

Тема 2.3.2. ОСНОВИ НА МОДЕЛИРАНЕТО И СИМУЛИРАНЕТО  
В ИНЖЕНЕРНАТА ХИМИЯ И ХИМИЧНАТА ТЕХНОЛОГИЯ  
FUNDAMENTAL OF THE MODELING AND SIMULATION IN  
CHEMICAL ENGINEERING AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Лектор проф. дтн Христо Бояджиев,  
Prof. Chr. BOYADJIEV, D.Sc., Inst. Chem. Engineering

Тел. (+359 2) 870 4154; (+359 2) 979 3275

E-mail: [chboyadj@bas.bg](mailto:chboyadj@bas.bg)

Хорариум: 30 учебни часа

Анотация

Курсът за докторанти съдържа седем теми.

ТЕМА 1. МОДЕЛИ НА ЕЛЕМЕНТАРНИ ПРОЦЕСИ разглежда механика на непрекъснатите среди и модели на хидродинамични процеси, дифузионни процеси, топлинни процеси, химически процеси и адсорбционни процеси.

ТЕМА 2. МОДЕЛИ НА ИНЖЕНЕРНО-ХИМИЧНИ ПРОЦЕСИ разглежда връзката между механизъм и математично описание при теоретични модели, моделни теории, критериални модели и дифузионни модели на колонни апарати.

ТЕМА 3. ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА ПАРАМЕТРИ разглежда методите за решаване на задачата при некоректност на обратни задачи и методи за решаване на некоректни идентификационни задачи и идентификация при много параметрични модели.

ТЕМА 4. СТАТИСТИЧЕСКИ АНАЛИЗ НА МОДЕЛИ разглежда статистическите методи за определяне на значимост на оценки на параметри и адекватност на модели.

ТЕМА 5. КАЧЕСТВЕН АНАЛИЗ НА МОДЕЛИ разглежда обобщен анализ при нестационарен процес и стационарен процес.

ТЕМА 6. МАЩАБЕН ПРЕХОД разглежда връзката между подобие и мащабен преход, мащабен ефект, дифузионен модел и мащабен преход.

ТЕМА 7. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧНИ СИСТЕМИ разглежда методи за симулиране на ХТС, оптимален синтез на ХТС и реновация на ХТС.

## **Курс Лекции**

**Христо Бояджиев**

### **Моделиране и симулиране в химичното инженерство**

#### **Увод**

*Основната цел на химичното инженерство е количественото описание на кинетиката на процесите в химичната промишленост за целите на тяхното оптимално проектиране и управление. Основен подход за постигане на тази цел са моделирането и симулирането, т.е. построяване на моделите на промишлените процеси с методите на теоретичната физика и решаване на уравненията в моделите с методите на изчислителната математика.*

*Проблемите на симулирането могат да бъдат решавани с помощта на комерсиален софтуер или в сътрудничество с математици или механици.*

*Проблемите на моделирането трябва да бъдат решавани от химичните инженери, на базата на физико-химичния механизъм на промишлените процеси, който стои в основата на построяваните модели. За целта е необходимо познаването на еднозначното съответствие между*

елементарните физико-химични процеси и математичните оператори, които ги описват количествено, т.е. познаване на физичния смисъл на математичните оператори.

*Всеки учен, който работи в областта на химичното инженерство, трябва да е запознат с методите на моделирането и симулирането, а част от тях да използва професионално в своите изследвания.*

## Цел на курса

Целта на курса е да представи физическия смисъл на математичните изрази (математичните оператори), представляващи количествено описание на физичните процеси, като необходимо условие за успешното приложение на моделирането и симулирането в химичното инженерство.

The Association for the advancement of Modeling and Simulation Techniques in Enterprises (AMSE) defines the purpose of the modeling as *a schematic description* of the processes and the systems, while the simulations are *employments of the models for process investigations or process optimizations* without experiments with real systems.

### Modeling and simulation stages.

Quantitative description	
M O D E L	Determination of mathematical description structure.
	Identification of parameter estimates in

I N G	mathematical description using physical experiments.
	Verification of parameters statistical significance and model adequacy.
S I M U L A T I O N	Creating of algorithm for model equations solution.
	Computer realization of solution algorithm.
	Quantitative description obtaining by means of computing (mathematical) experiments.

Очевидно е, че е лесно да се приеме, че моделирането се отнася до първите три етапа (виж таблица), докато симулирането използва последните три от тях, където крайната стъпка са числените експерименти.

От друга страна понятието за математическо моделиране като единен метод лежи върху предположението, че моделирането и симулирането са стъпки от него. Този подход се отнася до математическо описание като модел, след създаването на компютърни ориентирани алгоритми и програми. От тази гледна точка, разликата между физическия и математическите модели,

изчезва. Физическото моделиране замества математическата аналогия, докато физически експеримент съответства на числения експеримент.

В настоящите лекции моделирането на процесите ще се разглежда като избор (или създаване) на математична структура (моделни уравнения), идентификация на моделните параметри въз основа на експериментални данни, получени чрез физични експерименти и проверка на адекватността на модела.

## Основни понятия

*Независими променливи* - величини, които имат различни стойности във времето и пространството.

*Зависими променливи (функции)* - величини, които зависят от независими променливи.

*Производни на функции* - величини, които показват изменението на функциите във времето и (или) пространството.

### 1. Функции и производни

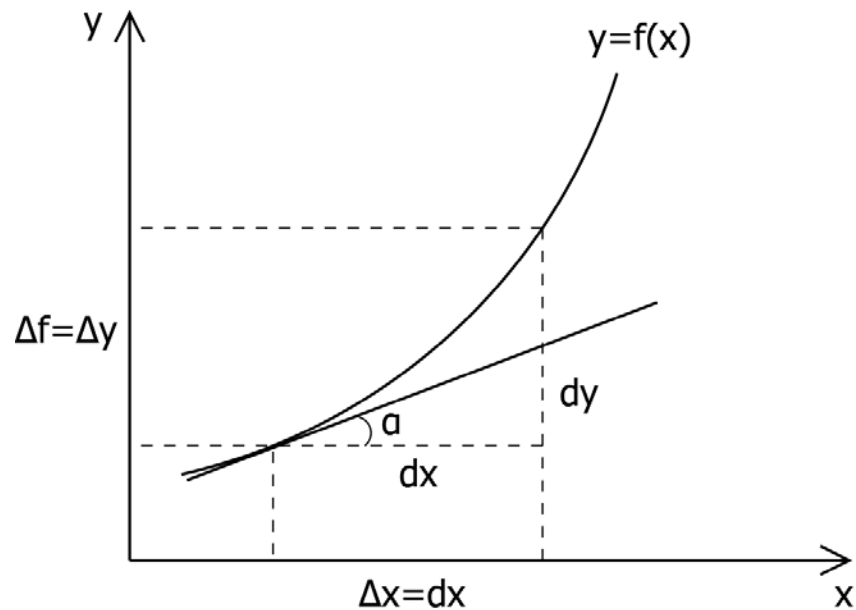
Независима променлива (аргумент) -  $x$  ; Зависима променлива (функция) -  $y = f(x)$  ;

Производна на функция -  $y' = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \alpha$  ;

Диференциал на независима променлива (аргумент)  $dx$  представлява нейното нарастване  $\Delta x$  ;

Диференциал на зависима променлива (функция)  $dy$  представлява линейната част на нейното нарастване  $\Delta f$  ;

При функции на повече променливи  $y = f(x_1, \dots, x_n) \rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n}$ .



*Физически смисъл* на производните на функциите:

Ако  $y = f(t)$  показва местоположението на тяло в момента  $t$ , то  $y' = f'(t) = \frac{df}{dt}$  е скоростта на движение на тялото  $V(t) = \frac{dy}{dt}$  в момента  $t$ , а ускорението му е  $a(t) = \frac{dV}{dt} = \frac{d^2y}{dt^2} = y''(t)$ ,  
 $y'' = f''(t) = \frac{d}{dt} \left( \frac{df}{dt} \right) = \frac{d^2f}{dt^2}$ .

Ако  $y = f(x)$  е стойност на величината в посока  $x$ , то  $y' = f'(x) = \frac{df}{dx}$  е изменението на величината в посока  $x$ .

## 2. Количествено описание и моделиране

Простите процеси в химичното инженерство са хидродинамични, дифузионни, топлопроводност, адсорбция и химични. Това са типични неравновесни процеси и съответните математически описания представляват количествено описание на техните кинетики. Това дава основание да се използват законите термодинамиката на необратимите процеси като математически структури при изграждане на моделите на простите процеси.

Количественото описание на необратимите процеси зависи от нивото на подробност на описание на процесите. От тази гледна точка, може да се определят три основни нива на описания -термодинамично, хидродинамично и молекулярно (ниво на Boltzmann). Тези различни нива на описание на процесите образуват естествена йерархия. По този начин, на всяко по горно ниво описанието става по-богато, по-точно, по-подробно. Този подход позволява кинетичните параметри, определени в по-ниското ниво, да бъдат описани чрез съответните кинетични параметри на горното ниво.

Процесите се описват от променливи величини, които са екстензивни и интензивни. В случаите на сливане на две еднакви системи екстензивните променливи се удвояват, а интензивните променливи се запазват.

Термодинамичното ниво използва количествени описания чрез екстензивни променливи (вътрешна енергия, обем и маса). Ако те са разпределени в пространството, обемът трябва да бъде представен като съвкупност от единични клетки, където променливите са еднакви, но различни в различните клетки.

Хидродинамиката е следващото ниво, където нова екстензивна променлива участва в процесите. Тази променлива е импулса. Следователно, хидродинамичният ниво на описание може да се приеме като обобщение на по-ниското термодинамично ниво. Тук, екстензивните променливи (като се вземе предвид тяхното разпределение в пространството) са плътностите на масата,

скоростта и енергията. В изолираните системи те се запазват, поради което основните уравнения, които определят скоростта на изменение на тези величини се разглеждат като закони за съхранение.

Нивото на Болцман е следващото по-високо ниво и разглежда само плътността на масата като функция на разпределение на молекулите в пространството и техните импулси.

Кинетиката на необратимите процеси използва математически структури, произтичащи от принципа на линейността на Onsanger. Според него средните стойности на производните по времето на екстензивните променливи зависят линейно от средните отклонения на спрегнатите интензивни променливи от техните равновесни състояния. Принципът е валиден близо до равновесието и коефициентите на пропорционалност са кинетичните константи. Когато процесът се извършва далеч от равновесието (високо интензивни процеси) кинетичните константи стават кинетични комплекси, в зависимост от съответните интензивни променливи.

Хидродинамичното ниво е широко приложимо в механиката на непрекъснатите среди. Тук математичната точка съответства на елементарен обем от фазата, който е едновременно достатъчно малък по отношение на целия разглеждан обем на фазата в апарата, и в същото време достатъчно голям по отношение на междумолекулните обеми във фазата (молекулите не са различни).

Моделирането в химичното инженерство използва математически структури (описания), предоставени от механиката на непрекъснатите среди. Принципната причина за това е фактът, че тези структури описват физически обосновано явленията в модели с малък брой експериментално определяеми параметри.

### **3. Механика на непрекъснатите среди**



Промишлените процеси в химичното инженерство се състоят от прости процеси, които трябва да се разглеждат в приближенията на механиката на непрекъснатите среди, т.е. в елементарен фазов обем, който е достатъчно голям по отношение на междумолекулните обеми (елементарният обем се състои от много молекули) и много по-малък от обема на фазата в промишления апарат. Простите процеси в непрекъснати среди са свързани с различни комбинации от основните физични величини като плътност ( $\rho$ ), скорост ( $\mathbf{u}$ ), налягане ( $p$ ), концентрация ( $c$ ) и температура ( $t$ ):

$$\rho = \rho(x, y, z, \tau), \quad \mathbf{u} = \mathbf{u}(x, y, z, \tau), \quad p = p(x, y, z, \tau), \quad c = c(x, y, z, \tau), \quad t = t(x, y, z, \tau),$$

където  $x, y, z$  са декартовите координати и  $\tau$  е времето. Величините  $\rho, p, c$  са скаларни величини (скалари), докато скоростта  $\mathbf{u}$  е векторна величина (вектор). Скаларът се определя от число, докато векторът – от число и посока.

#### 4. Скалари, вектори, тензори

Механиката на непрекъснати среди приема, че функциите са определени и непрекъснати в някаква област на пространството, която се разглежда като поле. Следователно, в зависимост от вида на физическата величина, имаме скаларно поле или векторно поле. Всяка точка на скаларното поле се характеризира с едно число, т.е. стойността на скаларната величина. Векторното поле се характеризира с три подредени числа, т.е. стойностите на проекциите на вектора по трите декартови координатни оси.

Скаларното поле се представя от пространство разпределена скаларна функция  $\phi$ :

$$\phi = \phi(x, y, z).$$

Векторното поле се представя от пространство разпределена векторна функция  $\Phi$ :

$$\boldsymbol{\varphi} = \varphi_x \mathbf{i} + \varphi_y \mathbf{j} + \varphi_z \mathbf{k}, \quad \varphi = \sqrt{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2},$$

където  $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$  са скалари и са проекциите на вектора по координатните оси (декартова координатна система в този конкретен случай),  $\varphi$  е стойността на вектора (при  $\varphi = 1$  имаме единичен вектор, който зависи само от проекциите си по координатните оси). Например, векторът на скоростта може да бъде изразен чрез нейните компоненти (проекции на координатните оси) като:

$$\mathbf{u} = u_x \mathbf{i} + u_y \mathbf{j} + u_z \mathbf{k}, \quad u_x = u_x(t, x, y, z) = \frac{dx}{dt}, \quad u_y = u_y(t, x, y, z) = \frac{dy}{dt}, \quad u_z = u_z(t, x, y, z) = \frac{dz}{dt}.$$

Векторът на ускорението има вида:

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{u}(t, x, y, z) = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + u_x \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} + u_y \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial y} + u_z \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z}.$$

Субстанциално ускорение – изменение на ускорението по време и посока.

## 4.1. Скаларно поле

Всички точки в скаларно поле, където  $\phi = \phi_0 = \text{const.}$  образуват повърхност:

$$\phi(x, y, z) = \phi_0.$$

Тази повърхност се характеризира със свойството, че всички точки върху нея имат еднакви стойности  $\phi_0$ . Във всички други посоки стойностите на скалара се променят и посоката на максималното увеличение (намаление) на стойността на скалара съвпада с посоката на нормалата на повърхността (перпендикулярът към повърхността).

Ето защо във всяка точка  $M(x, y, z)$  от областта на скалара, най-голямата промяна на  $\phi$  е вектор, насочен към повърхността нормално, т.е. неговите проекции са:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z},$$

Неговата величина е равна на скоростта на растежа на функцията в точката. Този вектор се нарича **градиент** на скаларно поле:

$$\mathbf{grad} \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{k},$$

където  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  са единичните вектори (с големина единица) по координатните оси, съответно. Векторът на градиент (или анти-градиент) определя посоката на най бързият растеж (намаляване) на функцията в определен момент по отношение на пространство координатите. Градиентът на скаларна поле може да бъде представен и чрез диференциален оператор  $\nabla$  ("*nabla*"):

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}, \text{ или } \nabla \phi = \mathbf{grad} \phi. \text{ Градиентът образува векторно поле.}$$

## 4.2. Векторно поле

Векторните полетата имат някои основни свойства, изразени чрез елементарни операции с тях, като *скаларно произведение* и *дивергенция*.

Във всяка точка на векторното поле векторът  $\mathbf{a} = a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j} + a_z \mathbf{k}$  има компоненти  $a_x, a_y, a_z$  и стойност  $a = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}$ . В случаите  $a = 1$  векторът е единичен и зависи само от компонентите си  $a_x, a_y, a_z$ . В общия случай векторът се разглежда като поредица от числа -  $a = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ .

Равнините в едно векторно поле се характеризират чрез техните *нормални вектори*, т.е. единични вектори, които са перпендикулярни на равнините:

$$\mathbf{n} = n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k}, \quad 1 = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}.$$

Скаларното произведение на два вектора е скалар:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = ab \cos \alpha,$$

където  $a_i, b_i$  ( $i = x, y, z$ ) са компонентите на векторите, т.е. скаларното произведение е произведение на стойностите на векторите и косинуса на ъгъла между тях.

Големината на проекцията на един вектор върху друг вектор е равна на неговата стойност, умножена по косинуса на ъгъла между тях, т.е. скаларното произведение на два вектора е произведение на големината на единия вектор и големинанта на проекцията на втория вектор върху първия.

Потокут на вектор през равна повърхност е произведение от площта на повърхността и проекцията на вектора върху нормалния вектор на повърхността (вектор, перпендикулярен на повърхността с големина единица). Ако имаме произволна повърхност  $S$  и потока  $J$  на вектора  $\boldsymbol{\varphi}$ , който я пресича, плътността на потока на елементарна повърхност  $ds$  е  $j = \boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n} ds = \varphi \cdot \cos \alpha \cdot ds$  (компонентата на вектора по посоката на нормалата на повърхността).

Интегрирането на потока по цялата повърхност  $S$ , води до:

$$J = \iint_S \boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n} ds = \iint_S \varphi \cdot \cos \alpha \cdot ds.$$

Произведението  $\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n}$  е скаларното произведение на нормалния вектор на повърхността  $\mathbf{n}$  и вектора  $\boldsymbol{\varphi}$ , т.е. величината на вектора  $\boldsymbol{\varphi}$  по посока, определена от нормален вектор  $\mathbf{n}$ . Същото произведение се изразява чрез големината на вектора  $\boldsymbol{\varphi}$  и ъгълът между него и нормалата към повърхността във втория интеграл. Тук се предполага, че големината на вектора  $\mathbf{n}$  е  $n = 1$ .

Ако повърхността  $S$  затваря обем  $v$ , потокът на вектора през повърхността  $S$ , когато  $v \rightarrow 0$ , т.е. границата на  $\lim_{v \rightarrow 0} \left( \frac{J}{v} \right)$ , е *дивергенцията* на вектора:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\varphi} = \lim_{v \rightarrow 0} \left( \frac{J}{v} \right) = \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_z}{\partial z}. \quad (\text{това не са компоненти на дивергенцията, която е скалар})$$

Векторът  $\boldsymbol{\varphi}$  може да бъде скоростта на флуид  $\mathbf{u}$ . По този начин потокът на  $\mathbf{u}$  през повърхност  $S$  е количеството на флуида, минаващо през тази повърхност за единица време. Ако повърхността  $S$  затваря обем  $v$ , дебитът (входна или изходна скорост на потока в единица обем) е дивергенцията на вектора  $\mathbf{u}$ .

### 4.3. Тензорно поле

Наред с скаларните и векторните полета в механиката на непрекъснатите среди се използват и тензорни полета. Видът на тензорите е пряко свързана с физическите величини, описвани от тях. За определеност ще бъде разгледан тензора на напрежението, който е основно понятие в динамиката на непрекъснатите среди.

Ако на едно тяло действат външни сили, във всяка негова вътрешна точка ще действа резултантна вътрешна сила. Напрежението, която вътрешната сила създава (силата на единица повърхност), зависи от ориентацията на тази повърхност в пространството. По този начин *напрежението е вектор но не образува векторно поле* защото зависи и от ориентацията на повърхността. В този смисъл *напрежението е тензор и образува тензорно поле*.

Ако в едно тяло, подложено на действията на външни сили, отделим един куб, на трите му взаимно перпендикулярни стени ще действат три сили, чиято векторна сума е равна на

вътрешната сила. Всяка външна сила, действаща на дадена стена, може да се дефинира като векторна сума от една нормална и две тангенциални компоненти. По този начин трите външни сили дефинират вътрешната сила чрез 9 компоненти (3 нормални и 6 тангенциални), които се представят чрез квадратна матрица наречена тензор на напрежението.

## 5. Елементарни процеси

Промишлените процеси в химичната индустрия представляват съвкупност елементарни процеси като хидродинамични, дифузионни, химични и топлинни. Поради тази причина моделите на промишлените процеси се изграждат от моделите на елементарните процеси.

### 5.1. Хидродинамични процеси

Моделът на хидродинамичните процеси представлява уравненията на Навие-Стокс. Те изразяват *втория закон на Нютон*, т.е. производението на масата и ускорението е равно на сумата от действащите сили. Масата е заменена с плътността (масата в единица обем), ускорението е заменено със субстанциалното ускорение (изменението на скоростта във времето и пространството), сумата от действащите сили е представена чрез обемни (тегло) и повърхностни (налягане и вътрешно триене). Вторият закон на Нютон е векторно уравнение и неговите проекции на координатните оси представляват уравненията на Навие-Стокс. В него е въведена хипотезата на Стокс за *линейна връзка между напрежението и скоростта на деформация* (при Нютоновите течности). След разделяне на плътността уравненията имат вида:

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} = g - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right),$$

$$\frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left( \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right),$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left( \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right).$$

където  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$  е кинематичния вискозитет на флуида.

Началните и граничните условия се формулират при конкретните случаи.

## 5.2. Масопренасяне

Масопренасянето и топлопренасянето представляват съчетание на дифузията и топлопроводността с хидродинамиката.

Нека разгледаме масопренасянето на компонент с локална концентрация  $c$ , неравномерно разпределена в движещ се флуид. Общото определение на концентрацията ще бъде масата на компонента на единица маса на флуида  $c \left[ kg.kg_0^{-1} \right]$ . плътността на флуида е  $\rho \left[ kg_0.m^{-3} \right]$ . Масата в елементарния обем  $\delta v \left[ m^3 \right]$  ще бъде  $\delta m_1 \left[ kg \right]$ :

$$\delta m_1 = \rho c \delta v.$$

Конвективният масов поток през единица повърхност е вектора  $\rho c \mathbf{u}$  и при стационарен процес конвективният масов поток през повърхността  $\delta s$  на елементарния обем  $\delta v$  е  $div(\rho c \mathbf{u})$ .

Дифузионният масов поток е

$$\mathbf{q}_c = -D \mathbf{grad}(\rho c) = -D \nabla(\rho c),$$

където линейността следва от принципа на линейността на Onsanger за малък концентрационен градиент  $\nabla$  и  $D$  е коефициент молекулната дифузия. Това уравнение е първия закон на Фик и за малки стойности на концентрацията  $D = const$ .

Конвективния и дифузионния масов поток участват в масовия баланс в елементарния обем чрез дивергенциите:

$$\operatorname{div}(\rho c \mathbf{u}) + \operatorname{div} \mathbf{q}_c = 0.$$

В резултат се получава уравнението на конвекция-дифузия:

$$\operatorname{div}(\rho c \mathbf{u}) = \operatorname{div} [D \nabla(\rho c)],$$

където  $D$  и  $\rho$  са константи и в декартова координатна система се получава:

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} + u_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right]$$

или

$$(\mathbf{u} \nabla) c = D \nabla^2 c,$$

където Лапласиана

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

се получава като дивергенция на градиента:

$$\nabla^2 = \operatorname{div}(\nabla).$$

В обема на фазата пренасяното вещество може да се създава (изчезва) в резултат на химична реакция, т.е. неговата концентрация расте (намалява). Този ефект се отчита с обемен източник (сток) на вещество, който е равен на скоростта на химичната реакция  $Q(c)$  и влиза със знак  $+(-)$

в масовия баланс в елементарния обем (*convection-diffusion equation*):

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} + u_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \pm Q(c).$$



При реакция от псевдопърви порядък  $Q(c) = kc$ , където  $k$  е скоростната константа на химичната реакция.

В системи газ-течност концентрациите на едно разтворено вещество в двете фази са  $c_1, c_2$  и в случаите на термодинамично равновесие те удовлетворяват закона на Хенри  $c_1 = \chi c_2$ , където  $\chi$  е числото на Хенри. В противен случай започва междуфазно масопренасяне (абсорбция или десорбция) със скорост  $Q_0 = k_0(c_1 - \chi c_2)$ , в посока зависи от знака на разликата.

Да разгледаме првоточна система газ-течност в двумерна координатна система с фазова граница  $y = 0$ , в която е разтворено вещество с концентрации  $c_1, c_2, c_1 \neq \chi c_2$ . Уравненията на масопренасяне в двете фази имат вида:

$$u_x^j \frac{\partial c_j}{\partial x} + u_y^j \frac{\partial c_j}{\partial y} = D_j \left[ \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_j}{\partial y^2} \right], \quad j = 1, 2.$$

Граничните условия изразяват постоянни концентрации  $c_1^0, c_2^0$  на вход и далеч от фазовата граница :

$$x = 0, \quad c_j = c_j^0, \quad j = 1, 2; \quad y = \infty, \quad c_1 = c_1^0; \quad y = -\infty, \quad c_2 = c_2^0.$$

На фазовата граница  $y = 0$  се установява мигновено термодинамично равновесие и дифузионният поток е непрекъснат:

$$y = 0, \quad c_1 = \chi c_2, \quad D_1 \frac{\partial c_1}{\partial y} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial y}.$$

Граничните условия на фазовата граница са неприложими при колонни апарати, където тя е неизвестна. Там скоростта на междуфазното масопренасяне като хетерогенна реакция се замества с обемна реакция  $Q_0 = k_0(c_1 - \chi c_2)$  в уравненията на конвекция-дифузия.

### 5.3. Теплопренасяне

Подобен резултат може да се получи за пренос на топлина, ако в закона за съхранение на масата се замени масата ( $\rho c$ ) с топлината, т.е. с вътрешната енергия ( $\rho\varepsilon$ ) на масата, където:

$$\varepsilon = c_p T + \varepsilon_0,$$

а  $c_p$  е специфичната топлина на веществото при налягане  $p$ ,  $T$ -абсолютна температура,  $\varepsilon_0$  несъществена константа.

По аналогия на масопренасянето, преносът на топлина е резултат на топлопроводност и конвекция. В процесите на химичното инженерство ефектите на теплопренасяне в резултат на топлинна радиация не са толкова големи, защото резултат от много висока температура.

В много случаи връзката между топлинния поток и температурния градиент е линейна (първия закон на Фурие):

$$\mathbf{q}_T = -\lambda \mathbf{grad}T = -\lambda \nabla T,$$

където  $\lambda$  е коефициент на топлопроводност.

Конвективното теплопренасяне на топлина в движещи се флуиди с променлива температура може да се получи чрез замяна на концентрацията на маса с концентрация на вътрешната енергия:

$$\mathit{div}(\rho\varepsilon\mathbf{u}) + \mathit{div}\mathbf{q}_T = 0.$$

Ако  $\rho$ ,  $c_p$  и  $\lambda$  са константи:

$$\mathit{div}(\mathbf{u}T) = a\nabla^2 T, \quad a = \frac{\lambda}{\rho c_p},$$

където  $a$  е коефициент на температуропроводност. В декартова координатна система уравнението на конвекция-топлопроводност има вида:

$$u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

или

$$(\mathbf{u}\nabla)T = a\nabla^2 T.$$

## 5.4. Химични процеси

Химичните процеси са примери за хомогенни реакции.

Механизма на химичните реакции се характеризира чрез стехиометричните уравнения и реакционен маршрут. Кинетиката на химичните реакции се представя чрез модели, които са различни при прост и сложни реакции.

Кинетиката на простите химически реакции  $A_1 + A_2 = A_3$  има вида  $r = kc_1c_2$ , където

$k$  е скоростна константа,  $c_1$  и  $c_2$  –обемни концентрации на веществата  $A_1$  и  $A_2$ .

Предполага се, че броят на химически реагиращите молекули на вещества  $A_1$  и  $A_2$  е пропорционален на броя на сблъскване между тях, т.е. на вероятността, че по една молекула на  $A_1$  и  $A_2$  се намират заедно в една точка. Коефициентът на пропорционалност е:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

*Кинетика на сложни реакции*

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = a_i k \prod_{j=1}^{n_0} c_j^{\alpha_j}, i = 1, \dots, n_0,$$

където параметрите  $\alpha_j$  ( $j = 1, \dots, n_0$ ) са порядъка на реакциите по отношение на различните реагенти. Общия порядък на реакцията е:

$$\alpha = \sum_{j=1}^{n_0} \alpha_j.$$

*Реакционни процеси* (в механиката на непрекъснатите среди):

Реакционен процес = създаване (източник) или изчезване (сток) на конкретно вещество = обемен или повърхностен процес – скорост =  $\text{kgmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ,  $\text{kgmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Обемни (хомогенни) реакции – химични.

Повърхностни (хетерогенни) реакции (на фазова граница) – химични, каталитични, адсорбция, междуфазно масопренасяне.

Химични (валентни) връзки.

Физични (ковалентни) връзки.

## 5.5. Адсорбционни процеси

Механизъм на адсорбцията – ненаситеност на ковалентните връзки на молекулите на фазова повърхност (граница). Във фазовия обем ковалентните връзки на молекулите са наситени. На твърда фазова граница от вещество с големи молекули е възможно съществуването на активни центрове (на повърхностните молекули), които да осъществяват ковалентни и (или) валентни връзки с молекули от граничеща газова или течна фаза. В резултат на фазовата граница се натрупват адсорбирани молекули (до насищане на свободните активни центрове), които изчезват от граничеща газова или течна фаза, т.е. адсорбцията представлява хетерогенна реакция. Същият процес протича и на фазовата граница газ-течност. Този процес може да бъде и обратим. Съществува адсорбционно равновесие, т.е. съотношение на концентрациите в обемената ( $\text{kgmol.m}^{-3}$ ) и повърхностната ( $\text{kgmol.m}^{-2}$ ) концентрация, което практически се установява мигновено.

Твърдите адсорбенти имат големи повърхности, на които има активни центрове, които свързват физически (сили на Van der Waals's) или химически (валентни сили) определени вещества, разтворени в граничеща газова или течна фаза.

### 5.5.1. Физическа адсорбция

В случаите на физически връзки на повърхността на (капилярите) твърд адсорбент, скоростта на адсорбция е пропорционална на свободната повърхност (на капилярите) и обемната концентрация на адсорбираното вещество (в обема на капилярите):

$$r_1 = k_1 c \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right),$$

където  $k_1$  е скоростна константа,  $c$  – обемна концентрация на адсорбираното вещество (в обема на капилярите),  $\Gamma$  - повърхностна концентрация на адсорбираното вещество (на повърхността на капилярите) и  $\Gamma_\infty$  – пределна повърхностна концентрация на адсорбираното вещество (на повърхността на капилярите). В случаите на обратим процес скоростта на десорбция се определя аналогично:

$$r_2 = k_2 \Gamma,$$

където  $k_2$  е скоростна константа. Скоростта на процеса е:

$$r = r_1 - r_2 = k_1 c \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_2 \Gamma.$$

В случаите на физическо равновесие  $r = 0$ , т.е.

$$\Gamma = \frac{kc}{1 + \frac{kc}{\Gamma_\infty}}, \quad k = \frac{k_1}{k_2}.$$

Това уравнение е изотерма на Langmuir и  $K$  е константа на равновесие.

### 5.5.2. Химична адсорбция

Наличието на химични връзки в междуфазната повърхност води до следващия израз за степента на адсорбция:

$$r = k_0 \exp(-E / RT) \prod_{i=1}^m z_i^{\alpha_i} \prod_{j=1}^n p_j^{\beta_j} z_0^{(m_i - \sum_{i=1}^m \alpha_i)},$$

където  $z_i$  е част от междуфазната повърхност, заета от молекулите на веществата  $A_i (i = 1, \dots, m)$ ,  $p_j$  - парциалните налягания (обемни концентрации) на веществата  $B_j (j = 1, \dots, n)$  в газа (течността),  $z_0$  - част от свободната повърхност, която е в състояние да реализира физически връзки с молекулите на веществата  $B_j (j = 1, \dots, n)$ ,  $m_i$  - броя на активните места на междуфазната повърхност (на капиллярите), които реализират физически връзки.

Предполага се, че молекулите на междуфазната повърхност реагират химически с част от молекулите  $B_j (j = 1, \dots, n)$ , а от друга страна се създават физически връзки с активните места  $m_i$ . Скоростта на хетерогенната реакция и порядъците на реакциите са  $r$ ,  $\alpha_i (i = 1, \dots, m)$  и  $\beta_j (j = 1, \dots, n)$ .

Адсорбцията води до намаляване на активиращата енергия при активиране и скоростта на химичната реакция нараства (хетерогенна каталитична реакция). Аналогични ефекти са възможни и в случаите на хомогенни химични реакции, но те са резултат от веществата, които променят маршрута на реакцията и в резултат общата активираща енергия намалява също.

В случаите на обратими хетерогенни химични реакции уравнението на скоростта на адсорбция е:

$$r = k \prod_{j=1}^n c_j / \left( 1 + \sum_{j=1}^n k_{pj} c_j \right),$$

където  $k_{pj}$  са равновесните константи на реагентите  $B_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ).

Всички уравнения за кинетиката на адсорбция се основават на идеалния модела на идеалния адсорбция слой. Практически основната част от процесите на адсорбция и хетерогенни каталитични реакции са свързани с реални адсорбционни слоеве, т.е. каталитичните повърхности не са хомогенни в резултат на промените на структурата на твърдата фаза.

## 5.6. Хетерогенни реакции

Хетерогенните реакции биха могли да се разглеждат в по-широк смисъл, когато "изчезване" ("появяване") на веществото на фазовата граница газ-твърдо, течност-твърдо и газ-течност, като резултати не само на химична реакция. Те биха могли да бъдат резултатите и от други процеси, които се подчиняват на други кинетични закони, които се обобщават като хетерогенна кинетика.

Ако едно вещество се пренася до фазовата граница чрез конвекция и дифузия, то може да изчезне на фазовата граница в резултат на различни процеси:

- хетерогенни химични (каталитични, електрохимични) реакции и адсорбция, когато пренасяното вещество на твърда фазова граница „изчезва“ или се „появява“;
- пренос на маса между две фази - в тези процеси пренасяното вещество на фазовата граница „изчезва“ от първата фаза и се „появява“ във втората фаза.

Хетерогенните процеси протичат в два стадия: „изчезване“ („появяване“) на вещество на фазова граница и „доставяне“ („отвеждане“) на вещество от (към) обема на фазата чрез конвекция-дифузия. Тяхната скорост се определя от скоростта на бавния процес.

Междофазното масопренасяне (абсорбцията) има 4 степенен механизъм: конвекция-дифузия – адсорбция – десорбция - конвекция-дифузия, където процесите адсорбция и десорбция протичат практически мигновено.

## 5.7. Модели на сложни реакции

Ако функцията  $f$  описва физически процес, нейната математическа структура трябва да е инвариантна по отношение на подобни преобразования, т.е. математическата структура не зависи от измеренията на физичните величини (м., см., кг., гр. и т.н.).

Нека разгледаме уравнението на модела:

$$f(x_1, \dots, x_m) = 0,$$

който е инвариантен по отношение на подобни преобразования

$$\bar{x}_i = k_i x_i, \quad i = 1, \dots, m,$$

ако  $f$  е хомогенна функция, т.е.

$$f(k_1 x_1, \dots, k_m x_m) = \phi(k_1, \dots, k_m) f(x_1, \dots, x_m) = 0.$$

Ще използваме краткия запис:

$$f[\bar{x}_i] = \phi[k_i] f[x_i].$$

Диференцирането по отношение на  $k_1$  води до

$$\frac{\partial f[\bar{x}_i]}{\partial k_1} = \frac{\partial \phi}{\partial k_1} f(x_i).$$

От друга страна

$$\frac{\partial f[\bar{x}_i]}{\partial k_1} = \frac{\partial f[\bar{x}_i]}{\partial \bar{x}_1} \frac{\partial \bar{x}_1}{\partial k_1} = \frac{\partial f[\bar{x}_i]}{\partial \bar{x}_1} x_1.$$



Това уравнение е валидно за различни стойности на  $k_i$ , включително и  $k_i = 1$  ( $i = 1, \dots, m$ ). В резултат  $\bar{x}_i = x_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ):

$$\frac{\partial f[\bar{x}_i]}{\partial \bar{x}_1} x_1 = b_1 f[x_i],$$

където

$$b_1 = \left( \frac{\partial \phi}{\partial k_1} \right)_{k_i=1}.$$

В резултат:

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{b_1}{x_1},$$

т.е.

$$f = c_1 x_1^{b_1}.$$

Ако се повторят горните операции за  $x_2, \dots, x_m$ , хомогенната функция  $f$  има вида:

$$f = c x_1^{b_1}, \dots, x_m^{b_m},$$

т.е. ако функцията  $f$  е хомогенна, нейната математическа структура трябва да е инвариантна по отношение на подобни преобразования, и може да се представи като комплекс от степенни функции. Този тип модели се използват при кинетиката на сложни химични реакции и в критериалните модели на теорията на подобие

## 6. Модели на сложни процеси

Процесите в химичното инженерство са съвкупности от прости химични и физични процеси, които имат математически описания на базата на основни химични и физични закони. Създаване на математичен модел на определен сложен процес се нуждае от информация за взаимодействията между простите процеси, т.е. за механизма на сложния процес. На тази основа се създават теоретични модели. В съответствие с тази гледна точка основните теоретични модели на масопренасяне, например, съдържат уравненията на хидродинамиката, конвекция-дифузия и химични реакции.

В много случаи, изграждане на модел става все по-сложно, поради сложната хидродинамична обстановка (напр. турбулентност, движението на течни капки, газови мехурчета или кипящ слой от твърди частици). Използването на физически аналогии (между турбулентна и молекулярна дифузия, например) или конвективно-дифузионни и средно-концентрационни модели при колонни апарати, позволява използването на модели от теоретичен тип за моделиране на тези усложнени процеси.

При непълна информация за механизма на процесите могат да се използват моделите на теорията на подобие, а при пълна липса на информация - регресионни модели.

## **6.1. Механизъм и математично описание**

Връзката между механизъм и математично описание ще бъде илюстрирана на примера на абсорбция на газове.

### *6.1.1. Механизъм на физична абсорбция*

Нека разгледаме един двумерен ламинарен поток газ-течност в хоризонтален канал с плоска фазова граница  $y = 0$ . Областта на движение на газ е  $0 \leq x \leq l$ ,  $0 \leq y \leq \delta_1$ , а на течната фаза -  $0 \leq x \leq l$ ,  $-\delta_2 \leq y \leq 0$ .

На вход ( $x = 0$ ) и далеч от фазовата граница  $y = 0$  скоростите ( $\bar{u}_1, \bar{u}_2$ ) и концентрациите на едно разтворено вещество ( $\bar{c}_1, \bar{c}_2$ ) във фазите са постоянни. Ако концентрацията на веществото в газа  $\bar{c}_1$  е достатъчно висока, т.е.  $\bar{c}_1 - \chi \bar{c}_2 > 0$  ( $\chi$  е Хенри константа) протича абсорбция на това вещество от газова в течната фаза. Механизмът на този процес се състои от четири етапа:

1. Дифузия на веществото от обема на газ до междуфазната повърхност.
2. Адсорбция на веществото на междуфазната повърхност в газа.
3. Десорбция на веществото на междуфазната повърхност в течността.
4. Дифузия на веществото от междуфазната повърхност в обема на течността.

Анализът на експериментални данни показват, че процесите на адсорбция-десорбция са много бързи (в сравнение с процесите на дифузия) и там ( $y = 0$ ) съществува термодинамично равновесие ( $\bar{c}_1 - \chi \bar{c}_2 = 0$ ), т.е. в сила е законът на Хенри.

### 6.1.2. Математично описание на физична абсорбция

Представеният механизъм на процес показва, че математичното описание се състои от уравненията на хидродинамиката и конвекция-дифузия за газова и течната фази, съответно:

$$u_x^{(i)} \frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial x} + u_y^{(i)} \frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial p^{(i)}}{\partial x} + \nu_i \left[ \frac{\partial^2 u_x^{(i)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x^{(i)}}{\partial y^2} \right],$$

$$u_x^{(i)} \frac{\partial u_y^{(i)}}{\partial x} + u_y^{(i)} \frac{\partial u_y^{(i)}}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial p^{(i)}}{\partial y} + \nu_i \left[ \frac{\partial^2 u_y^{(i)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y^{(i)}}{\partial y^2} \right],$$

$$\frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial x} + \frac{\partial u_y^{(i)}}{\partial y} = 0, \quad u_x^{(i)} \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_y^{(i)} \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \left[ \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right], \quad i = 1, 2.$$

Граничните условия на входа ( $x = 0$ ) на двата фазови потока са:

$$x = 0, \quad u_x^{(i)} = \bar{u}_i, \quad \frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial x} = 0, \quad u_y^{(i)} = 0, \quad \frac{\partial u_y^{(i)}}{\partial x} = 0, \quad p_i = \bar{p}_i, \quad c_i = \bar{c}_i, \quad i = 1, 2.$$

На фазовата граница ( $y = 0$ ) граничните условия изразяват условията за неприплъзване и непроницаемост, непрекъснатост на тензора на напрежението и масовия поток, на термодинамично равновесие (закона на Хенри):

$$y = 0, \quad u_x^{(1)} = u_x^{(2)}, \quad u_y^{(i)} = 0, \quad i = 1, 2, \quad p^{(1)} + 2\mu_1 \frac{\partial u_x^{(1)}}{\partial x} = p^{(2)} + 2\mu_2 \frac{\partial u_x^{(2)}}{\partial x},$$

$$\mu_1 \left[ \frac{\partial u_x^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial u_y^{(1)}}{\partial x} \right] = \mu_2 \left[ \frac{\partial u_x^{(2)}}{\partial y} + \frac{\partial u_y^{(2)}}{\partial x} \right], \quad D_1 \frac{\partial c_1}{\partial y} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial y}, \quad c_1 = \chi c_2.$$

Далеч от фазовата граница са валидна следните гранични условия

$$y = (-1)^{i-1} \delta_i, \quad u_x^{(i)} = \bar{u}_i, \quad u_y^{(i)} = 0, \quad c_i = \bar{c}_i.$$

### 6.1.3. Обобщени променливи и характерни (характеристични) мащаби

Математичното описание на процеса на абсорбция съдържа много параметри, но броят им може да се намали, ако се използват безразмерни параметри. Подходящо получаване на тези параметри позволява да направи качествен (обобщен) анализ на предложения механизъм на процеса, свързан с анализ на порядъка на отделните параметри и съответните им физични ефекти. За тази цел, трябва да бъдат въведени безразмерни (обобщени) променливи с помощта на характерните (характеристични) мащаби на този процес. Тези мащаби трябва да бъдат избрани по начин, позволяващ на безразмерните (обобщените) променливи да бъдат от порядъка на единца. За целта като мащаби се използват максималните или средните стойности на променливите, а ако няма такива се използва подходящо производни от известни

характерни мащаби (характеристичен мащаб), което има същото измерение. Следователно, порядъкът на отделните членове на уравненията на модела (отделните физични ефекти) ще бъде равен на порядъка на техните безразмерни параметри. В случая на процеса абсорбция ще бъдат използвани следните безразмерни променливи:

$$x = lX, \quad y = \delta_i Y_i = \delta_{Di} Y_{Di}, \quad u_x^{(i)}(x, y) = \bar{u}_i U_x^{(i)}(X, Y_i), \quad u_y^{(i)}(x, y) = \tilde{u}_i U_y^{(i)}(X, Y_i),$$

$$p^{(i)}(x, y) = \bar{p}_i P^{(i)}(X, Y_i), \quad c_i(x, y) = \bar{c}_i - (-\chi)^{1-i} (\bar{c}_1 - \chi \bar{c}_2) C_i(X, Y_{Di}), \quad i = 1, 2,$$

където  $l$ ,  $\bar{u}_i$  и  $(\bar{c}_1 - \chi \bar{c}_2)$  са известни мащаби, докато  $\delta_i$ ,  $\delta_{Di}$ ,  $\tilde{u}_i$  и  $\bar{p}_i$  ( $i = 1, 2$ ) са неизвестни мащаби, които трябва да бъдат получени като комбинации от известни мащаби (характеристични мащаби).

Безразмерната форма на уравнението на непрекъснатостта има вида:

$$\frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} + \frac{\tilde{u}_i l}{\bar{u}_i \delta_i} \frac{\partial U_y^{(i)}}{\partial Y_i} = 0, \quad i = 1, 2.$$

В случая на:

$$\frac{\tilde{u}_i l}{\bar{u}_i \delta_i} \sim 1, \quad \tilde{u}_i = \frac{\bar{u}_i \delta_i}{l}, \quad i = 1, 2$$

течението е слоисто ( $u_y^{(i)} = 0$ ), т.е.

$$\frac{\tilde{u}_i l}{\bar{u}_i \delta_i} \ll 0, \quad \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} = 0, \quad i = 1, 2,$$

т.е.  $\tilde{u}_i$  ( $i = 1, 2$ ) не необходимо да се определя.

#### 6.1.4. Безразмерни параметри и механизъм на процеса

Въвеждането на безразмерните (обобщените) променливи води до безразмерна (обобщена) форма на модела:

$$U_x^{(i)} \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} + U_y^{(i)} \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial Y_i} = -\frac{\bar{p}_i}{\rho_i \bar{u}_i^2} \frac{\partial P^{(i)}}{\partial X} + \frac{1}{\varepsilon_i \text{Re}_i} \left[ \varepsilon_i^2 \frac{\partial^2 U_x^{(i)}}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U_x^{(i)}}{\partial Y_i^2} \right],$$

$$\varepsilon_i^2 \left[ U_x^{(i)} \frac{\partial U_y^{(i)}}{\partial X} + U_y^{(i)} \frac{\partial U_y^{(i)}}{\partial Y_i} \right] = -\frac{\bar{p}_i}{\rho_i \bar{u}_i^2} \frac{\partial P^{(i)}}{\partial Y} + \frac{\varepsilon_i}{\text{Re}_i} \left[ \varepsilon_i^2 \frac{\partial^2 U_y^{(i)}}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U_y^{(i)}}{\partial Y_i^2} \right],$$

$$\frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} + \frac{\partial U_y^{(i)}}{\partial Y_i} = 0, \quad U_x^{(i)} \frac{\partial C_i}{\partial X} + U_y^{(i)} \frac{\partial C_i}{\partial Y_{Di}} = \frac{1}{\varepsilon_{Di} \text{Pe}_i} \left[ \varepsilon_{Di}^2 \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_{Di}^2} \right], \quad i = 1, 2,$$

където

$$\varepsilon_i = \frac{\delta_i}{l}, \quad \varepsilon_{Di} = \frac{\delta_{Di}}{l}, \quad \text{Re}_i = \frac{\bar{u}_i \delta_i}{\nu_i}, \quad \text{Pe}_i = \frac{\bar{u}_i \delta_{Di}}{D_i}, \quad i = 1, 2.$$

Re и Pe са числата на Reynolds и Peclet.

Порядъкът на функциите и техните производни е единица и порядъкът на параметрите определя порядъка на ефектите, който е единица в случаите:

$$\frac{\bar{p}_i}{\rho_i \bar{u}_i^2} \sim 1, \quad \varepsilon_i \text{Re}_i \sim 1, \quad \varepsilon_{Di} \text{Pe}_i \sim 1, \quad i = 1, 2,$$

Това показва че неизвестните мащаби трябва да се дефинират като:

$$\bar{p}_i = \rho_i \bar{u}_i^2, \quad \delta_i = \sqrt{\frac{\nu_i l}{\bar{u}_i}}, \quad \delta_{Di} = \sqrt{\frac{D_i l}{\bar{u}_i}}, \quad i = 1, 2,$$

където  $\delta_i, \delta_{Di}, i=1,2$  са дебелините на граничните слоеве в газа и течността, в които става основното изменение на скоростите и концентрациите.

Практически приближенията на граничния слой са валидни, ако

$$0 = \varepsilon_i^2 = \text{Re}_i^{-1} < 10^{-2}, \quad 0 = \varepsilon_{Di}^2 = \text{Pe}_i^{-1} < 10^{-2},$$

В газовете ( $i=1$ )  $\nu_1 \sim D_1$ , докато в течностите ( $i=2$ )  $\nu_2 \gg D_2$ , i.e.  $\delta_1 \sim \delta_{D1}, \delta_2 \gg \delta_{D2}$ .

Следователно, използването на  $\delta_{Di}$  ( $i=1,2$ ) като линейни мащаби в масопренасянето е много удобно. В резултат проблемът в приближенията на дифузионния граничен слой има вида:

$$U_x^{(i)} \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} + U_y^{(i)} \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial Y_{Di}} = -\frac{\partial P^{(i)}}{\partial X} + Sc_i \frac{\partial^2 U_x^{(i)}}{\partial Y_{Di}^2}, \quad \frac{\partial P^{(i)}}{\partial Y_{Di}} = 0, \quad Sc_i = \frac{\nu_i}{D_i},$$

$$\frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} + \frac{\partial U_y^{(i)}}{\partial Y_{Di}} = 0, \quad U_x^{(i)} \frac{\partial C_i}{\partial X} + U_y^{(i)} \frac{\partial C_i}{\partial Y_{Di}} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_{Di}^2},$$

където  $Sc$  е числото на Schmidt.

От второто уравнение следва, че налягането в граничните слоеве е равно на налягането извън тях. Нещо повече, теченията са не-вискозни (потенциални потоци):

$$|y| > \delta_i, \quad u_x^{(i)} = \bar{u}_i, \quad u_y^{(i)} = 0.$$

В резултат от първото уравнение следва, че:

$$\bar{u}_i \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x} = -\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial p^{(i)}}{\partial x}, \quad \bar{u}_i = const., \quad \frac{\partial p^{(i)}}{\partial x} = 0, \quad i=1,2.$$

Следващите резултати ще представят случая  $\bar{u}_i = const.$

Граничните условия, съответстващи на новата сближения са:

$$X = 0, \quad U_x^{(i)} = 1, \quad C_i = 0; \quad Y_{Di} = (-1)^{i-1}, \quad U_x^{(i)} = 1, \quad C_i = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad U_x^{(1)} = \theta_1 U_x^{(2)}, \quad \theta_1 = \frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1}, \quad U_y^{(i)} = 0, \quad \theta_2 \frac{\partial U_x^{(1)}}{\partial Y_{D1}} = \frac{\partial U_x^{(2)}}{\partial Y_{D2}}, \quad \theta_2 = \frac{\mu_1 \bar{u}_1 \delta_2}{\mu_2 \bar{u}_2 \delta_1},$$

$$C_1 + C_2 = 1, \quad \frac{\partial C_1}{\partial Y_{D1}} = -\varepsilon \frac{\partial C_2}{\partial Y_{D2}}, \quad \varepsilon = \frac{1}{\chi} \sqrt{\frac{\bar{u}_2 D_2}{\bar{u}_1 D_1}}, \quad i = 1, 2,$$

където ненужните условия, са пропуснати.

За аналитични решения граничните условия извън граничните слоеве е много удобно да бъдат изразени като:

$$Y_{Di} \rightarrow (-1)^{i-1} \infty, \quad U_x^{(i)} = 1, \quad C_i = 0.$$

Този анализ показва, че съставянето на математическо описание е възможно, тъй като механизъмът на процеса е известен. Нещо повече, математичното описание позволява уточняване на механизма на процеса и пропускане на незначителните физични ефекти, представени с малки стойности на параметрите.

### 6.1.5. Гранични условия и механизъм

Условието  $0 = \theta_1 < 10^{-2}$  води до гранично условие  $U_x^{(1)}(X, 0) = 0$ , т.е. газовата фаза се движи върху неподвижни (твърдо вещество) повърхност и хидродинамичните уравнения могат да бъдат решени последователно и независимо.

Условието  $0 = \varepsilon < 10^{-2}$  води до:

$$Y_1 = 0, \quad \frac{\partial C_1}{\partial Y_{D1}} = 0, \quad C_1 \equiv 0,$$

т.е. скоростта на масопренасяне в газовата фаза е много голяма и в резултат концентрацията в газовата фаза е равномерно разпределена. Такъв е случаят, когато междофазното масопренасяне



е лимитирано от масопренасянето в течната фаза. В противен случай ( $0 = \varepsilon^{-1} < 10^{-2}$ ) междуфазното масопренасяне е лимитирано от масопренасянето в газовата фаза.

### 6.1.6. Кинетика и механизъм

Крайната цел на математичното описание на промишления процес е определяне на неговата скорост ( $J$ ). За разглеждания процес на абсорбция (десорбция) тя може да се изрази (Онзагер) чрез скоростен коефициент на междуфазното масопренасяне ( $k$ ) и максималната концентрационна разлика (отклонение от термодинамичното равновесие):

$$J = k(\bar{c}_1 - \chi\bar{c}_2).$$

Ако  $c_i^*$  ( $i = 1, 2$ ) са равновесните концентрации на междуфазната граница ( $c_1^* = \chi c_2^*$ ), Скоростта на масопренасяне в отделните фази може да се изрази чрез коефициентите на масопренасяне в отделените фази  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ) и концентрационните разлики на техните граници:

$$J = k_1(\bar{c}_1 - c_1^*) = k_2(c_2^* - \bar{c}_2),$$

От тези уравнения следва

$$\bar{c}_1 - \chi\bar{c}_2 = (\bar{c}_1 - c_1^*) + \chi(c_2^* - \bar{c}_2) = \frac{J}{k} = \frac{J}{k_1} + \chi \frac{J}{k_2}, \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{\chi}{k_2}.$$

При силно разтворими газове  $0 = \chi < 10^{-2}$  и  $k = k_1$ , т.е. коефициентът на междуфазно масопренасяне е равен на коефициента на масопренасяне в газовата фаза (може да се използва само уравнението в газовата фаза).

Друга версия за представяне скоростта на абсорбция е:

Another version to present the process rate is:

$$J = \tilde{k} \left( \frac{\bar{c}_1}{\chi} - \bar{c}_2 \right), \quad \frac{\bar{c}_1}{\chi} - \bar{c}_2 = \frac{1}{\chi} (\bar{c}_1 - c_1^*) + (c_2^* - \bar{c}_2),$$

от където следва:

$$\frac{1}{\tilde{k}} = \frac{1}{\chi k_1} + \frac{1}{k_2},$$

т.е. при слабо разтворими  $0 = \chi^{-1} \leq 10^{-2}$ ,  $\tilde{k} = k_2$  и коефициентът на междуфазно масопренасяне е равен на коефициента на масопренасяне в течната фаза (може да се използва само уравнението в течната фаза).

Критерият  $\varepsilon$  за разпределението на *съпротивленията на масопренасяне* от теорията за дифузия граничен слой е очевидно по прецизен от критерия за разпределение на *дифузионните съпротивления*  $\chi$  на филмовата теория, от гледна точка на отчитане на реалните условия на протичане на промишлените процеси.

Скоростта на масопренасяне може да бъде представена чрез дифузионния поток:

$$I = -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=0}, \quad i = 1, 2$$

и средната скорост на масопренасяне за дължина  $l$ :

$$J = \frac{1}{l} \int_0^l I dx.$$

От горните резултати може да се дефинира числото на Sherwood ( $Sh$ ) за междуфазно масопренасяне  $Sh_i$  ( $i = 1, 2$ ) и масопренасяне във фазите  $\hat{Sh}_i$  ( $i = 1, 2$ ):

$$Sh_i = \frac{kl}{D_i} = -\frac{1}{\bar{c}_1 - \chi\bar{c}_2} \int_0^l \left( \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=0} dx = (-\chi)^{1-i} \sqrt{Pe_i} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_{Di}} \right) dX, \quad i = 1, 2,$$

$$S\hat{h}_1 = \frac{k_1 l}{D_1} = -\frac{1}{\bar{c}_1 - c_1^*} \int_0^l \left( \frac{\partial c_1}{\partial y} \right)_{y=0} dx = \frac{\bar{c}_1 - \chi\bar{c}_2}{\bar{c}_1 - c_1^*} \sqrt{Pe_1} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_1}{\partial Y_{D1}} \right) dX,$$

$$S\hat{h}_2 = \frac{k_2 l}{D_2} = -\frac{1}{c_2^* - \bar{c}_2} \int_0^l \left( \frac{\partial c_2}{\partial y} \right)_{y=0} dx = -\frac{1}{\chi} \frac{\bar{c}_1 - \chi\bar{c}_2}{c_2^* - \bar{c}_2} \sqrt{Pe_2} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_2}{\partial Y_{D2}} \right) dX.$$

Анализът на процеса на абсорбция (десорбция) показва, че след формулирането на математическия модел на механизма на процеса е възможно да се направи качествен теоретичен анализ на моделните уравнения в обобщени променливи чрез порядъците на безразмерните параметри и елиминиране на несъществените ( $\leq 10^{-2}$ ) параметри (ефекти), т.е. да се направи идентификация на механизма и намаляване на броя на параметрите.

## 6.2. Теоретични модели. Масопренасяне в течен филм

Много промишлени процеси протичат в системите газ (пара)-течен филм потоци. Изследвани са влиянията на редица вътрешни (разпределение на скорост, химична реакция) и външни (движение на газ, повърхностно активни вещества, капилярни вълни) ефекти върху скоростта на междуфазното масопренасяне.

### 6.2.1. Филм със свободна повърхност

Нека разгледаме абсорбция на слабо разтворим газ в ламинарен течен филм, стичащ се върху плоска вертикална повърхност ( $y = 0$ ). Уравнението на конвекция-дифузия е:

$$\frac{g}{2\nu}(2h_0y - y^2)\frac{\partial c}{\partial x} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right),$$

с гранични условия:

$$x = 0, \quad c = c_0; \quad x \rightarrow \infty, \quad c = c^*; \quad y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \quad y = h_0, \quad c = c^*.$$

Термодинамично равновесие съществува на повърхността ( $y = h_0$ ) на филма и с  $c^*$  се означава равновесната концентрация. Твърдата повърхност е непроницаема за дифузия на веществото с входна концентрация  $c_0 > c^*$  (абсорбция). Като пример се разглежда филм с дължина  $l$ . Дебелината на дифузия граничен слой  $\delta$  е по-малка от дебелината на филма  $h_0$ , което позволява да се използва приближението на дифузия граничен слой. В резултат на този подход, могат да бъдат въведени следващите обобщени променливи:

$$x = lX, \quad y = h_0 - \delta Y, \quad c = c_0 + (c^* - c_0)C,$$

където  $\delta \ll h_0$ ,  $h_0 \ll l$  и в резултат:

$$\left(1 + \frac{\delta^2}{h_0^2}Y^2\right)\frac{\partial C}{\partial X} = \frac{Dl}{u_{av}\delta^2}\left(\frac{\delta^2}{l^2}\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}\right),$$

където

$$u_{av} = \frac{gh_0^2}{3\nu}, \quad \delta = \sqrt{\frac{Dl}{u_{av}}}, \quad \frac{\delta^2}{h_0^2} = \frac{Dl}{u_{av}h_0^2} = Fo < 10^{-1}, \quad \frac{\delta^2}{l^2} = \frac{D}{u_{av}l} = Pe^{-1} < 10^{-2}.$$

Тук  $u_{av}$  е средната скорост на филма,  $Fo$  - малък параметър (число на Фурие),  $Pe$  - число на Peclet. При тези условия проблемът е решен в приближенията на дифузия граничен слой ( $10^{-2} > Pe^{-1} = 0$ ):

$$(1 + FoY^2) \frac{\partial C}{\partial X} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}; \quad X = 0, \quad C = 0; \quad Y = 0, \quad C = 1; \quad Y \rightarrow \infty, \quad C = 0.$$

Скоростта на масопренасяне ( $J$ ) във филм с дължина  $l$  е средната стойност на локалния масов поток през междуфазната повърхност ( $y = h_0$ ). От друга страна, този скорост може да бъде представена с помощта на коефициента на масопренасяне  $k$ . В резултат:

$$J = \frac{D}{l} \int_0^l \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h_0} dx = k(c^* - c_0).$$

Числото на Sherwood ( $Sh$ ) може да бъде изразено като:

$$Sh = \frac{kl}{D} = -\sqrt{Pe} \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX,$$

където профилът на концентрацията е получен чрез метода на смущенията като ред по степените на малкия параметър  $Fo$  и в резултат е получен следният безразмерен израз на числото на Sherwood, а именно:

$$Sh = \sqrt{\frac{6Pe}{\pi}} \left( 1 - \frac{Fo}{6} - \frac{19Fo^2}{120} \right).$$

Този израз показва влиянието на разпределението на скоростта в граничния концентрационен слой върху скоростта на масопренасяне. В приближението на пенетрационната теория на Higbie, например, разпределението на скоростта е постоянно и  $Fo = 0$ .

## 7. Моделиране

## 7.1. Физично моделиране

Физичното моделиране използва за база теорията на подобивето.

### 7.1.1. Модели на теорията на подобивето

Физичното моделиране е друга възможност за количествено описание на процесите в областта на химичното инженерство. Получаването на експерименталните данни от един процес в моделен апарат и използване на мащабни коефициенти, позволява да се намери количествено описание на процес в реален апарат, ако тези два процеса са подобни. Теорията на подобивето формулира условията за подобие на базата на дълбок физичен анализ. Тази теория използва много прости математически методи и намира широко приложение. Въпреки това, в много случаи от незнание на физическата основа на теорията на подобивето, резултатите от тази теория са неизползваеми и „теорията на подобивето се превръща в подобие на теория“. Тук моделите на теорията на подобивето ще бъдат демонстрирани в случаите на абсорбция на газ.

### 7.1.2. Абсорбцията в колона с пълнеж

Нека разгледаме абсорбция на слабо разтворим газ в колона с пълнеж, който е подреден и образуват вертикални канали с ширина  $d$  и височина  $l$ . Газът и течността влизат в каналите като противоток на газ и течен филм. За този случай математическото описание има формата:

$$u_x^{(g)} \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial x} + u_y^{(g)} \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial y} = v_g \frac{\partial^2 u_x^{(g)}}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial x} + \frac{\partial u_y^{(g)}}{\partial y} = 0;$$
$$v \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + g = 0, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0; \quad u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2};$$
$$x = 0, \quad u_x^{(g)} = u_0^{(g)}; \quad y = 0, \quad u_x = 0, \quad u_y = 0;$$

$$y = h, \quad u_x^{(g)} = u_x, \quad u_y^{(g)} = 0, \quad \mu_g \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial y} = \mu \frac{\partial u_x}{\partial y}, \quad c = c^*;$$

$$y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \quad y = \frac{d}{2}, \quad \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial y} = 0,$$

където  $x=0$  е входа на канала,  $y=0$ - твърдата повърхност,  $h$  - дебелината на филма,  $c^*$  - равновесната концентрация.

### 7.1.3. Обобщени (безразмерни) променливи

Характерните мащаби (най-често максимални стойности) на процесните променливи ще бъдат използвани за получаване на обобщените променливи:

$$X = \frac{x}{l}, \quad Y_g = \frac{y-h}{d}, \quad Y = \frac{y}{h}, \quad \varepsilon_g = \frac{d}{l}, \quad \varepsilon = \frac{h}{l},$$

$$U_x^{(g)} = \frac{u_x^{(g)}}{u_0^{(g)}}, \quad U_y^{(g)} = \frac{u_y^{(g)}}{\varepsilon_g u_0^{(g)}}, \quad U_x = \frac{u_x}{u_0}, \quad U_y = \frac{u_y}{\varepsilon u_0}, \quad C = \frac{c - c^*}{c_0 - c^*},$$

Математичното описание в тези променливи има формата:

$$U_x^{(g)} \frac{\partial U_x^{(g)}}{\partial X} + U_y^{(g)} \frac{\partial U_x^{(g)}}{\partial Y_g} = \frac{1}{\varepsilon_g \text{Re}_g} \frac{\partial^2 U_x^{(g)}}{\partial Y_g^2}, \quad \frac{\partial U_x^{(g)}}{\partial X} + \frac{\partial U_x^{(g)}}{\partial Y} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 U_x}{\partial Y^2} + \frac{\text{Re}}{\text{Fr}} = 0, \quad \frac{\partial U_x}{\partial X} + \frac{\partial U_y}{\partial Y} = 0, \quad U_x \frac{\partial C}{\partial X} + U_y \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\varepsilon \text{Pe}} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2};$$

$$X = 0, \quad U_x^{(g)} = 1, \quad U_x = 1, \quad C = 1; \quad Y = 0, \quad U_x = 0, \quad U_y = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = 0;$$

$$Y = 1, \quad Y_g = 0, \quad U_x^{(g)} = \frac{u_0}{u_0^{(g)}} U_x, \quad U_y^{(g)} = 0, \quad \frac{\partial U_x}{\partial Y} = \frac{\mu_g h u_0^{(g)}}{\mu d u_0} \frac{\partial U_x^{(g)}}{\partial Y_g}, \quad C = 0;$$

$$Y_g = \frac{1}{2} - \frac{h}{d}, \quad \frac{\partial U_x^{(g)}}{\partial Y_g} = 0,$$

където

$$\text{Re}_g = \frac{u_0^{(g)} h}{\nu_g}, \quad \text{Re} = \frac{u_0 h}{\nu}, \quad \text{Fr} = \frac{u_0^2}{gh}, \quad \text{Pe} = \frac{u_0 h}{D},$$

са числата на Reynolds, Froude и Peclet.

От този модел може да се види, че математическото описание на процеса съдържа 6 безразмерни (обобщени) параметъра:

$$A_1 = (\varepsilon_g \text{Re}_g)^{-1}, \quad A_2 = \frac{\text{Re}}{\text{Fr}}, \quad A_3 = (\varepsilon \text{Pe})^{-1}, \quad A_4 = \frac{\mu_g h u_0^{(g)}}{\mu d u_0}, \quad A_5 = \frac{u_0}{u_0^{(g)}}, \quad A_6 = \frac{h}{d}.$$

Параметрите  $A_1, \dots, A_4$  са на комплекс тип (комплекс от различни размерни величини), докато  $A_5, A_6$  са от типа симплекс (съотношение навеличлени с еднакви размерности).

Скоростта на абсорбция (десорбция) може да се представи като:

$$J = k(c^* - c_0) = \frac{D(c^* - c_0)}{h} \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=1} dX,$$

откъдето следва числото на Sherwood:

$$\text{Sh} = \frac{kh}{D} = \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=1} dX.$$



#### 7.1.4. Обобщен индивидуален случай и подобие

Моделът в обобщени променливи е математическо описание на обобщен случай (ОС), който представлява неограничен набор от процеси. За конкретни (индивидуални) стойности на параметрите, в ОС съществува подгрупа, която ще се нарича (според Guhman) обобщен индивидуален случай (ОИС). Всички процеси в ОИС са подобни помежду си, т.е. всеки процес в ОИС би могло да се разглежда като физически модел на всички останали. Равенството на отделните безразмерни параметри в математичното описание в обобщени променливи на два процеса е критерий за подобие между тях и тези безразмерни параметри се наричат *критерии на подобие*.

Ако лабораторният модел и промишленият образец са подобни (участват в ОИС), то стойностите на безразмерните параметри в обобщени променливи са равни и за двата процеса, т.е. ако ги определим от размерните стойности на параметрите в модела чрез експериментални данни за модела, то от тях можем да изчислим стойностите на размерните параметри в образца. По този начин получаването на експериментални данни от лабораторния модел представлява симулиране на промишления образец.

От модела в обобщени променливи може да се види, че безразмерното разпределението на концентрация зависи само от независимите променливи и параметрите:

$$C = F_1(X, Y, A_1, \dots, A_6)$$

и в резултат:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Y}\right)_{Y=1} = F_2(X, A_1, \dots, A_6), \quad Sh = \int_0^1 F_2(X, A_1, \dots, A_6) dX = F(A_1, \dots, A_6)$$

Числото на Шервуд зависи от 6 променливи и както беше показан при сложни химични реакции, тази зависимост може да се представи като степенен комплекс:

$$Sh = F(A_1, \dots, A_6) = a_0 A_1^{a_1} A_2^{a_2} \dots A_6^{a_6},$$

където параметрите  $a_i, i = 0, 1, \dots, 6$  могат да се определят от експериментални данни по метода на най-малките квадрати, което ще бъде показано в раздела за параметричната идентификация. Ако за конкретните експериментални условия на реален процес (абсорбция) се определят стойностите на параметрите  $A_i^0, i = 1, \dots, 6$ , то моделния процес трябва да се организира така, че тези параметри да запазят стойностите си. Експерименталното определяне на скоростта на абсорбция за модела  $J$  позволява изчисляването на коефициента на масопренасяне  $k$  и числото на Шервуд  $Sh = Sh^0$ , което трябва да бъде еднакво с това на образеца (реалния процес). Ако означим величините в модела и образеца с индексите 0 и 1, то скоростта на абсорбция в реалния процес може да бъде получена от експериментални данни за скоростта на абсорбция в модела:

$$k_0 = \frac{J_0}{c^* - c_0}, \quad Sh^0 = \frac{k_0 h_0}{D_0}, \quad k_1 = Sh^0 \frac{D_1}{h_1}, \quad J_1 = k_1 (c^* - c_0).$$

Полученият резултат показва, че експерименталното определяне на скоростта на абсорбция в модела определя скоростта на абсорбция в реалния процес, т.е. получаването на експериментален резултат на модела е еквивалентно на симулиране на реалния процес. Експерименталният подход на определяне на числото Sherwood без решаването на моделните уравнения представлява експериментално решаване на уравненията на граничната задача. Представеният анализ показва, че условието за подобие е равенството на критериите на подобие в модела и образеца (реалния процес) и се наричат още *определящи критерии*. Не всеки безразмерен параметър обаче е критерий подобие. Така например равенството на числото на Шервуд в модела и образеца не е критерий за подобие, а е резултат от подобие. Такива безразмерни параметри се наричат *определяеми критерии*.

#### 7.1.5. Физически смисъл на критериите на подобие

Определящите критерии на подобие, получени от диференциални уравнения, изразяват съотношение между два физически ефекта. Например  $A_1$  изразява съотношението между общата сила и повърхностната (вискозната) сила в движещ се флуид,  $A_2$ - съотношението между повърхностните (вискозитета) и обемните (гравитационните) сили,  $A_3$ - съотношението между конвективното и дифузионното масопренасяне:

$$A_1 = (\varepsilon_g \text{Re}_g)^{-1} \sim (u_x^{(g)} \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial x} + u_y^{(g)} \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial y}) / \nu_g \frac{\partial^2 u_x^{(g)}}{\partial y^2}, \quad A_2 = \frac{\text{Re}}{\text{Fr}} \sim \nu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} / g,$$

$$A_3 = (\varepsilon \text{Pe})^{-1} \sim (u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y}) / D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

Определящите критерии на подобие, получени от граничните условия, изразяват съотношение между два физически мащаба. Например  $A_4$  изразява съотношението между тангенциалните компоненти на тензора на напреженията в две фази,  $A_5$  и  $A_6$  - съотношението между скоростните и линейните мащаби:

$$A_4 = \frac{\mu_g h u_0^{(g)}}{\mu d u_0} \sim \mu_g \frac{\partial u_x^{(g)}}{\partial y} / \mu \frac{\partial u_x}{\partial y}, \quad A_5 = \frac{u_0}{u_o^{(g)}} \sim u_x^{(g)} / u_x,$$

Определяемите критерии на подобие са обикновено безразмерна целева функция като например скорост на масопренасяне ( $J$ ):

$$\text{Sh} = \frac{kh}{D} \sim k(c^* - c_0) / \frac{D}{l} \int_0^l \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h} dx, \quad \text{Eu} = \frac{\Delta p}{\rho u^2}.$$

Представените модели на теорията на подобие (критериални модели) показват, че те са математически модели, получени на базата на експериментални данни от физическото моделиране.

### 7.1.6. Подобие и мащабен преход

Основна задача на химичното инженерство е количественото описание на промишлените процеси за целите на тяхното оптимално проектиране или управление. Това може да се направи с помощта на математичен модел, чиито параметри се определят от експериментални данни. Тяхното получаване в промишлени условия е скъпо (или невъзможно) и за целта трябва да се използва подходящ лабораторен модел, чието математично описание е идентично с това на промишления образец, а параметрите му са определени експериментално в лабораторни условия, т.е. процесите в модела и образца трябва да бъдат подобни. Този преход на количествената информация от модела към образца представлява мащабния преход. Този преход ще бъде демонстриран в няколко случая.

### 7.1.7. Еднофазен модел

Теорията на подобие се използва широко за еднофазни системи. Например флуидният поток покрай полу-безкрайна пластина има следното математично описание:

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0,$$

$$x = 0, u_x = u_0; \quad y = 0, u_x = u_y = 0; \quad y \rightarrow \infty, u_x = u_0.$$

Въвеждането на характерните мащаби:

$$x = LX, y = LY, u_x = u_0 U_x, u_y = u_0 U_y,$$

води до:

$$U_x \frac{\partial U_x}{\partial X} + U_y \frac{\partial U_x}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Re}} \frac{\partial^2 U_x}{\partial Y^2}, \quad \frac{\partial U_x}{\partial X} + \frac{\partial U_y}{\partial Y} = 0,$$

$$X = 0, U_x = 1; \quad Y = 0, U_x = U_y = 0; \quad Y \rightarrow \infty, U_x = 1,$$

където  $Re = \frac{u_0 L}{\nu}$ , а  $L$  е дължината на пластината.

По този начин, за всички потоци с конкретно число на Рейнолдс  $Re = Re_0$ , описани от обобщения индивидуален случай, имаме еднакви неизмерими профили на скоростта, получена чрез решаване на горната задача:

$$u_x = u_0 U_x \left( \frac{x}{L}, \frac{y}{L}, Re_0 \right), \quad u_y = u_0 U_y \left( \frac{x}{L}, \frac{y}{L}, Re_0 \right).$$

Нека да разгледаме два потока с характерните линейни размери  $L_1$  и  $L_2$  ( $L_1 < L_2$ ). Нека да предложим също така, че първият поток е модел на втория. Ако са изпълнени условията на подобие то е необходимо:

$$\frac{u_{01} L_1}{\nu} = \frac{u_{02} L_2}{\nu} = Re_0,$$

По този начин, характерни скорости са:

$$u_{01} = \frac{Re_0 \nu}{L_1}, \quad u_{02} = \frac{Re_0 \nu}{L_2}.$$

Горните изрази показват, че ако е известен профил на скоростта на потока в модел (с характерните параметри  $u_0 = u_{01}$  и  $L = L_1$ ),

$$u_{x1} = u_{01} U_x \left( \frac{x}{L_1}, \frac{y}{L_1}, Re_0 \right), \quad u_{y1} = u_{01} U_y \left( \frac{x}{L_1}, \frac{y}{L_1}, Re_0 \right),$$

разпределението на скоростта в образеца следва директно:

$$u_{x2} = u_{02} U_x \left( \frac{x}{L_2}, \frac{y}{L_2}, Re_0 \right), \quad u_{y2} = u_{02} U_y \left( \frac{x}{L_2}, \frac{y}{L_2}, Re_0 \right).$$

Резултатите, получени по-горе показват, че мащабният преход е направен правилно, характерният мащаб на скоростта  $u_0$  намалява, когато линейният мащаб  $L$  се увеличава, така че следното условие е изпълнено:

$$u_{01}L_1 = u_{02}L_2 = \nu \operatorname{Re}_0 = \text{const.}$$

### 7.1.8. Стичащ се филм

Като втори пример, нека разгледаме гравитационно стичане на филм по наклонена повърхност:

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + g \cdot \sin \alpha ,$$

където  $\alpha$  е ъгълът между повърхността и хоризонта. Въвеждането на характерните мащаби:

$$x = LX, y = LY, u_x = u_0 U_x, u_y = u_0 U_y,$$

води до:

$$U_x \frac{\partial U_x}{\partial X} + U_y \frac{\partial U_x}{\partial Y} = \frac{1}{\operatorname{Re}} \frac{\partial^2 U_x}{\partial Y^2} + \frac{\sin \alpha}{Fr},$$

където  $Fr = \frac{u_0^2}{gL}$  е числото на Froude.

Сравнението между  $\operatorname{Re}$  и  $Fr$  показва, че тези критерии на подобие са несъвместими с правилата за мащабиране, защото следните две условия трябва да бъдат изпълнени едновременно при изменение на линейния мащаб  $L$ :

$$u_0 L = \nu \operatorname{Re} = \text{const.}, \quad \frac{u_0^2}{L} = gFr = \text{const.}$$

Първото условие изисква увеличаването на линейния мащаб  $L$  да бъдат компенсирани от намаляването на характерната скорост. От друга страна, второто условие изисква точно обратното.

Горният пример показва, че ако еднофазни потоци имат характерна скорост (включена в  $Re$ ) и зависят от тежестта (включена в  $Fr$ ), увеличението на  $L$  не може да се компенсира от значително изменение на течност кинематичния вискозитет на течност за да се изпълнят условията на подобие, т.е. теорията на подобие не може да се използва поради несъвместимостта на двете безразмерни числа  $Re$  и  $Fr$ .

### 7.1.9. Двухазни системи

Да разгледаме правоточното движение на газ и течност с плоска фазова граница  $y = 0$ :

$$u_x^{(i)} \frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial x} + u_y^{(i)} \frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial y} = \nu^{(i)} \frac{\partial^2 u_x^{(i)}}{\partial y^2}, \quad i = 1, 2;$$

$$y = 0, \quad u_x^{(1)} = u_x^{(2)}, \quad \mu^{(1)} \frac{\partial u_x^{(1)}}{\partial y} = \mu^{(2)} \frac{\partial u_x^{(2)}}{\partial y}.$$

Въвеждането на характерните мащаби:

$$x = L^{(i)} X^{(i)}, \quad y = L^{(i)} Y^{(i)}, \quad u_x^{(i)} = u_0^{(i)} U_x^{(i)}, \quad u_y^{(i)} = u_0^{(i)} U_y^{(i)}$$

води до:

$$U_x^{(i)} \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial X} + U_y^{(i)} \frac{\partial U_x^{(i)}}{\partial Y} = \frac{1}{Re^{(i)}} \frac{\partial^2 U_x^{(i)}}{\partial Y^2}, \quad i = 1, 2;$$

$$Y^{(1)} = Y^{(2)} = 0, \quad U_x^{(1)} = \mathcal{G}_1 U_x^{(2)}, \quad \mathcal{G}_2 \frac{\partial U_x^{(1)}}{\partial Y} = \frac{\partial U_x^{(2)}}{\partial Y},$$

където

$$Re^{(i)} = \frac{u_0^{(i)} L^{(i)}}{\nu^{(i)}}, \quad i = 1, 2.; \quad \mathcal{G}_1 = \frac{u_0^{(2)}}{u_0^{(1)}}, \quad \mathcal{G}_2 = \frac{\mu_1 u_0^{(1)} L^{(2)}}{\mu_2 u_0^{(2)} L^{(1)}}.$$

Нека разгледаме първата фаза като дисперсна фаза ( $L^{(1)} = d = const.$ ), докато втората фаза е непрекъснатата с характерен мащаб  $L^{(2)} = L$ . Мащабния преход води до увеличението на  $L$  от  $L_1$  до  $L_2$ . Условието на подобие изисква:

$$u_{01}^{(2)} L_1 = u_{02}^{(2)} L_2 = v_2 \text{Re}_0^{(2)} = const.,$$

т.е. увеличението на  $L$  се нуждае от намаление на  $u_0^{(2)}$ .

От граничното условие се вижда, че при наличие на подобие  $\mathcal{G}_2 = const.$ , т.е.

$$\frac{L_1}{u_{01}^{(2)}} = \frac{L_2}{u_{02}^{(2)}} = \mathcal{G}_2 \frac{\mu_2 d}{\mu_1 u_0^{(1)}} = const..$$

Това условие посочва, че увеличаването на  $L$  трябва да се компенсира с увеличение на  $u_0^{(2)}$ .

Тези условия образуват два несъвместими критерия на подобие  $\text{Re}^{(2)}$  и  $\mathcal{G}_2$ . Следователно, данните, получени от модела с характерен мащаб  $L_1$  не могат да се използват за количествено описание на образца с характерен размер  $L_2$ .

Резултатите от този пример показват, че теорията на подобие не може да се използва за мащабен преход в двуфазни системи със значително хидродинамично междуфазно взаимодействие ( $\mathcal{G}_2 \sim 1$ ). Това ограничение отпада в случаите на слаби междуфазови взаимодействия ( $\mathcal{G}_2 \ll 1$ ).

### 7.1.10. Химични реакции

Масопренасянето, усложнено с химична реакция, е типичен случай на възникване на несъвместимост на критерии при мащабния преход:

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + kc.$$

Използването на характерни мащаби води до:



$$U_x \frac{\partial C}{\partial X} + U_y \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \text{Da} C,$$

където се появяват числата на Peclet и Damköhler:

$$\text{Pe} = \frac{u_0 L}{D}, \quad \text{Da} = \frac{kL}{u_0}.$$

Очевидно е, че двата критерия на подобие са несъвместими, тъй като не могат да бъдат изпълнени едновременно условията:

$$u_{01} L_1 = u_{02} L_2 = \text{Pe}_0 D = \text{const.}, \quad \frac{L_1}{u_{01}} = \frac{L_2}{u_{02}} = \frac{\text{Da}_0}{k} = \text{const.}$$

Трите примера, обсъдени по-горе, обхващат голям брой процеси с несъвместими критерии на подобие при мащабния преход от лабораторен модел към промишлен образец.

### 7.1.11. Други проблеми

Използването на критериалните модели е много просто, но липсата на физически анализ води до неправилни резултати.

Нека да разгледаме пренос на топлина между твърдите частици и стената на колоната в колона кипящ слой [Rowe, Chemtech, 14, №1, 9-14, 1974] и експериментални данни за коефициента на топлопреминаване ( $k$ ) за частици с различни диаметри ( $d$ ) и скорости на газа ( $u$ ). Въз основа на тези данни може да бъдат получени числата на Рейнолдс и Шервуд:

$$\text{Re} = \frac{ud\rho}{\mu}, \quad \text{Nu} = \frac{kd}{\lambda},$$

където  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  са плътността, вискозитета и топлопроводимостта на газа. От тези данни за критериите се получава модела:

$$\text{Nu} = 0.13 \text{Re}^{0.79}.$$

Сравнението на този модел с експериментални данни е показано на Фиг.1. Корелацията не е много добра, въпреки че показателят е близо до намери за затваряне на стойност от 0.8, която често се среща в емпирични корелации за пренос на топлина във флуид. Има някои "грешни" точки, предполагащи, че апаратът не е бил винаги е работил правилно.

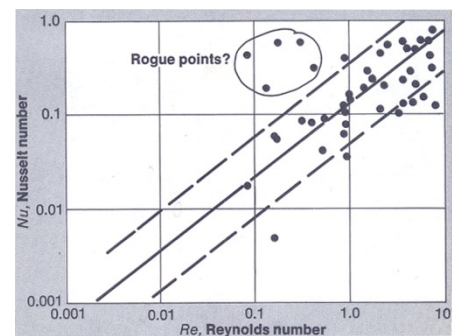


Fig.1. Nusselt – Reynolds numbers "relation".

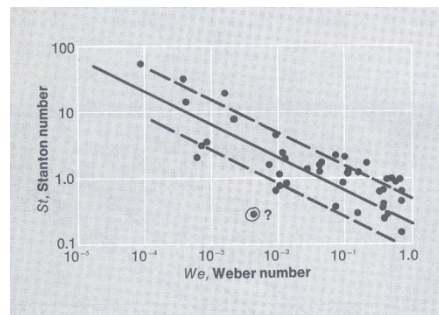


Fig.2. Stanton – Weber numbers "relation"

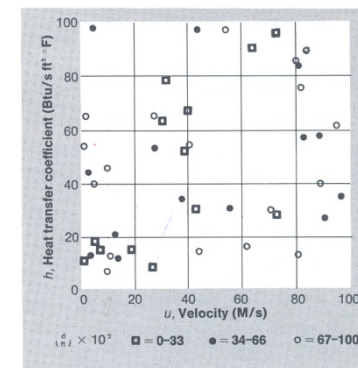


Fig.3. Heat transfer coefficient – velocity "relation".

Друга възможност за моделиране на процеса е да се използват числата на Вебер и Stanton:

$$We = \frac{u^2 d \rho}{\sigma}, \quad St = \frac{k}{\rho u c_p}$$

защото на мехурите са характерни за системата газ - кипящ слой и е известно, че това може да се отрази на преноса на топлина. Като се има предвид, че мехурчета имат повърхностно напрежение, свързано с тях, то е мотивирано, че числото на Weber може да се характеризира кипящия слой, където  $\sigma$  и  $c_p$  са повърхностното напрежение и специфична топлина. От друга страна, може да се приеме, че конвективния пренос е основната част от преноса на топлина, т.е. числото на Nusselt брой може да бъде заменено с числото на Stanton. В тези условия моделът има вида:

$$St = 0,2We^{-0,5}$$

и сравнението с експерименталните данни е показано на фиг.2.

Други възможности за създаване на критериални модели, използвайки същите експериментални данни, са представени в публикацията [Rowe, Chemtech, 14, №1, 9-14, 1974]:

$$St = 2Re^{-1,12}, \quad Nu = f_1(Fr), \quad Nu = f_2(Gr), \quad Nu = \frac{d}{D} = 0,26Gr^{0,82}, \quad St = f_3(Fr.We), \quad Fr = \frac{u^2}{gd},$$

$$Gr = \frac{d^3 \rho^2 g \beta \Delta \vartheta}{\mu^2},$$

където  $Fr$  и  $Gr$  са числата на Froude и Grashof,  $g$  - земното ускорение,  $D$  - диаметъра на колоната,  $\beta$  - коефициентът на топлинно разширение,  $\Delta \vartheta$  - температурната разлика. Всички тези модели са в добро съгласие с експерименталните данни [Rowe, Chemtech, 14, №1, 9-14, 1974].

В действителност, горепосоченият пример е фиктивен. Числата, приписвани като стойности на  $u$ ,  $d$  и  $k$  от които са получени различните безразмерни групи са получени от генератор за случайни числа от 0 до 99, което гарантира пълна липса на корелация между експерименталните данни. Първичните данни се нанасени в Фиг.3 на графика  $k - u$  за "големи", "средни" и "малки" стойности на  $d$ .

Горният любопитен факт показва, че може да се направи грешка при създаването на критериални модели при избора на определяемите и определящите безразмерни комплекси (критерии). Причината за този любопитен факт е наличието на съвместна величина в определяемите и определящите безразмерни комплекси (критерии).

В горните модели са използвани следните корелации:

$$\frac{kd}{\lambda} \rightarrow \frac{ud\rho}{\mu}, \quad \frac{k}{u\rho c_p} \rightarrow \frac{ud\rho}{\mu}, \quad \frac{k}{u\rho c_p} \rightarrow \frac{u^2 d\rho}{\sigma}, \quad \frac{k}{u\rho c_p} \rightarrow \frac{u^2}{gd},$$

$$\frac{kd}{\lambda} \rightarrow \frac{d^3 \rho^2 g \rho \Delta \vartheta}{\mu^2}, \quad \frac{kd}{\lambda D} \rightarrow \frac{d^3 \rho^2 g \rho \Delta \vartheta}{\mu^2}, \quad \frac{k}{u\rho c_p} \rightarrow \frac{u^2}{gd} \frac{u^2 d\rho}{\sigma},$$

Като се има предвид, че в тези изрази променливите са само  $k$ ,  $u$  и  $d$ , тези корелации са много прости:

$$kd \rightarrow ud, \quad \frac{k}{u} \rightarrow ud, \quad \frac{k}{u} \rightarrow u^2 d, \quad \frac{k}{u} \rightarrow \frac{u^2}{d}, \quad kd \rightarrow d^3, \quad kd^2 \rightarrow d^3, \quad \frac{k}{u} \rightarrow u^4.$$

Може да се види, че ако връзка между  $k$ ,  $u$  и  $d$  не съществува,  $kd$  и  $ud$  са взаимно свързани, защото са зависими чрез  $d$ . Съществува подобна ситуация между  $k/u$  и  $ud$ , където този "корелативен" ефект е причинен от  $u$ . Очевидно е, че този корелативен ефект се увеличава ако степента на корелацията се увеличава.

Представените примери показват, че липсата на сериозен физически анализ в процеса на използване на теорията на подобие и на моделите с критерии на подобие, води до неизползваеми резултати.

Теоретичният анализ на теорията на подобие показва, че използваните математически методи са много прости, но формалното използване на тази теория може да доведе до погрешен резултат (например в резултат на неправилно формулиране на условията на подобие, на определящите и определяемите безразмерни параметри и т.н.). Само изучаването на физическите идеи, които са в основата на теорията на подобие и неговите математически методи, може да доведе до по-правилно разбиране на тази теория като подход за количествени изследвания. Използването на теорията на подобие изисква преди всичко добро разбиране на

нейната физическа същност. *Моделиране без разбиране (реализация) на подобие то може да доведе до превръщане на теорията на подобие в подобие на теория.*

Направеният теоретичен анализ показва ограничените възможности на физичното моделиране в повечето практически случаи, което налага използването на математичното моделиране.

## **7.2. Математично моделиране**

Математичното моделиране представлява последователното използване на различни теоретични техники:

1. Формулиране на механизма на процеса, независими променливи, целеви функции.
2. Съставяне на математичното описание на процеса, използвайки еднозначното съответствие между отделните физични ефекти и математичните оператори, които представляват техните количествени описания.
3. Определяне на характерните (характеристичните) мащаби на процеса, обобщените променливи и привеждане на математичното описание на процеса в обобщени променливи.
4. Качествен анализ на модела в обобщени променливи, отхвърляне на ефектите (параметрите  $<10^{-2}$  и техните математични оператори), чието влияние върху процеса е  $<1\%$  и е експериментално незабележимо (експерименталните грешки са  $>1\%$ ), т.е. идентификация на механизма.
5. Параметрична идентификация, т.е. определяне на стойностите на параметрите в модела с използване на експериментални данни, чрез минимизация на функцията на най-малките квадрати.
6. Проверка на адекватността на модела, т.е. дали дисперсията на грешката на модела надхвърля дисперсията на грешката на експерименталните данни.

Така създаденият математичен модел може да се използва за практически цели след обратното му връщане в размерни променливи. По този начин в размерния модел могат да се различат три вида величини (променливи):

1. Входни режимни променливи, представени чрез вектора  $X = (x_1, \dots, x_m)$ , т.е. дебита, температурата и концентрациите на веществата във входните потоци на апарата;
2. Изходни режимни променливи, представени чрез вектора  $Y = (y_1, \dots, y_n)$ , т.е. дебита, температурата и концентрациите на веществата във изходните потоци от апарата;
3. Конструктивни променливи, представени чрез вектора  $A = (a_1, \dots, a_k)$ , т.е. конструктивните размери на апарата.

Така полученият размерен модел може да се използва за решаването на две основни задачи чрез подходящи алгоритми:

1. Оптимално управление на процеса  $Y = F(X, A)$ , т.е. определяне на изходните режимни променливи при зададени входни режимни променливи и конструктивните променливи;
2. Оптимално проектиране на апарата  $A = G(X, Y)$ , т.е. определяне на конструктивните променливи при зададени входни и изходни режимни променливи.

Горепосочените етапи 1-4 на математичното моделиране вече бяха разгледани и предстои разглеждането на параметричната идентификация.

### **7.3. Параметрична идентификация**

Определянето (идентификацията) на параметрите на модела е процедура, която използва експериментални данни. В общия случай математическото описание е набор от уравнения и съответните начални и гранични условия, в които участват векторите на зависимите

променливи (целевите функции)  $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_p)$ , на независимите променливи  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_m)$ , на константите (параметрите)  $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_k)$  и на функциите (оператори, алгоритми)  $\mathbf{f} = (f_1, \dots, f_p)$ , които позволяват изчисляването на компонентите на  $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_p)$  ако компонентите на  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_m)$  и  $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_k)$  са известни, т.е. решаването на правата задача:  
 $\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b})$ .

Наличието на експериментални данни за целевите функции  $\hat{\mathbf{y}}^{(n)} = (\hat{y}_1^{(n)}, \dots, \hat{y}_p^{(n)})$ ,  $n = 1, \dots, N$  позволява решаването на обратната задача, т.е. изчисляването на компонентите на  $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_k)$ :  
 $\mathbf{b} = \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \hat{\mathbf{y}}^{(n)})$ ,

където  $\Phi$  е алгоритъма за решаване на обратната задача.

Решението на обратната задача зависи от вида на оператора на правата задача, но в общия случай се получава чрез минимизация на функцията на най-малките квадрати:

$$Q(\mathbf{b}) = \sum_{n=1}^N \left[ \mathbf{f}(\mathbf{x}^{(n)}, \mathbf{b}) - \hat{\mathbf{y}}^{(n)} \right]^2, \quad \mathbf{x}^{(n)} = (x_1^{(n)}, \dots, x_m^{(n)}), \quad n = 1, \dots, N.$$

Съществуват два основни подхода за намиране на минимума на функцията на най-малките квадрати:

1. Аналитични методи, когато функциите в  $\mathbf{f} = (f_1, \dots, f_p)$  зависят явно от независимите променливи  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_m)$  и параметрите  $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_k)$ ;
2. Числени методи (нелинейно програмиране) когато операторите в  $\mathbf{f} = (f_1, \dots, f_p)$  са алгоритми.

### 7.3.1. Аналитични методи

Аналитичните методи използват условията за минимум на функции, т.е. функцията  $f(x)$  има минимум в точка  $x = x_0$ , ако  $f'(x_0) = 0$ ,  $f''(x_0) > 0$  и за намирането на минимума трябва да се реши уравнението  $f'(x_0) = 0$ . При функции на повече променливи  $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$  минимумът се

намира чрез решаване на системата  $\frac{\partial f}{\partial x_1} = 0, \frac{\partial f}{\partial x_2} = 0, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_m} = 0$ . Търсенето на максимума на

функциите се прави както при минимума ако предварително функцията се умножи с  $(-1)$ .

Идентификацията на параметрите в моделите на теорията на подобие (напр. на параметрите  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_6$  в модела  $Sh = a_0 A_1^{a_1} A_2^{a_2} \dots A_6^{a_6}$ ) се прави след тяхното логаритмуване:

$$\log Sh = \log a_0 + a_1 \log A_1 + a_2 \log A_2 + \dots + a_6 \log A_6$$

Много често се налага да се получи полиномна апроксимация на някоя експериментална функция, определена в няколко точки, напр.:

$$f(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4,$$

т.е. определянето на параметрите  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_4$ , където не се препоръчва използването на степен по-висока от 4.

Горните два модела могат да се сведат до функцията:

$$f(x) = a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x),$$

където наличието на експериментални стойности  $y_n^{\text{exp}}, n = 1, 2, \dots, N, N \geq K$  на функцията  $f(x)$  за различни стойности на  $x = x_n, n = 1, 2, \dots, N, N \geq K$  позволява определянето на параметрите  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_K$ , използвайки метода на най-малките квадрати.



Функцията на най-малките квадрати се получава чрез сумиране на квадратите на разликите между изчислените и измерените стойности на функцията  $f(x)$  за различните стойности на  $x = x_n, n = 1, 2, \dots, N, N \geq K$ , т.е.

$$Q(a_0, a_1, \dots, a_K) = \sum_{n=1}^N \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right]^2$$

Стойностите на параметрите  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_K$ , за които разликите между изчислените и експерименталните стойности на целевата функция в модела са минимални, т.е. функцията на най-малките квадрати е минимална, се получават от условията за минимум на  $Q(a_0, a_1, \dots, a_K)$  по отношение на  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_K$ , като решение на системата линейни уравнения по отношение на неизвестните  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_K$ :

$$\frac{\partial Q}{\partial a_k} = 0, \quad k = 0, 1, \dots, K,$$

т.е.

$$\frac{\partial Q}{\partial a_0} = \sum_{n=1}^N 2 \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_1} = \sum_{n=1}^N 2 \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] f_1(x) = 0,$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_2} = \sum_{n=1}^N 2 \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] f_2(x) = 0,$$

.....

$$\frac{\partial Q}{\partial a_K} = \sum_{n=1}^N 2 \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] f_K(x) = 0$$

и в резултат се получава:

$$\sum_{n=1}^N \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] = 0,$$

$$\sum_{n=1}^N \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] f_1(x) = 0,$$

$$\sum_{n=1}^N \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] f_2(x) = 0,$$

.....

$$\sum_{n=1}^N \left[ a_0 + \sum_{k=1}^K a_k f_k(x) - y_n^{\text{exp}} \right] f_K(x) = 0.$$

Решението на тази линейна система уравнения се прави обикновено с комерсиален софтуер.

### *7.3.2. Числени методи*

Числените методи за намиране на минимума на функцията на най-малките квадрати използват нейните стойности и стойностите на нейните производни, получени след числено решаване на уравненията на математичния модел. Това са методите на нелинейното програмиране от нулев, първи и втори порядък.

Методите от нулев порядък използват само стойността на функцията. Това са метода на директното търсене и симплекс метода. В първия случай се търси минимума на функцията по отношение на само една променлива (всички други променливи са константи). В точката на минимум същата процедура започва отново по отношение на следващата променлива и т.н.

Симплекс методът използва стойността на функцията в три точки (симплекс). Намира се върхът, където стойността на функцията е най-голяма. Намира се нова точка, симетрична на първата, спрямо правата, съединяваща втората и третата точки, а първата точка отпада и т.н. С приближаване на точката на минимума, (когато стойността в новата четвърта точка не е по-малка от стойността в първата точка) се намалява стъпката (размера на симплекса) до достигане на зададената точност, с която се търси минимума.

Методите на нелинейното програмиране от първи порядък използват функцията и първата ѝ производна, търсейки минимума от точка в точка по посока на антиградиента (получен от частните производни на функцията по координатните оси). С приближаване на точката на минимума, (когато стойността в новата точка не е по-малка от стойността в предната точка) се намалява стъпката до достигане на зададената точност, с която се търси минимума.

В околността на минимума може да се ускори неговото търсене чрез използване на методите на нелинейното програмиране от втори порядък, с помощта на функцията и нейните първа и втора

производни (Нютонови методи). С тяхна помощ се прави квадратична апроксимация по три точки и минимума се определя аналитично.

Нелинейното програмиране се използва в общия случай за оптимизация на процесите, т.е. търсенето на екструма (минимума) на целевата функция на процеса. При търсене на максимум целевата функция се умножава с (-1).

## 7. Оптимизация

Един от основните оптимизационни методи е *методът на градиента* (методът на на-бързото спускане от една начална точка към точката на минимум), който е основа на много методи от първи порядък.

### 7.1. Метод на градиента

Търсенето на минимума с този метод започва от една начална точка  $f_0 = f(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_N^{(0)})$  и всяка следваща итерационна стъпка трябва да бъде направена в посока на антиградиента на целевата функция  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ :

$$x_n^{(s+1)} = x_n^{(s)} - h^{(s)} g_n^{(s)}, \quad g_n^{(s)} = g_n(x_1^{(s)}, x_2^{(s)}, \dots, x_N^{(s)}), \quad n = 1, \dots, N,$$

където  $h^{(s)}$  е стъпката на итерация  $s$ ,  $g_n$  - компонентите на вектора на градиента:

$$g_n = \left( \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) / \sqrt{\sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2}, \quad n = 1, \dots, N.$$

Итерационната стъпка  $f_{s+1} = f(x_1^{(s+1)}, x_2^{(s+1)}, \dots, x_N^{(s+1)})$  е успешна ако  $f_{s+1} < f_s$ . В противен случай

( $f_{s+1} \geq f_s$ ) стъпката е неуспешна и се проверява дали е достигнат минимума  $|x_n^{(s+1)} - x_n^{(s)}| \leq \varepsilon \ll 1$ ,

където  $\varepsilon$  определя точността на търсене на минимума. Ако условието  $|x_n^{(s+1)} - x_n^{(s)}| \leq \varepsilon \ll 1$  не е

изпълнено се намалява стъпката  $h^{(s)}$  и се продължава. Стоп критерия на итерационната процедура е:

$$f_{s+1} \geq f_s, \quad |x_n^{(s+1)} - x_n^{(s)}| \leq \varepsilon \ll 1.$$

Скоростта на сходимост на итерационната процедура зависи от стратегията на избора на стойността на стъпката стойност на всяка крачка и разликата между различните градиентни методи е свързаната с тази стратегия.

### 7.1.1. Глобален екстремум и увражни функции

Представеният метод е неприложим към многоекстремални функции, където трябва да бъде търсен глобалния минимум. Една възможност е да бъдат получени последователно всички местни минимума и от тях да се избере глобалният. За прехода между два минимума е възможно да се използва същата процедура, но след всеки минимум трябва да се търси

максимум и след една точка в същата посока се стига до точка, от която започва търсенето на следващия минимум. Очевидно този алгоритъм не гарантира винаги получаването на глобалния минимум.

Друг проблем са функциите с минимум под формата на увраг. Представената процедура води до осцилация на точката на дъното на уврага. Това налага да се направи голяма стъпка в посока, перпендикулярна на осцилациите (посоката на уврага), и да се продължи по същата процедура.

### 7.1.2. Минимум с ограничения

В случаите, когато се търси минимум на функция  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  с ограничения под формата на равенства  $\phi_i = \phi_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, i = 1, \dots, I$  се използва методът на „глобите“ т.е. задачата се свежда до търсене на минимум на функцията  $\Phi$  без ограничения:

$$\Phi = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \alpha \sum_{i=1}^I \phi_i^2,$$

където  $\alpha$  е достатъчно голямо число. Функцията  $\Phi$  има форма на увраг и увеличаването на стойността на  $\alpha$  ще доведе до увеличаване на точността на решението.

В случаите, когато се търси минимум на функция  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  с ограничения под формата на неравенства  $\psi_j = \psi_j(x_1, x_2, \dots, x_N) \leq 0$ ,  $j = 1, \dots, J$  задачата се свежда до търсене на минимум на функцията  $\Phi$  без ограничения:

$$\Phi = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \sum_{j=1}^J Q_j(\psi_j), \quad Q_j(\psi_j) = \begin{cases} 0 & \text{if } \psi_j \leq 0 \\ k\psi_j & \text{if } \psi_j > 0 \end{cases},$$

където  $k$  е достатъчно голямо число и проблемът е подобен на предния.

В общия случай се решава задачата без ограничения:

$$\Phi = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \alpha \sum_{i=1}^I \phi_i^2 + \sum_{j=1}^J Q_j(\psi_j).$$

Една друга възможност е използване на метода на неопределените коефициенти на Лагранж:

$$K = f(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad \phi_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, I, \quad \psi_j(x_1, x_2, \dots, x_N) + \gamma_j = 0, \quad \gamma_j \geq 0,$$

$$F = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \sum_{i=1}^I \lambda_i \phi_i(x_1, x_2, \dots, x_N) + \sum_{j=1}^J \omega_j \psi_j(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad \gamma_j \omega_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, J.$$

За решаване на конкретни проблеми за минимизиране е удобно да се използва специализиран софтуер (GAMS, MATLAB).

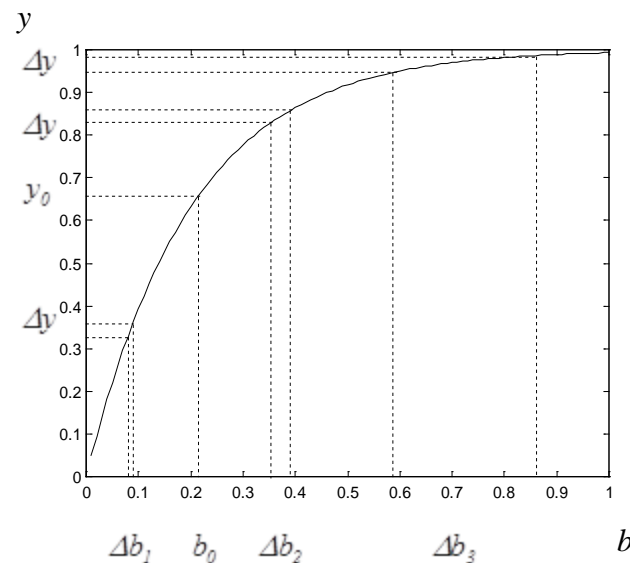
## 7.2. Некоректност на обратната задача

Основната част от моделите на химичното инженерство се използват в приближенията на граничния слой, т.е. под формата на параболични частни диференциални уравнения. Характерна особеност на тези уравнения е наличието на малък параметър (коэффициенти на вискозитет, дифузия, топлопроводност) пред старшите производни.

Нека разгледаме еднопараметричния модел параметър модел:

$$\varepsilon y'' + y' = 0; \quad x = 0, \quad y = 1; \quad y' = b = \varepsilon^{-1}, \text{ чието решение е } y = 1 - \exp(-bx).$$

На фигурата е показана зависимостта на целевата функция  $y$  от параметъра  $b$  при зададен аргумент  $x = x_0 = 5$ . В този случай при  $b_0 = 0.21$  определяме  $y_0 = 0.66$  и обратно. Ако определяме  $b$  от експериментални данни за целевата функция  $y$ , получени с еднаква експериментална грешка  $\Delta y$ , то при различни експериментални условия (различни стойности на  $y$ ), то грешките при определянето на параметъра  $b$  ще бъдат малки ( $\Delta b_1$ ), големи ( $\Delta b_2$ ) и много големи ( $\Delta b_3$ ), което отговаря на случаите, когато обратната задача е коректна, некоректна и съществено некоректна, съответно.





### 7.2.1. Некоректност на метода на най-малките квадрати

Да разгледаме двупараметричния модел:

$$\varepsilon y'' + y' = 0; \quad x = 0, \quad y = 1 - b_1, \quad y' = -b_1 b_2^2, \quad b_2 = \varepsilon^{-1},$$

чието решение е

$$y = 1 - b_1 \exp(-b_2 x),$$

а  $\bar{b}_1 = 1$  и  $\bar{b}_2 = 5$  ще бъдат точните стойности на параметрите.

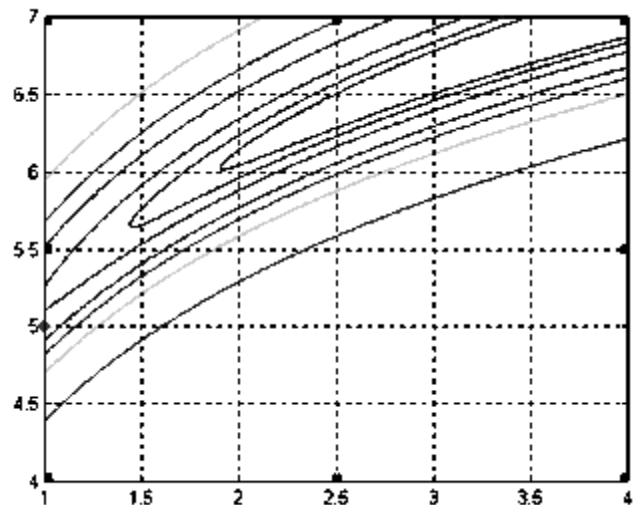
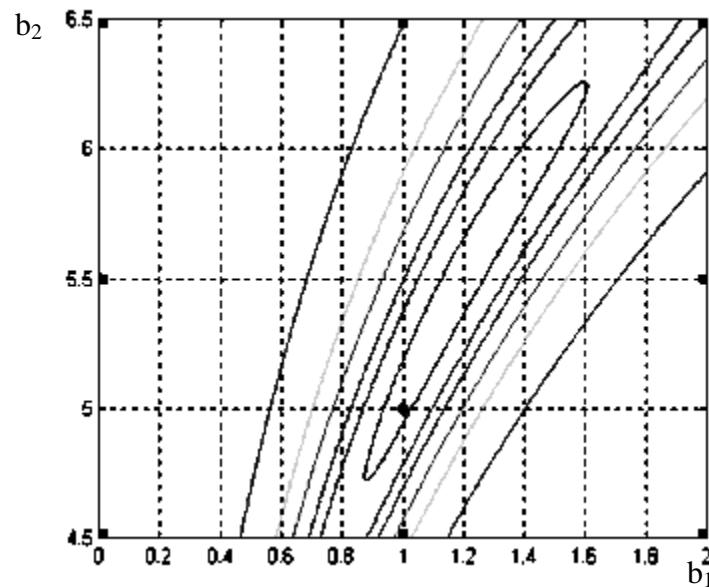
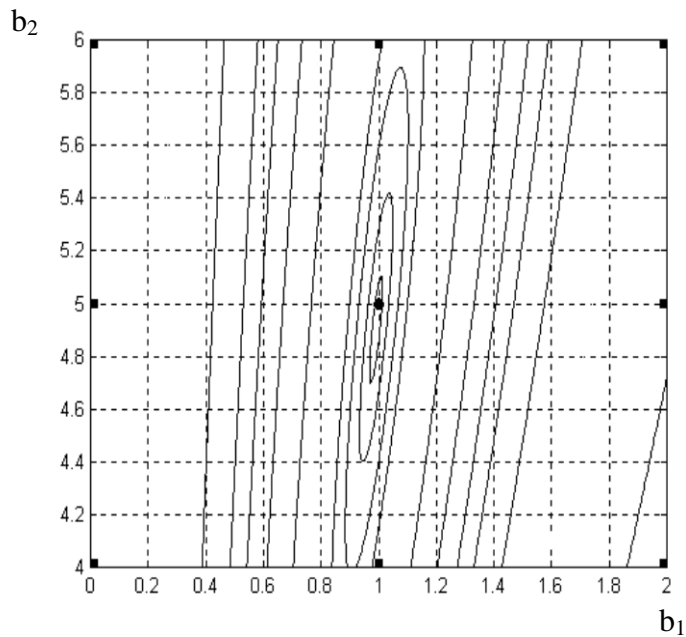
Задачата за идентификация на параметрите ще бъде решена с помощта на изкуствени експериментални данни (с относителна грешка  $\pm 5\%$ ), използвайки генератор на случайни числа:

$$\hat{y}_n^{(1)} = (0.95 + 0.1A_n) y_n,$$

където  $A_n$  са случайни числа в интервала  $[0, 1]$ . Стойностите на  $y_n$  са получени за  $x = 0.01n$  ( $n = 1, \dots, 100$ ). От горната фигура се вижда, че когато  $0 < x < 0.30$  обратната задача е коректна, при  $0.30 < x < 0.65$  тя е некоректна, а при  $0.66 < x < 1.00$  е съществено некоректна.

Двупараметричния модел за конкретно значение на  $x$  представлява повърхнина в координатна система  $(b_1, b_2)$  и на следващите три фигури са показани хоризонталите на тази повърхнина за стойности на  $x$  в интервалите  $0 < x < 0.30$ ,  $0.30 < x < 0.65$ ,  $0.66 < x < 1.00$ , т.е. когато обратната задача е коректна, некоректна и съществено некоректна.

Обратната задача е решена с метода на градиента, където функцията на най-малките квадрати е получена с помощта на изкуствените експериментални данни. Теоретичния минимум е в точката  $\bar{b}_1 = 1$  и  $\bar{b}_2 = 5$ . От фигурите се вижда, че случая, когато обратната задача е коректна минимумът на функцията е много близко до теоретичния. Когато обратната задача е некоректна минимумът на функцията е далече от теоретичния. При съществено некоректната задача функцията на най-малките квадрати изобщо няма минимум.



Получените резултати показват, че в случаите на некоректни обратни задачи минимизирането на функцията на най-малките квадрати не предоставя решение, т.е. минимумът на функцията на най-малките квадрати не е решение на некоректната обратна задача. Това показва, че при използване на градиентния метод за търсене на минимума на функцията на най-малките квадрати, на всяка стъпка трябва да се провери дали новата точка се приближава до минимума

на функцията и когато започне да се отдалечава се спира търсенето и последната точка е решението на некоректната обратна задача, т.е. да се регулизира итеративния метод за параметрична идентификация. Тази процедура е описана в Boyadjiev Chr (2010) Theoretical Chemical Engineering. Modeling and simulation. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 469-478. При всички случаи крайният етап на моделирането е статистическият анализ на адекватността на модела.

## 8. Статистически анализ на адекватността на моделите

Проверката на адекватността на моделите се извършва чрез статистически анализ. Параметрите  $\mathbf{b}^*$  са получени чрез изчисления на  $\mathbf{c}$  с помощта на експериментални данни (случайни числа), поради което могат да се разглеждат като случайни числа. Същото е валидно и за целевите функции, които се изчисляват с помощта на тези параметри. Освен това целевите функции носят със себе си и грешки от математичните описания.

Моделът се приема за адекватен ако дисперсията на грешката на експериментални данни ( $S_\varepsilon$ ) е равна на дисперсията на грешката на модела ( $S$ ). Тестът се провежда с експерименталните стойности на целевата функция  $\hat{y}_k$ , ( $k = 1, \dots, K$ ), получени при еднакви технологични условия (режими), където  $K = 5 \div 10$  е броя на експерименталните данни. Дисперсията на експерименталните данни изисква математическо очакване за  $y$  ( $\tilde{m}_y$ ) да бъде оценено, т.е.

$$S_\varepsilon^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (\hat{y}_k - \tilde{m}_y)^2, \quad \tilde{m}_y = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \hat{y}_k.$$

Дисперсията на грешката на модела се дава от израза:

$$S^2 = \frac{1}{N-J} \sum_{n=1}^N (y_n - \hat{y}_n)^2 = \frac{Q}{N-J},$$

където  $J$  е броя на параметрите.

Адекватността на модела се дефинира чрез отношението на вариациите  $F = \frac{S^2}{S_\varepsilon^2}$ , където  $S^2 > S_\varepsilon^2$

ако  $S$  съдържа ефекта от грешките на модела (математичното описание) и на експерименталните данни. Стойностите на  $F$  се сравняват с табулираните стойности ( $F_J$ ) на разпределението на Fisher. Условието за адекватност на модела е:

$$F \leq F_J(\alpha, \nu, \nu_\varepsilon), \text{ където } \nu = N - J, \quad \nu_\varepsilon = K - 1, \quad \alpha = 0.01 \div 0.1.$$

Статистическият анализ на адекватността на гореразглеждания модел за случая  $0 \leq x \leq 0.30$  е показан в следващата таблица, където  $N = 30$ ,  $J = 1(2)$ ,  $K = 10$ ,  $x^{(0)} = 0.2$  и  $\alpha = 0.05$ . От таблицата се вижда, че моделът е адекватен.

Статистически анализ на адекватността на модела ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

$J$	$\Delta\hat{y}[\%]$	$b_1^*$	$b_2^*$	$\gamma$	$S_\varepsilon \cdot 10^{-2}$	$S \cdot 10^{-2}$	$F$	$F_J$
1	$\pm 5$	—	4.9678	0.9	1.7933	1.7071	0.9061	2.24
1	$\pm 10$	—	4.9351	0.9	3.5867	3.4139	0.9059	2.24
2	$\pm 5$	1.0025	5.0674	0.9	1.7933	1.8354	1.0475	2.25
2	$\pm 10$	0.99401	4.9218	0.9	3.5867	3.4434	0.9217	2.25

Статистическият анализ на адекватността на модела в случая на некоректна обратна задача ( $0.31 \leq x \leq 0.65$ ) е направен при условията  $N = 35$ ,  $J = 1(2)$ ,  $K = 10$ ,  $x^{(0)} = 0.5$  и  $\alpha = 0.05$ . От следващата таблица се вижда че моделите са адекватни въпреки големите различия между изчислените и точните стойности на параметрите в модела.

Статистически анализ на адекватността на модела ( $0.31 \leq x \leq 0.65$ )

$J$	$\Delta\hat{y}\%$	$b_1^*$	$b_2^*$	$\gamma$	$S_\varepsilon \cdot 10^{-2}$	$S \cdot 10^{-2}$	$F$	$F_J$
1	$\pm 5$	—	5.0614	0.5	2.6042	2.3588	0.8205	2.19
1	$\pm 10$	—	5.1232	0.5	5.2083	4.7328	0.8257	2.19
2	$\pm 5$	1.1797	5.4666	0.05	2.6042	2.3656	0.8252	2.20
2	$\pm 10$	1.3778	5.9106	0.05	5.2083	4.7349	0.8265	2.20

Статистическият анализ на адекватността на модела в случая на некоректна обратна задача при ( $0.66 \leq x \leq 1$ ) е направен при условията  $N=35$ ,  $J=1(2)$ ,  $K=10$ ,  $x^{(0)}=0.8$  и  $\alpha=0.05$ . От следващата таблица се вижда че моделите са адекватни въпреки големите различия между изчислените и точните стойности на параметрите в модела.

Статистически анализ на адекватността на модела ( $0.66 \leq x \leq 1$ )

$J$	$\Delta\hat{y}[\%]$	$b_1^*$	$b_2^*$	$\gamma$	$S_\varepsilon \cdot 10^{-2}$	$S \cdot 10^{-2}$	$F$	$F_J$
1	$\pm 5$	—	5.1828	5	2.7850	2.5988	0.8707	2.19
1	$\pm 10$	—	5.3816	5	5.5701	5.2482	0.8723	2.19
2	$\pm 5$	2.1720	6.1731	5	2.7851	2.6221	0.8855	2.20
2	$\pm 10$	4.9003	7.4004	5	5.5701	5.2482	0.8877	2.20

## 9. Многопараметрични модели

Кинетиката на много химични, биохимични, фотохимични или каталитични процеси е много сложена, т.е. кинетичният модел се състои от множество уравнения. Броят на параметрите на

отделните уравнения не е голям, но общият брой параметрите е много голям. Проблемът с идентификацията параметри за тези сложни кинетични модели произтича от това, че в много случаи функцията на най-малките квадрати е многоекстремална и няма надеждни алгоритми за търсене на глобалния минимум. Едно решение на този проблем използва йерархичен подход.

Нека разгледаме следния многопараметричен модел, съдържащ  $M$  уравнения:

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_1, \dots, c_M; k_{i1}, \dots, k_{i\alpha_i}), \quad c_i(0) = c_{(0)i}, \quad i = 1, \dots, M,$$

където  $t$  е времето,  $c_i(t_n)$  и  $k_{ij}$  са целевите функции (концентрациите на реагентите) и параметрите в моделите за  $i = 1, \dots, M$ ,  $j = 1, \dots, \alpha_i$ ,  $\alpha_i$  - броя на параметрите в уравнение  $i$ .

За идентифициране на параметрите ще се използват експериментални данни за целевите функции:

$$c_i^{(e)} = c_i^{(e)}(t_n), \quad n = 1, \dots, N,$$

където  $N$  е броя на експериментите.

Функцията на най-малките квадрати за всяка отделна целева функция има вида:

$$Q_i(k_{i1}, \dots, k_{i\alpha_i}) = \sum_{n=1}^N [c_i(t_n) - c_i^{(e)}(t_n)]^2, \quad i = 1, \dots, M,$$

където  $c_i(t_n)$ ,  $i = 1, \dots, M$  се получават след решаване на уравненията в модела.

Функцията на най-малките квадрати за модела има вида:

$$Q = \sum_{i=1}^M Q_i.$$

Общият брой на параметрите в модела е много голям:

$$I = \sum_{i=1}^M \alpha_i$$

и в много случаи функцията  $Q$  е многоекстремална.

Една успешна минимизационна процедура в този случай е възможна ако се намери начална точка, която се намира в областта на притегляне на глобалния минимум. За целта ще бъдат използвани полиномиални апроксимации на експерименталните данни за целевите функции:

$$c_i^{(e)}(t_n) \rightarrow P_i(t), \quad n = 1, \dots, N, \quad i = 1, \dots, M,$$

където  $P_i(t)$  са полиноми от 5 или 6 степен.

Като първа стъпка се минимизира първата функция на най-малките квадрати:

$$Q_1(k_{11}, \dots, k_{1\alpha_1}) = \sum_{n=1}^N \left[ c_1(t_n) - c_1^{(e)}(t_n) \right]^2,$$

където  $c_1(t)$  е решение на първото уравнение, в което останалите целеви функции са заместени с полиномиалните апроксимации на техните експериментални данни:

$$c_i(t) \equiv P_i(t), \quad 2 \leq i \leq M, \quad \text{i.e.} \quad \frac{dc_1}{dt} = F_1(c_1, P_2, \dots, P_M; k_{11}, \dots, k_{1\alpha_1}), \quad c_1(0) = c_{(0)1}.$$

Тази процедура се повтаря с останалите целеви функции. Намерените стойности на параметрите се използват за началната точка при минимизирането на функцията на най-малките квадрати за модела  $Q$ .

## 10. Симулиране

*Симулирането на процесите представлява тяхното количествено описание с помощта на техните модели.*

В случаите на *физическо моделиране*, когато целевата функция е експериментално определяема, нейното експериментално определяне на физичния модел представлява симулиране на промишления образец. В *противен случай* целевата функция участва в определяемия критерий и при симулирането тя се определя от *критериалното уравнение*, чието получаване следва *подхода на математичното моделиране*.

В случаите на *математическо моделиране*, определянето на целевата функция за целите на симулирането се получава като решение на диференциални уравнения. Симулирането на процеси, чиито модели съдържат *обикновени диференциални уравнения*, използват за тяхното решаване аналитични методи (Э. Камке, Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, Изд. Иностран. Лит., Москва, 1951), а когато е невъзможно - числени методи (MATLAB, функция ode45). При модели с *частни диференциални уравнения* се използват за тяхното решаване аналитични методи (Chr. Boyadjiev, "Theoretical Chemical Engineering. Modeling and simulation", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010, pp. 405-425) или числени методи (MATLAB, функция pdepe). Числените решения на диференциални уравнения се представят като вектори и матрици.

*Предложените до тук теоретични техники позволяват математичното моделиране и симулиране на различни процеси в промишлените апарати. Като примери ще бъдат получени моделите на химични, абсорбционни, адсорбционни и каталитични процеси в промишлени колонни апарати.*

## **11. Моделиране на процеси в промишлени колонни апарати**

Голямата част от процесите на промишленото масопренасяне се реализират в една, две или три фазни системи, в резултат на обемни (хомогенни) и повърхностни (хетерогенни) реакции, т.е. създаване (изчезване) на масата на реагентите (фазовите компоненти) в елементарен фазов обем



или върху неговата междуфазна повърхност. В резултат на това, реакциите са масови източници (стокове) в обема (хомогенни химични реакции), както и върху повърхността (междуфазово масопренасяне в случаите на абсорбция, адсорбция, каталитични реакции) на елементарния фазов обем.

Обемните реакции водят до различни концентрации на реагентите в обемите на фазите и в резултат се реализират два процеса на масопренасяне – конвективно масопренасяне (причинено от движението на фазите) и дифузионно масопренасяне (причинено от градиента на концентрацията във фазите). Моделите на масопренасяне са за масов баланс в елементарния фазов обем, където компонентите са конвективното масопренасяне, дифузионното масопренасяне и обем реакции (обемнит масови източници или стокове). Повърхностните реакции участват като масови източници или стокове в граничните условия на моделните уравнения.

Основна предпоставка за използването на теорията на междуфазното масопренасяне е наличието на теоретична възможност да се определи разпределението на скоростта в фазите и междуфазовите граници (повърхности). В случаите на моделиране на процесите на междуфазно масопренасяне (абсорбция, адсорбция и каталитични реакции) в колонни апарати, скоростта и междуфазните граници не са известни и като резултат тази теория е неприложима.

Използването на физическите приближения на механиката на непрекъснатите среди за моделиране на междуфазното масопренасяне в промишлени колонни апарати е възможно, ако създаването (изчезването) на масата на реагентите на междуфазните повърхности на елементарни физически обеми (в резултат на хетерогенни реакции) се заменят със създаването (изчезването) на масата на реагентите в същите елементарни физически обеми (в резултат на еквивалентни хомогенни реакции), т.е. повърхностните източници (стокове) на маса, причинени от абсорбция, адсорбция или каталитични реакции, трябва да бъде заменена с еквивалентни обемни масови източници (стокове).

Новият подход за моделиране на процесите на междуфазно масопренасяне в промишлени колонни апарати е създаването на конвекционно-дифузионни и средно-концентрационни модели. Моделите на конвекция-дифузия позволяват само качествения анализ на процесите, защото разпределението на скоростта в колоната е неизвестно. На тази основа е възможно да се определи ролята на различните физични ефекти в процеса и да се отхвърлят тези процеси, чието относително влияние е по-малко от 1%, т.е. да се направи идентификация на механизма на процес.

Средно-концентрационните модели са получени от моделите на конвекция-дифузия, където са въведени средните скорости и концентрации. Разпределенията на скоростта са въведени от параметрите в модела, които трябва да се определят експериментално.

### 11.1. Конвективно-дифузионни модели

В общия случай ще бъде разгледан многокомпонентен ( $i = 1, 2, \dots, i_0$ ) и многофазен ( $j = 1, 2, 3$  за газова, течна и твърда фаза) поток в цилиндрична колона с радиус  $r_0$  [m] и височина на активната зона  $l$  [m]. Ако  $F_0$  е общия дебит на флуидните потоци в колоната и  $F_j$ ,  $j = 1, 2, 3$  са дебитите на потоците на отделните фази [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ], частите от обема на колоната, заети от газовата, течната и твърдата фаза, т.е. обемът на фазите [ $\text{m}^3$ ] в  $1 \text{ m}^3$  от обема на колоната са:

$$\varepsilon_j = \frac{F_j}{F_0}, \quad j = 1, 2, 3, \quad \sum_j^3 \varepsilon_j = 1.$$

Входните скорости на фазите в колоната  $u_j^0$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $j = 1, 2, 3$  се дефинират като:

$$u_j^0 = \frac{F_j}{\varepsilon_j \pi r_0^2}, \quad j = 1, 2, 3; \quad F_0 = \sum_{j=1}^3 F_j.$$

Елементарният физичен обем в колоната съдържа елементарните обеми на фазите  $\varepsilon_j$ ,  $j = 1, 2, 3$  и ще бъде представен като математическа точка  $M(r, z)$  в цилиндрична координатна системата  $(r, z)$ , където  $r$  и  $z$  [m] са радиални и аксиални координати. В резултат математичната точка  $M(r, z)$  е еквивалентна на елементарния фазов обем.

Концентрациите  $[\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$  на реагентите (компонентите на фазите) са  $c_{ij}$ ,  $i = 1, 2, \dots, i_0$ ,  $j = 1, 2, 3$ , т.е. количествата на реагентите (kg-mol) в  $1 \text{ m}^3$  от обема на фазата в колоната.

В случаите на стационарно движение на флуидите в цилиндричен колонен апарат  $u_j(r, z)$ ,  $v_j(r, z)$ ,  $j = 1, 2, 3$ ,  $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$  са аксиалните и радиалните скоростни компоненти на фазите в елементарните обеми.

Обемните реакции  $[\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}]$  във фазите (хомогенни химични реакции и хетерогенни реакции, като обемни източници (стокове) на маса в обемите на фазите в колоната) са  $Q_{ij}(c_{ij})$ ,  $j = 1, 2, 3$ ,  $i = 1, 2, \dots, i_0$ . Концентрациите на реагентите в елементарните обеми на фазите се увеличават ( $Q_{ij} > 0$ ) или намаляват ( $Q_{ij} < 0$ ) и скоростите на реакциите се определят от тези концентрации  $c_{ij}(r, z)$   $[\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ .

Обемните реакции водят до различни стойности на концентрациите на реагентите в елементарните фазови обеми и като резултат на това съществуват два ефекта на масопренасяне - конвективно (причинено от движението на флуидите) и дифузионно (причинено от градиента на концентрация).

В елементарния фазов обем около точка  $M(r, z)$  в колоната, пренасянето на маса в този обем, в резултат на конвекция, е  $u_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} + v_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial r}$   $[\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}]$ ,  $j = 1, 2, 3$ ,  $i = 1, 2, \dots, i_0$ , т.е. скоростта на конвективния пренос ( $\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) в  $1 \text{ m}^3$  от обема на фазата.

Дифузионният пренос е  $D_{ij} \left( \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{ij}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial r^2} \right) \left[ \text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \right]$ , т.е. скоростта на дифузионното масопренасяне ( $\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) в  $1 \text{ m}^3$  от обема на фазата и  $D_{ij} \left[ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \right]$  са коефициентите на дифузия на реагентите ( $i = 1, 2, \dots, i_0$ ) във фазите ( $j = 1, 2, 3$ ).

Математичният модел на процесите в колонните апарати, във физическите приближения на механиката на непрекъснатите среди, представлява масовите баланси в елементарните обеми на фазите (фаза части в обема на елементарната колона) между конвективния пренос, дифузионния пренос и обемните масови източници (стокове). Общата сума на тези три ефекта (в случаите на стационарни процеси) е равна на нула:

$$u_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} + v_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial r} = D_{ij} \left( \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{ij}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial r^2} \right) + Q_{ij}(c_{ij}), \quad j = 1, 2, 3, \quad i = 1, 2, \dots, i_0.$$

Аксиалните и радиалните компоненти на скоростта  $u_j(r, z)$  и  $v_j(r, z)$ ,  $j = 1, 2, 3$  удовлетворяват уравненията на непрекъснатостта:

$$\frac{\partial u_j}{\partial z} + \frac{\partial v_j}{\partial r} + \frac{v_j}{r} = 0; \quad z = 0, \quad u_j \equiv u_j(r, 0); \quad r = r_0, \quad v_j(r_0, z) \equiv 0; \quad j = 1, 2, 3.$$

Моделът включва гранични условия, които изразяват симетрично разпределение на концентрациите ( $r = 0$ ), непроницаемост на стената на колоната ( $r = r_0$ ), постоянни входни концентрации  $c_{ij}^0$  и масови баланси на входа на колоната ( $z = 0$ ):

$$r = 0, \quad \frac{\partial c_{ij}}{\partial r} \equiv 0; \quad r = r_0, \quad \frac{\partial c_{ij}}{\partial r} \equiv 0;$$

$$z = 0, \quad c_{ij} \equiv c_{ij}^0, \quad u_j^0 c_{ij}^0 \equiv u_j c_{ij}^0 - D_{ij} \left( \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} \right)_{z_j=0}, \quad j = 1, 2, 3, \quad i = 1, 2, \dots, i_0.$$

### 11.1.1. Колонен химически реактор

В случая на еднофазно движение в химически колонен реактор е възможно да бъдат пренебрегнати фазовите индекси.

За двукомпонентна химическа реакция в колоната, моделът конвекция-дифузия има формата:

$$u \frac{\partial c_i}{\partial z} + v \frac{\partial c_i}{\partial r} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} \right) - Q_i(c_1, c_2), \quad i = 1, 2,$$

$$\text{където } Q_i(c_1, c_2) = k_i c_1^m c_2^n, \quad i = 1, 2.$$

### 11.1.2. Колонен физически (химически) абсорбер

Моделите тип конвекция-дифузия на процесите на абсорбция в системите за газ-течност е възможно да се получат ако  $j = 1, 2$  ( $1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ ),  $i = 1, 2, \dots$ . Скоростните членове  $Q_{ij}$ ,  $i = 1, 2$ ,  $j = 1, 2$  [ $\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ] са скоростите на междуфазното масопренасяне  $Q_{1j} = (-1)^j k_0 (c_{11} - \chi c_{12})$ ,  $j = 1, 2$  в газовата и течната фаза и скоростта на химична реакция ( $Q_{i2} = -k c_{12} c_{22}$ ,  $i = 1, 2$ ) в течна фаза, като обемни източници (стокове) на реагентите в елементарените обеми на фазите. Като резултат се получава:

$$u_1 \frac{\partial c_{11}}{\partial z} = D_{11} \left( \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{11}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial r^2} \right) - k_0 (c_{11} - \chi c_{12}),$$

$$u_2 \frac{\partial c_{12}}{\partial z} = D_{12} \left( \frac{\partial^2 c_{12}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{12}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{12}}{\partial r^2} \right) + k_0 (c_{11} - \chi c_{12}) - k c_{12} c_{22},$$

$$u_2 \frac{\partial c_{22}}{\partial z} = D_{22} \left( \frac{\partial^2 c_{22}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{22}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{22}}{\partial r^2} \right) - k c_{12} c_{22},$$

където  $k_0$  [ $s^{-1}$ ] е обемния коефициент на междуфазното масопренасяне,  $\chi$  - числото на Хенри,  $k$  - скоростната константата на химичната реакция. Същите модели е възможно да се използват за моделиране на процеса екстракция ако  $\chi$  е коефициентът на разпределение. В противоточен абсорбер  $z = z_j$ ,  $j = 1, 2$  ( $z_1 + z_2 = l$ ).

### 11.1.3. Колонен физически (химически) адсорбер

В процеса на адсорбция участват два реагента ( $i_0 = 2$ ), където първият (активен компонент) е в газавата или течната фаза ( $i = 1$ ,  $j = 1, 2$ ), вторият (активното място, център) е в твърда фаза ( $i = 2$ ,  $j = 3$ ). Адсорбцията е процес на междуфазно масопренасяне на активен компонент (АК) от обема на газ (течност) в обема на твърдата фаза и хетерогенна реакция с активен център (АЦ), поради физически (Van der Waals's) или химически (валентни) сили.

Моделите тип конвекция-дифузия на процесите на адсорбция в газ (течност) - твърдо е възможно да се получат, ако  $j = 1, 3 = 2, 3$  ( $1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_3 = \varepsilon_2 + \varepsilon_3$ ),  $i_0 = 2$ , където  $i = 1$  е за (АК) в газавата (течната) фаза,  $i = 2$  е за (АЦ) в адсорбента (твърдата фаза). Обемната скорост на адсорбция, в случай на твърд адсорбент е  $Q_3 = b_0 Q_{03}$  [ $kg \cdot mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ], където  $b_0$  [ $m^2 \cdot m^{-3}$ ] е  $m^2$  на

вътрешната повърхност на твърдата фаза (повърхността на капилярите в твърда фаза) в  $1 \text{ m}^3$  на твърдата фаза (адсорбента),  $Q_{03} [\text{kg-mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$  – повърхностната скорост на адсорбция.

Ще разгледаме газова адсорбция, където  $c_{11} [\text{kg-mol.m}^{-3}]$  е обемната концентрация на АК в елементарен обем на газовата фаза,  $c_{13} [\text{kg-mol.m}^{-3}]$  – обемна концентрация на АК в празния обем (капилярите) на твърдата фаза (адсорбента),  $c_{23} [\text{kg-eq.m}^{-3}]$  – обемна концентрация на АЦ в елементарен обема на твърдата фаза (1 kg-eq АЦ в адсорбента свързва 1 kg-mol АК),  $1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_3$ ,  $u_1 = u_1(r)$  - скорост на газовата фаза  $[\text{m.s}^{-1}]$  (твърдата фаза е неподвижна). Всички концентрации са в kg-mol (kg-eq) в  $1 \text{ m}^3$  елементарен фазов обем.

*Физична адсорбция*

*Повърхностната скорост на физичната адсорбция е:*

$$Q_{03} = k_1 c_{13} C_{23} - k_2 \frac{c_{23}^0}{b_0} (1 - C_{23}), \quad C_{23} = \frac{c_{23}}{c_{23}^0}.$$

Нека разгледаме нестационарна газова адсорбция колонен апарат, където твърдата фаза (адсорбента) е неподвижна. Моделът на конвекция-дифузия на този метод е възможно да се получи, когато коефициентът на дифузия на свободните АЦ в обема на твърдата фаза (адсорбента) е равен на нула. Ако скоростта на междуфазното масопренасяне на АК от газовата фаза в твърдата фаза е  $k_0 (c_{11} - c_{13})$  и процесът е нестационарен в резултат на намаление на концентрацията на свободните АЦ, модел конвекция-дифузия има формата:

$$\frac{\partial c_{11}}{\partial t} + u_1 \frac{\partial c_{11}}{\partial z} = D_{11} \left( \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{11}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial r^2} \right) - k_0 (c_{11} - c_{13});$$

$$\frac{dc_{13}}{dt} = k_0 (c_{11} - c_{13}) - b_0 k_1 c_{13} \frac{c_{23}}{c_{23}^0} + k_2 c_{23}^0 \left( 1 - \frac{c_{23}}{c_{23}^0} \right);$$

$$\frac{dc_{23}}{dt} = -b_0 k_1 c_{13} \frac{c_{23}}{c_{23}^0} + k_2 c_{23}^0 \left( 1 - \frac{c_{23}}{c_{23}^0} \right),$$

където  $t$  [s] е времето.

*Химична адсорбция*

Моделът на химичната адсорбция има вида:

$$\frac{\partial c_{11}}{\partial t} + u_1 \frac{\partial c_{11}}{\partial z} = D_{11} \left( \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{11}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial r^2} \right) - k_0 (c_{11} - c_{13}),$$

$$\frac{dc_{13}}{dt} = k_0 (c_{11} - c_{13}) - k c_{13} c_{23} = 0, \quad \frac{dc_{23}}{dt} = -k c_{13} c_{23},$$

където  $k$  е скоростта на химичната реакция.

#### 11.1.4. Хетерогенен каталитичен реактор

В един хетерогенен каталитичен процес участват два реагента, където първият реагент се адсорбират физически (химически) на свободните активни центрове (АЦ) на твърдата каталитична повърхност. Концентрациите на реагенти в елементарен обем на газова фаза са  $c_{11}, c_{21}$  [kg-mol.m<sup>-3</sup>], докато в свободния елементарен обем (на капилярите) в твърдата фаза (катализатора) концентрациите са  $c_{13}, c_{23}$ . Концентрацията на свободните (АЦ) в елементарен обем на твърдата вещество (каталитично) фаза е  $c_{33}$  [kg-eq.m<sup>-3</sup>]. Максималните концентрации на



АК и АЦ са  $c_{11}^0, c_{21}^0, c_{33}^0$ , където  $c_{11}^0, c_{21}^0$  са входните АК концентрации в газова фаза. Концентрацията на адсорбирания АК в елементарен обем на твърда фаза е  $c_{33}^0 - c_{33}$  (равна на концентрацията на свързаните АЦ) и скоростта на каталитичната реакция е  $kc_{23}(c_{33}^0 - c_{33})$ . Концентрацията на АЦ намалява в резултат на адсорбцията и се увеличава в резултат на каталитичната реакция, тъй като реакционният продукт няма адсорбционни свойства. В резултат процеса е стационарен.

### *Физичен адсорбционен механизъм*

Моделът на стационарен каталитичен процес при физичен адсорбционен механизъм има вида:

$$u_1 \frac{\partial c_{11}}{\partial z} = D_{11} \left( \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{11}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{11}}{\partial r^2} \right) - k_{01} (c_{11} - c_{13});$$

$$u_1 \frac{\partial c_{21}}{\partial z} = D_{21} \left( \frac{\partial^2 c_{21}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{21}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{21}}{\partial r^2} \right) - k_{02} (c_{21} - c_{23});$$

$$k_{01} (c_{11} - c_{13}) - b_0 k_1 c_{13} \frac{c_{33}}{c_{33}^0} + k_2 c_{33}^0 \left( 1 - \frac{c_{33}}{c_{33}^0} \right) = 0;$$

$$k_{02} (c_{21} - c_{23}) - kc_{23} (c_{33}^0 - c_{33}) = 0;$$

$$-b_0 k_1 c_{13} \frac{c_{33}}{c_{33}^0} + k_2 c_{33}^0 \left( 1 - \frac{c_{33}}{c_{33}^0} \right) + kc_{23} (c_{33}^0 - c_{33}) = 0;$$

### *Химичен адсорбционен механизъм*

Моделът на стационарен каталитичен процес при химичен адсорбционен механизъм има вида:

$$k_{01} (c_{11} - c_{13}) = k_{13} c_{13} c_{33}; \quad k_{02} (c_{21} - c_{23}) = kc_{23} (c_{33}^0 - c_{33}); \quad k_{13} c_{13} c_{33} = kc_{23} (c_{33}^0 - c_{33}).$$

### 11.1.5. Качествен анализ на модели

Качественият анализ на конвективно-дифузионни модели ще бъде илюстрирано със случая на сложна химична реакция:

$$u \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} \right) - k_i c_1^m c_2^n;$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial r} \equiv 0; \quad r = r_0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial r} \equiv 0; \quad z = 0, \quad c \equiv c_i^0, \quad u^0 c_i^0 \equiv u c_i^0 - D_i \frac{\partial c_i}{\partial z}, \quad i = 1, 2,$$

използвайки обобщените променливи:

$$r = r_0 R, \quad z = lZ, \quad u(r) = u(r_0 R) = u^0 U(R), \quad \tilde{u}(r) = \tilde{u}(r_0 R) = U(R),$$

$$c_i(r, z) = c_i(r_0 R, lZ) = c_i^0 C_i(R, Z) \quad (i = 1, 2), \quad \varepsilon = \left( \frac{r_0}{l} \right)^2,$$

където  $r_0, l, u^0, c_i^0$  ( $i = 1, 2$ ) са характерните (собствените) мащаби (максимални или средни стойности) на променливите. Въвеждането на обобщените променливи води до:

$$U \frac{\partial C_i}{\partial Z} = \text{Fo}_i \left( \varepsilon \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} \right) - \text{Da}_i C_1^m C_2^n;$$

$$R = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial R} \equiv 0; \quad R = 1, \quad \frac{\partial C_i}{\partial R} \equiv 0; \quad Z = 0, \quad C_i \equiv 1, \quad 1 \equiv U - \text{Pe}_i^{-1} \frac{\partial C_i}{\partial Z}.$$

$$\text{Fo}_i = \frac{D_i l}{u_0 r_0^2}, \quad \text{Da}_i = \theta^{i-1} \text{Da}_i^0, \quad \text{Pe}_i = \frac{u_0 l}{D_i}, \quad \text{Da}_i^0 = \frac{k_i l}{u_0} (c_1^0)^{m-1} (c_2^0)^n, \quad \theta = \frac{c_1^0}{c_2^0}; \quad i = 1, 2,$$

където Fo, Da и Pe са числата на Fourier, Damkohler и Peclet.

*Сравнителен качествен анализ*

Ако всички уравнения в модела се разделят на безразмерния параметър, който има максимален порядък, ще се получат нови безразмерни параметри. Тогава всички членове в моделни уравнения могат да бъдат класифицирани в три части:

1. Параметърът е единица или порядъкът му е единица, т.е. този математически оператор представлява основния физически ефект;
2. Порядък на параметъра е  $10^{-1}$ , т.е. този математически оператор представлява малък физически ефект;
3. Порядъкът на параметъра е  $\leq 10^{-2}$ , т.е. този математически оператор представлява много малък (незначителен) физически ефект и трябва да бъде пренебрегнат, защото не е възможно да се измерва експериментално.

### *Реакции от псевдопърви порядък*

В случаите на голяма разлика между входните концентрации на реагентите ( $c_1^0 \ll c_2^0$ ) в модел на химически реактор, проблемът може да се реши в нулево приближение по отношение на много малкия параметър  $\theta$  ( $0 = \theta \leq 10^{-2}$ ) и като резултат  $Da_2 = 0$ ,  $C_2 \equiv 1$ . Много често  $m = 1$  и от горния модел следва:

$$U \frac{\partial C}{\partial Z} = \text{Fo} \left( \varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial R} + \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} \right) - \text{Da} C; \quad \varepsilon = \text{Fo}^{-1} \text{Pe}^{-1};$$

$$R = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial R} \equiv 0; \quad R = 1, \quad \frac{\partial C}{\partial R} \equiv 0; \quad Z = 0, \quad C \equiv 1, \quad 1 \equiv U - \text{Pe}^{-1} \frac{\partial C}{\partial Z};$$

където  $C = C_1$ ,  $Da = Da_1^0$  и се получава модел на процес в колонен апарат с химична реакция от псевдопърви порядък

### *Модел на висока колона*

За високи колони  $\varepsilon$  е много малък параметър и проблемът е възможно да бъде решен в нулево

приближение по отношение на  $\varepsilon$  ( $0 = \varepsilon \leq 10^{-2}$ ). Освен това  $Pe^{-1} \leq 10^{-2} Fo$  и за  $Fo \leq 1$  следващият много малък параметър е  $Pe^{-1}$  ( $0 = Pe^{-1} \leq 10^{-2}$ ).

*Ефект на скоростта на химичната реакция*

При бързи химични реакции ( $Da \geq 10^2$ ), уравненията на модела на химическия реактор трябва да бъдат разделени на  $Da$  и да се използва приближението  $0 = Da^{-1} \leq 10^{-2}$  (моделът е дифузионен тип).

*Ефект на средната скорост*

В случаите на големи стойности на средната скорост ( $0 = Fo \leq 10^{-2}$ ), от модела тип конвекция-дифузия е възможно да се получи модел от конвективен тип, полагайки  $Fo = 0$ .

### *11.1.6. Изчислителни проблеми*

Решенията на моделните уравнения водят до различни проблеми за изчисление като решения на системи уравнения в две координатни системи и наличието на малки параметри при старшите производни.

### *11.1.7. Приложения на моделите*

Моделите конвекция-дифузия се прилагат за теоретичен анализ на "ефекта на обратното смесване", за моделиране на ефекта на мащабния прехода, на циркуляционни зони и на ерлифтни апарати.

## 11.2. Модели на средните концентрации

Моделът на средните концентрации ще бъдат представени на базата на модела конвекция-дифузия в еднофазна система за случая на химична реакция от псевдо-от първи порядък:

$$u \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) - kc;$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \equiv 0; \quad r = r_0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \equiv 0; \quad z = 0, \quad c \equiv c^0, \quad u^0 c^0 \equiv u c^0 - D \frac{\partial c}{\partial z}.$$

Средните стойности на скоростта и концентрацията по сечението на колона в системи с една фаза са:

$$\bar{u} = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r u(r) dr, \quad \bar{c}(z) = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r c(r, z) dr.$$

Функциите  $u(r)$ ,  $c(r, z)$  могат да бъдат представени с помощта на средните функции:

$$u(r) = \bar{u} \tilde{u}(r), \quad c(r, z) = \bar{c}(z) \tilde{c}(r, z),$$

където  $\tilde{u}(r)$  и  $\tilde{c}(r, z)$  представляват радиалната неравномерност на скоростта и концентрацията и отговарят на следните условия:

$$\frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \tilde{u}(r) dr = 1, \quad \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \tilde{c}(r, z) dr = 1.$$

Въвеждането на средните стойности на скоростта и концентрацията в модела на конвекция-дифузия води до модела на средните концентрации:

$$\alpha \bar{u} \frac{d\bar{c}}{dz} + \frac{d\alpha}{dz} \bar{u} \bar{c} = D \frac{d^2 \bar{c}}{dz^2} - k\bar{c}; \quad z=0, \quad \bar{c}(0) = c^0, \quad \frac{d\bar{c}}{dz} = 0,$$

където

$$\alpha(z) = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \tilde{u}(r) \tilde{c}(r, z) dr$$

изразява ефекта от радиалната неравномерност на скоростта и концентрацията.

Използването на обобщените променливи

$$r = r_0 R, \quad z = lZ, \quad u(r) = \bar{u} U(R), \quad \tilde{u}(r) = \frac{u(r)}{\bar{u}} = U(R),$$

$$c(r, z) = c^0 C(R, Z), \quad \bar{c}(z) = c^0 \bar{C}(Z), \quad \tilde{c}(r, z) = \frac{c(r, z)}{\bar{c}(z)} = \frac{C(R, Z)}{\bar{C}(Z)},$$

$$\bar{C}(Z) = 2 \int_0^1 R C(R, Z) dR, \quad \alpha(z) = \alpha(lZ) = A(Z) = 2 \int_0^1 R U(R) \frac{C(R, Z)}{\bar{C}(Z)} dR,$$

води до:

$$A(Z) \frac{d\bar{C}}{dZ} + \frac{dA}{dZ} \bar{C} = \text{Pe}^{-1} \frac{d^2 \bar{C}}{dZ^2} - \text{Da} \bar{C}; \quad Z=0, \quad \bar{C}=1, \quad \frac{d\bar{C}}{dZ} = 0,$$

където  $\text{Pe}$  и  $\text{Da}$  са числата на Peclet и Damkohler:

$$\text{Pe} = \frac{\bar{u}l}{D}, \quad \text{Da} = \frac{kl}{\bar{u}}.$$

Случаят на параболично разпределение на скоростта (Poiseuille flow) ще бъде представен като пример:

$$u = \bar{u} \left( 2 - 2 \frac{r^2}{r_0^2} \right), \quad \bar{u} = u^0, \quad U(R) = 2 - 2R^2.$$

Използването на разпределението на скоростта позволява получаването на функцията  $A(Z)$ . Полученият резултат показва, че функцията  $A(Z)$  за  $Fo = 0.1$ ,  $Da = 1$  може да бъде представена като линейна апроксимация  $A = a_0 + a_1 Z$  ( $a_0 = 1$ ,  $a_1 = 0.254$ ). В резултат на това, моделът приема формата:

$$(a_0 + a_1 Z) \frac{d\bar{C}}{dZ} + a_1 \bar{C} = Pe^{-1} \frac{d^2 \bar{C}}{dZ^2} - Da \bar{C}; \quad Z = 0, \quad \bar{C} = 1, \quad \frac{d\bar{C}}{dZ} = 0.$$

### 11.2.1. Ефект на радиалната неравномерност на скоростта

В случаите на отсъствие на радиална неравномерност в разпределението на скоростта на напречното сечение на колоната (случаи на тампонен поток)  $u = \bar{u}$ ,  $U(R) \equiv 1$  и  $A(Z) \equiv 1$ , т.е. радиалната неравномерността на разпределение на скоростта води до  $A(Z) > 1$ .

Уравнението на средните концентрации може да бъде модифициран като:

$$\frac{d\bar{C}}{dZ} = [A(Z)]^{-1} \left[ Pe^{-1} \frac{d^2 \bar{C}}{dZ^2} - \left( Da + \frac{dA}{dZ} \right) \bar{C} \right],$$

т.е. радиалната неравномерност на разпределението на скоростта води ( $A(Z) > 1$ ) до намаляване на аксиалния градиент на средната концентрация и степента на конверсия, тъй като степента на конверсия е възможно да бъде представена като  $G = \bar{C}(0) - \bar{C}(1)$ .

## 11.3. Идентификация на параметрите в модела

Решението на конвекционно-дифузионния модел позволява да бъде получена  $C(Z_n, R)$  за различни  $Z_n = 0.1n, n = 1, 2, \dots, 10$ , а от нея и средната концентрация:

$$\bar{C}(Z_n) = 2 \int_0^1 RC(Z_n, R) dR, \quad n = 1, \dots, 10.$$

В резултат на това е възможно да се получат "изкуствени експериментални данни" за различни стойности на  $Z$ :

$$\bar{C}_{\text{exp}}^m(Z_n) = (0.95 + 0.1B_m) \bar{C}(Z_n), \quad m = 1, \dots, 10, \quad Z_n = 0.1n, \quad n = 1, 2, \dots, 10,$$

където  $0 \leq B_m \leq 1, m = 1, \dots, 10$  се получават с генератор на случайни числа. Получените изкуствени експериментални данни са използвани за илюстрация на идентификацията на параметрите  $(a_0, a_1)$  в модела на средните концентрации чрез минимизиране на функцията на най-малките квадрати за различни стойности на  $Z$ :

$$Q_n(a_{0n}, a_{1n}) = \sum_{m=1}^{10} \left[ \bar{C}(Z_n, a_{0n}, a_{1n}) - \bar{C}_{\text{exp}}^m(Z_n) \right]^2, \quad Z_n = 0.1n, \quad n = 1, 3, 5.$$

Тези стойности на параметрите се използват за изчисляването на средната концентрация в модела. Получените стойности  $\bar{C}(Z_n, a_{0n}, a_{1n}), Z_n = 0.1n, n = 1, 3, 5$  (точките) се сравняват на долната фигура с "точната" функция на средната концентрация  $\bar{C}(Z)$  (линията). От фигурата е видно, че експерименталните данни, получени в къса колона ( $Z = 0.1$ ) с реален диаметър, позволяват определянето на параметрите в модела.

Подобни резултати са получени в случаите на правоточна и противоточна физическа (химическа) абсорбция, нестационарна физическа (химическа) адсорбция, газ (течност) - твърдо каталитични реакции в случаите на физически (химически) механизъм на адсорбцията.



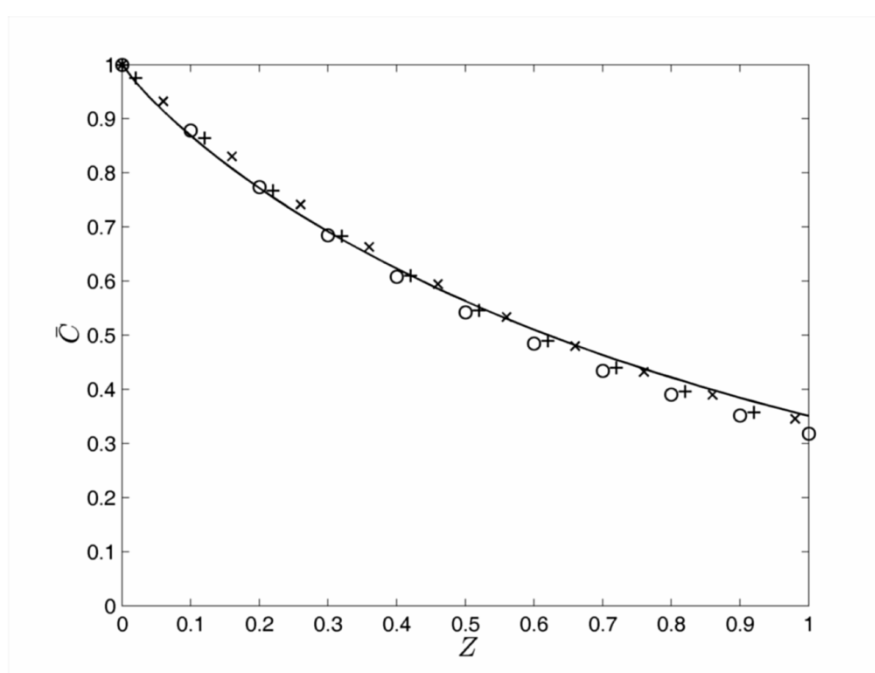


Fig. Средни концентрации  $\bar{C}(Z)$  за  $Fo = 0.1$ ,  $Da = 1$ ,  $\varepsilon = 10^{-1}$ ,  $Pe^{-1} = 0.01$ :

линия – средна концентрация, получена от решението на конвективно-дифузионния модел, след последващо усредняване;

○ – решение на модела на средните концентраации

$$\bar{C}(Z, a_{01}, a_{11}), Z = 0.1, a_{01} = 1, a_{11} = 0.3519;$$

+ – решение на модела на средните концентраации

$$\bar{C}(Z, a_{03}, a_{13}), Z = 0.3, a_{03} = 1, a_{13} = 0.2707;$$

× – решение на модела на средните концентраации

$$\bar{C}(Z, a_{05}, a_{15}), Z = 0.5, a_{05} = 1, a_{15} = 0.2162.$$

## Литература

1. Chr. Boyadjiev, “Theoretical Chemical Engineering. Modeling and simulation”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010, pp. 594.
2. Chr. Boyadjiev, M. Doichinova, B. Boyadjiev, P. Popova-Krumova, “Modeling of Column Apparatus Processes”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2016, pp. 313.

Springer information (07.09.2016):

“Theoretical Chemical Engineering. Modeling and simulation” has sold 134 printed copies and 1 electronic copy. Until 31<sup>st</sup> of July we counted 10587 chapter downloads (within our ebook package deals).

“Modeling of Column Apparatus Processes” has sold 15 printed copies so far. There are 841 chapter downloads of the book.

