

0-803142

На правах рукописи



ДИНМУХАМЕТОВА РЕЗЕДА АЙРАТОВНА

**ПРОТОТИПИРОВАНИЕ РЕКТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ СО  
СФЕРИЧЕСКИМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2013

Работа выполнена на кафедре процессов и аппаратов химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Дьяконов Герман Сергеевич

Официальные оппоненты: Кулов Николай Николаевич,  
доктор технических наук, профессор федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова» Российской академии наук

Лаптева Елена Анатольевна,  
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Промышленные теплоэнергетические установки и системы теплоснабжения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный энергетический университет»

Ведущая организация: ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», г. Казань

Защита состоится 13 декабря 2013 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.06 при Казанском национальном исследовательском технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.080.06.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

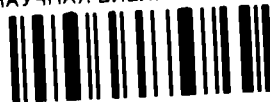
Автореферат разослан 13 ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д212.080.06, доктор технических наук,  
профессор



Поникаров  
Сергей Иванович

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



853710

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В связи с появлением большого количества новых синтезированных веществ возникает необходимость предпроектной оценки их технологической и экономической эффективности в случае, когда о них нет экспериментальных сведений, кроме химической формулы и базовых химических свойств. «Судя по статистике, в мире сейчас еженедельно синтезируется не менее десяти тысяч новых химических соединений. Число уже синтезированных органических соединений превысило 18 миллионов...если в начале развития науки важно накопить «критическую массу» знаний, то в развитой науке появляется проблема, как же оперировать с этой массой... Например, представитель простейшего класса предельных углеводородов – гектан  $C_{10}H_{22}$  имеет более  $10^{19}$  изомеров...»<sup>1</sup>. Подобная ситуация является принципиально новой в области процессов разделения, однако не является абсолютно новой для других областей промышленности и видов технологий.

В последнее время появляется четкое определение термина «прототипирование»<sup>2</sup>, как алгоритма поиска прототипов веществ с полезными свойствами, включая затраты на их промышленное производство.

Процессы разделения веществ в химической технологии занимают одно из ведущих мест по затратам на их организацию. Как правило, они включают процессы абсорбции, адсорбции, жидкостной экстракции и наиболее распространенный процесс – ректификацию. Характерной особенностью процесса ректификации является тот факт, что это очень металлоемкие и капиталоемкие аппараты, требующие существенных материальных и финансовых ресурсов, поэтому точность проектирования этих устройств является определяющим моментом их эффективности.

Существуют стандартные схемы и пакеты для расчета этих устройств, которые в последнее время получили широкое распространение во многом благодаря возможности автоматизации вычислительных процедур с помощью компьютеров. Однако алгоритмическая часть, лежащая в основе современных программных комплексов, содержит большой набор полуэмпирических сведений, использование которых требует четкого определения границ их применения, что невозможно для веществ, где есть только химическая формула.

Наибольший интерес для РФ представляет процесс разделения нефтепродуктов, который характеризуется тем, что потенциал взаимодействия компонентов хорошо аппроксимируется сферически-симметричным потенциалом. Таким образом, работа посвящена созданию замкнутого алгоритма прототипирования веществ для выявления их полезных свойств.

Совершенно очевидно, что экспериментальным образом исследовать эти вещества на предмет их применения для получения новых продуктов абсолютно невозможно, и остается единственный перспективный способ – метод прототипирования процессов разделения, начиная с химической формулы, который позволит из огромного спектра

---

<sup>1</sup> Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике – М.: КомКнига, 2006. – 328 с.

<sup>2</sup> Варфел Т.З. Прототипирование. Практическое руководство. – М.: Манн, Иванов и Фебер, 2013. – 240 с.

новых веществ отобрать те из них, которые представляют наибольший интерес для проектирования перспективных технологий.

**Цель работы:** Разработка замкнутого алгоритма прототипирования промышленных технологий разделения веществ.

**Задачи исследования.**

1. Исследование принципов замыкания аналитической термодинамики для замкнутого определения термического уравнения состояния.
2. Разработка возможных математических моделей, необходимых для моделирования замыкания аналитической термодинамики.
3. Получение замкнутых уравнений состояния на основе компьютерного моделирования замыкания аналитической термодинамики.
4. Получение замкнутого термического уравнения состояния в переменных давление-энтропия.
5. Анализ теоретических основ генерирования парного потенциала межмолекулярного взаимодействия.
6. Разработка замкнутого алгоритма генерирования парного потенциала межмолекулярного взаимодействия.
7. Определение параметров потенциала Леннард-Джонса многоатомных молекул.
8. Разработка концепции замкнутого алгоритма прототипирования ректификации веществ со сферическим межмолекулярным потенциалом.

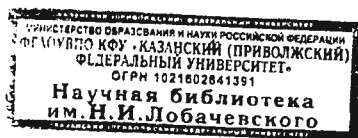
**Методы исследования.** Методы математического моделирования на основе законов термодинамики, аппарата статистической физики, нелинейной динамики и апробированных экспериментальных данных и данных компьютерного моделирования.

**Научная новизна работы.**

1. Разработана концепция замкнутого алгоритма прототипирования промышленных технологий разделения веществ.
2. Предложен метод построения замыкания аналитической термодинамики для получения парожидкостного равновесия на основе рассмотрения процесса установления термодинамического равновесия.
3. Термическое уравнение состояния ищется в  $P, S$  переменных, для чего устанавливается аналитическая связь между вириалом межмолекулярных сил и термодинамической энтропией.
4. Разработан алгоритм генерирования парного потенциала межмолекулярного взаимодействия и способ определения параметров сферического потенциала взаимодействия молекул.
5. Предложен замкнутый алгоритм прототипирования процессов разделения веществ.

**Достоверность результатов работы** подтверждается применением законов термодинамики, аппарата статистической физики, нелинейной динамики, а также удовлетворительным совпадением полученных результатов с экспериментальными данными и данными компьютерного моделирования.

**Практическая ценность.** Разработаны рекомендации, необходимые для проектирования и реализации технологий промышленного разделения веществ начиная с химической формулы. Предлагаемый в работе алгоритм и программа приняты для



реализации в совместном проекте ФГБОУ ВПО «КНИТУ» и фирмы Йокогава Электрик (Япония).

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждались на «XIX Международной конференции по химической термодинамике в России RCST-2013» (г. Москва), на международном симпозиуме «2<sup>nd</sup> Symposium on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics» в Университете г.Росток (Германия, 2013г.), на научных сессиях КНИТУ 2010 – 2012гг., на «Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы» КНИТУ 2011г.

**Публикации результатов работы.** По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ. Среди них 5 статей в журналах из перечня ВАК, 3 – в материалах конференций.

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы. Основной текст работы изложен на 115 страницах машинописного текста, содержит 12 рисунков, 3 таблицы. Список использованных источников включает 146 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены существующие способы определения эффективности разделения контактных устройств ректификационных колонн. Основное внимание уделено методу, согласно которому эффективность колонных аппаратов может быть определена через отношение суммарной эффективности ступеней к числу действительных ступеней разделения<sup>3</sup>

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^{N_D} \eta_i / N_D \quad (1)$$

где  $\eta_i$  – эффективность  $i$ -ой ступени разделения.

Рассматривается полное перемешивание на контактном устройстве, тогда эффективность ступени определяется с помощью уравнения<sup>4</sup>  $\eta_i = 1 - e^{-K_{yi}/G}$  ( $G$  – объемный расход парового потока в колонне,  $K_{yi}$  – объемный расход распределяемого вещества из одной фазы в другую на  $i$ -ой ступени).

Парожидкостное равновесие является неотъемлемой частью определения КПД колонны, поэтому рассмотрены имеющиеся на данный момент методы нахождения равновесия фаз. Наряду с различными моделями (NRTL, UNIQUAQ, Wilson, решеточные модели, ячеечные, дырочные, групповые, квазихимические модели) изучены варианты предсказания парожидкостного равновесия, связанные с использованием термического уравнения состояния.

Далее рассмотрены существующие уравнения состояния для описания равновесия фаз. К ним относятся уравнения Пенга-Робинса, Бенедикта-Вебба-Рубина (БВР), Рунг-Кутта и их модификации.

Во второй главе рассматриваются два принципа, лежащие в основе термодинамики:

– первый закон термодинамики, который необходим для выражения энтропии через другие функции,

---

<sup>3</sup> Мерзляков С.А. Эффективность тарельчатых аппаратов разделения углеводородов на основе гидродинамической аналогии: дисс. ... канд. техн. наук. Казань, 2013. 152 с.

<sup>4</sup> Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: "Высшая школа", 1972. – 496 с.

– принцип обратимости (энтропия обладает свойством полного дифференциала), который позволяет записать связь между переменными давление ( $P$ ) и энтропия ( $S$ ) и носит название уравнения Максвелла.

И принцип вириала сил из классической механики (вириальное уравнение состояния)

$$2K = \langle \varphi'x \rangle, \quad (2)$$

где  $K$  – средняя полная кинетическая энергия,  $\varphi$  – межмолекулярный потенциал взаимодействия. В вириал сил входят молекулярные силы (притяжения и отталкивания) и внешние силы.

Эти 3 принципа не замыкают термодинамику, так как для этого необходимо вычислить вириал межмолекулярных сил. Поэтому для определения вириала сил предлагается теорему вириала записать в переменных  $P, S$ . Это требует привлечения дополнительной информации, и в качестве таковой предлагается рассмотрение процесса установления стационарного состояния или, в частном случае, равновесия. Установление равновесия традиционно рассматривается в статистической физике. Однако это рассмотрение оказывается теоретически незамкнутым, поскольку требует привлечения многомерной функции распределения Гиббса, точные вычислительные процедуры с которой невозможны. Поэтому предлагается использовать понятия и математический аппарат нелинейной динамики<sup>5</sup> (НД), интенсивно развивающейся последние 30 лет и предлагающей достаточно простые одномерные математические модели для описания установления стационарных состояний в сложных системах. Данные модели исследованы для описания многих сложных процессов (турбулентности, диффузии, ограниченной различными факторами, горение лесов, развитие кроны деревьев и т.д.) и показали свою работоспособность.

Далее рассматривается модель Фейгенбаума сценария удвоения периода и исходное уравнение модели – логистическая парабола (ЛП), которая записывается в виде:

$$x_{n+1} = R x_n (1 - x_n), \quad (3)$$

имеет дискретный характер и содержит критический параметр  $R = 3,57$ .

Далее рассматривается применение математической модели Фейгенбаума в 3-х ключевых задачах термодинамики.

#### 1. Линия Холерана (ЛХ).

Линия Холерана обнаружена экспериментально и удовлетворяет условию

$$Z = 1 \text{ или } P^* = n^* T^*, \quad (4)$$

где  $Z = P^* / (n^* T^*)$  – фактор сжимаемости. Здесь и далее используются следующее безразмерные величины:  $P^* = P \varepsilon / \sigma^3$  – давление,  $T^* = k_b T / \varepsilon$  – температура,  $n^* = \rho \sigma^3$  – числовая плотность ( $\rho = N / V, V$  – объем,  $N$  – число частиц);  $k_b$  – константа Больцмана,  $\sigma$  – эффективный диаметр молекулы,  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы.

Для получения явного вида уравнения ЛХ в переменных  $n^*$  и  $T^*$ :

<sup>5</sup> Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. – М.: "Химия", 2001. – 408 с.

$$\bar{T} + \bar{n} = 1. \quad (5)$$

(где  $\bar{n} = n^*/n_b^*$ ,  $\bar{T} = T^*/T_b^*$ ,  $n_b^*$  – плотность Бойля,  $T_b^*$  – температура Бойля) необходимо иметь две точки, одна точка –  $T_b^*$ . Она является известной, так как легко вычисляется из равенства нулю второго вириального коэффициента ( $B_2(T^*)$ ). Однако вторая точка – плотность Бойля – теоретически неизвестная величина, и необходимо обосновать ее численное значение. Для этого предлагается использовать НД, а именно ЛП.

Условие (4) делит фазовую диаграмму на две области  $Z < 1$  и  $Z > 1$ , и на границе ( $Z = 1$ ) наблюдается режим пережимаемости, при котором стационарное значение параметра ЛП  $R_\infty = 3,83$ , а давление при наличии (4) является функцией плотности

$$P^* = R_\infty \bar{n} (1 - \bar{n}). \quad (6)$$

Тогда из (4), (6) и (5) находится  $n_b^* = 1,12$ .

2. Критическая точка. Сначала во второй главе на основании НД доказывается, что сжимаемость в критической точке  $Z_{cr} = 1/3$ .

На основании математической модели Фейгенбаума при критическом параметре  $R_\infty = 3,57$  выводится соотношение

$$\bar{n}_{cr} / \bar{T}_{cr} = 1 - 1/R_\infty. \quad (7)$$

Это модель сценария удвоения периода при параболической точке перегиба. Поскольку этого уравнения недостаточно для замыкания решения, существует возможность преобразованием переменных получить кубическую точку перегиба, для которой известна степень  $d = 0,6326$ , и записать уравнение

$$\bar{T}_{cr}^d + \bar{n}_{cr}^d = 1, \quad (8)$$

которое носит название уравнения Штрубе<sup>6</sup> и аналитически выражает принцип подобия.

Тогда из (7) и (8) нетрудно найти  $T_{cr}^*$  и  $n_{cr}^*$ .

3. Линия фазового равновесия. Рассматривается линия насыщения чистого вещества, которая необходима для того, чтобы получить характеристики фазового равновесия смесей.

Для описания фазового равновесия используется выражение

$$Z = 1 + n^* B_2 + \alpha n^* (e^{-\Delta S/\alpha} - 1) \quad (9)$$

( $\alpha = 2,5$ ), которое было получено ранее в работе<sup>7</sup>.

Для определения сжимаемости на линии фазового равновесия необходимо решить систему

<sup>6</sup> Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. – Ижевск.: "РХД", 2001. – 528 с.

<sup>7</sup> Клинов А.В., Казанцев С.А., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г. Аналитическое уравнение состояния для Леннард-Джонсовых флюидов // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. – Т.12. – №1. – С. 10-16.

Таблица 1. – Сравнение численного эксперимента в аппроксимации БВР $Zv$ и $\Delta S$ на линии насыщения с решением, полученным из системы уравнений (10)				
T	Z (10)	$\Delta S$ (10)	$Zv$	$\Delta S$
0,7	0,0059	-3,7459	0,0022	-3,613
0,75	0,0086	-3,4757	0,0043	-3,416
0,8	0,0121	-3,2258	0,0074	-3,188
0,9	0,0224	-2,774	0,0173	-2,761
1	0,0391	-2,367	0,0357	-2,386
1,1	0,0658	-1,987	0,0641	-2,027
1,2	0,1093	-1,616	0,1136	-1,670
1,25	0,1444	-1,413	0,1519	-1,459
1,3	0,2063	-1,152	0,2164	-1,183
1,33	0,3203	-0,831	0,337	-0,863

Для этого вводятся функционалы сил отталкивания и притяжения  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  (которые входят в определение вириала сил), и в координатах  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  представляется вся фазовая плоскость (рис. 1).

Функционалы вычислены на основе методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) в аппроксимации БВР в последней версии с 32-мя настраиваемыми параметрами. Такое представление наглядно показывает с точностью до 2% наличие подобия в трех областях в виде:

$$\Phi_2 - B = A\Phi_1, \quad (11)$$

где  $A, B$  – параметры, имеющие постоянное значение внутри каждой области.

Рассмотренная линейная связь функционалов (11) вместе с принципами термодинамики и классической механики замыкают систему уравнений для  $Z$ ,  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ . При этом задача замыкания термодинамики (при задании граничного условия) сводится к краевой задаче

$$Z = 1 + (16\pi n^* / T^*) (2\Phi_1 - \Phi_2). \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial E^*}{\partial V^*} \right|_T = T^* \left. \frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right|_V - P^*. \quad (13)$$

где  $E = 3T^*/2 + 8\pi n^* (\Phi_1 - \Phi_2)$ .

Так как независимые переменные не входят в полученное уравнение в частных

$$\begin{cases} Z = 1 + n^* B_2(T^*) + 2,5n^* (e^{-3S/2,5} - 1), \\ (Z)^d + (e^{3S})^d = 1, \\ d = \frac{1,386}{\ln(Z^{-1}) + \ln(e^{-3S})}, \end{cases} \quad (10)$$

в которой второе уравнение – уравнение Штрубе, третье уравнение – приближенное уравнение для определения фрактальной размерности в модели Фейгенбаума.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Во всех 3-х рассмотренных задачах при использовании модели Фейгенбаума фиксируется принцип самоподобия при приближении к состоянию равновесия, и поэтому далее рассматривается его обобщение на всю фазовую диаграмму.

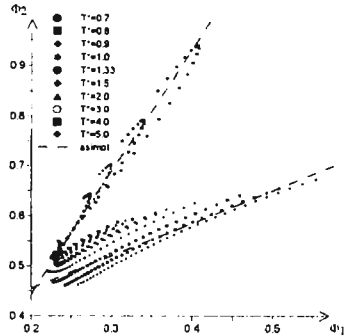


Рис. 1 – Связь функционалов  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  на различных изотермах. Штриховые линии – линейная аппроксимация связи функционалов в соответствующих областях.

производных (УЧП) первого порядка относительно  $\Phi_2$ , то оно заменой переменных сводится к неоднородному обыкновенному дифференциальному уравнению (ОДУ) первого порядка, решение которого имеет вид

$$\Phi_2 = \frac{C}{3A-1} (T^* n^q)^{\frac{3A-1}{A(4-q)-(2+q)}} - \frac{B}{3A-1}. \quad (14)$$

Задача замыкания (определение численных значений  $C, A, B, q$ ) возможны на краевых условиях или физических асимптотиках.

Преимущество этого решения заключается в количестве искомых параметров, число которых сокращается до 4, вместо 32.

В качестве другого примера замыкания рассмотрено выражение

$$Z = 1 + n^* B_2 + 2,5 n^* \left( e^{-An^{**}/(2,5T^{**})} - 1 \right). \quad (15)$$

в котором энтропия представлена в виде степенной функции (на основании существования принципа подобия), и где степени являются инвариантами.

Идентификация параметров  $A, k, m$  проводится по данным численного эксперимента в аппроксимации БВР (рис.2).

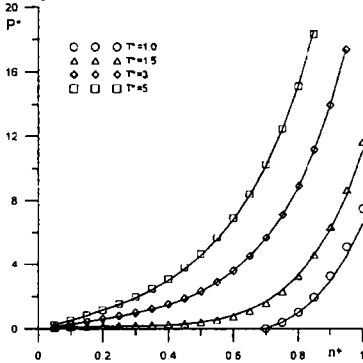


Рис. 2 – Давление для Леннард-Джонсовых флюидов. Линии – расчет по (15). геометрические фигуры – данные численного эксперимента в аппроксимации БВР.

В третьей главе рассматривается моделирование замыкания термодинамики, где фазовая диаграмма исследуется с помощью ряда моделей. Идея замыкания заключается в записи вириала сил через функционалы сил притяжения и отталкивания (12) на основе тех или иных физических соображений, тогда уравнения (12) и (13) позволяют перейти к УЧП первого порядка для двух неизвестных функций  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$

$$4 \cdot T^* \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial T^*} \right)_{n^*} + n^* \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial n^*} \right)_{T^*} - 3\Phi_1 =$$

$$2 \cdot T^* \left( \frac{\partial \Phi_2}{\partial T^*} \right)_{n^*} + n^* \left( \frac{\partial \Phi_2}{\partial n^*} \right)_{T^*} - \Phi_2. \quad (16)$$

Для нахождения функционалов, а значит замыкания термодинамики, рассматриваются дополнительные соотношения (модели), связывающие функционалы, либо предлагается вид функционалов.

Первая модель – модель квадратично связанных функционалов:

$$\Phi_1 = \Phi_2^2. \quad (17)$$

построенная на предположении о том, что термодинамические флуктуации малы и ими можно пренебречь.

Подстановка соотношения (17) в выражение (16), дает квазилинейное УЧП первого порядка для функции  $\Phi_2$  двух независимых переменных

$$\left[2 \cdot T^* (4\Phi_2 - 1)\right] \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T^*}\right)_n + \left[n^* (2\Phi_2 - 1)\right] \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n^*}\right)_T - 3\Phi_2^2 + \Phi_2 = 0 \quad (18)$$

Решение подобных уравнений сводится к системе ОДУ и отысканию характеристических функций. Эта процедура хорошо разработана и носит название метода характеристик. После всех преобразований и задания граничного условия на ЛХ, окончательное выражение принимает вид

$$\sqrt[3]{\frac{0,25}{(1-3\Phi_2)^2} \left(\frac{0,25 T^*}{\Phi_2^2 T_b^*} - \frac{(1-3\Phi_2) n^*}{\Phi_2 n_b^*}\right)} = 1. \quad (19)$$

Результаты расчета представлены на рисунке 3.

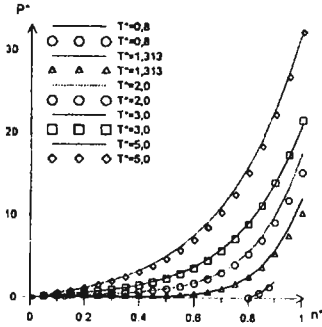


Рис. 3 - Давление в двухфазной области. Линии - расчет на основе (19), геометрические фигуры - данные численного эксперимента (БВР).

$$\left[8 \cdot T^* (X_0^6 - 5)\right] \left(\frac{\partial X_0}{\partial T^*}\right)_n + \left[2n^* (2X_0^6 - 5)\right] \left(\frac{\partial X_0}{\partial n^*}\right)_T = X_0 (3 - X_0^6) \quad (22)$$

решение которого имеет вид

$$\begin{cases} \frac{X_0^{15}}{3 - X_0^6} = \sqrt[3]{4} \left(\frac{t}{T}\right)^9, \\ \ln \left[ n / \left( n_b \left( 1 - \frac{t}{T_b} \right) \right) \right] = \int_t^T \frac{3X_0^6 - 5}{4T(X_0^6 - 5)} dT \end{cases} \quad (23)$$

Полученная система (23) удовлетворительно согласуется с данными численного эксперимента (БВР) в области высоких давлений, больших плотностей и в области температур, где сжатие сфер отгалкивания несущественно (рис. 4).

Третья модель основана на использовании принципа независимости потоков, то есть на предположении о фундаментальности решения.

$$\begin{aligned} \Phi_1(n^*, T^*) &= \Phi_{10}(n^*, T^*) + p\Phi_0(n^*, T^*), \\ \Phi_2(n^*, T^*) &= \Phi_{20}(n^*, T^*) + q\Phi_0(n^*, T^*). \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\rho, q$  – параметры,  $\Phi_{10}$  и  $\Phi_{20}$  являются решениями однородных уравнений:

$$\begin{aligned} 4 \cdot T^* \left( \frac{\partial \Phi_{10}}{\partial T^*} \right)_{n^*} + n^* \left( \frac{\partial \Phi_{10}}{\partial n^*} \right)_{T^*} - 3\Phi_{10} &= 0, \\ 2 \cdot T^* \left( \frac{\partial \Phi_{20}}{\partial T^*} \right)_{n^*} + n^* \left( \frac{\partial \Phi_{20}}{\partial n^*} \right)_{T^*} - \Phi_{20} &= 0. \end{aligned} \quad (25)$$

После преобразований окончательный вид решения записывается в виде

$$\Phi_{10}(n^*, T^*) = \frac{T^*}{n^*} \left( \frac{n_1^*}{T_1^*} \frac{1}{4} - \frac{\rho}{16\pi} \frac{n_1^{*2(2\rho-q)}}{T_1^{*(\rho-q)}} \right), \quad (26)$$

$$\Phi_{20}(n^*, T^*) = \frac{T^*}{n^*} \left( \frac{n_2^*}{T_2^*} \frac{1}{2} - \frac{q}{16\pi} \frac{n_2^{*2(2\rho-q)}}{T_2^{*(\rho-q)}} \right),$$

$$\Phi_0(n^*, T^*) = \frac{T^*}{16\pi n^*} \frac{n_0^{*2(2\rho-q)}}{T_0^{*(\rho-q)}}. \quad (27)$$

В данной модели присутствуют два настраиваемых параметра  $\rho$  и  $q$ , для определения которых используются данные МД и МК в аппроксимации БВР ( $\rho = 3,909206$ ,  $q = 2,271164$ ).

Результаты расчета представлены на рисунке 5.

*Четвертая модель* – замыкание на основе потенциала Сазерленда. Она заключается в упрощении потенциала до потенциала Сазерленда (или потенциала твердой сферы с притяжением). Тогда уравнение (12) принимает вид

$$Z = 1 + n^* B_2 - 8\pi \frac{n^* C\gamma}{T^*} \Phi_c, \quad (28)$$

где  $\Phi_c$  – функционал на основе потенциала Сазерленда.  $C$  – параметр,  $\gamma$  – параметр потенциала.

Подстановка (28) в (13) приводит к уравнению

$$\frac{T^* \gamma}{3} \left( \frac{\partial \Phi_c}{\partial T^*} \right)_{n^*} + n^* \left( \frac{\partial \Phi_c}{\partial n^*} \right)_{T^*} = \Phi_c \left( \frac{\gamma}{3} - 1 \right). \quad (29)$$

Решение УЧП первого порядка (29) принимает вид

$$\left\{ \frac{1}{t^{3\gamma}} \left( \frac{tB(t)3}{8\pi C\gamma} \right)^{3/(r-3)} \right\} = \frac{\Phi_c(n^*, T^*)^{3/(r-3)}}{T^{*3\gamma}}, \quad (30)$$

$$\left\{ t^{3\gamma} / \left[ (1-t/T_b^*) n_b^* \right] \right\} = T^{*3\gamma} / n^*.$$

Результаты расчета приведены на рисунке 6.

Все рассмотренные модели объединены принципом подобия и методом решения – сведением к краевой задаче, граничные условия для которой берутся на ЛХ.

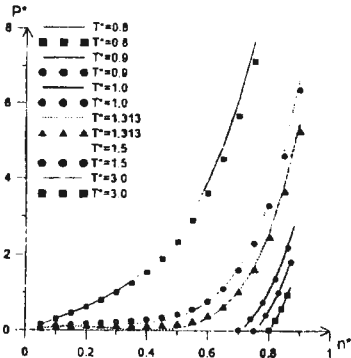


Рис 4 – Давление в двухфазной области. Линии – расчет на основе (23) и (21), геометрические фигуры – данные численного эксперимента (БВР).

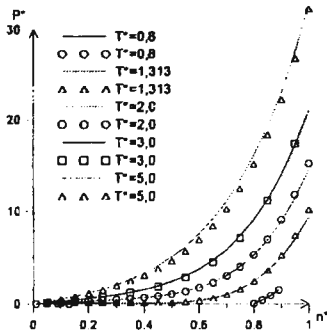


Рис.5 – Давление в двухфазной области. Линии – расчет на основе (26) и (24), геометрические фигуры – данные численного эксперимента (БВР).

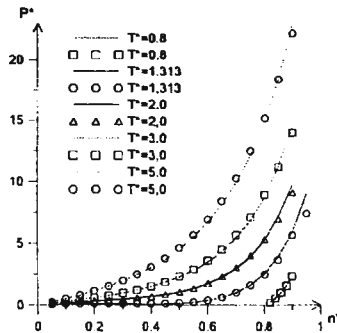


Рис.6 – Давление в двухфазной области. Линии – расчет на основе (30) и (28), геометрические фигуры – данные численного эксперимента (БВР).

В четвертой главе рассматривается вывод приближенного уравнения состояния в переменных  $P^*, S^*$ .

Объединенное решение уравнения (9) и принципа обратимости, которое математически выражается уравнением Максвелла

$$\left( \frac{\partial S^*}{\partial V^*} \right)_T = - \left( \frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right)_V \quad (31)$$

дает следующее квазилинейное УЧП первого порядка

$$\alpha \frac{-Z(n^*, T^*) - 1 + n^* \frac{\partial Z(n^*, T^*)}{\partial n^*}}{Z(n^*, T^*) - 1 + (\alpha - B_2(T^*))n^*} = T^* \frac{\partial Z(n^*, T^*)}{\partial T^*} + Z(n^*, T^*) \quad (32)$$

или, после перехода к новой неизвестной функции, путем замены

$$u = T^* \left( (Z - 1) / n^* + \alpha - B_2(T^*) \right), \quad (33)$$

выражение (32) сводится к виду

$$\frac{\partial u}{\partial T^*} - \frac{\alpha}{u} \frac{\partial u}{\partial n^*} = \alpha - \frac{d(T^* B_2(T^*))}{dT^*} \quad (34)$$

Для однозначного определения сжимаемости как функции от  $T$  и  $p$  необходимо задать граничные значения. В виде краевого условия удобно взять значения сжимаемости при малой фиксированной числовой плотности, известные в явном виде, поскольку они определяются вторым вириальным коэффициентом, который вычисляется на основе потенциала межмолекулярного взаимодействия:  $B_2 = \int \varphi^* x e^{-\varphi^*/(k_B T)} dx$ ,

$$Z|_{n^*=n_0^*} = 1 + n_0^* B_2 \quad \text{или} \quad u|_{n^*=n_0^*} = \alpha T \quad (35)$$

Таким образом, задача сведена к решению задачи математической физики (задача Коши) (32), (35). Решение проводится методом характеристик, и имеет вид

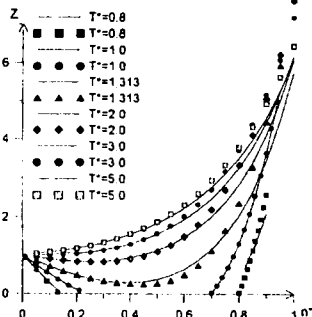


Рис. 7 – Коэффициент сжимаемости в двухфазной области на различных изотермах. Геометрические фигуры – численный эксперимент (БВР), линии – расчет по (36).

$$\begin{cases} Z(n^*, T^*, t) = 1 + t B_2(t) n^* / T^*, \\ n^* - n_0^* = \int_1^{n^*} \frac{\alpha d\tau}{(B_2(\tau) - \alpha)\tau - B_2(t)t}. \end{cases} \quad (36)$$

Сравнение с данными численного эксперимента в аппроксимации БВР представлено на рисунке 7.

Уравнение состояния (36) удовлетворительно согласуется с данными численного эксперимента (БВР) при температурах выше критической, однако существуют области, расхождение в которых достигает 20%, а в отдельных точках 45% – это прежде всего области вблизи линии насыщения, в околочритической области и при низких температурах.

Такой результат является ожидаемым, поскольку в используемом уравнении (36) содержится параметр  $\alpha$ , значение которого было

принято равным 2,5 в соответствии со скейлинговым законом модели Фейгенбаума. Постоянство этого параметра может соблюдаться лишь в зонах подобия.

Для получения общего решения для всей фазовой диаграммы нужно искать способ обобщения выражения (36). В качестве прототипа обобщения используется гидродинамическое определение давления через коэффициент сопротивления  $C_f$ :

$C_f = 2P / (\rho v^2)$ , где  $v$  – скорость движения молекул. Для подобных процессов и явлений  $C_f$  является функцией числа Рейнольдса:  $C_f = f(\text{Re})$ . Из определения числа Рейнольдса следует аналогия вида  $e^{1S} = A \text{Re}^k$ . Тогда для подобных явлений  $C_f = A \text{Re}^k$ , где  $A$  и  $k$  постоянны в зонах подобия.

Для того, чтобы учесть влияние тепловых эффектов, используется аналогия с критерием Прандтля в виде

$$\left. \frac{\partial E^*}{\partial V^*} \right|_{T^*} / \left( \left. \frac{\partial E^*}{\partial V^*} \right|_{T^*} - T^* \left. \frac{\partial S^*}{\partial V^*} \right|_{T^*} \right) = - \left( T^* \left. \frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right|_{V^*} - P^* \right) / P^* = 1 - \frac{\partial \ln P^*}{\partial \ln T^*}, \quad (37)$$

где  $\left. \frac{\partial E^*}{\partial V^*} \right|_{T^*}$  – производная внутренней энергии по объему при постоянной температуре.

Общее решение после введения (37) в виде степенной функции запишется в виде

$$Z = 1 + n^* B_2 + \frac{1}{\beta} n^* (e^{-\alpha S^*} - 1) \left[ 1 - \frac{\partial \ln(P)}{\partial \ln(T^*)} \right], \quad (38)$$

где добавка в виде разницы берется по модулю,  $\beta, \gamma$  – параметры.

Система уравнений (31) и (38) нелинейна и достаточно сложна. поэтому  $P^*$  и  $\Delta S$  в (38) вычисляются в нулевом приближении с помощью (9) и (36).

Для нахождения конечного решения фазовое пространство разбивается на три области по температуре и в каждой области определяются свои значения параметров. В первой области ( $0,75 \leq T^* \leq 1,0$ ) для вычисления параметров используется асимптотика  $\delta$ -функции при  $T^* = 0,8$ , тогда  $\beta = 0,4256$ ,  $\gamma = -0,0797$ . Вторая область  $1,0 \leq T^* \leq 1,33$ , в которой параметры находятся на основе двух асимптотик:  $\delta$ -функции и модели квадратичной связи функционалов, тогда  $\beta(T^*) = 0,0335T^* + 0,4046$ ,  $\gamma = -0,09435$ . Третья область  $1,33 \leq T^* \leq 5,0$ , где используется асимптотика квадратичной связи функционалов при температуре  $T^* = 1,33$ , при этом  $\beta$  остается равным  $0,4$  ( $\beta = 1/\alpha = 0,4$ ), а  $\gamma = -0,062498$ .

Проверка общего решения (38) на основе массива опытных данных МД и МК в аппроксимации БВР показала, что среднее расхождение не превышает 6%. Результаты вычислений представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчетов по предложенным уравнениям состояния. F – относительная ошибка, %,  $Z_v$  – значение сжимаемости по данным БВР.

$n^*$	$T^*$	$Z_v$	F (36)	F (38)
0,83	0,75	0,187	-190,5	11,287
0,85	0,75	0,674	-28,8	-6,285
0,87	0,75	1,228	-0,12	-6,116
0,89	0,75	1,856	12,0	-5,007
0,9	0,75	2,198	15,7	-4,560
0,76	0,9	0,126	-232,3	47,135
0,78	0,9	0,415	-50,2	9,970
0,8	0,9	0,748	-14,0	5,630
0,82	0,9	1,128	1,67	4,962
0,84	0,9	1,558	10,48	5,071
0,86	0,9	2,043	16,1	5,278
0,87	0,9	2,307	18,2	5,341
0,56	1,2	0,102	-163,0	8,913
0,59	1,2	0,171	-107,9	13,04
0,68	1,2	0,628	-22,3	10,70
0,76	1,2	1,450	5,7	1,89
0,84	1,2	2,790	18,4	1,499
0,88	1,2	3,706	22,1	2,183
0,05	1,33	0,850	0,324	0,055
0,15	1,33	0,593	0,863	0,263
0,25	1,33	0,410	1,886	3,931
0,35	1,33	0,304	-1,238	11,319
0,45	1,33	0,269	-21,81	5,216
0,55	1,33	0,371	-34,7	13,424

$n^*$	$T^*$	$Z_v$	F (36)	F (38)
0,65	1,33	0,775	-13	11,128
0,75	1,33	1,684	7,788	2,324
0,85	1,33	3,310	19,45	5,397
0,95	1,33	5,962	24,9	6,068
1	1,33	7,772	25,7	4,227
0,05	4	1,017	0,134	-0,03
0,1	4	1,043	0,269	-0,14
0,15	4	1,078	0,318	-0,39
0,2	4	1,123	0,274	-0,76
0,25	4	1,180	0,183	-1,49
0,3	4	1,251	0,125	-2,21
0,35	4	1,340	0,196	-2,57
0,4	4	1,451	0,483	-2,55
0,45	4	1,588	1,053	-2,22
0,5	4	1,756	1,928	-1,70
0,55	4	1,962	3,085	-1,19
0,6	4	2,212	4,454	-0,87
0,65	4	2,513	5,929	-0,95
0,7	4	2,872	7,387	-1,59
0,75	4	3,297	8,705	-2,98
0,8	4	3,798	9,771	-5,40
0,85	4	4,384	10,485	-9,94
0,95	4	5,863	10,479	-11,34
1	4	6,782	9,521	-8,67

В пятой главе рассматривается проектирование аппаратов разделения веществ, которое предполагает их прототипирование в численном виде, вплоть до получения необходимых параметров продуктов, начиная с характеристик молекул реагентов.

Поскольку выше были предложены модели термического уравнения состояния на базе потенциала межмолекулярного взаимодействия, далее предлагается алгоритм генерации парного потенциала на основе химических характеристик молекул для замыкания алгоритма проектирования аппаратов.

В качестве сферического потенциала ( $\varphi$ ) был использован потенциал Леннарда-Джонса как наиболее употребляемый. Для вычисления его параметров  $\varepsilon$  (минимум потенциала взаимодействия) и  $\sigma$  (значение  $r$  при  $\varphi = 0$ , где  $r$  – межмолекулярное расстояние) использован известный результат квантовой физики о  $r^{-6}$  зависимости энергии притяжения атомов в молекуле и среднем радиусе атома

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z_{ef}} \left( \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right) \quad (39)$$

(где  $a_0$  – радиус Бора,  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – орбитальное квантовое число,  $Z_{ef}$  – эффективный заряд ядра) в рамках  $n$ -орбиталей Слэтера-Зенера. Тогда для

$$\varepsilon_{H_2-H_2} = \varepsilon_{H-H} a_0 \left/ \left( \frac{3}{2} \frac{2\sigma}{\sigma} \cdot \sqrt[6]{2} \right)^6 \right. \quad (40)$$

где  $\varepsilon_{H-H}$  – энергия связи в атоме водорода,  $\sigma = 2a_0$ ,  $\sqrt[6]{2} = r_{min}/\sigma$ ,  $r_{min}$  – координата минимума потенциала.

При  $\varepsilon_{H-H} = 4,74$  эВ из (40) имеем для  $\varepsilon_{H-H}/k_b = 37,7K$  при справочном значении<sup>8</sup>  $38 K$ ,  $\sigma_{H_2} = \frac{3}{2} 4a_0 = 3,18 \text{ \AA}$ , при справочном значении  $2,968 \text{ \AA}$ .

Поскольку для любых других сферически-симметричных взаимодействий существенны только возмущения одноименных химических связей двух молекул (принцип когерентности) в приближении аддитивности энергии парных связей молекул:

$$\varepsilon_{A-A} = \sum_k E_k \quad (41)$$

где  $k$  – число связей,  $E_k$  – энергия каждой химической связи,  $\sigma_A$  – среднеобъемный диаметр  $A$  молекулы, выраженный через  $\bar{\sigma}$  ее атомов.

Исходными данными являются температура ( $T$ ) и мольная доля компонента в жидкости ( $X_1$ ). Необходимо вычислить давление ( $P$ ) в системе и мольную долю компонента в газе ( $Y_1$ ). Задача ставится для бинарных смесей ( $\sigma = 2$ ). Согласно алгоритму фугитивность ( $\varphi$ ), для газовой и жидкой фазы записывается в виде

<sup>8</sup> Гирифельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 931 с.

$$\ln \varphi_s = \frac{b_s m_s}{B_s (Z_s - m_s)} - \ln(Z_s - m_s) - D_s \ln \left( 1 - \frac{m_s}{Z_s} \right) - \frac{b_s D_s m_s}{B_s (Z_s + m_s)} \quad (42)$$

(при  $S = G$  – пар,  $S = L$  – жидкость), где сжимаемость вычисляется по соотношению

$$Z_s^3 - Z_s^2 - Z_s (m_s^2 + m_s - D_s m_s) - D_s m_s^2 = 0. \quad (43)$$

а входящие в (42) параметры с помощью уравнений

$$B_G = \sum_{i=1}^a b_i Y_i; \quad B_L = \sum_{i=1}^a b_i X_i; \quad D_G = \sum_{i=1}^a d_i Y_i; \quad D_L = \sum_{i=1}^a d_i X_i; \quad m_G = \frac{PB_G}{RT}; \quad m_L = \frac{PB_L}{RT}; \quad (44)$$

$$b_i = 0,0867 RT_{ci} / P_{ci}; \quad d_i = A_i + B_i (T_{ci} / T - 1). \quad (45)$$

Параметры  $A_i$  и  $B_i$  в (45) определяются на основе уравнений системы (10) для чистых веществ, критические значения чистых веществ  $T_{ci}, P_{ci}$  вычисляются из уравнения (7), либо используя систему из трех уравнений  $P = f(n, T)$ ,  $\partial P / \partial T = 0$ ,  $\partial^2 P / \partial T^2 = 0$ . Тогда мольная доля вещества в газе определяется по выражению

$$Y_i / X_i = \varphi_{Li} / \varphi_{Gi} \quad (46)$$

и удовлетворяет уравнению

$$\sum_{i=1}^a X_i = 1, \quad \sum_{i=1}^a Y_i = 1. \quad (47)$$

Результаты расчета по данному алгоритму представлены в таблице 3.

Описанные процедуры входят как составная часть алгоритма определения эффективности контактной ступени разделения, разработанного в диссертационной работе С.А. Мерзлякова<sup>3</sup>, на основе сопряженного физического и математического моделирования. Алгоритм был проверен на следующих смесях: 1) бензол, толуол, 2) пропан, изобутан, бутан, изопентан, пентан, гексан; 3) изобутан, бутан, 4) изопентан, пентан, гексан; 5) этан, пропан, изобутан, бутан, изопентан, пентан, гексан.

В разрабатываемом алгоритме прототипирования процессов разделения теплофизические характеристики (необходимые для вычисления коэффициентов массоотдачи и массопередачи) предлагается определять на основе полученного ранее<sup>7</sup> уравнения состояния в переменных давление-энтальпия, а вычисление парожидкостного равновесия предлагается проводить по алгоритму Холланова и Барсука (в котором значения параметров в уравнении (45) берутся на линии фазового равновесия (10)).

Таблица 3 – Результаты расчета фазового равновесия пар-жидкость бинарных смесей (мольные доли)

T, К	P, МПа	x, эксп.	X, (расчет)	y, эксп.	Y, (расчет)
Метан-Пропан					
194,85	0,70	0,14	0,15	0,98	0,96
194,85	1,41	0,28	0,30	0,99	0,99
194,85	2,11	0,42	0,43	0,99	0,99
Этан-Пропан					
255,35	0,70	0,37	0,39	0,74	0,75
255,35	1,05	0,65	0,62	0,89	0,82
255,35	1,41	0,90	0,80	0,97	0,84
255,37	0,90	0,60	0,53	0,84	0,80
255,37	1,10	0,75	0,64	0,90	0,83
255,37	1,41	0,95	0,80	0,98	0,84
283,15	1,05	0,20	0,19	0,45	0,42
283,15	1,41	0,36	0,36	0,65	0,62
283,15	1,76	0,51	0,51	0,76	0,74
283,15	2,11	0,65	0,65	0,85	0,81
283,15	2,46	0,78	0,78	0,91	0,88
Пропан-Бутан					
303,15	0,78	0,64	0,55	0,83	0,76
303,15	0,86	0,74	0,63	0,88	0,79
303,15	0,91	0,80	0,67	0,92	0,81
303,15	0,97	0,87	0,72	0,95	0,83

T, К	P, МПа	x, эксп.	X, (расчет)	y, эксп.	Y, (расчет)
303,15	1,20	0,92	0,76	0,97	0,84
303,15	1,05	0,96	0,80	0,99	0,85
313,15	0,78	0,43	0,39	0,67	0,64
313,15	0,88	0,54	0,46	0,75	0,71
313,15	0,99	0,64	0,57	0,82	0,76
313,15	1,08	0,73	0,64	0,87	0,79
313,15	1,15	0,80	0,69	0,91	0,82
313,15	1,21	0,86	0,74	0,94	0,84
313,15	1,27	0,91	0,79	0,96	0,86
313,15	1,32	0,96	0,84	0,98	0,89
323,15	0,74	0,23	0,20	0,43	0,41
323,15	0,88	0,33	0,31	0,56	0,54
323,15	0,97	0,43	0,39	0,65	0,61
323,15	1,10	0,54	0,48	0,73	0,69
323,15	1,22	0,63	0,57	0,80	0,75
323,15	1,32	0,71	0,64	0,85	0,79
323,15	1,45	0,81	0,72	0,91	0,83
323,15	1,56	0,90	0,81	0,95	0,88
323,15	1,60	0,92	0,84	0,96	0,90
323,15	1,64	0,95	0,87	0,98	0,92

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Рассмотрены принципы замыкания аналитической термодинамики для замкнутого определения термического уравнения состояния, используемого для определения характеристик парожидкостного равновесия. Предложен метод построения замыкания путем рассмотрения процесса установления равновесия.

2. Построены математические модели, необходимые для моделирования замыкания аналитической термодинамики. Получены уравнения состояния на основе компьютерного моделирования.

3. Получено замкнутое термическое уравнение состояния в переменных давление-энтропия на основе уравнений термодинамики и анализа связи между вириалом межмолекулярных сил и термодинамической энтропией.

4. Рассмотрены теоретические основы генерирования парного потенциала межмолекулярного взаимодействия, используемого для определения характеристик парожидкостного равновесия.

5. Разработан алгоритм определения параметров парных сферических потенциалов взаимодействия молекул.

6. Предложен метод и алгоритм определения парожидкостного равновесия в смесях на основе замкнутого определения характеристик чистых веществ, в рамках алгоритма Холпанова и Барсука.

7. Разработана концепция замкнутого алгоритма прототипирования ректификации веществ со сферическим межмолекулярным потенциалом

**Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях.**

***В изданиях из перечня ВАК:***

1. Динмухаметова Р.А. Соотношение между давлением и энтропией для реальных веществ / Р.А. Динмухаметова, А.В. Клинов, С.Г. Дьяконов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 14, № 3. С. 276–277.

2. Дьяконов Г.С. Принципы замыкания термодинамики Леннард-Джонсовских флюидов / Г.С. Дьяконов, Р.А. Динмухаметова, С.А. Казанцев, А.В. Клинов, С.Г. Дьяконов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 4. С. 17–20.

3. Дьяконов Г.С. Приближенная теория термического уравнения состояния / Г.С. Дьяконов, Р.А. Динмухаметова, С.А. Казанцев, А.В. Клинов, С.Г. Дьяконов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 4. С. 33–37.

4. Дьяконов Г.С. Моделирование замыкания аналитической термодинамики / Г.С. Дьяконов, Р.А. Динмухаметова, С.А. Казанцев, С.Г. Дьяконов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 4. С. 26–30.

5. Дьяконов Г.С. Алгоритм прототипирования аппаратов разделения веществ / Г.С. Дьяконов, Р.А. Динмухаметова, С.Г. Дьяконов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 5. С. 186–189.

***Прочие публикации***

6. Динмухаметова Р.А. Уравнение состояния для углеводородов / Р.А. Динмухаметова, А.В. Клинов, С.Г. Дьяконов // Нефть и нефтехимия. Сб. материалов Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы. – Казань – 2011. – С. 173-175.

7. Динмухаметова Р.А. Моделирование замыкания аналитической термодинамики Леннард-Джонсовых флюидов / Г.С. Дьяконов, С.Г. Дьяконов, С.А. Казанцев, А.В. Клинов, Р.А. Динмухаметова // Сб. трудов XIX Международной конференции по химической термодинамике в России RCCT-2013. – Москва: Изд-во МИТХТ. 2013. – С. 31.

8. Dyakonov G.S. An approximate theory of the thermal equation of state / G.S. Dyakonov, S.G. Dyakonov, S.A. Kazancev, R.A. Dinmucharsetova // Book of Abstracts 2<sup>nd</sup> Symposium on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics. – Germany – 2013. – P. 24.

Сонскатель

*Динму*

Р.А. Динмухаметова

Заказ № *261*

Тираж 100 экз.

---

Офсетная лаборатория КНИТУ 420015. г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68

102