единицу объема

$$a_m v_k = \frac{6(1-\varepsilon)}{S d_p} = a_v \quad (\text{к})$$

где S — сферичность гранул.

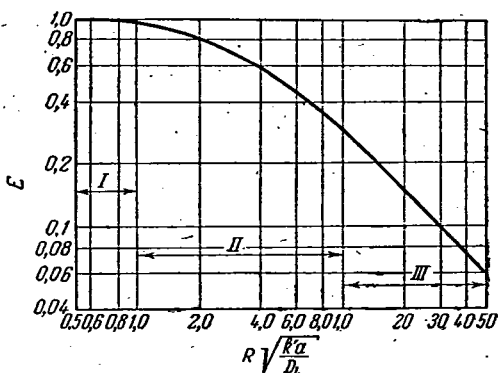


Рис. VI-18. Зависимость фактора эффективности от модуля гранул катализатора:

I — режим незначительного диффузионного сопротивления; II — промежуточный режим; III — режим, лимитируемый внутренней диффузией; R — радиус гранул; k — константа скорости реакции; D_L — эффективный коэффициент диффузии для гранул; a — свободная поверхность на единицу гранул.

При экспериментальном установлении модели реакции перепады температуры и парциального давления желательно сохранять по возможности низкими, допуская таким образом небольшую неопределенность относительно условий внешней поверхности катализатора. Это выполняется при большой массовой скорости газа. Метод оценки перепада парциального давления следует из рис. VI-16. Определение производится по следующим переходам: абсцисса критерия Re — числовой параметр критерия Sc , параметр фактора давления, Y_f — параметр фактора скорости реакции R_r — ордината шкалы для получения ΔP_r . Соответствующий перепад температуры на рис. VI-20 получают по

следующим переходам: данный критерий Рейнольдса — параметр критерия Pr — параметр количества тепла Q — соответствующая верхняя абсцисса для перепада температуры Δt_i .

Фактор эффективности. В литературе фактор эффективности катализатора E часто определяется по диаграмме Тилле, приведенной на рис. VI-18. В режиме I, где сопротивление внутренней диффузии незначительно, фактор эффективности приближается к единице. В режиме III скорость обуславливается внутренним сопротивлением. Для экспериментальных целей при установлении модели реактора желательно работать в режиме I.

Диаграмма Тилле оказывается качественно полезной при анализе условий для использования гранул различных

Из рис. VI-18 следует, что наиболее важными переменными при определении перепада температуры являются критерий Рейнольдса и количество тепла Q :

$$Q = \frac{q_m A \Delta H_A}{a_m \Phi_{cp} G_m} \quad (л)$$

где ΔH_A — тепловой эффект реакции по компоненту A ; c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Следует отметить, что для газов критерий Прандтля Pr относительно мало влияет на перепад температуры.

Величина перепада парциального давления определяется через критерий Re и фактор скорости реакции, равный

$$R_r = w_r / a_m \Phi G_m \quad (м)$$

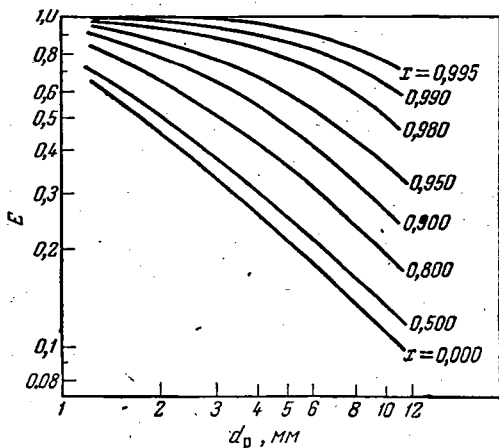


Рис. VI-19. Изменение фактора эффективности в зависимости от размеров частиц катализатора и степени превращения при окислении NO .

ного размера и пористости. Однако диаграмма основана на допущении, что поглощение каталитической поверхностью реагирующего газа незначительно, что фактически не соответствует действительности. Фактор эффективности каталитического окисления окиси азота при учете поглощающего эффекта представлен на рис. VI-19. Из этой диаграммы можно заметить, что фактор эффективности приближается к единице для малых частиц и постепенно снижается с увеличением диаметра гранул. Здесь же показано влияние степени превращения на фактор эффективности, который является наименьшим на входе газа и стремится к единице на выходе.

Установление модели реакции. При экспериментальном установлении модели реакции необходимо соблюдать следующие предосторожности:

1) поддерживать активность катализатора практически постоянной;

2) использовать частицы катализатора с высоким фактором эффективности, а именно, с высокой пористостью и малыми размерами частиц для того, чтобы ограничить неопределенность в обработке данных, когда между гранулами существуют высокие градиенты температур и концентраций;

3) стремиться к тому, чтобы сопротивление тепло- и массопередаче от окружающего слоя газа к поверхности гранулы катализатора было незначительным. Это требование выполняется при больших массовых скоростях газа, проходящего через слой катализатора;

4) создать поршневую модель (модель идеального вытеснения) в условиях установившегося потока. Любое отклонение от поршневой модели вносит неопределенности, касающиеся модели потоков внутри слоя;

5) работать с небольшими перепадами давления на поверхности катализатора.

Влияние продольного смешения. В условиях модели идеального вытеснения (поршневого потока) скорость реакции каталитического окисления окиси азота дается в следующем виде, где парциальные давления взяты на внешней поверхности катализатора:

$$w_r = \frac{G'_m dx}{dV_r} = \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}}{a + bP_{NO} + cP_{NO_2} + gP_{H_2O}} \quad (н)$$

где G'_m — скорость подачи питания, кмоль/ч; x — степень превращения; V_r — объем реактора.

В условиях установившегося состояния поршневого потока скорость реакции можно найти как тангенс угла наклона касательной к кривой степени превращения на рис. VI-20.

При идеальном смешении очевидно, что скорость реакции нельзя выразить наклоном кривой для x , но можно определять по соотношению:

$$\bar{w}_r = G'_m \frac{\Delta x}{\Delta V_r}$$

Для промежуточных условий между поршневым потоком (идеальным вытеснением) и идеальным смешением модель потока становится неопределенной, и соответствующая скорость реакции в любой точке неизвестна. При этом в первом приближении скорость можно подсчитать интерполированием между крайними значениями поршневой модели (V_{rb}) и модели идеального смешения (V_{rm}), а объем реактора V_r — по линейному соотношению:

$$V_r = V_{rb} + eL(V_{rm} - V_{rb}) \quad (о)$$

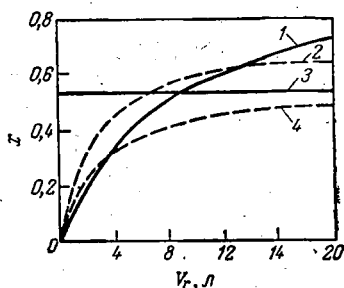


Рис. VI-20. Степень превращения в проточном реакторе при различных моделях потоков и высоте слоя:

1 — идеальное вытеснение; 2 — неполное смешение ($L = 0,18$); 3 — идеальное смешение $L = 1/l = 0,354$; 4 — канальная модель ($L = 0,483$).

Более точно модель может быть рассчитана как комбинированная (см. стр. 115) и ее адекватность необходимо установить измерением кривых времени пребывания при нанесении ступенчатого или импульсного возмущения.

Стоимостные данные. Приближенная оценка стоимости установки (напиталовложения, налоги, амортизация, страхование обслуживания) может составить, как указывалось, 40% за год от общих капитальных затрат. Стоимость реактора c_r зависит от его размеров, диаметра и толщины крышек; стоимость воздухоудки c_b — от перепада давлений через реактор и давления на выходе из него; затраты на компримирование газа c_r — от расходуемой мощности на адиабатическое сжатие (расходуемой мощности компрессора) и перепада давлений через реактор. Цена пара c_n выражается в единицах потребляемой мощности и зависит от перепада давлений через слой катализатора и давления газа, выходящего из реактора; цена непрореагировавшей окиси азота равна c_N , стоимость катализатора составляет c_K .

Общая стоимость установки получается суммированием всех указанных составляющих:

$$y = c_r + c_b + c_r + c_n + c_N + c_K$$

Задачей оптимизации является минимизация этой функции по отношению ко всем независимым переменным.

Результаты вычислений на машине. Сложность оптимизируемой функции требует использования цифровой вычислительной машины. Предварительные расчеты были получены для идеальных условий без учета суммарного перепада давлений через слой катализатора, градиента давления и температуры от окружающего потока к наружной поверхности гранул катализатора, а также в предположении, что фактор эффективности равен единице.

Дальнейшие расчеты производились с включением всех этих переменных и минимизацией y методом крутого спуска. Описание программы вычислений дается в работе Чжу и Хоугена¹⁶. Результаты расчетов представлены на рис. VI-21—VI-27.

На рис. VI-21 показаны линии равной стоимости, нанесенные на диаграмму, массовая скорость — диаметр гранул при постоянной степени превращения. Минимальная стоимость соответствует 16 527 руб. при массовой скорости $G = 1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ и размере частиц $d_p = 9 \text{ мм}$. На рис. VI-22 представлена зависимость стоимости и степени превращения от размеров частиц катализатора. Аналогичные результаты получаются из рис. VI-25 и VI-26, где общая стоимость нанесена в зависимости от размера частиц d_p при различных значениях G . Нужно заметить, что ряд минимальных значений, если в дальнейшем проводить опти-

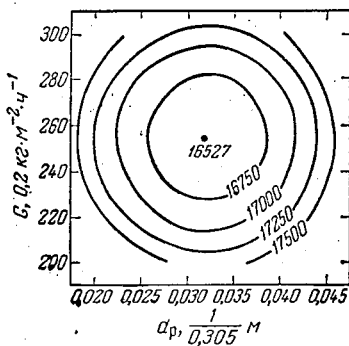


Рис. VI-21. Массовая скорость газа и контуры стоимости вблизи оптимальной точки ($x = \text{const} = 0,9855$), число слоев катализатора $n = 8$).

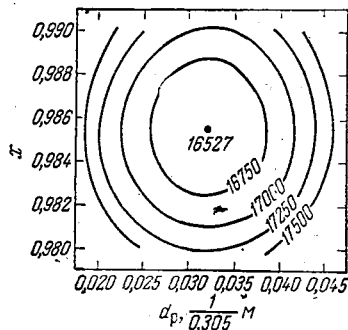
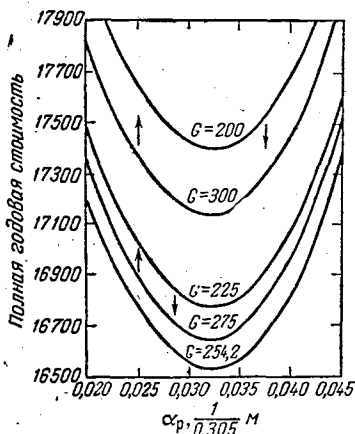
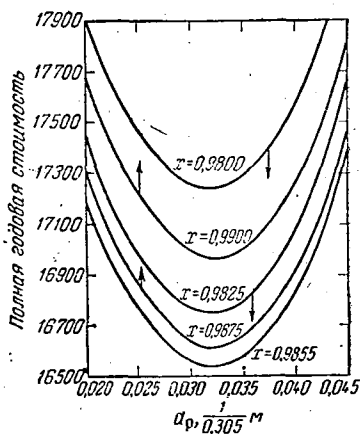


Рис. VI-22. Степень превращения и контуры стоимости вблизи оптимальной точки ($G = 1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, $n = 8$).



Р и с. VI-23. Полная годовая стоимость установки вблизи оптимальной точки ($G = \text{const}$; $x = 0,9855$; $n = 8$).

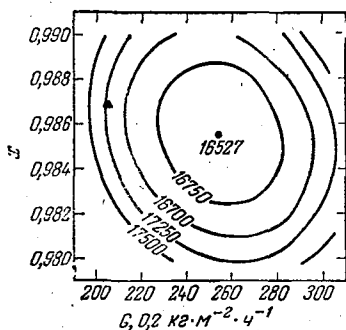


Р и с. VI-24. Полная годовая стоимость ($x = \text{const}$; $G = 1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, $n = 8$).

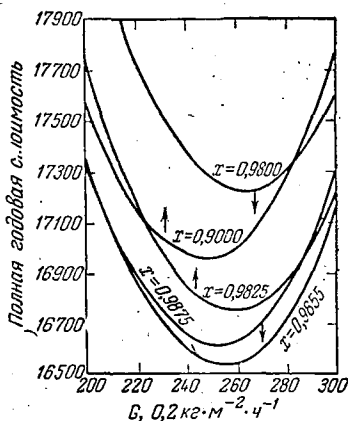
мизацию, получается для $G = 1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Причина высокой стоимости при низких массовых скоростях обусловливается увеличением сопротивления тепло- и массопередаче.

Комбинация других переменных при минимизации по отношению к степени превращения, размеру частиц катализатора и массовой скорости также дается на рис. VI-21—VI-27. Если стоимость катализатора в 10 раз выше, оптимальные условия достигаются при использовании частиц малых размеров и небольших высотах слоев катализатора. Если нанести на график кривую зависимости общей цены от числа слоев (полок), минимальная стоимость реактора получается при восьми полках (рис. VI-27).

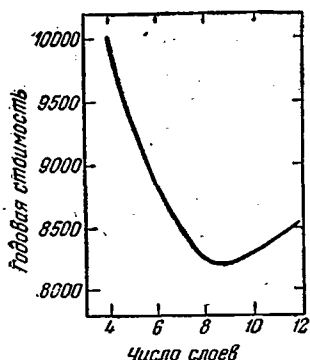
Результаты оптимизации. Окончательно были установлены следующие оптимальные условия: 1) состав питания на входе 1,5%; 2) катализатор —



Р и с. VI-25. Степень превращения в зависимости от массовой скорости газа и контура стоимости вблизи оптимальной точки ($\alpha_p = \text{const} \approx 9 \text{ мм}$, $n = 8$).



Р и с. VI-26. Зависимость полной годовой стоимости установки от массовой скорости газа и степени превращения ($\alpha_p = 9 \text{ мм}$, $n = 8$).



Р и с. VI-27. Годовая стоимость реактора в зависимости от числа слоев катализатора ($x = 0,9855$; $G = 1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; $d_p \approx 9 \text{ м.м.}$).

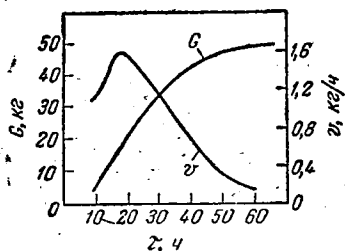
активированный уголь; 3) температура входящего газа 30°C ; 4) точка росы входящего газа 30°C ; 5) адиабатический режим работы, так как требуется установка теплообменников в слое; 6) отсутствие рециркуляции газа; 7) избыточное давление газа на выходе реактора $0,1 \text{ ат}$; 8) незначительное снижение активности катализатора; 9) массовая скорость входящего газа $1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; 10) диаметр частиц $0,9 \text{ см}$; 11) толщина слоя 78 см ; 12) диаметр реактора $3,9 \text{ м}$; 13) число полок 8 ; 14) суммарная степень превращения $98,6\%$; 15) загрузка катализатора $37,8 \text{ кг}$; 16) перепад давлений $4,5 \text{ м.м. вод. ст.}$; 17) общая высота реактора 15 м . Размещение восьми полок в реакторе диаметром $3,9 \text{ м}$ и общей высотой 15 м приводит к конструкции, удовлетворяющей техническим условиям. Нужно отметить, что экономичная работа этого реактора требует небольшого перепада давлений в слое катализатора (всего $4,5 \text{ м.м. вод. ст.}$), так как концентрация NO в газовом потоке невелика.

Выбор оптимального цикла работы реактора периодического действия для медленно протекающих процессов. Рассмотрим выбор цикла работы реактора периодического действия при условии максимального съема продукта за единицу времени. Полный цикл работы реактора разобьем на два цикла: первый — подготовка аппарата к операции, загрузка сырья, проведение параметров сырья до условий протекания реакции и выгрузка готового продукта из аппарата; второй — проведение собственно реакции.

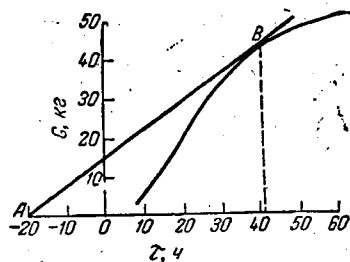
Продолжительность первого или второго цикла определяется характером протекающего химического процесса. В некоторых случаях продолжительность собственно химического процесса может быть настолько велика, что необходимо найти время прекращения операции для того, чтобы не выйти из оптимальной области эксплуатации аппарата. Так, например, для процесса ферментации время взаимодействия значительно по сравнению с первым циклом и сроки окончания операции не ясны.

На рис. VI-28 представлена подобная реакция¹¹, где по оси абсцисс отложена продолжительность реакции τ , слева по оси ординат — выход продукта G , а справа — первая производная этой кривой, показывающая изменение скорости и образование продукта v . Из представленных кривых не очевидно, когда достигается максимум производительности или минимум стоимости. Однако ясно, что максимум скорости образования продукта достигается близко к началу реакции.

Таким образом, на некоторой стадии процесса скорость образования продукта снижается до точки, при которой достигается наибольший съем продукта с единицы объема аппарата в единицу времени, путем превращения операции и повторного включения аппарата в цикл. Оптимум в указанной точке дает максимум съема с данной



Р и с. VI-28. Зависимость выхода и скорости образования продукта от продолжительности реакции.



Р и с. VI-29. Зависимость выхода продукта от времени.

установки за счет более высокой стоимости установки. Этот оптимум можно найти следующими тремя методами.

Метод 1. Строим кривую выхода продукта по времени (рис. VI-29) на отрицательной оси абсцисс, откладываем время первого цикла (точка A), из этой точки проводим касательную до пересечения с кривой выхода (точка B). Полученной точке на оси абсцисс отвечает продолжительность второго цикла (продолжительность реакции, равная 41 ч), а на оси ординат — выход продукта (43,5 кг).

Этот метод наиболее прост и дает быстрое решение, но имеет тот недостаток, что иногда для некоторых кривых выхода затруднительно определить точку касания.

Метод 2. Обозначим через G количество продукта в точке на кривой производительности за время опыта τ . При времени первого цикла τ_1 общая продолжительность операции до достижения указанной точки составит $(\tau + \tau_1)$. Тогда количество продукта, получаемого за единицу времени G_τ , составит $G_\tau = G/(\tau + \tau_1)$. Взяв из данной кривой выхода значения G и τ , строим новую кривую в координатах G_τ — продолжительность реакции (рис. VI-30). Максимум на полученной кривой дает значение допустимого времени для максимального съема продукции в единицу времени (41 ч).

Метод 3. Если кривую выхода представить в виде уравнения — обычно кубического или квадратного (чаще для верхней части кривой), то возможно аналитическое решение. При наличии квадратного уравнения получим:

$$G = B_0 + B_1\tau + B_2\tau^2$$

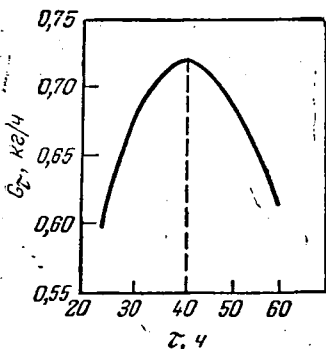
Решая последнее уравнение совместно с уравнением $G_\tau = G/(\tau + \tau_1)$ и приравняв $dG_\tau/d\tau$ нулю, найдем время достижения максимальной производительности:

$$\tau = -\tau_1 \pm \sqrt{\frac{B_0 - B_1\tau_1 + B_2\tau_1^2}{B_2}}$$

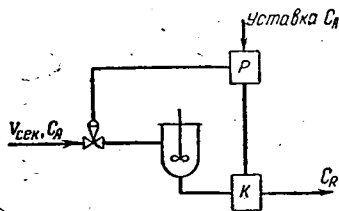
Так, для случая, представленного на рис. VI-29, для верхней части кривой справедливо уравнение:

$$G = -17,9 + 2,295\tau - 0,0195\tau^2$$

и время достижения максимальной производительности $\tau = 40,6$ ч.



Р и с. VI-30. Зависимость выхода в единицу времени от продолжительности реакции.



Р и с. VI-31. Воздействие по расходу реагентов на входе в реактор: Р — регулятор; К — концентратомер.

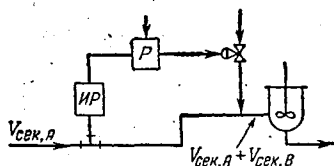
4. УПРАВЛЕНИЕ РЕАКТОРАМИ

В качестве управляющих воздействий при управлении реактором заданного типа обычно используются: а) воздействие по расходу реагентов; б) воздействие по соотношению расходов реагентов; в) воздействие по температуре теплоносителя; г) воздействие по расходу теплоносителя.

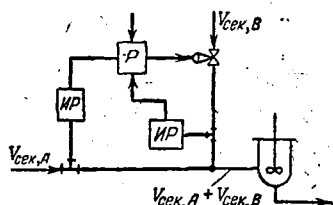
Воздействие по расходу реагентов на входе в реактор. Эта схема (рис. VI-31) основана на применении принципа разомкнутой системы регулирования (см. стр. 43). Преимуществом такой схемы регулирования является ее простота; однако схему можно использовать только при относительно малых степенях превращения. При большой степени превращения относительно малому изменению x соответствуют большие изменения количества подаваемых реагентов, так как степень превращения затухает по экспоненте. Поэтому наиболее распространена описанная ниже схема управления реакторами.

Воздействие по соотношению расходов реагентов. В этом случае регулирование соотношения выполняют косвенно путем измерения основного потока и приложения регулирующего воздействия к регулируемому потоку.

На рис. VI-32 представлено управление при помощи разомкнутой схемы. Измерение основного потока A используется для управления потоком B . На рис. VI-33 показана схема управления при помощи замкнутой системы регулирования. По этой схеме измеряются оба потока, и регулятор устанавливает степень открытия клапана в соответствии с измеряемым соотношением. Несмотря на то, что в рассматриваемой схеме применен принцип обратной связи, она представляет собой схему косвенного контроля соотношения $V_{сек, B}/V_{сек, A}$, поскольку значение потока $V_{сек, B}$ после добавления его к полному потоку не измеряется.



Р и с. VI-32. Измерение основного потока и приложение регулирующего воздействия к регулируемому потоку:
ИР — измеритель расхода; Р — регулятор.



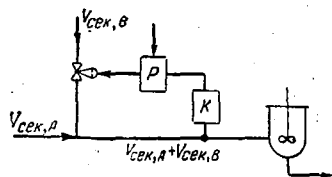
Р и с. VI-33. Измерение двух потоков с обратной связью:
ИР — измерители расходов; Р — регулятор.

На рис. VI-34 представлена схема прямого регулирования соотношения расходов реагентов. По этой схеме измеряется состав потока $V_{сек} = V_{сек, А} + V_{сек, В}$. Концентратомер K измеряет концентрацию компонента A или B , либо обоих компонентов в потоке. Измерительный сигнал от концентратомера поступает на регулятор, который управляет клапаном на линии управляемого потока. Таким образом, при помощи потока $V_{сек, В}$ выполняется регулирование концентраций c_A и c_B в отводимом потоке. Это прямой тип регулирования состава с применением обратной связи, что в принципе предпочтительней.

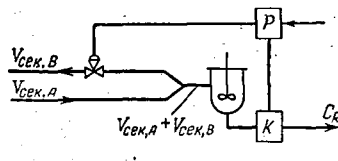
На рис. VI-35 представлена схема управления по соотношению расходов реагентов с измерением концентрации выходящего продукта c_R .

Воздействия по расходу теплоносителя и температуре рассмотрим на примерах регулирования каталитических реакторов. Схемы регулирования вытекают непосредственно из организации самого химического процесса. Так, регулирование температуры и степени превращения в адиабатических реакторах можно выполнить по одной из трех возможных схем: 1) введением между слоями катализатора промежуточных теплообменников; 2) добавлением между слоями холодного реагента; 3) добавлением между слоями холодного инертного газа.

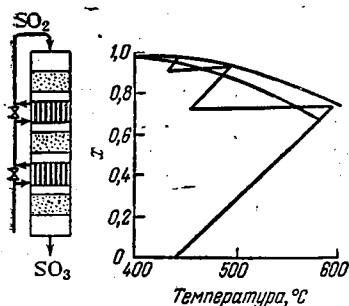
Рассматривая обратимую экзотермическую реакцию окисления SO_2 в SO_3 и нанося на графики, построенные в координатах: степень превращения x — температура t (см. рис. VI-37—VI-39), кривые,



Р и с. VI-34. Схема прямого регулирования соотношения расходов реагентов:
Р — регулятор; К — концентратомер.



Р и с. VI-35. Схема управления по соотношению расходов реагентов с измерением концентрации выходящего продукта:
Р — регулятор; К — концентратомер.



Р и с. VI-36. Регулирование температуры в адиабатическом реакторе с установкой промежуточных теплообменников.

температуру между отдельными слоями катализатора⁸. Наиболее выгодное распределение температуры и степени превращения по отдельным слоям должно отвечать условию:

$$V_K = \sum V_i = \min$$

где V_K — общий объем катализатора в аппарате; V_i — объем катализатора в i -ом слое.

Можно произвольно изменять начальную температуру газа t_{i0} , входящего в слой катализатора, и конечную степень превращения в слое x_{iK} . Согласно условию минимума

$$\begin{aligned} \delta V_K = & \frac{\partial V_1}{\partial x_{1K}} \delta x_{1K} + \frac{\partial V_1}{\partial t_{10}} \delta t_{10} + \frac{\partial V_2}{\partial x_{1K}} \delta x_{1K} + \\ & + \frac{\partial V_2}{\partial x_{2K}} \delta x_{2K} + \frac{\partial V_2}{\partial t_{20}} \delta t_{20} + \frac{\partial V_3}{\partial x_{2K}} \delta x_{2K} + \\ & + \frac{\partial V_3}{\partial x} \delta x_{3K} + \frac{\partial V_3}{\partial t_{30}} \delta t_{30} + \dots + \frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,K}} \delta x_{n-1,K} + \\ & + \frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,K}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{VI},60)$$

откуда

$$\frac{\partial V_1}{\partial x_{1K}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{1K}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{2K}} = \dots = \frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1,K}} + \frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,K}} = 0 \quad (\text{VI},61)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial t_{10}} = \frac{\partial V_2}{\partial t_{20}} = \dots = \frac{\partial V_n}{\partial t_{10}} = 0 \quad (\text{VI},62).$$

Число уравнений, равное $2n - 1$, определяет $2n - 1$ величин: $(n - 1)$ величин x_{iK} и n величин t_{i0} . Температура после слоя катализатора t_{iK} рассчитывается по уравнению:

$$t_{iK} - t_{i0} = T_a (x_{iK} - x_{i0}) \quad (\text{VI},63)$$

где T_a — максимальное увеличение температуры газа, отвечающее изменению степени превращения от 0 до 1 в адиабатических условиях.

Объем катализатора в каждом слое определяется уравнением:

$$V_i = V_{\text{сек}} \tau_i \equiv V_{\text{сек}} \int_{x_{i-1, \kappa}}^{x_{i\kappa}} \frac{\partial \tau}{\partial x} dx \quad (\text{VI}, 64)$$

где τ_i — условное время контактирования.

Приведенные закономерности могут быть также использованы для решения задач выбора оптимального режима действующих контактных аппаратов. При проектировании новых аппаратов задается конечная степень превращения и находится оптимальное распределение катализатора; для действующих аппаратов по фактическим значениям степени превращения, температур и количеству загруженного катализатора вычисляются константы скорости реакции и затем находится режим, отвечающий наивысшей конечной степени превращения. В этом случае можно изменять только начальные температуры газа перед слоями катализатора. Поэтому условие максимума конечной степени превращения определяется уравнениями

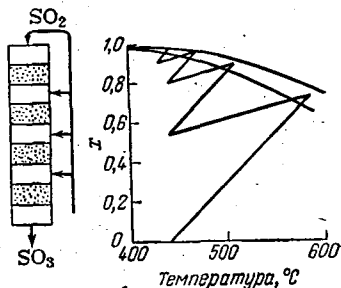
$$\frac{\partial x_{n\kappa}}{\partial t_{i0}} = 0 \quad (\text{VI}, 65)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$.

Аналогично могут решаться задачи о нахождении оптимального режима и для других технологических схем. Так, например, как указывалось выше, регулирование температуры перед слоями катализатора осуществляется добавлением исходной реакционной смеси (рис. VI-37). В этом случае, в отличие от предыдущей задачи, степень превращения перед слоем катализатора уменьшается после добавления свежей смеси, а объем газа, проходящего через слой, увеличивается. На диаграмме $t-x$ линии, отображающие охлаждение газа между слоями катализатора, будут наклонными.

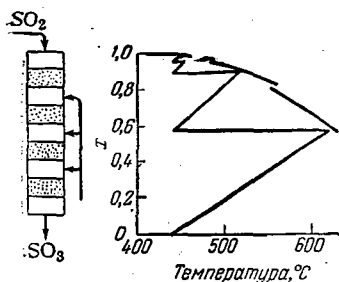
Выбор режима, так же как и при работе с промежуточными теплообменниками, выполняется вариацией начальных температур газа и конечных степеней превращения. Однако при вариации любой начальной температуры газа перед слоем катализатора изменяется распределение общего объема газа между слоями. Поэтому объем катализатора в каждом слое зависит от начальных температур всех слоев и уравнения (VI,62) заменяются уравнениями

$$\frac{\partial V}{\partial t_{i0}} = 0 \quad (\text{VI}, 66)$$



При введении свежей реакционной смеси для охлаждения газа между слоями контактной массы добавляемый холодный газ реагирует в присутствии

Р и с. VI-37. Регулирование температуры в адиабатическом реакторе введением между слоями исходной реакционной смеси.



Р и с. VI-38. Регулирование температуры в адиабатическом реакторе введением между слоями инертного холодного газа.

продуктов реакции. Так как скорость реакции уменьшается с увеличением степени превращения, необходимый объем катализатора резко возрастает по сравнению с количеством катализатора для аппарата с промежуточным теплообменом.

Более рационально, в отличие от описанного метода, снижение температуры газа между слоями катализатора путем введения компонента реакции, для которого полное превращение не обязательно. Для сернокислотных контактных аппаратов с этой целью используется холодный воздух (рис. VI,38). В сравнении с предыдущими случаями после каждого добавления воздуха в аппарат снижается концентрация двуокиси серы и соответственно изменяются равновесные степени превращения и наклон адиабаты, определяющий разогрев газа. При этом на диаграмме $t-x$ линии, отображающие процесс охлаждения, параллельны оси абсцисс, а угол наклона адиабат от слоя к слою возрастает. Кривые равновесия и оптимальных температур смещаются вверх по оси ординат по мере увеличения номера слоя.

Количества катализатора в слоях варьируют изменением начальных температур газа перед ними и величины степени превращения в конце каждого слоя. Из условия минимума общего объема катализатора вытекают уравнения:

$$\frac{\partial V_1}{\partial x_{1к}} + \frac{\partial V_2}{\partial x_{1к}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{2к}} + \frac{\partial V_3}{\partial x_{2к}} = \dots = \frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1,к}} + \frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,к}} = 0 \quad (\text{VI},67)$$

$$\frac{\partial (V_1 + \dots + V_n)}{\partial t_{10}} = \frac{\partial (V_2 + \dots + V_n)}{\partial t_{20}} = \dots = \frac{\partial V_n}{\partial t_{n0}} = 0 \quad (\text{VI},68)$$

Эти уравнения дополняются уравнениями для определения количества добавляемого воздуха, концентрации реагирующих смесей, равновесных степеней превращения, времени контактирования и температуры газа в конце каждого слоя. Для расчета оптимального режима в пятислойном контактном аппарате с охлаждением холодным воздухом число уравнений составляет 31 при заданных начальной и конечной степенях превращения, начальной концентрации и начальном объеме газа. При помощи цифровых электронных вычислительных машин эти уравнения можно решить быстро и в большом числе вариантов.

В аппаратах с промежуточным теплообменом (АПТ)⁸ процесс в каждом слое приходится «обрывать» при определенной степени превращения, определяемой максимально допустимым разогревом катализатора. Поэтому температурный режим такого адиабатического слоя очень чувствителен к входным условиям (температуре,

количеству реакционной смеси, концентрации). Например, параметрическая чувствительность температуры на выходе из слоя $t_{\kappa K}$ к температуре на входе t_n составляет для процесса окисления метанола $dt_{\kappa}/dt_n \approx 4,5$.

В случае, если возмущение после каждого слоя «не гасится», оно прогрессивно нарастает от слоя к слою. Чтобы «погасить» или значительно ослабить возмущение после одного слоя катализатора и воспрепятствовать его распространению по аппарату, желательно промежуточное охлаждение производить в теплообменниках с посторонним теплоносителем; при этом, выбрав соответствующий избыток поверхности, можно возмущение погасить в нем. В других случаях надо применять специальные методы стабилизации режима каждого слоя.

В промежуточных теплообменниках можно ослабить нарушение режима работы всех слоев, кроме последнего. Чтобы параметрическая чувствительность последнего слоя была также небольшой, реакция в нем должна протекать до конца. Необходимое число адиабатических слоев катализатора для АПТ равно отношению величины адиабатического разогрева реакции ΔT_a к температурному интервалу работы катализатора ΔT_{κ} . Наконец, АПТ в отличие от аппарата с внутренним теплообменом конструктивно проще, имеет, как правило, меньшую теплообменную поверхность, удобнее при монтаже и характеризуется более равномерным распределением реакционной смеси по катализатору.

Указанные особенности АПТ весьма существенны при конструировании аппаратов большой мощности. При этом некоторое усложнение системы автоматического регулирования для стабилизации режима работы каждого слоя не существенно.

Использование АПТ благоприятно для проведения обратимых экзотермических реакций, в которых равновесная степень превращения с увеличением температуры уменьшается. Поэтому возможно, что в конце каждого адиабатического слоя катализатора достигается равновесная степень превращения. Тогда параметрическая чувствительность каждого слоя очень небольшая. Это обстоятельство позволяет, во-первых, применять практически любое число слоев катализатора и, во-вторых, использовать любые методы охлаждения между слоями: в теплообменниках, добавлением холодной реакционной смеси или газа другого исходного состава, а также применять в промежуточных теплообменниках посторонний теплоноситель и исходную реакционную смесь в качестве теплоносителя.

Таким образом, АПТ наиболее применим: 1) для проведения обратимых экзотермических процессов; 2) при использовании промежуточных теплообменников с посторонним теплоносителем; 3) для осуществления процессов, в которых степень превращения, достигаемая в последнем слое катализатора, близка к максимальной; 4) при большой мощности аппаратов.

В аппаратах с внутренним теплообменом (АВТ) выделяющееся тепло одновременно отводится от зоны реакции через теплообменную

поверхность. Поэтому АВТ довольно компактны и невелики по своим габаритам. Однако для обеспечения нужного теплоотвода необходимо внутри слоя катализатора поместить достаточно большую поверхность, вследствие чего АВТ представляют собой обычно трубчатые аппараты. Фактически это означает, что один контактный аппарат состоит из большого числа (до нескольких тысяч) параллельно работающих небольших аппаратов — трубок.

Для ведения нормального технологического режима надо, чтобы все трубки работали совершенно одинаково. Однако трубки, как правило, не калиброваны и не имеют строго одинакового диаметра, кроме того, трудно обеспечить совершенно одинаковую загрузку катализатора во все трубки. Очевидно, что это приведет к неравномерному распределению реакционной смеси, и режимы работы трубок будут в какой-то степени различаться.

Контроль работы аппарата затруднен: температурный режим катализатора имеет максимум внутри его слоя, причем наибольшей параметрической чувствительностью, т. е. наиболее «опасным» местом реактора, является именно область максимальных температур. Введение различных измерительных устройств в небольшие по размерам трубки резко изменяет аэродинамическую обстановку в слое и режим его работы. Следовательно, показания датчиков будут также отличаться от истинных значений температур в неконтролируемых трубках. Дополнительное осложнение при контроле заключается в том, что при изменении режима работы аппарата меняется и положение области максимальных температур внутри слоя.

В АВТ параметр теплоотвода приблизительно постоянен по длине трубок. Скорость же процесса и, следовательно, интенсивность тепловыделения сильно меняются по мере протекания реакции, особенно до полного расходования реагентов. Это может привести к тому, что конечные по ходу движения газа участки катализатора охлаждаются и скорость процесса в конце резко уменьшается. По этой причине аппараты с комбинированной схемой, в которых конечное превращение протекает адиабатически, с повышением температуры предпочтительнее. В слое катализатора также выравнивается работа всех трубок (возможные «проскоки» газа, неодинаковая степень превращения в разных трубках и т. д.). Однако трудности контроля АВТ присущи и аппаратам с комбинированной схемой.

Устойчивость объекта регулирования и схемы теплосъема. Регулирование реакторов по теплосъему необходимо увязать с вопросом тепловой устойчивости реактора. Анализ схем регулирования реакторов, заполненных твердым катализатором, с учетом их устойчивости выполнен Добкиным¹².

Общее количество тепла, снимаемого хладагентом, определяется из выражения:

$$Q_x = KF(T - T_x) \quad (\text{VI}, 69)$$

где T — температура слоя; T_x — средняя (точнее среднелогарифмическая) температура хладагента; F — поверхность теплообмена; K — коэффициент теплопередачи.

При анализе устойчивости процесса, когда T_x принимается в качестве внешнего неизменного фактора, производная теплосъемка по температуре слоя оказывается равной

$$\frac{dQ_x}{dT} = KF \quad (\text{VI},70)$$

При анализе устойчивости аппарата в целом с учетом изменений температуры хладагента T_x получим:

$$\frac{dQ_x}{dT} = KF \left(1 - \frac{dT_x}{dT} \right) \quad (\text{VI},71)$$

С ростом температуры T в слое увеличивается количество снимаемого тепла, а температура хладагента T_x при неизменной его подаче также возрастает. Это означает, что $dT_x/dT > 0$, а соответственно производная dQ_x/dT , определенная по выражению (VI,71), оказывается меньше найденной.

Таким образом, фактическая зависимость изменения $Q_x = (T)$ оказывается для аппарата более пологой, чем принимается при исследовании собственно процессов, а соответственно область устойчивых температурных режимов для управляемого реактора сужается по сравнению с областью устойчивости химического процесса.

На примере четырех типовых схем теплосъема ниже рассматриваются влияние системы охлаждения на устойчивость объекта регулирования температуры и те изменения условий устойчивости, которые обусловлены переходом от анализа устойчивости собственно процесса к анализу устойчивости агрегата в целом. В соответствии со сравнительным анализом описываемых систем теплосъема даются соответствующие рекомендации по управлению.

Системы с однофазным хладагентом. В этом случае теплосъем изменяется в результате изменения расхода хладагента. Примером аппаратного оформления такой системы может служить аппарат с внутренним теплообменником при условии, что на выходе из него даже при максимальной форсировке хладагент не догрет до температуры кипения.

С точки зрения управления процессом эта система неблагоприятна, так как теплообменник является звеном с распределенной по длине емкостью, что обуславливает значительную инерционность объекта по каналу управляющего воздействия. В то же время возмущения воздействуют непосредственно на основное звено объекта — «процесс» и имеют разгонную характеристику, присущую одноемкостному звену, если аппарат работает по модели смещения.

Системы с частичным испарением хладагента. В этом случае изменение теплосъема обеспечивается изменением давления паров хладагентов и соответственно — температуры парожидкостной смеси и парогенератора.

Управление давлением в парогенераторе осуществляется при такой системе теплосъема подачей вторичного хладагента (чаще всего воды) в конденсатор. Степень первоначального заполнения

конденсатом внутреннего объема системы парогенератор — конденсатор выбирается такой, чтобы при любых форсировках из парогенератора выходила парожидкостная смесь.

Относительные изменения температуры парожидкостной смеси, т. е. первичного хладагента T_x и количества сконденсированных паров являются внутренними параметрами системы, а внешними воздействиями остаются относительные изменения нагрузки по исходной реакционной смеси, температуры исходной смеси, начальной температуры вторичного хладагента и его расхода.

С ростом температуры слоя при неизменной подаче вторичного хладагента давление и температура парожидкостной смеси в парогенераторе не остаются постоянными, а начинают возрастать, что приводит (так же, как и в рассмотренном выше случае) к сужению границ устойчивости агрегата в целом по сравнению с границами устойчивости собственно процесса.

Системы с истощающим испарением хладагента. В этом случае изменение теплосъема обеспечивается изменением уровня парожидкостной смеси в парогенераторе, т. е. изменением эффективной поверхности теплообмена. Управление уровнем смеси осуществляется в таких системах изменением подачи испаряемого конденсата в парогенератор. По своему аппаратурному оформлению система истощающего испарения может быть аналогична рассмотренной выше системе с однофазным хладагентом, но конструктивные и режимные ее параметры должны быть выбраны так, чтобы при любых форсировках испарение подаваемого конденсата заканчивалось в пределах парогенератора.

При нарушении исходного баланса тепла не может наступить такое новое равновесное состояние, при котором испарение первоначального количества конденсата с неизменными его начальной температурой и давлением в системе обеспечило бы увеличение съема тепла.

Таким образом, аппараты, использующие системы теплосъема с истощающим испарением хладагента, практически всегда работают в режимах, не имеющих устойчивого равновесного состояния.

Система истощающего испарения наиболее благоприятна для управления из-за особых динамических свойств, обусловленных явлением «набухания» парожидкостной смеси в парогенераторе. С ростом температуры слоя и соответственным увеличением теплового потока возрастает паросодержание смеси, происходит ее «набухание», т. е. увеличение уровня и, следовательно, эффективной поверхности теплообмена. Этим обусловлен дополнительный эффект самовыравнивания. Однако данный вид самовыравнивания действует лишь временно. Постепенно, в результате нарушения материального баланса парогенератора имеющейся запас хладагента выпаривается, а уровень смеси и эффективная поверхность охлаждения медленно снижаются.

Системы теплосъема с истощающим испарением воды успешно применены в процессе окисления нафталина во фталевый ангидрид

в кипящем слое катализатора и на установке окисления бензола в малеиновый ангидрид (неустойчивый процесс).

Системы без хладагента. В этом случае охлаждение реакционной массы, т. е. съем тепла, достигается только в результате подогрева в реакторе исходной смеси. Управление температурным режимом реактора в таких случаях обеспечивается изменением начальной (на входе в аппарат) температуры исходной смеси, например, за счет изменения соотношения расходов подогреваемого и неподогреваемого потоков.

Изменения температурного режима процесса не оказывают непосредственного влияния на температуру исходной смеси, если предварительный частичный подогрев этой смеси выполнен, как независимый, а не регенеративный. При таких ограничениях температура исходной смеси T_0 может рассматриваться как независимый внешний параметр, а условие устойчивости агрегата в целом для данного случая совпадает с условием устойчивости собственно процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В. В., Реутский В. А., Перов В. Л., Изв. вузов. химия и хим. технология (1969).
2. Кафаров В. В., Реутский В. А., Усп. химии, вып. 5, 679 (1961).
3. Кафаров В. В., Еременко В. В., ЖПХ, 35, 2251 (1962).
4. Кафаров В. В., Еременко В. В., Бирюков В. В., Сб. «Процессы хим. технологии», Изд. «Наука», 1965, стр. 417.
5. Кафаров В. В., Огородник Н. М., Изв. вузов, Химия и хим. технология (1969).
6. Кафаров В. В., Основы массопередачи, «Высшая школа», 1971.
7. Jordan D. G., Petrol. Ref., June, 129 (1956).
8. Бесков В. С., Сливко М. Г., Научные основы выбора оптимальных технологических схем контактных аппаратов, Сб. «Всесоюзная конференция по химическим реакторам», т. 1, Новосибирск, 1965, стр. 16.
9. Corrigan T. E., Hills W. C., Chem. Eng., July, 201 (1956).
10. Høugen O. A., Tidskr. Kjem. Bergv. Metallurgi, 23, № 1, 6 (1963).
11. Richards J. W., Brit. Chem. Eng., 8, № 8, 560 (1963).
12. Добкин В. М., Сб. «Всесоюзная конференция по химическим реакторам», т. 4, Новосибирск, 1966, стр. 688.

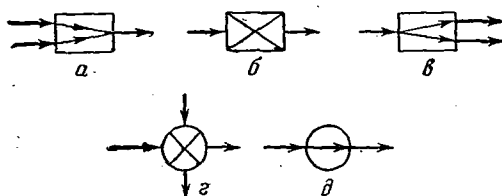
ОСНОВЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В главе I была рассмотрена общая схема иерархии химического производства. Принципам кибернетического анализа типовых процессов химической технологии и химических процессов, составляющих нижний уровень иерархии, были посвящены предыдущие главы.

В настоящей главе рассмотрены кибернетические принципы синтеза и анализа не отдельных процессов, а их совокупности в виде агрегатов, составляющих технологическую нитку аппаратов на втором уровне иерархии — на уровне цеха химического завода.

Если на первой степени иерархии отыскиваются оптимальные режимы работы отдельных аппаратов, то на второй ступени иерархии при синтезе из типовых процессов агрегатов, оптимум для отдельных аппаратов может измениться под влиянием воздействий аппаратов в агрегате друг на друга. Поэтому *синтез химико-технологической системы (ХТС)* должен предусматривать оптимизацию агрегата в целом, определяя наличие общей цели оптимального функционирования всей системы.

При решении задач синтеза и анализа ХТС типовой технологический процесс можно представить как элементарный *технологический оператор*, осуществляющий качественное или количественное воздействие на материальные и энергетические потоки в системе¹. Основные операторы в химической технологии (рис. VII-1, а—VII-1, е): оператор смешения, оператор химического превращения и оператор разделения.



Р и с. VII-1. Операторы химической технологии:

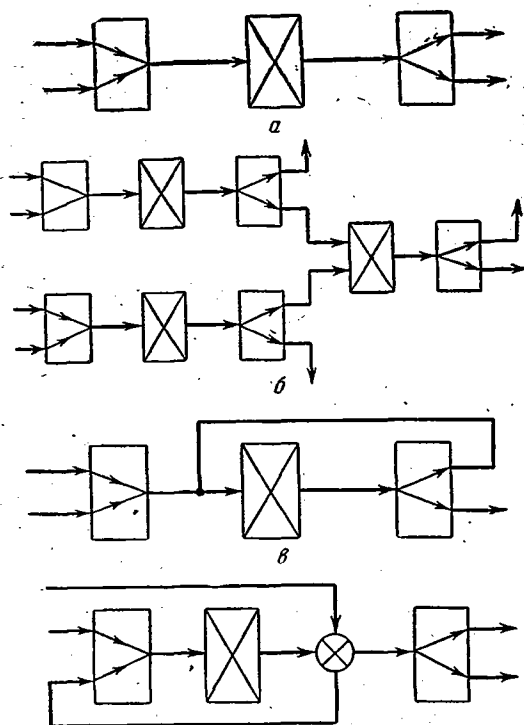
а — оператор смешения; б — оператор химического превращения; в — оператор разделения; г — оператор нагрева или охлаждения; д — оператор сжатия или расширения.

Эти три типа операторов составляют основу любого технологического процесса. Кроме того, в технологической системе участвуют *вспомогательные операторы*, осуществляющие нагрев (охлаждение) и сжатие (расширение) (рис. VII-1, г, д).

При синтезе любых химических производств

могут быть использованы следующие типы *технологических связей* между аппаратами: *последовательный* поток (рис. VII-2, а), который применяют в блочных химико-технологических схемах (например, производство аммиака), а также в случае необходимости повышения эффективности данного технологического оператора (например, для достижения более высокой степени превращения используют каскад химических реакторов); *параллельный* поток (рис. VII-2, б), который применяют в случае, если нужно увеличить мощность системы, а также при параллельном получении полупродуктов А и В, идущих на производство продукта С; *обратный* поток — *рецикл* (рис. VII-2, в), применяемый для более полного использования сырья или энергии, а также для целей регенерации; *перекрестный* поток (рис. VII-2, г), обеспечивающий эффективное использование энергии в системе.

Синтез ХТС осуществляют по следующим этапам: 1) этап согласования и распределения потоков, на котором определяют материальные и энергетические потоки в системе, выбирают нагрузки на аппараты, решая уравнения балансов (этот этап является основным для дальнейших расчетов создаваемой системы); 2) этап выбора и расчета технологического оборудования, во время которого рассчитывают капитальные затраты на систему; 3) этап построения стоимостной модели системы, на котором определяют все затраты по созданию системы, формулируют объективную целевую функцию и рассматривают различные варианты возможных схем производства; 4) этап оптимизации целевой функции путем варьирования параметров, входящих в стоимостную модель; окончание расчетов на этом этапе соответствует выбору технологической схемы производства.



Р и с. VII-2. Химико-технологическая система с последовательным (а), параллельным (б), обратным (в) и перекрестным (г) потоками.

При решении задач оптимизации простейших химико-технологических цепей (последовательных и параллельных) возможно применение классических методов оптимизации, а также метода динамического программирования и принципа максимума. Однако оптимизация сложных химико-технологических цепей, содержащих разветвления и рециклы, требует разработки специальных методов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ СИНТЕЗА ХТС И МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ

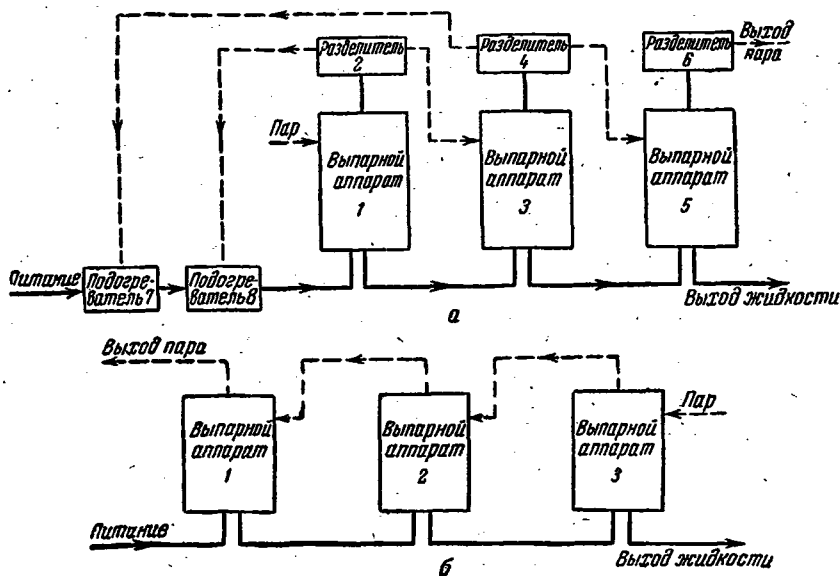
При синтезе химических производств могут быть поставлены две задачи:

1) Требуется отыскать наилучшую технологическую структуру данного производства путем сравнения различных вариантов технологических схем при заданных типах технологических процессов и аппаратов. В этом случае каждый процесс, входящий в систему, задают только своими входными характеристиками без детального математического описания. Это дает возможность соединить отдельные процессы между собой путем объединения соответствующих информационных потоков и получить представление о свойствах системы в целом.

2. Выбрать типы технологических процессов и аппаратов и оптимизировать их режимные показатели, если технологическая структура данного производства задана. При этом каждый входящий в систему процесс рассматривают не как «черный ящик», а представляют системой уравнений, включающей также и его кинетические характеристики (используют математическую модель типового процесса). Далее путем преобразований эти уравнения упрощают и затем решают задачу оптимизации режимных показателей.

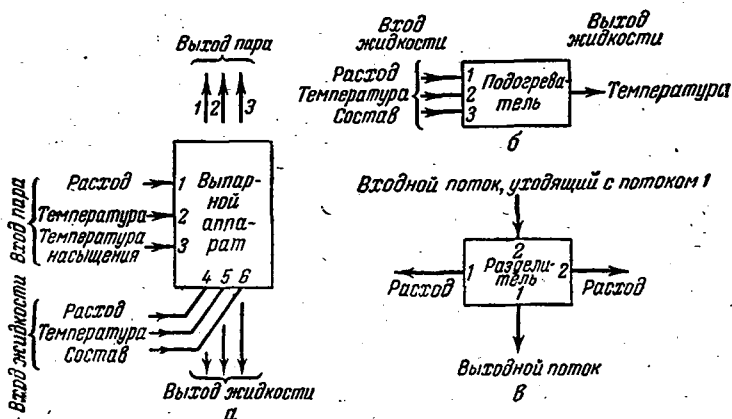
Обе задачи синтеза ХТС имеют свои преимущества и недостатки в смысле сложности вычислительной программы для их решения. Решение первой задачи проще и не требует от инженера специальных знаний по программированию, однако сопровождается длительной вычислительной процедурой. Решение второй задачи позволяет более быстро осуществить оптимизацию аппаратов, но требует для этого дополнительных знаний и математических методов оптимизации и программирования.

Рассмотрим в общих чертах вычислительную программу, применение которой наиболее эффективно для определения оптимальной технологической структуры химического производства⁴. Пусть требуется отыскать оптимальную технологическую схему выпарной системы из трех выпарных аппаратов. Возможны два варианта организации потоков пара и раствора: прямоточный с предварительным подогревом питания (рис. VII-3, а) и противоточный (рис. VII-3, б). Для решения задачи необходимо иметь три типа математических моделей — выпарного аппарата, теплообменника и разделителя потоков, связывающих входные и выходные параметры соответствующих процессов (рис. VII-4). Так, выпарной аппарат

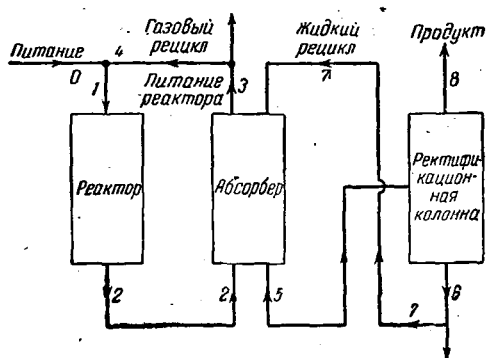


Р и с. VII-3. Прямоточная (а) и противоточная (б) выпарные системы:
1—8 — информационные потоки (см. рис. VII-4).

имеет шесть входных параметров: три для жидкого потока (расход, температура, состав) и три для поступающего пара (расход, температура насыщения). Каждому информационному потоку присваивают номер (например, температура — 2), который используют при установлении связей между аппаратами. В данной вычислительной программе каждый физический поток представляют несколькими



Р и с. VII-4. Символическое представление входных и выходных потоков выпарного аппарата (а), подогревателя (б) и разделителя потоков (в).



Р и с. VII-5. Типовая структура химического производства.

информационными потоками, что является более гибким представлением по сравнению с программой, оперирующей с информационными потоками, аналогичными физическим потокам, но с несколькими численными значениями параметров.

В начале решения задачи синтеза необходимо ввести связи между аппаратами, пронумеровать аппараты и установить порядок их расчета; чтобы минимизировать число уравнений и исключить

итеративные процедуры. Это осуществляют в вычислительной программе с помощью специальной операции *A* (2, 1, 6, 6), означающей, что аппарат 2 относится к типу 1 и имеет шесть входов и шесть выходов. Тип аппарата указывает на характер вычислительной процедуры (например, тип 1 может означать расчет выпарного аппарата). После такой нумерации аппаратов устанавливают связи между ними посредством другой специальной операции *B* (1, 4, 2, 4), означающей, что аппарат 1 по выходу 4 соединяется с аппаратом 2 через вход 4. Тогда, например, для среднего выпарного аппарата 3 в системе с прямоточной связью будут отражены так: операции *B* (2, 2, 3, 1); (1, 2, 3, 2); (1, 3, 3, 3); (1, 4, 3, 4); (1, 5, 3, 5); (1, 6, 3, 6). Для выпарного аппарата 2 в противоточной системе имеем: операции *B* (3, 1, 2, 1); (3, 2, 2, 2); (3, 3, 2, 3); (1, 4, 2, 4); (1, 5, 2, 5); (1, 6, 2, 6).

Для более компактной записи программы вычислений используют АЛГОЛ. Далее рассчитывают тепловые и материальные потоки полученной системы связанных аппаратов с учетом рециклов.

Решение второй задачи синтеза ХТС может быть проиллюстрировано на примере типовой технологической схемы, показанной на рис. VII-5. В рассматриваемой схеме существует функциональная взаимосвязь аппаратов. Так, реактор, обеспечивающий высокую степень превращения, облегчает работу узла разделения; с другой стороны работа реактора с низкой степенью превращения может быть скомпенсирована за счет интенсификации процесса абсорбции. Следовательно, существует компромиссный вариант в выборе этого оборудования. Аналогично существует связь между абсорбером и ректификационной колонной: более эффективный абсорбер — меньшие требования к ректификации. Таким образом, необходимо рассматривать технологическую систему в целом и определять характеристики отдельных процессов в соответствии с общей задачей оптимизации.

В этом отношении данный пример отличается от рассмотренного выше, в котором изучалась структура потоков для большого числа

возможных вариантов технологической схемы. Здесь же решают задачу оптимизации взаимосвязанных процессов в рамках фиксированной технологической схемы с большим числом переменных, когда каждый n -ый аппарат имеет k входных и m выходных переменных. Если между входными и выходными переменными (потоками) существует линейная связь, то математическая модель аппарата может быть записана в виде

$$[Y_{ml}^n] = [R_{mk}^n] \times [X_{kl}^n]$$

Здесь $[Y_{ml}^n]$ и $[X_{kl}^n]$ — векторы выходных и входных переменных соответственно; $[R_{mk}^n]$ — матрица преобразования, которая состоит из столбцов, отвечающих каждой входной переменной, и из строк, соответствующих каждой выходной переменной, а ее матричный элемент представляет собой некоторую функцию преобразования входной переменной в выходную. Элементы матрицы преобразования получают путем совместного решения линейаризованных уравнений кинетики, фазового равновесия и материального баланса ХТС.

При соответствующих допущениях матрица преобразования может быть полностью независимой от вектора входного потока. Например, при рассмотрении ректификационной колонны для любых двух компонентов i и j может быть записано уравнение

$$\alpha = \frac{f_i/(1-f_i)}{f_j/(1-f_j)}$$

которое означает, что составы легко- и тяжелолетучих компонентов $f_{i(j)}$ определяют минимальное число ступеней разделения N . Матрица преобразования для ректификационной колонны остается постоянной, если составы компонентов заданы и относительная летучесть α_{ij} не изменяется. Для абсорбера степень разделения определяется числом ступеней разделения и фактором диффузионного потенциала. Матрица преобразования для абсорбера также остается постоянной при изменениях состава питания, не влияющих на фактор диффузионного потенциала.

В случаях, когда протекает необратимая реакция первого порядка в гомогенных проточных реакторах, степень превращения зависит от типа реактора:

для реактора полного смешения

$$x_c = 1 - \frac{1}{1 + k\tau}$$

для реактора полного вытеснения

$$x_b = 1 - \exp(-k\tau)$$

Поскольку матрица преобразования для проточных реакторов зависит только от времени пребывания и константы скорости реакции (или температуры), она остается постоянной при изменениях в составе питания.

Путем использования матриц преобразования расчеты материальных балансов могут быть значительно облегчены. Вообще для повышения эффективности вычислительной программы при решении подобных задач целесообразно придерживаться следующих правил:

1. Минимизировать число уравнений, которые должны быть решены при расчете материальных балансов по рециклам, путем алгебраических преобразований исходных уравнений.

2. Выделить расчет материального баланса из конструктивных расчетов оборудования (это уменьшит объем расчетов); выбрать такие параметры, которые облегчали бы вычисления, а не параметры, являющиеся очевидными физическими входами (например, величины потоков питания). Часто удобно выбрать для этой цели составы потоков в рециркуляционных цепях. Выбор фиксированных параметров должен обеспечивать выполнение двух предыдущих правил.

В соответствии с указанными правилами для технологической схемы (см. рис. VII-5) удобно задаться составом потока, поступающего в реактор (поток 1). Если эта величина известна и принципиальные размеры и технологические параметры реактора установлены, то модель реактора, расчет которой сопровождается довольно длинной вычислительной процедурой, может быть использована лишь однажды, чтобы найти степени превращения различных компонентов в реакторе. Если часть продукта из потока 2 выделяется в абсорбере, а температуру и давление процесса абсорбции принимают как фиксированные параметры, то появляется возможность совместного решения в замкнутом контуре реактор — абсорбер (от потока 1 до потока 4) без какой-либо итерации.

После того как выполнен балансовый расчет по замкнутым контурам реактор — абсорбер и абсорбер — ректификационная колонна, если это необходимо, выполняют кинетический расчет абсорбера, чтобы убедиться, что температура и расход потока через аппарат соответствуют заданным требованиям. Эти расчеты также могут быть упрощены и выполнены без итераций, если предположить, что по концам колонны достигается равновесие, причем значения параметров, соответствующих равновесию, фиксированы. Путем кинетического расчета ректификационной колонны уточняют состав флегмы и ее величину. Расчет заканчивают операцией оптимизации аппаратов системы, оптимальный режим которых определяют варьированием семи технологических параметров.

Анализ ХТС с применением теории графов и топологии. Рассмотренные выше вычислительные программы не позволяют наглядно устанавливать связь между структурой (топологией) и количественными характеристиками химико-технологических систем. От этого недостатка свободны методы анализа ХТС, основанные на применении теории графов и топологии. Для анализа ХТС возможно применение потоковых, информационных и сигнальных графов⁶⁻⁷.

Потоковый граф — это направленный граф, вершины которого соответствуют аппаратам, входящим в данную ХТС, а дуги (ветви), устанавливающие взаимосвязь между вершинами, соответствуют ма-

териальным и энергетическим потокам системы (рис. VII-6).

На основе изучения топологических свойств потоковых графов ХТС можно решить задачу декомпозиции сложной системы на подсистемы, выделить технологические участки с обратными потоками, что позволяет упростить дальнейший анализ ХТС.

Каждому потоковому графу ХТС можно поставить в соответствие матрицу смежности H , которая отражает наличие связи между вершинами потокового графа и имеет общий элемент $h_{ij} = 1$ (0), если i -ая вершина графа связана дугой с j -ой вершиной. Порядок матрицы смежности H равен $(m \times m)$, где m — число вершин потокового графа ХТС.

Показано, что элемент $P_{ij} = 1$ матрицы $P_\lambda = H^\lambda$ (полученной возведением матрицы смежности H в степень λ) отражает наличие в потоковом графе ХТС пути, состоящего из λ дуг и идущего из i -ой вершины в j -ую вершину графа. При образовании матрицы P_λ используют правила булевой алгебры. Если в потоковом графе ХТС имеются рециклы, то по мере увеличения λ на главной диагонали матрицы P_λ будут появляться единицы, так как путь любой длины, кратной длине замкнутого пути рецикла, может быть получен за счет самого рецикла.

Используем рассмотренные выше свойства матрицы смежности H и матриц P_λ для решения задачи декомпозиции ХТС, потоковый граф которой (рис. VII-7) состоит из восьми вершин и тринадцати дуг. Поток вещества или энергии в данной ХТС между аппаратами i и j обозначим через q_{ij} . Потоки q_1 и q_4 являются входными для системы, а поток q — выходным. Уравнения материальных или энергетических балансов для рассматриваемой ХТС имеют вид

$$q_1 - q_{12} - q_{13} = 0 \quad (\text{VII},1)$$

$$q_{12} + q_{32} - q_{23} = 0 \quad (\text{VII},2)$$

$$q_{23} + q_{13} - q_{32} - q_{35} = 0 \quad (\text{VII},3)$$

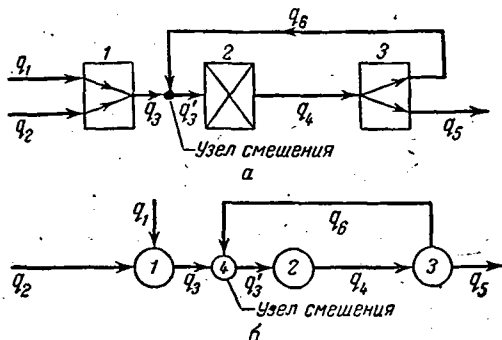
$$q_4 - q_{45} = 0 \quad (\text{VII},4)$$

$$q_{35} + q_{45} + q_{75} - q_{56} = 0 \quad (\text{VII},5)$$

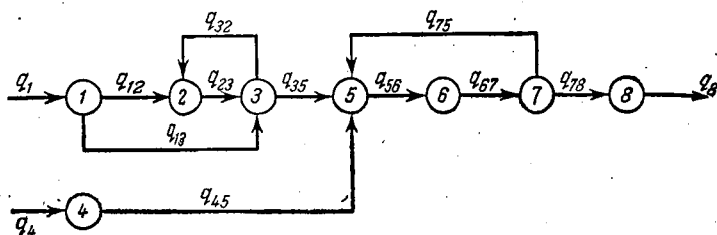
$$q_{56} - q_{67} = 0 \quad (\text{VII},6)$$

$$q_{67} - q_{75} - q_{78} = 0 \quad (\text{VII},7)$$

$$q_{78} - q_8 = 0 \quad (\text{VII},8)$$



Р и с. VII-6. Структурная схема химико-технологической системы (а) и соответствующий ей потоковый граф (б); q_i — потоки вещества или энергии системы.



Р и с. VII-7. Потокосый граф некоторой химико-технологической системы.

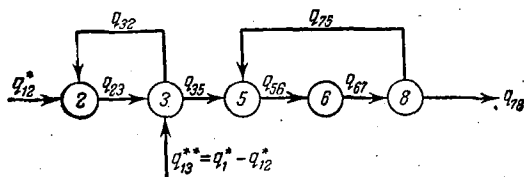
Следовательно, получено восемь взаимосвязанных уравнений балансов с тринадцатью переменными, часть из которых может быть задана. Чтобы упростить процесс решения системы уравнений балансов ХТС (VII,1)–(VII,8), необходимо установить порядок расчета уравнений и выделить группы уравнений, которые нужно решать совместно. Для этого осуществим декомпозицию потокосового графа ХТС (рис. VII-7) на подсистемы более низкого порядка, которые могут включать как отдельные вершины, так и небольшие группы вершин графа.

Анализ матрицы смежности потокосового графа ХТС (рис. VII-7)

$$N=4 \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

показывает, что в ХТС отсутствуют единичные рециклы (не имеется ни одного единичного элемента на главной диагонали матрицы N); столбцы 1 и 4, содержащие только нулевые элементы, соответствуют вершинам потокосового графа, которые не имеют вершин-предшественников, а строка 8, содержащая также только нулевые элементы, соответствует вершине потокосового графа, которая не имеет вершин-потомков. Вершины 1 и 4 потокосового графа ХТС (рис. VII-7) представляют собой самостоятельные подсистемы, для которых уравнения (VII,1) и (VII,4) рассматривают как начальные шаги вычислительной процедуры решения балансовых уравнений (VII,1)–(VII,8), основанные на внешней исходной информации: q_1^* , q_4^* и q_{12}^* — заданные переменные. Вершина 8 потокосового графа ХТС также представляет собой самостоятельную подсистему, балансовое уравнение для которой (VII,8) соответствует последнему шагу вычислительной процедуры, основанному на внутренней информации ХТС: q_{78}^{**} — переменная, определенная из анализа балансовых уравнений (VII,1) — (VII,7).

Р и с. VII-8. Преобразованный потоковый граф химико-технологической системы, полученный после первого и второго этапов декомпозиции.



Поэтому исходную матрицу смежности H упрощают, вычеркивая строки и столбцы с номерами 1, 4, 8, и получают матрицу смежности

$$H_1 = \begin{matrix} & \begin{matrix} 2 & 3 & 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

которой соответствует преобразованный потоковый граф (рис. VII-8).

Рассмотрение потокового графа (см. рис. VII-8) и матрицы смежности H_1 , которая не содержит ни строк, ни столбцов, состоящих только из нулевых элементов, показывает, что в потоковом графе имеются вершины, образующие замкнутые циклические группы (или рециклы). Независимыми рециклами потокового графа ХТС называют такие рециклы, которые не содержат вершин, входящих в другие рециклы. Вершины потокового графа ХТС, входящие в независимые рециклы, образуют самостоятельную подсистему, а балансовые уравнения этих вершин необходимо решать совместно.

Анализ матрицы $P_2 = H_1^2$, которая имеет вид

$$P_2 = \begin{matrix} & \begin{matrix} 2 & 3 \\ 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

и подматрицы H'_1 матрицы H_1

$$H'_1 = \begin{matrix} & \begin{matrix} 2 & 3 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} & \begin{bmatrix} -0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

показывает, что вершины 2 и 3 принадлежат независимому рециклу (это следует непосредственно из рассмотрения потокового графа на рис. VII-8) и образуют самостоятельную подсистему. Совместное решение балансовых уравнений (VII,2) и (VII,3) дает третий шаг вычислительной процедуры. Дальнейший этап декомпозиции исходного потокового графа (рис. VII-7) состоит в том, что матрицу H_1

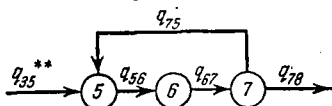


Рис. VII-9. Поточковый граф подсистемы, образованный вершинами 5, 6 и 7.

упрощают путем вычеркивания строк и столбцов с номерами 2 и 3, в результате чего получают матрицу смежности

$$H_2 = \begin{matrix} & \begin{matrix} 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 5 & 0 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 1 \\ 7 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

которой соответствует поточковый граф на рис. VII-9. Анализ этого графа и матрицы $P_3 = H_2^3$

$$P_3 = \begin{matrix} & \begin{matrix} 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

показывает, что группа вершин 5, 6 и 7 поточкового графа на рис. VII-9 образует самостоятельную подсистему. Совместное решение балансовых уравнений (VII,5), (VII,6) и (VII,7) дает четвертый шаг вычислительной процедуры. Вычислительная процедура решения балансовых уравнений ХТС (VII,1)—(VII,8), полученная путем осуществления декомпозиции поточкового графа ХТС (рис. VII-7), представлена ниже:

Этап декомпозиции
поточкового графа ХТС

Уравнение подсистем

I	(1)
II	(4)
III	(2) и (3)
IV	(5), (6) и (7)
V	(8)

Решение задачи декомпозиции поточкового графа ХТС легко реализуют с помощью вычислительных машин⁹.

При анализе математического описания ХТС с большим числом варьируемых параметров эффективность и простота вычислительной процедуры во многом зависят от выбора переменных, которые должны быть заданы, как известные параметры перед началом вычислений^{6,8}. Математическое описание ХТС в общем виде может быть представлено как совокупность N уравнений с M неизвестными (причем обычно $N < M$), а именно

$$f_i(x_j) = 0 \quad (\text{VII},9)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, M$. Для каждого i -го уравнения из выражения (VII,9) справедливо равенство

$$f_i(x_j) = \sum_{j=1}^M a_{ij} x_j \quad (\text{VII},10)$$

Чтобы решить систему уравнений (VII,9), необходимо выбрать $r = M - N$ независимых (свободных) переменных и выразить N неизвестных как функции r свободных переменных. Существует много различных вариантов выбора r независимых переменных из общего числа M неизвестных. Однако система уравнений (VII,9) может быть решена только при таком выборе r независимых переменных, когда минор порядка N , полученный из матрицы коэффициентов $[a_{ij}]$

системы уравнений (VII-9) вычеркиванием r строк и столбцов, соответствующих независимым переменным, отличен от нуля. В инженерной практике расчета уравнений математического описания сложных ХТС применение метода решения, основанного на отыскании ненулевого минора приводит к громоздким вычислительным процедурам. Рассмотрим алгоритм решения системы уравнений математического описания ХТС (VII,9), позволяющий осуществить удачный выбор r независимых переменных, который приводит либо к ациклической структуре решения уравнений (VII,9), либо к циклической структуре решения с наименьшим числом итераций. Этот алгоритм основан на анализе информационного двудольного (двустороннего) графа, отражающего логическую структуру системы уравнений.

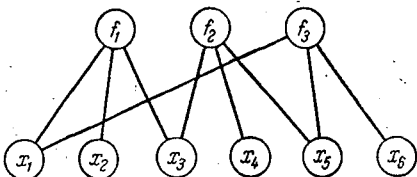
Информационный двудольный граф состоит из группы f узлов, соответствующих уравнениям, и группы x узлов, соответствующих переменным системы уравнений; ветви двудольного графа показывают взаимосвязь между уравнениями и переменными. Н е о р и е н т и р о в а н н ы й двудольный граф, соответствующий системе уравнений математического описания ХТС

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, x_3) &= 0 \\ f_2(x_3, x_4, x_5) &= 0 \\ f_3(x_1, x_5, x_6) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VII}, 11)$$

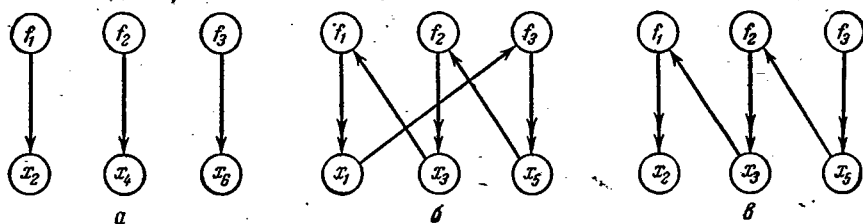
представлен на рис. VII-10.

Для получения алгоритма решения системы уравнений математического описания ХТС двудольный граф ориентируют следующим образом. Если переменную x_i рассматривают как входную переменную уравнения f_j , т. е. уравнение f_j решают относительно переменной x_i , то ветвь двудольного графа, соединяющую узлы f_j и x_i , ориентируют из узла f_j к узлу x_i , а все другие ветви, связанные с узлом f_j , направляют к узлу f_j . Как правило, переменные, отражающие конструктивные параметры аппаратов ХТС, не принимают в качестве выходных переменных и ветви, соответствующие этим узлам, x должны быть направлены к узлам f .

Степенью узла ρ двудольного графа называют число ветвей графа, связанных с этим узлом. Основной принцип алгоритма, позволяющего отыскать удачный выбор независимых переменных и обеспечивающего оптимальную структуру решения уравнений математического описания ХТС, состоит в том, что о р и е н т и р о в а н н ы й двудольный граф, соответствующий ациклической структуре решения системы уравнений, должен содержать по крайней мере один узел x_i со степенью $\rho(x_i) = 1$ и один узел f_j со степенью $\rho(f_j) = 1$. Это понятно, так как каждый направленный путь в ориентированном двудольном графе, соответствующем ациклической структуре решения, должен оканчиваться в узле x_i . Если узлы x_i и f_j , имеющие каждый степень $\rho = 1$, удалить из двудольного



Р и с. VII-10. Двудольный граф, соответствующий системе уравнений (VII,11).



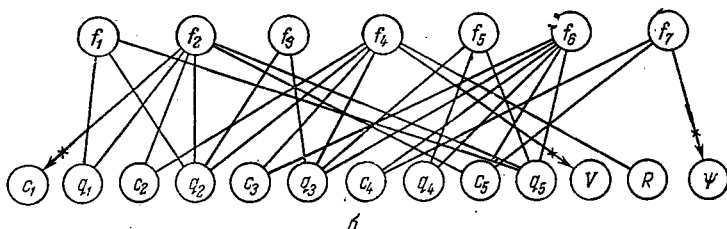
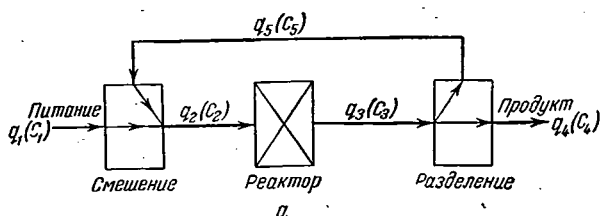
Р и с. VII-11. Ориентированные двудольные графы, соответствующие различным вариантам выбора независимых переменных.

графа, то полученный двудольный подграф не должен содержать контуров, т. е. он должен также содержать, по крайней мере, один узел x_k и один узел f_n , имеющие каждый степень $\rho = 1$.

Применим этот алгоритм для решения уравнений математического описания ХТС (VII,11). Возможны три варианта выбора $r = 3$ независимых переменных.

В первом варианте в качестве независимых переменных выбирают x_1, x_3 и x_5 , попарно входящие в каждое из уравнений (VII, 11). В результате этого получают ориентированный двудольный граф (рис. VII-11, а), из которого следует, что все три уравнения можно решить сразу, причем порядок решения не имеет значения.

Во втором варианте в качестве независимых переменных выбирают непарные переменные x_2, x_4 и x_6 . Двудольный граф, соответствующий этому выбору (рис. VII-11, б), указывает на необходимость одновременного решения всех трех уравнений, причем



Р и с. VII-12. Структурная схема химико-технологической системы (а) и неориентированный двудольный граф (б), соответствующий системе уравнений (VII,12).

возникает итеративная вычислительная процедура, а структура решения уравнений становится неопределенной.

В третьем варианте выбирают независимыми переменными x_1 , x_4 и x_8 . Ориентированный двудольный граф (рис. VII-11, б) теперь не содержит контуров, а структура решения уравнений (VII,11) вполне однозначна: первым решают уравнение f_3 относительно выходной переменной x_5 , которую далее используют для решения уравнения f_1 относительно переменной x_2 .

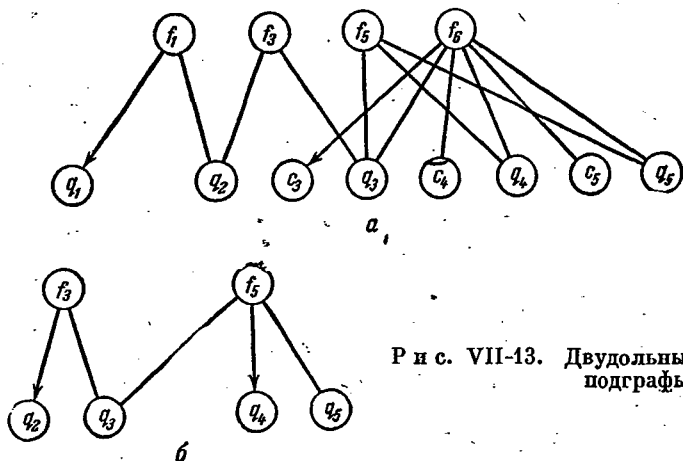
Применим алгоритм, рассмотренный выше, для разработки структуры решения уравнений математического описания ХТС (рис. VII-12, а) ¹⁰

$$\left. \begin{array}{ll} f_1 & q_1 + q_5 - q_2 = 0 \\ f_2 & q_1 c_1 + q_5 c_5 - q_2 c_2 = 0 \\ f_3 & q_2 - q_3 = 0 \\ f_4 & q_2 c_2 - q_3 c_3 - R c_3 V = 0 \\ f_5 & q_3 - q_4 - q_5 = 0 \\ f_6 & q_3 c_3 - q_4 c_4 - q_5 c_5 = 0 \\ f_7 & \psi c_4 = c_5 \end{array} \right\} \quad (\text{VII},12)$$

где q_i — общий материальный поток; c_i — концентрация некоторого компонента; R — константа скорости реакции; V — объем реактора; ψ — показатель разделения.

Таким образом, имеем систему уравнений (VII,12), для которой $N = 7$ и $M = 13$, с числом независимых переменных, подлежащих выбору, $r = 6$. На рис. VII-12, б показан неориентированный двудольный граф системы уравнений (VII,12). Алгоритм решения системы уравнений (VII,12) состоит из следующих шагов. На первом шаге отыскивают все узлы двудольного графа со степенью $p = 1$: x узлы и c_1 , V и ψ , которые рассматривают как выходные переменные. На втором шаге из исходного двудольного графа (рис. VII-12, б) вычеркивают x -узлы c_1 , V и ψ , а также связанные с ними f -узлы f_2 , f_4 и f_7 . Получают двудольный подграф (рис. VII-13, а), для которого повторяют операции первого и второго шагов, что приводит к двудольному подграфу (рис. VII-13, б). Окончательно в качестве независимых переменных c_2 , c_3 , c_4 , q_2 , q_3 и R . Общая структура решения системы уравнений (VII,12), представленная на рис. VII-14, является оптимальной, так как не содержит контуров, требующих итеративных вычислений.

При анализе уравнений математического описания ХТС в соответствии с технологическими условиями часто возникает необходимость заранее ограничить величины каких-либо переменных; это нужно учесть при выборе независимых переменных. Например, если существует ограничение на нагрузку реактора, то q_2 фиксируют заранее как независимую переменную, при этом расходуют одну степень свободы, а исходный двудольный граф свертывают с помощью того же алгоритма.



Р и с. VII-13. Двудольные подграфы.

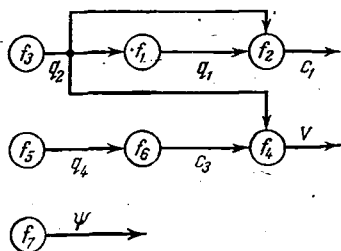
Влияние характеристик отдельных процессов на свойства ХТС в целом удобнее всего выявить с помощью сигнального графа системы.

Сигнальный граф — это направленный линейный граф, соответствующий линейризованным уравнениям математического описания системы, отражающий причинно-следственные связи между переменными (сигналами) и параметрами системы; узлы сигнального графа соответствуют переменным в системе, а ветви — коэффициентам, характеризующим связь между этими переменными. Для ХТС, математическое описание которой имеет вид матричного уравнения

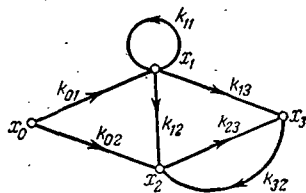
$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{01} & k_{11} & 0 & 0 \\ k_{02} & k_{12} & 0 & k_{32} \\ 0 & k_{13} & k_{23} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

сигнальный граф изображен на рис. VII-15.

Анализ ХТС с применением сигнальных графов значительно упрощает вычисление передаточных функций системы и чувстви-



Р и с. VII-14. Оптимальная структура решения системы уравнений (VII,12).



Р и с. VII-15. Сигнальный граф химико-технологической системы.

тельности характеристик системы к изменению ее параметров, облегчает учет влияния рециклов и действия помех на систему, упрощает задачу разработки инвариантных и слабочувствительных систем управления.

Чувствительность ХТС определяют как отношение изменения коэффициента передачи системы (в процентах) к изменению (в процентах) коэффициента передачи одной из ее подсистем или к изменению некоторого параметра системы⁶

$$S_{K_i}^K = \frac{\partial K/K}{\partial K_i/K_i} = \frac{\partial \ln K}{\partial \ln K_i}$$

где K — общий коэффициент передачи системы; K_i — коэффициент передачи одной из подсистем, или некоторый параметр системы.

Под коэффициентом передачи понимают отношение изменения показателя, характеризующего свойства системы (например, качество продукта), к изменению того или иного внешнего воздействия (например, нагрузки на систему).

Если имеют сигнальный граф ХТС, то чувствительность системы по отношению к изменению параметра α может быть определена непосредственно по графу системы с помощью формулы⁶

$$S_{\alpha}^K = \frac{\Delta_{\alpha}}{\Delta} \frac{\left(\sum_K P_K \times \Delta_K \right)^{\circ}}{\sum_K P_K \times \Delta_K}$$

где Δ — определитель графа; Δ_{α} — определитель графа, из которого удалена ветвь α ; Δ_K — минор определителя графа, соответствующий K -му пути; P_K — передача K -го пути $\left(\sum_K P_K \times \Delta_K \right)$ — сумма, вычисленная для графа, из которого удалена ветвь.

В разомкнутой системе, показанной на рис. VII-16, чувствительность равна 1, т. е. существует однозначное соответствие между изменениями параметров процессов и изменениями характеристик всей системы.

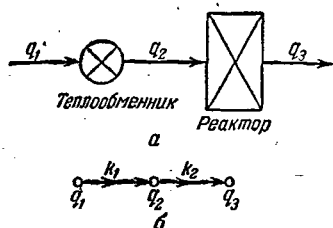
В ХТС с рециклом (рис. VII-17) чувствительность системы по отношению к изменению параметров, характеризующих теплообменник I (коэффициент передачи K_1), равна $S_{K_1}^K = 1$; по отношению к изменению параметров, характеризующих реактор (коэффициент передачи K_2), чувствительность системы

$$S_{K_2}^K = \frac{1}{1 - K_2 \times K_3 \times (1 - c)}$$

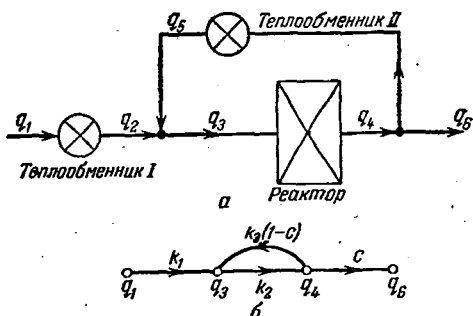
По отношению к изменению параметров, характеризующих теплообменник II, включенный в рецикл (коэффициент передачи K_3)

$$S_{K_3}^K = \frac{K_2 \times K_3 \times (1 - c)}{1 - K_2 \times K_3 \times (1 - c)}$$

Очевидно, в первом случае по отношению к изменению параметров теплообменника I рецикл никакой роли не играет. Однако во втором случае чувствительность системы по отношению к изменениям



Р и с. VII-16. Исходная химико-технологическая система (а) и ее сигнальный граф (б); q_i — тепловой поток.



Р и с. VII-17. Химико-технологическая система с рециклом (а) и ее сигнальный граф (б); q_i — тепловой поток.

в режиме работы реактора может быть уменьшена за счет увеличения воздействия по рециклу. В последнем случае изменения в режиме работы теплообменника II, включенного в рецикл, будут неблагоприятно сказываться на режиме всей ХТС.

На основании этого можно сделать выводы относительно чувствительности ХТС с рециклом. Для существенного уменьшения чувствительности ХТС необходимо, чтобы передача по рециклу была много больше единицы. Чтобы уменьшить чувствительность системы по отношению к изменению параметров данного аппарата, его необходимо включить внутрь замкнутого контура, причем в ту ветвь, по которой потоки движутся в прямом направлении. Желательно, чтобы параметры рецикла (или аппаратов в него входящих), а также аппаратов, не входящих в цепь, охваченную рециклом, менялись как можно меньше, так как рецикл не может уменьшить чувствительности ХТС по отношению к изменению этих параметров. Отсюда также следует, что для обеспечения малой чувствительности системы по отношению к изменениям параметров в самом рецикле необходимо синтезировать многоконтурные системы (например, ввести второй рецикл, охватывающий первый и т. п.). Однако задача синтеза ХТС, содержащих большое число рецикло и перекрестных технологических связей, является очень сложной и требует разрешения многих на сегодня еще неясных вопросов. Например, необходимо решить вопросы о влиянии дополнительных рециклов на свойства ХТС в целом, об аналитических оценках эффективности функционирования ХТС со сложной структурой технологических потоков и др. Поставленные вопросы становятся особенно актуальными при разработке систем управления для сложных ХТС.

В заключение, отметим, что дальнейшая разработка новых эффективных методов анализа и синтеза сложных химико-технологических систем является важной проблемой, решение которой позволит перевести на научную основу проектирование химических производств¹⁰⁻¹².

2. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Применение методов кибернетики в химической технологии открывает возможность *системного анализа*, когда при исследовании или организации производственного процесса, как системы, вся информация, полученная, начиная с лабораторных исследований (рис. VII-18), на опытных установках и при синтезе химико-технологических систем, последовательно накапливается, обогащается и реализуется в виде алгоритмов на ЭВМ. На последнем этапе, после математического моделирования всей химико-технологической системы, обобщенная и систематизированная информация передается для использования при проектировании ХТС. Системный анализ является научной основой резкого сокращения сроков реализации лабораторных разработок в промышленности. Остановимся более подробно на отдельных этапах системного анализа¹³.

На первом этапе — при лабораторных исследованиях — производится определение физико-химических характеристик процесса на уровне микрокинетических, или молекулярных, параметров.

Микрокинетические исследования позволяют определить маршруты реакций и выбрать наиболее достоверный из них, а также рассчитать порядок и константы скоростей реакций. Эти исследования проводят в лаборатории таким образом, чтобы изучить кинетику химической реакции в «чистом виде», без влияния условий перемешивания реагентов, тепловых и диффузионных эффектов и дифференциальных, проточно-интегральных или циркуляционных реакторах. При постановке лабораторных микрокинетических исследований опыты осуществляют с использованием современных научных методов экспериментирования — направленного многофакторного эксперимента, при котором одновременно изменяют несколько наиболее существенных параметров и целенаправленно обеспечивают «выход процесса в оптимальный режим». При проведении микрокинетических исследований обязательно применяют ЭВМ, на которой быстро просматривают все возможные решения кинетических уравнений и выбирают наиболее достоверный маршрут химической реакции при разных температурных условиях. Использование научного метода направленного многофакторного эксперимента ЭВМ резко сокращает число необходимых опытов и позволяет определить оптимальные условия течения химической реакции. В связи с этим обязательной составной частью оборудования химической лаборатории должна быть ЭВМ (на рис. VII-18 аналоговая машина).

На втором этапе — при макрокинетических исследованиях химико-технологических процессов — на опытных, или пилотных, установках — изучают влияние на химическую кинетику таких факторов, которые проявляются при производственной реализации химического процесса, а именно, условия организации потоков реагентов и их перемешивания (учет типа предпо-

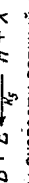
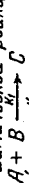
лагаемого промышленного аппарата), влияние тепловых и диффузионных эффектов в аппаратах.

Макрокинетические исследования начинают с выбора типа аппарата и его математической модели и опыты проводят на укрупненных опытных установках. В настоящее время все многообразие химико-технологических аппаратов и протекающих в них процессов можно систематизировать по видам их математических моделей (модели вытеснения, смешения, диффузионные, ячеечные и комбинированные). Подготовленность математического описания этих видов моделей позволяет составить полную математическую модель реального химико-технологического процесса с учетом макрокинетических ограничений, полученных из конкретных промышленных условий протекания процесса. В недалеком будущем химическая технология представит для научного исследования всех типовых процессов химико-технологических производств наборы программ и алгоритмов их математических моделей.

Все исследования химико-технологического процесса на макроуровне проводят также с использованием ЭВМ, что резко сокращает число требуемых опытов и позволяет отрабатывать на промышленной установке только оптимальные варианты протекания химико-технологического процесса. На стадии

Микрокинетика

1. Механизм химической реакции



2. Константы скорости реакций, константы равновесия, начальные концентрации исходных реагентов

$$\frac{dC_A}{dt} = -K_1 C_A C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_B + K_3 C_C C_P$$

$$\frac{dC_C}{dt} = K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_B - K_3 C_C C_P$$

$$\frac{dC_D}{dt} = K_2 C_C C_B + K_3 C_C C_P - K_4 C_D C_E$$

$$\frac{dC_E}{dt} = K_4 C_D C_E - K_3 C_C C_P$$

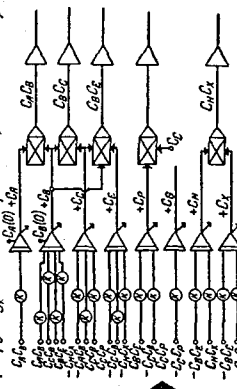
$$\frac{dC_P}{dt} = K_3 C_C C_P - K_2 C_C C_B$$

$$\frac{dC_G}{dt} = K_3 C_C C_P - K_2 C_C C_B$$

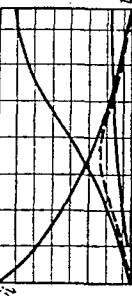
$$\frac{dC_H}{dt} = K_4 C_D C_E - K_3 C_C C_P$$

$$\frac{dC_X}{dt} = K_3 C_C C_P - K_2 C_C C_B$$

4. Применение аналоговой вычислительной машины для исследования кинетики реакции (структурная схема решающих элементов)



5. Графики "машинного" решения



Макрокинетика

1. Выбор типа химического реактора

2. Математическая модель

$$\frac{dC_A}{dt} = -D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + U \frac{\partial C_A}{\partial t} + W_1$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - U C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{C_p} \sum H_i W_i - \frac{4\alpha}{C_p} (T - T_c)$$

3. Установление адекватности

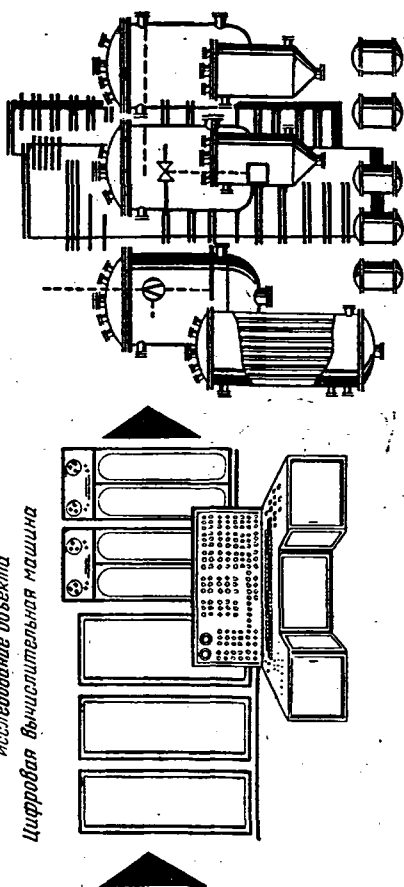
Уточнение структуры гидродинамической модели

Уточнение области течения процесса: адиффузионная; бикинетическая; обесфазная

Тепловая устойчивость

Оптимизация

Динамика процессов (выбор каналов управления)



Р и с. VII-18. Схема системного анализа процессов химической технологии.

изучения макрокинетики необходимо использовать описанные в этой книге методы моделирования и оптимизации, законы макрокинетики и принципы конструирования химико-технологических аппаратов.

В результате исследований на микро-и макро-уровнях объективно формулируют все необходимые и достаточные условия для создания оптимального химико - технологического процесса.

После проведения микро- и макрокинетических исследований химико-технологического процесса и его математической формализации осуществляют собственно математическое моделирование процесса на ЭВМ. Коэффициенты уравнений математической модели процесса находят и корректируют непосредственно на укрупненной опытной установке путем проведения специальных экспериментов. Для установления адекватности

математической модели исследуемому химико-технологическому процессу используют экспериментальный метод нанесения возмущения или введения вещества (индикатора) и исследуемый аппарат для получения кривой отклика, или переходной характеристики системы, описывающей ее свойства, а также применяют статические оценки.

На третьем этапе решаются задачи синтеза и анализа химико-технологических систем (ХТС). Эти задачи условно можно разделить на два класса:

1. Операционные задачи, связанные с выбором структуры технологических связей между частями системы (аппаратами или совокупностями аппаратов), оптимальным планированием поведения системы в целом и по частям. Операционные задачи решают на стадии оптимального проектирования ХТС.

2. Функциональные задачи по реализации планов и стратегии функционирования ХТС в обстановке возникновения тех или иных ситуаций, не предусмотренных при проектировании. Функциональные задачи решают при управлении ХТС в условиях производства.

Решение указанных задач предполагает наличие математической модели ХТС, которая должна уже отражать не только отдельные процессы и технологические связи между ними, но и экономические критерии функционирования системы, динамику взаимодействия элементов системы, имеющих разные, а порой и противоречивые цели функционирования.

Основные трудности, возникающие при математическом анализе и синтезе ХТС, состоящих из большого числа аппаратов, обусловлены многомерностью решаемых задач и связанной с ней проблемой декомпозиции, а также способом представления математического описания отдельных процессов. С целью преодоления этих трудностей для решения задач анализа и синтеза ХТС необходимо применять математические методы теории графов, топологии, матричного исчисления и теории множеств.

Основная задача химического производства заключается в получении заданного продукта при минимальной стоимости оборудования и максимальном использовании сырья и энергии, т. е. при минимальных капитальных затратах. Указанная цель может быть достигнута оптимальным выбором требуемого технологического оборудования и построения рациональной технологической схемы его соединения.

Изложенный выше системный подход имеет следующие достоинства:

1. Не делается ничего лишнего ни на одной стадии исследования процесса. Получается только необходимая и достаточная информация.

2. Обратные связи с ЭВМ на каждой стадии исследования резко сокращают время собственно экспериментирования. Опыты ставятся только такие, которые подтверждают наличие оптимального режима. Таким образом, повышается эффективность всего исследования, так как уменьшаются материальные расходы на опыты, сокращается время, необходимое для полного изучения исследуемых факторов, сохраняются силы исследователей и т. д.

3. Информация, полученная на каждой стадии изучения процесса, последовательно обогащается до получения полной математической модели процесса в целом.

4. Результаты лабораторных исследований могут быть реализованы в промышленности в кратчайшие сроки.

Системный подход становится единственно возможным путем научного исследования всех вновь разрабатываемых процессов.

Перспективы создания и развития химических предприятий. Ближайшей перспективой развития химических предприятий является создание *заводов-автоматов*. В химической промышленности, особенно там, где процессы превращения вещества происходят

в непрерывном потоке, имеются следующие объективные предпосылки для решения этой проблемы:

1. Непрерывный характер технологических процессов обуславливает возможность их автоматизации.

2. Методы математического моделирования процессов химической технологии и достижения прикладной кибернетики позволяют с помощью ЭВМ воспроизводить проектируемые процессы с достаточной точностью, что обеспечивает кибернетическую организацию процесса.

В основе реализации завода-автомата заложены два принципа:

1. Кибернетически организованный процесс должен исключать автоматику.

9. Эффективность автоматики проявляется при неудовлетворительно организованном (или спроектированном) процессе.

В настоящее время системы автоматического управления (САУ) с применением управляющей вычислительной машины (УВМ) при установке их на действующем химическом производстве, как правило, обнаруживают ошибки и несовершенства проектирования, т. е. выполняют функции аналиторов производства. Значительная часть алгоритма управления и связанный с ним объем памяти УВМ и время затрачиваются на ликвидацию влияния этих несовершенств на нормальное течение технологического процесса. При ликвидации влияния указанных несовершенств эффективность САУ сильно снижается. Так как стоимость САУ значительная, а надежность их относительно мала, то экономически выгоднее идти по пути реконструкции отдельных узлов процесса. Функции же анализа производства может взять на себя мобильная система сбора и переработки информации, которую после выдачи рекомендаций по усовершенствованию САУ можно установить на другом объекте.

Объем САУ химико-технологического процесса — количественный показатель несовершенства технологии — следствие неполноты знаний о процессе.

При проектировании завода-автомата можно выделить следующие этапы проектирования: а) проектирование технологической схемы процесса; б) проектирование САУ технологических процессов; в) рассмотрение возможностей частичной (или полной) передачи функций САУ самому процессу (за счет организации новых связей и др.); г) корректировка проекта . . . и т. д. Перечисленные этапы обязательно базируются на системном подходе к анализу процессов, описанному выше.

На этапе «б» возможно создание самообучающихся и самонастраивающихся систем автоматического управления, которые, будучи установлены на головных технологических объектах, могут «самостоятельно» отработать алгоритмы управления для последующих серийных процессов. Переход на самообучающиеся системы и их практическая реализация возможны после разработки основных принципов управления типовыми процессами.

Арсенал средств для осуществления этапа «в» может быть весьма значительным. Уже в настоящее время можно видеть проекты, в которых имеются элементы «кибернетической» организации процесса. Примером может служить проект агрегата синтеза аммиака «большой мощности». В этом агрегате увеличение содержания метана в конвертированном газе после отделения конверсии природного газа вызывает накопление метана в циркуляционном газе отделения синтеза аммиака, что ведет к увеличению числа продувок системы. Продувочные газы после выделения из них аммиака сжигаются в топке трубчатого конвертора. Повышение температуры топочных газов, как следствие сжигания метана и водорода, содержащихся в продувочном газе, приводит к снижению содержания метана в конвертированном газе. Эта схема имеет структуру и принципиальные связи подобно операционному усилителю с обратной связью аналоговой вычислительной машины. По аналогии с терминами электроники имеется «глубокая отрицательная обратная связь», которая делает схему нечувствительной к изменениям как на входе системы, так и внутри ее. Обратной связью охвачены отделения шахтной конверсии и конверсии окиси углерода, а также отделение очистки и предкатализа, что в значительной мере упрощает управление агрегатом.

На этапе «в» можно использовать не только организацию новых связей, но и применять вещества-«информаторы», изменение свойств или структуры которых служит для информации о состоянии процесса, и вещества-«регуляторы», незначительная добавка которых может вызвать желаемое изменение параметров процесса. В настоящее время регулирование процессом сопровождается изменением материальных потоков, что неизбежно связано с уменьшением производительности технологических установок. Добавка вещества-«регулятора» не вызовет практически изменения материальных потоков, но может обеспечить управление процессом в желаемом направлении.

При моделировании технологического процесса мы добиваемся возможно полной адекватности электронной модели и процесса. При этом в равной степени можно утверждать, что электрические процессы, протекающие в аналоговой вычислительной машине, отражают химико-технологический процесс или, что химико-технологический процесс отражает электрические процессы, протекающие в данной схеме аналоговой вычислительной машины. Следовательно, можно проектировать процессы таким образом, чтобы часть (или все) функции САУ могли быть возложены на сам процесс или на процесс, организованный параллельно основному и осуществляющий, помимо получения желаемого продукта, управление основным технологическим процессом. Параллельно работающий химико-технологический процесс в данном случае является технологическим аналогом электронного (или пневматического) регулятора.

Таким образом, кибернетически организованный технологический процесс осуществляет функции переработки сырья, ряд функций,

связанных с вычислением обобщенных характеристик своего состояния и функции самоуправления.

В настоящее время наибольшее затруднение для перехода к реализации завода-автомата составляет проблема надежности оборудования процесса и надежности элементов систем автоматического управления. На втором месте стоит проблема, связанная с количеством и качеством предоставляемой информации и быстротой ее переработки. Особое внимание должно уделяться надежности систем автоматического управления, так как выход из строя элемента САУ может повлечь за собой значительные убытки. Создание кибернетически организованных процессов в значительной степени решит эту проблему, так как функции управления будут переданы управляющим процессам, имеющим надежность такую же, как и основной процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н. М., Кафаров В. В., Перов В. Л., Мешалкин В. П., ТОХТ, 4, 2, 152 (1970).
2. Jackson J., Chem. Eng. Sci., 19, 1—4 (1956).
3. Kamatsu S., J. Eng. Chem., 60, № 5, 36 (1968).
4. Andrew S. M., Trans. Inst. Chem. Eng., 46, 4, 123 (1968).
5. Мэзон С., Циммерман Г., Электронные цепи, сигналы и их системы, М., Издательство, 1963.
6. Оре О., Теория графов, Изд. «Наука», 1968.
7. Корах М., Гашко Л., ТОХТ, 2, 3 (1968).
8. Lee W., Christensen J. H., Rudd D. F., A. I. Ch. E., Journal, 12, 6 (1966).
9. Himelblau D. M., Chem. Eng. Sci., 21, № 5 (1966).
10. Кафаров В. В., Перов В. Л., Мешалкин В. П., ДАН СССР, 192, № 3, 598 (1970); ТОХТ, 4, 5, 745 (1970).
11. Нагиев М. Ф., Теория рециркуляции и повышение оптимальности химических процессов, Изд. «Наука», 1970.
12. Островский Г. М., Волин Ю. М., Методы оптимизации сложных химико-технологических схем, Изд. «Химия», 1970.
13. Кафаров В. В., Сб. «Будущее науки», Изд. «Знание», 1971.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоматизированная система управления предприятия (АСУП) 12, 78 сл.
 Автоматы логические 50
 входные аргументы и выходные функции 53
 обратные связи в структуре 53, 54
 синтез 61 сл.
 Адиабатические реакторы
 автотермические 361 сл.
 для изучения кинетики реакций 408
 расчет 330 сл.
 регулирование температуры 458 сл.
 уравнения модели 327 сл.
 Алгебра логики 23, 49, 51, 55, 56
 АЛГОЛ 97
 Алгоритм(ы) 97, 98, 100
 для систем НЦУ 69
 моделирующий 128 сл.
 управления 15, 16, 48, 56 сл., 259 сл.
 систем с памятью 53 сл.
 трех аппаратов 59 сл., 65, 66
 Анализ
 корреляционный 142, 182 сл.
 регрессионный 142, 178 сл., 185 сл.
 системный в химической технологии 483 сл.
 Аналитическая оптимизация процессов, метод(ы)
 вариацонные 141, 142
 множителей Лагранжа 142 сл.
 поиска экстремума 142, 143
 принцип максимума 141, 142
 Аналоговые вычислительные машины 18, 84, 100
 для опробования дифференциальных уравнений скорости 373 сл.
 МН-7 86, 88
 подготовка к набору уравнений 88 сл.
 схема набора структуры ячеечной модели 246, 247
 устройство 85, 86
 Барьер многомерности 141
 Безынерционное звено 26
 Бит 22
 Блок-схемы см. Структурные схемы
 Бокса — Уилсона метод 142, 214
 Брандона метод 142, 189, 190
 Возмущения 9, 10, 12 сл., 19
 в системе регулирования с прямой связью 42, 44, 45

Возмущения
 подача на вход звена, способы 25 сл., 111, 115 сл.
 Время
 выборки для ЦВМ 93
 запаздывания объектов 30
 изодома и предварения регуляторов 35
 оптимальный график (режим) 389
 полураспада 371, 372
 пребывания 102 сл., 114, 115, 299 сл., 336 сл., 351 сл.
 распределения индикатора в реакторах 136 сл.
 Входы и выходы систем 9, 12, 18, 19
 Выход целевых продуктов 300 сл., 454 сл.
 Вычислительные машины
 АВМ см. Аналоговые вычислительные машины
 и Комплексная автоматизация производства 66
 информационные 82, 83
 целесообразность применения 74, 100
 ЦВМ см. Цифровые вычислительные машины
 Гамильтонпан 165 сл.
 Гаусса — Зейделя метод 172
 Генерирующее соотношение 197
 Градиент величины 155, 156
 Градиентная оптимизация процессов, метод 142, 153, 154
 градиента 155, 156
 двух производных 159 сл.
 наискорейшего спуска (крутого восхождения) 155 сл.
 Графы
 информационные двудольные 477 сл.
 потокные 472 сл.
 сигнальные 480 сл.
 Двоичная система счисления 22 сл.
 Дельта-функция 25, 106, 315
 Диаграммы КИП для записи информации 40, 41
 Дисперсия(и)
 возраста всех молекул системы 314
 как разброс величины около среднего значения 103, 113
 коэффициентов
 в планировании экспериментов 195, 196, 200, 205, 207, 212, 213, 217 сл.
 в регрессионном анализе 178 сл.

Дифференцирующее звено 26, 27
Диффузионная модель
реакторов 11 сл., 288 сл., 328 сл.
экстракции в насадочных колон-
нах 267

Дробный факторный эксперимент
(ДФЭ) 196 сл.

Заводы-автоматы 486, 487

Запаздывание
объектов, время 30
чистое, звено 27

Звенья типовые систем 21, 25 сл.

Изображение 107

Инерционное звено 26, 27

Интегрирующее звено 26, 27

Информация 9, 13, 14, 29
единица 22
запись 40, 41
передача 82, 83
слово 93
энтропия, уравнение 24

И-регуляторы 34, 35, 46

Каскад

неидеальных смесителей 274, 275
реакторов 432 сл.

идеального смешения, расчет
152, 153 290 сл.

с различными уровнями сме-
шения 321 сл.

Кпбнергетика, определение 9, 18,
21, 22.

Кинетика химическая 276 сл.,
365 сл., 411 сл.

анализ, метод(ы)

адиабатического реактора 408
временных отношений 376 сл.
гипербол 381 сл.

дифференциальный 373 сл.

избыточных концентраций 373

интегральный 370 сл.

исключений 372

Левеншпиля 375, 376

начальных скоростей 372, 373
полулогарифмической анамор-
фозы 386 сл.

полураспада 371, 372

с турбулизующим генера-
тором 408

циркуляционные 408 сл.

гетерогенных каталитических
реакций 396, 397

и оптимальное время отбора проб
389, 390

подбор и проверка уравнений
реакций 397 сл.

Ключевые компоненты 278 сл.

Колебательное звено 26, 28]

Комбинированные модели реакторов
с байпасом 119, 121, 131, 132,
342 сл.

смешения 115, 118, 120

с циркуляцией 119, 121 сл., 133,
134

ячеечная 123 сл.

($b-m$) и ($m-b$) 307 сл., 338 сл.

Комплексная автоматизация произ-
водства 66, 67

Константы равновесия обратимых
реакций 283 сл.

Константы скорости реакций 277
определение, метод

дифференциальный 373 сл.

интегральный 370 сл.

наименьших квадратов 375

температурная зависимость 388,
389

Контраст определяющий 198, 199

Контрольно-измерительные при-
боры, информационные ха-
рактеристики 37 сл.

Контурные линии функции выгоды
140

Координаты фазовые 163

Корреляция

коэффициенты 178, 182 сл.

множественная, метод 182 сл.

отношение 182

поле 182

Котельникова теорема 29

Коэффициент(ы)

корреляции 178, 182 сл.

определенности 74

передачи

объектов 31, 32

регуляторов 34, 35

ХТС 481

регрессии 174 сл., 192 сл.

структурного соответствия КИП
37, 40, 41

тепловой устойчивости процес-
сов 421 сл.

эффективности реакторов 169 сл.,
296 сл., 424 сл.

Кривые

выхода продукта, полученные на
АВМ 91

отклика (распределение) 25 сл.,
115 сл., 294 сл.

разгона 29, 30

S и F 25, 26, 102 сл., 110, 111,
120 сл.

Критерий(и)

Дамкелера 418 сл.

контакта и равновесия 418, 419.

Кохрана 179

неидеальности смешения 132 сл.

Критерий(и)

- оптимизации 140
- подобия 14, 418 сл.
- Стьюдента 179, 195, 205, 221, 224
- Фишера 180, 196, 205, 217, 224

Лагранжа метод множителей 142 сл.
Лапласа операторный метод 107 сл.
Лимитирующая стадия гетерогенных процессов 391 сл.

Масштабирование реакторов (процессов) 16, 418 сл.

Математическое моделирование 9, 15 сл.

- на АВМ 84 сл.
- основные этапы 125 сл.

Математическое описание моделей структуры потоков в аппаратах 110 сл. процессов 15 сл., 126 сл.

Математическое программирование геометрическое 142, 145 сл. динамическое 141, 142, 149 сл. линейное 142, 148, 149 симплексное 148, 149

Матрица (ы)

- в регрессионном анализе 185 сл.
- корреляционная (ошибок) 188
- планирования 191 сл., 196 сл., 203, 204, 206, 211 сл.
- преобразования 471
- ранг 281, 282
- смежности 473 сл.
- стохастические 270 сл.

Метод(ы)

- анализа см. Анализ и Кинетика химическая
- встречного расчета 260 сл.
- оптимизации см. Оптимизация процессов
- планирования экспериментов 190 сл.
- счета от тарелки к тарелке 260

Модель(и)

- адаптивные 73, 74
- адекватность реальным объектам 15, 16, 130 сл.
- аналитические 19 сл.
- вероятностные 19 сл.
- выбор и коррекция 134 сл.
- динамические 18 сл.
- жесткие 19, 20
- информационно-функциональная завода 79 сл.
- как системы 14
- «Монте-Карло» 19
- полиные 18 сл.

Модель(и)

- принцип
- блочный составления 18
- изоморфности (аналогий) 17, 18
- с распределенными и сосредоточенными параметрами 18
- статистические 19 сл., 126, 127
- статические 18 сл.
- теплообменников 230 сл.

Модели процессов

- абсорбции в насадочных колоннах 239 сл.
- асимметричные и симметричные 241 сл.
- жидкостной экстракции 266, 267
- массопередачи 239 сл.
- нестационарных 231 сл.
- перемешивания в жидких средах
- стохастические 274, 275
- циркуляционные 268 сл.
- ректификации в тарельчатых колоннах 249 сл.
- с распределенными параметрами 234 сл.
- стационарных 233, 234
- структура 102 сл.
- с учетом и без учета продольного перемешивания 240 сл.
- тепловых 230 сл.

Модели реакторов

- выбор и построение 125
- диффузионная 111 сл., 288 сл., 328 сл.
- идеального вытеснения 27, 110, 111, 114, 132, 285, 286
- смешения 27, 110 сл., 114, 130, 131, 288
- комбинированные см. Комбинированные модели реакторов
- неизотермические 333 сл.
- передаточные функции 114, 115
- периодического действия 287, 288
- с проскальзыванием 311 сл.
- с учетом и без учета переноса тепла 285 сл., 327 сл.
- эффективность 288, 296 сл.
- ячеечная 113 сл., 123 сл., 131 сл., 244 сл.

Моделирование

- математическое см. Математическое моделирование
- физическое 14, 15

Молекулярность реакций 277

Обратные связи 14

- в системе регулирования 45, 46
- в структуре логического автомата 53, 54
- в схеме включения пневматического реле 65

Обратные связи
положительные и отрицательные 29

технологические 214

Объекты

адекватность выбранных моделей 130 сл.

астати́ческие 32

без самовыравнивания 32

время запаздывания 30

емкость 31

инерционные 29

коэффициент передачи (усиления) 31, 32

одно- и многоемкостные 31, 69

оптимальное поведение 72

постоянные времени 31, 32

с самовыравниванием 32

статические 32

таблицы состояний и включений 51 сл.

фазовая траектория движения 163

Объем

запоминающих устройств ЦВМ 92

реакторов 152, 153, 375, 376

сигналов 28

Операторы технологические 466

Оптимизатор автоматический 170, 171

Оптимизация процессов 17, 139

автоматическая 74, 75, 142,

169 сл.

аналитическая см. Аналитическая оптимизация процессов

градиентная см. Градиентная оптимизация процессов

динамическая 20, 71 сл., 140, 142

критерии 140

производственных программ при ограниченных ресурсах 79 сл.

статистическая 118, 142, 173 сл.

статическая 20, 70, 71, 140, 142

тепловых 226 сл.

Оригинал 107

Оценки

интегральные 35, 36

несмешанные и смешанные 195, 197 сл.

приближения к оптимуму по «изменению среднего» 215, 216

Ошибки

матрица 188

при экспериментах 32

случайные и систематические 412, 413

Параметры процессов

входные и выходные 9, 12, 18, 19

Параметры процессов

оптимальные 173

распределенные и сосредоточенные 18, 234 сл.

стабилизация 42

технологические 437, 438

Передаточные функции 19, 109, 110

моделей реакторов и процессов 114, 115, 120 сл., 245 сл.

Переключение оборудования 49 сл.

оптимальная стратегия 50, 73 сл.

Переменные

возмущающие 12, 13

входные и выходные 9, 12,

промежуточные 19

управляющие и управляемые 12, 13, 18, 19

фиктивные 191, 192

Перемешивание в жидких средах, модели процесса 267 сл.

ПИ- и ПИД-регуляторы 35, 46 сл.

План(ы)

композиционные (последовательные) 202 сл.

оптимальный двухуровневый (план 2*) 190 сл.

ортогональные 190 сл., 203 сл.

полуреплика от ПФЭ 197

ротатабельные 200, 206 сл.

симплексные (ненасыщенные) 211 сл.

Планирование экспериментов 173

дробное 196 сл.

композиционное 202 сл.

методом круглого восхождения 200, 201

полное 190 сл.

ротатабельное 200, 206 сл.

симплексное 210 сл.

эволюционное 214 сл.

Поверхности отклика 140, 141, 173, 174, 200, 201, 209, 210

Поиск экстремума, метод(ы) 70

автоматический 169 сл.

аналитический 142, 143, 172

градиента 155, 156

двух производных 159 сл.

круглого восхождения 155 сл., 200, 201, 210, 211

локальные 142, 155 сл., 172

слепой и чисто случайный 171, 172

Политропические реакторы

идеального вытеснения и смешения 327

работающие в системе с регулятором 357, 358

расчет 331, 332

температура и степень превращения 352 сл.

Политронические реакторы
устойчивость тепловых режимов
345 сл.

Полный факторный эксперимент
(ПФЭ) 190 сл.
полуреплика 197

Помехи (шумы) 28

Портрет и плоскость фазовые 72, 73

Порядок реакций 277, 278, 370 сл.

Постоянные времени 414 сл.

КИП 39

объектов 30, 31

регуляторов 46

П-регуляторы 34, 46

Принцип

агрегатно-блочный построения
устройств автоматизации 78

блочный составления моделей
процессов 18

изоморфности моделей 17, 18

максимума 141 сл., 163 сл.

оптимальности 149

подобия 14, 15

«черного ящика» 21

Программирование

автоматическое и ручное 96, 97

математическое см. Математиче-
ское программирование

Пространство

фазовое 72, 163

факторное 173

Процессы

детерминированные 11, 13, 15,
19, 142

как типовые объекты управле-
ния 10 сл.

масштабирование 16, 418 сл.

математическое описание 15 сл.,
126

модели см. Модели процессов
области протекания 391 сл.

оптимизация см. Оптимизация
процессов

стохастические 11, 13, 15, 19,
274, 275

тепловая устойчивость, коэффи-
циенты 421 сл.

Расчет

реакторов

адиабатических 330 сл.

без учета макросостояния сп-
стем 294 сл.

каскада см. Каскад реакторов
политронических 331, 332

с учетом макросостояния сп-
стем 313 сл.

теплообменников 236 сл.

Реакторы

автоматические 361 сл.

Реакторы

адиабатические см. Адиабатиче-
ские реакторы

идеального вытеснения 164, 165,
300 сл., 317 сл., 327,

333 сл., 342 сл.

— смешения 152, 153, 164,
300 сл., 317 сл., 327,

334 сл., 348 сл.

изотермические 327

каскад см. Каскад реакторов

коэффициенты эффективности
169 сл., 296 сл., 424 сл.

масштабирование 16, 418 сл.

модели см. Модели реакторов

объем, размеры и стоимость 152,
153, 289, 290, 375, 376,

427 сл., 452 сл.

оптимальное проектирование
435 сл.

периодического действия 164,
287, 288, 316, 454 сл.

политронические см. Политрониче-
ские реакторы

проточные

с мешалкой 288

трубчатые см. Трубчатые про-
точные реакторы

расчет см. Расчет реакторов

с байпасом 119, 121, 131, 132,
342 сл.

температурный профиль, опти-
мизация 164 сл.

управление, схемы 456 сл.

Регрессия

коэффициенты 174 сл., 192 сл.

линейная от одного параметра
177 сл.

множественная 189, 190

параболическая 180, 181

теснота нелинейной связи 181, 182

трансцендентная 181

эмпирическая линия 176

Регулирование автоматическое см.

также Регуляторы

задачи и законы 33 сл., 46 сл.

остаточная неравномерность 46
работы

ректификационных колонн
261 сл.

теплообменников 238, 239

с компенсацией возмущения 44,
45

температуры в адиабатических
реакторах 458 сл.

Регуляторы

выбор и типы 34 сл.

для политронических реакторов
357, 358

Розенброка метод 157

Селективность
 для политропических реакторов 350 сл.
 и степень превращения 305 сл., 350 сл., 381 сл.
 сложных реакций 381 сл.

Сигналы 24
 входы и выходы 25 сл.
 запись на диаграммах 40
 объем 28

Система(ы)
 автоматизированная управления предприятием (АСУП) 12, 78 сл.
 входы и выходы 9, 12, 18, 19
 иерархия 11 сл.
 микро- и макросостояния 313 сл.
 нормальных уравнений 176, 177
 сложные (ХТС) 11 сл., 466 сл.
 с рециклом 481, 482

Системы регулирования и управления адаптивные 73 сл.
 без запаздывания и с запаздыванием 29
 большие и малые 10, 65 сл.
 замкнутые 10, 29, 43, 45, 46
 инерционные 29
 информация как мера порядка 24
 каскадные 70
 логические 50
 локальные 12
 многосвязанные 69, 70
 надежность 77, 78
 непосредственного цифрового (НЦУ) 67, 68
 оптимальные (САО) 70 сл.
 по возмущению 44, 45
 программного 42
 разомкнутые 43, 44
 самонастраивающиеся 42, 43, 74, 75
 связи 21, 22, 25, 28, 33, 34, 467
 следящие 42
 с памятью 53 сл.
 стабилизации 13, 42, 47 : 48, 261, 262
 типовые звенья 21, 25 сл.
 экстремальные 42, 74, 75, 170

Сканирование 171, 172

Сопротивление(я)
 возникающие при каталитических газовых реакциях 445 сл.
 диффузионное 393 сл.

Стабилизация параметров как метод управления процессами 13, 42, 47, 48, 261, 262

Стадия
 лимитирующая 391 сл.
 сложной реакции 279 сл.

Степень
 самовыравнивания объектов 32
 сегрегации для различных систем 314 сл., 338
 узла информационного графа 477

Степень превращения для реакторов
 адиабатических и политропических 332, 336, 352 сл.
 идеального вытеснения и смешения 285, 299 сл.
 каскада 292
 комбинированных моделей 308 сл.
 для реакций
 каталитических 451 сл.
 экзо- и эндотермических 335 сл., 339 сл.
 и время пребывания 299 сл., 336 сл.
 и лимитирующая стадия процесса 392, 393
 и селективность 305 сл., 350 сл., 381 сл.
 и степень сегрегации 316 сл., 338

Структурные схемы адаптивной САУ 76, 77
 алгоритма управления тремя аппаратами 61
 модели(ей)
 абсорбции в насадочных колоннах 246
 комбинированных для реакторов-120 сл.
 разомкнутой САР 44
 решения уравнений на АВМ 88 сл.
 ХТС 473, 478, 482
 ЦВМ 92

Таблицы
 сложения умножения 22
 состояний и включений 51 сл.

Температура
 адиабатическая 328
 в реакторах
 политропических 354 сл.
 профиль, оптимизация 164 сл.
 регулирование 458 сл.

Теплообменники
 модели 230 сл.
 расчет 236 сл.
 регулирование работы 238, 239

Траектория фазовая движения объекта 72, 73, 163

Трубчатые проточные реакторы автотермические 361 сл.
 адиабатические 328 сл.
 модели 285, 286, 288 сл.
 устойчивость тепловых режимов 354 сл.

Управление

автоматизированная система
(АСУП) 12, 78 сл.
алгоритмы см. Алгоритмы
задачи 48
логическое 50, 51
на уровне
оптимизации процессов 70, 71
стабилизации параметров про-
цесса 13, 42, 47, 48, 261,
262
реакторами, схемы 456 сл.
с технологической обратной
связью 214 сл.

Уравнение(я)

Аррениуса 388, 389
Вант-Гоффа 284
кинетич., подбор и проверка
397 сл.
кодирование при планировании
экспериментов 190
масштабные, вывод 427 сл
математического описания 15 сл.,
126 сл.
нормальные, система 176, 177
регрессии 174, 189, 190
Шенона для энтропии информа-
ции 24
Янга и Хоугена 394

Уровни

сигналов 28
смещения 313 сл.
факторов при планировании
экспериментов 190 сл.

Усилитель операционный трехка- скадный 85

Устойчивость

объекта регулирования и схемы
теплосъема 462 сл.
тепловых режимов, реакторы
345 сл.
идеального смещения 348 сл.
трубчатые 354 сл.

Фактор(ы) 173

при планировании экспериментов,
уровни 190 сл.

Фактор(ы)

эффективности катализаторов 450,
451

ФОРТРАН 97

Функция(и)

адекватности модели реальному
объекту 135
выгоды (целевая функция) 72,
140, 141, 145 сл., 157 сл.
интенсивности 130
отклика 173
распределения 102 сл.

Характеристики

динамические 19, 32, 33
статические 414 сл.
частотные 19, 107 сл.

Цифровые вычислительные машины

быстродействие 92
как многоканальные регуляторы
67 сл.
классификация 99
порядок решения задач 97 сл.
устройство 93 сл.
целесообразность применения 100

«Черный ящик» 21, 173

Шенона уравнение энтропии инфор- мации 24

Шкалы КИП, энтропия 38

Эксперимент

активный и пассивный 173
факторный
дробный (ДФЭ) 196 сл.
полный (ПФЭ) 190 сл.

Энтропия

информации, уравнение 24
шкал КИП 38

Эффект(ы)

взаимодействия квадратичные и
линейные 174, 193
проскальзывания 311 сл.
стеночный 427

239371