

61:03-5/1050-9

МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ
ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи

Никитин Павел Васильевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И АЛГОРИТМОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ДИСТИЛЛЯЦИИ И РЕКТИФИКАЦИИ**

05.17.04. Технология органических веществ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор
Мозжухин Анатолий Сергеевич

Москва 2002 г.

Содержание

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	005
ВВЕДЕНИЕ.....	007
1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ (литературный обзор).....	010
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ.....	010
1.2. СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ. АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	014
1.3. ЛИНЕАРИЗАЦИЯ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ ОСОБЫХ ТОЧЕК.....	018
1.4. ЛИНЕЙНЫЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ И ИХ РЕШЕНИЕ. АНАЛИЗ КОРНЕЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ.....	020
1.5. НАПРАВЛЕНИЯ, В КОТОРЫХ ТРАЕКТОРИИ СТРЕМЯТСЯ К ПРОСТЫМ СОСТОЯНИЯМ РАВНОВЕСИЯ. ЛОКАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	029
1.6. ДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДИСТИЛЛЯЦИИ.....	034
1.6.1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИИ. ЛОКАЛЬНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	034
1.6.2. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР.....	037
1.6.3. ЛОКАЛЬНЫЕ И НЕЛОКАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИСТИЛЛЯЦИИ.....	040

1.7. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ.....	045
1.7.1 МОДЕЛИ ЛОКАЛЬНОГО СОСТАВА.....	046
1.7.2 ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ.....	052
1.7.3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРИТАЦИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ МОДЕЛЕЙ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ.....	053
1.8. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	058
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАВНОВЕСНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ.....	061
2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ.....	061
2.1.1. СВЯЗЬ ТИПА НЕГРУБОЙ СТРУКТУРЫ УЗЛА С РАЗМЕРНОСТЬЮ И ВЛОЖЕНИЕМ УЗЛОВОЙ ТОЧКИ В КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ СИМПЛЕКС.....	061
2.1.2. О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕГРУБЫХ СТРУКТУР НА ТОПОЛОГИЧЕСКОМ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ УРОВНЯХ ПРИ ОДНОМ И ТОМ ЖЕ БИФУРКАЦИОННОМ ЗНАЧЕНИИ ДАВЛЕНИЯ.....	071
2.1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИФУРКАЦИОННОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ГЛАДКОЙ СТРУКТУРЫ В УЗЛОВЫХ ТОЧКАХ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ.....	072
2.1.4. ВЫВОДЫ.....	080
2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛОКАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ.....	090

2.2.1. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАК КОМБИНАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	090
2.2.2. РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЕДИНИЧНЫХ α - МНОГООБРАЗИЙ.....	096
2.2.3. ВЫВОДЫ.....	108
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	115
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	175
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	188
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	214
ПРИЛОЖЕНИЕ 7.....	220

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Θ — характеристика Эйлера;

a, b, c — коэффициенты полинома;

B — матрица Якоби;

b — элементы матрицы Якоби;

C — особая точка типа седло;

E — единичная матрица;

G — изобарно-изотермический потенциал;

k — коэффициент распределения компонента между жидкостью и паром;

m — параметр ректификации;

N^+ — особая точка типа устойчивый узел;

N^- — особая точка типа неустойчивый узел;

N — число компонентов смеси;

P — давление;

R — газовая постоянная;

r — число фаз;

T — температура;

t — время;

U — параметр бинарного взаимодействия;

x, y — мольные концентрации компонента в жидкости и паре;

z — координата;

α — относительная летучесть;

γ — коэффициент активности;

λ — собственное значение матрицы Якоби.

μ — химический потенциал.

Подстрочные индексы

аз — азеотроп;

г — граничный;

bif — бифуркационный;

1,2,3, i,j,k,n,q — компоненты смеси.

Надстрочные индексы

0 — начальное условие;

ид — идеальный;

E — избыточная термодинамическая функция;

S — стационарное состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химической основой для решения задачи разработки и проектирования технологических схем ректификации является информация о структуре диаграммы фазового равновесия, представленная в виде фазового портрета динамической системы равновесной дистилляции при постоянном давлении и возможность исследования эволюции топологических и геометрических характеристик фазового портрета при изменении давления.

Гладкие (геометрические) свойства фазовых портретов динамических систем определяют характер хода траекторий как локально, в окрестности стационарной точки, так и не локально, определяя ход траекторий между стационарными точками данного пучка (наличие точек перегиба на траекториях).

С практической точки зрения, при рассмотрении динамических систем дистилляции и ректификации, знание локальных гладких свойств позволяет определить относительную трудность отделения примесей при выделении в продукт состава, близкого к рассматриваемой стационарной точке.

Нелокальные характеристики, определяемые комбинацией локальных, в данном случае очень важны, так как позволяют судить о наличии и конкретном ходе единичных α -многообразий, непосредственно влияющих на ход процесса ректификации.

Настоящая работа посвящена рассмотрению эволюции локальных гладких характеристик с помощью разработанной на кафедре ХТООС компьютерной системы на примере тройных смесей. Значительный интерес представляет эволюция при изменении давления такой локальной геометрической характеристики как ведущее направление в узловых стационарных точках.

Было показано, что ведущее направление определяет относительную трудность отделения примесей от целевого компонента, соответствующего узловой точке. Теоретически смена ведущего направления происходит при прохождении давления через граничное, бифуркационное значение, когда гладкая структура узла претерпевает качественное изменение. В работе доказано, что в зависимости от размерности элемента симплекса любой размерности, которому принадлежит узловая точка, характер негрубых состояний узла будет различный

Полученные результаты справедливы как для динамических систем дистилляции, так и для динамических систем ректификации, причем в последнем случае бифуркационное давление не зависит от величины параметра m (соотношение потоков жидкости и пара рассматриваемой секции колонны)

Алгоритм поиска бифуркационного давления основанный на равенстве собственных значений ($\lambda_i = \lambda_j$) в момент бифуркации рассмотрен на примере порядка 40 трехкомпонентных смесей различных классов для особых точек принадлежащих элементам концентрационного симплекса размерности 0 и 1.

Рассмотрены получающиеся в результате эволюции цепи гладких структур динамической системы дистилляции для ряда конкретных смесей.

Одной из гладких нелокальных характеристик динамической системы дистилляции служит наличие и ход единичных линий относительной летучести ($\alpha_{ij}=1$). Закономерности и различные типы хода линий $\alpha_{ij}=1$ были ранее изучены Л.А. Серафимовым с сотрудниками. Приведенные в этой работе различные возможные типы хода линий $\alpha_{ij}=1$ сопоставлены с предсказываемыми на основе различных вариантов совокупностей локальных геометрических характеристик.

В последней главе на примере тройных смесей показано влияние эволюции локальных гладких свойств на эволюцию нелокальных свойств (появление и исчезновение единичных α -линий при изменении давления, а также связь качественно хода линий $\alpha_{ij}=1$ и ведущих направлений в узловых точках).

Так же были исследованы, при помощи имитационных моделей возможные структуры хода единичных α -линий, не вошедшие в классификацию предложенную Л.А. Серафимовым с сотрудниками. Исследование эволюции изучалось путём проводимого варьирования коэффициентов выбранной модели. Были предложены ограничения для использования коэффициентов с точки зрения возможности реализации того или иного топологического типа трёхкомпонентной системы.

1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ (литературный обзор)

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Системы дифференциальных уравнений обычно записывают в виде [1] :

$$\begin{aligned} dx_1 / dt &= f_1 (x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ dx_2 / dt &= f_2 (x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ &\dots\dots\dots \\ dx_n / dt &= f_n (x_1, x_2, \dots, x_n, t) \end{aligned} \quad (1.1)$$

где t – время, а x_1, x_2, \dots, x_n координаты точки n -мерного пространства.

Введя векторные функции $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, $\bar{f} = (f_1, f_2, \dots, f_n)$, можно записать систему уравнений (1.1) в векторной форме:

$$d\bar{x}/dt = \bar{f}(\bar{x}, t) \quad (1.2)$$

Если в правые части системы дифференциальных уравнений не входит независимая переменная t , то такая система называется стационарной или автономной [1] и имеет вид :

$$d\bar{x}/dt = \bar{f}(\bar{x}) \quad (1.3)$$

Решением системы (1.1) называется любая совокупность функций $x_i(t)$ ($i=1,2,...,n$) , которая при подстановке в систему (1.1) обращает их в тождество. Процесс нахождения решения называется интегрированием дифференциального уравнения. Всякое решение $x_i(t)$ ($i=1,2,...,n$) системы (1.1) можно интерпретировать геометрически как кривую в $(n+1)$ -мерном

пространстве переменных x_1, x_2, \dots, x_n, t , которая называется интегральной кривой [1]. Подпространство переменных x_1, x_2, \dots, x_n , в котором может быть представлена совокупность всех возможных состояний системы, называется фазовым пространством [2], а сами переменные – фазовыми координатами. Проекция интегральной кривой на фазовое пространство называется фазовой траекторией. Уравнения системы (1.1) в каждой точке области K [3] определяют значение производных dx_i / dt , т.е. угловой коэффициент касательной к интегральной кривой, проходящей через эту точку. Также, вектор $d\bar{x} / dt$ называется вектором фазовой скорости [3] (определяет зависимость скорости движения фазовой точки от ее положения).

Таким образом, система (1.1) задает совокупность направлений в области K . Интегрирование системы уравнений (1.1) геометрически интерпретируется как нахождение кривых, направления касательных к которым совпадают с направлением поля в соответствующих точках.

Так как система дифференциальных уравнений имеет бесчисленное множество решений, то, интегрируя систему (1.1), мы получим бесчисленное множество интегральных кривых, лежащих в области определения правых частей системы (1.1). Чтобы из всей совокупности решений выделить отдельную интегральную кривую, представляющую так называемое частное решение системы (1.1), необходимо задать дополнительные условия. Во многих случаях такими дополнительными условиями являются начальные условия:

$$x_i(t^0) = x_i^0 \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (1.4)$$

определяющие ту точку $(n+1)$ -мерного пространства переменных x_1, x_2, \dots, x_n, t , через которую проходит данная интегральная кривая. Задача

Теория динамических систем широко используется при решении различных естественнонаучных и научно-технических задач. Она позволяет изучать всевозможные эволюционные процессы обладающие свойствами детерминированности, конечномерности, дифференцируемости [3].

- Процесс называется детерминированным, если весь его будущий ход и все его прошлое однозначно определяются состоянием в рассматриваемый момент времени.
- Процесс называется конечномерным, если число независимых переменных, необходимых для описания его состояния, конечно.
- Процесс называют дифференцируемым, если функции f_i дифференцируемы в некоторой области K пространства переменных x_1, x_2, \dots, x_n .

Заметим, что конкретный вид динамической системы (вид функций f_i), а также реализуемость указанных свойств для изучаемого процесса можно установить только экспериментально, с некоторой точностью. Всегда имеющее место отсутствия изоморфизма между математической моделью и самим процессом определяется необходимой идеализацией последнего при выводе модели.

Рассмотренные выше динамические системы с непрерывно изменяющимся параметром t часто называют потоком. Наряду с потоком, в теории динамических систем часто рассматривают динамические системы с дискретным "временем", получившее название каскада.

1.2. СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ. АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Качественная теория дифференциальных уравнений базируется на методах, позволяющих исследовать важнейшие свойства решений систем дифференциальных уравнений, не прибегая к интегрированию самой системы уравнений. Особую роль в качественной теории дифференциальных уравнений играет понятие особых точек, так как в окрестности этих точек решение систем дифференциальных уравнений имеет наиболее сложный и характерный вид. Закономерности, свойственные окрестностям особых точек, можно назвать локальными, однако именно они определяют ход процесса в целом. Под изолированной особой точкой (особой точкой, в некоторой окрестности которой нет других особых точек) дифференциального уравнения вида :

$$dx/dt = f(x, t) \quad (1.6)$$

будем понимать точку (x^s, t^s) , в которой значение $f(x, t)$, а следовательно, и производной dx/dt не определены, т.е. в этих точках нарушено условие теоремы существования и единственности.

Для системы (1.1) условием существования стационарного состояния является выполнения равенств :

$$\begin{aligned} f_1(x^s_1, x^s_2, \dots, x^s_n) &= 0 \\ f_2(x^s_1, x^s_2, \dots, x^s_n) &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ f_n(x^s_1, x^s_2, \dots, x^s_n) &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

При этом проекциями стационарных состояний на фазовое пространство являются так называемые точки покоя, координаты которых

совпадают с координатами особых точек. Отсутствие стационарных состояний системы приводит к отсутствию особых точек (точек покоя) в фазовом пространстве.

Одной из самых фундаментальных задач теории дифференциальных уравнений является задача – найти по возможности более простой способ построения схем поведения семейства интегральных линий заданного дифференциального уравнения на всей области его определения [1,5] , т.е. изучение поведения интегральных линий этого уравнения “в целом”. Эта задача еще очень далека от своего разрешения.

Поэтому под качественным анализом систем дифференциальных уравнений понимают исследование хода интегральных линий в окрестности особых точек, который определяется типом особой точки.

При такой формулировке проблемы могут естественно возникнуть два вопроса. Во-первых, не будет ли полученная в соответствии с выдвинутыми требованиями информация явно избыточной? Дело в том, что при решении конкретных прикладных задач нас чаще всего интересует ход ограниченного числа траекторий, а то и одной траектории. Во-вторых, как получить требуемую информацию и каков критерий ее достаточности для характеристики фазового портрета?

Начнем с ответа на второй из поставленных вопросов.

Какие же свойства являются “качественными”, существенными, инвариантами для динамических систем?

В современной математике сформировалось понятие [6,7] , в соответствии с которыми качественными свойствами являются свойства траектории, множества траекторий, разбиения фазового пространства на траектории (пучки траекторий), являющиеся топологически инвариантными,

т.е. свойства, остающиеся неизменными при всевозможных топологических отображениях фазового пространства.

Таким образом, говоря о качественных свойствах динамической системы или о ее качественной структуре мы имеем в виду в первую очередь ее топологические свойства, ее топологическую структуру.

При определении топологических свойств динамических систем решаются вопросы о числе и характере стационарных состояний динамической системы, о наличии замкнутых траекторий, об областях притяжения того или другого состояния равновесия. Чтобы определить топологические характеристики фазового портрета динамической системы, надо исследовать особые траектории [8,9]. К числу особых траекторий причисляются все состояния равновесия, замкнутые траектории и сепаратрисы седел.

Теперь можно вернуться к первому вопросу. Качественное исследование динамической системы должно предшествовать поискам конкретного количественного решения по двум причинам.

- Искомое количественное решение для заданного набора переменных, определяющих динамическую систему, вообще может отсутствовать. Речь идет о том, что траектория не придет в нужную – с точки зрения конкретной задачи – область фазового пространства.
- Правые части уравнений динамической системы f_i как правило, содержат кроме переменных, определяющих фазовое пространство, ряд коэффициентов, которые по физическому смыслу задачи могут изменяться, и f_i имеет вид :

$$f_i (x_1, x_2, \dots, x_n, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p) \quad (1.8)$$

где μ – параметр.

Изменение параметров приводит к изменению топологических свойств фазового портрета. Качественное исследование поэтому предполагает не только определения фазового портрета при $\mu_i = \text{const}$ но и изучение эволюции динамической системы (или ее фазового портрета) при изменении параметров μ_i .

В результате такого исследования может быть выделена область значений μ_i , обеспечивающих получение требуемого решения поставленной задачи. С другой стороны, эти результаты определяют границы топологической устойчивости найденного решения.

Теперь более подробно рассмотрим, что же включает в себя качественное исследование динамических систем.

Координаты особых точек могут быть найдены сравнительно просто из анализа правых частей системы дифференциальных уравнений, однако установление типа особых точек в общем случае возможно только для линейных систем дифференциальных уравнений. Линейные уравнения являются большим классом дифференциальных уравнений, для которых имеется достаточно полная теория. Эта теория позволяет полностью решить все линейные автономные уравнения [3].

В связи с этим при проведении качественного анализа нелинейных систем дифференциальных уравнений, последние приводятся к линейному виду для которого качественная теория развита достаточно полно [10].

1.3. ЛИНЕАРИЗАЦИЯ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ ОСОБЫХ ТОЧЕК

Так как нас интересует поведение процесса в достаточно малых окрестностях особых точек, то исходная в общем случае нелинейная система дифференциальных уравнений может быть заменена на линейную систему дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, которая называется системой первого приближения.

Процесс линеаризации [3] заключается в разложении функций $f_i(x^s_1, x^s_2, \dots, x^s_n)$ в ряд Тейлора в окрестности особой точки x^s_i :

$$\begin{aligned} f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = & f_i(x^s_1, x^s_2, \dots, x^s_n) + \sum_{j=1}^n (\partial f_i / \partial x_j)_s (x_j - x^s_j) + \\ & + 1/2! \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n (\partial^2 f_i / \partial x_j \partial x_k)_s (x_j - x^s_j)(x_k - x^s_k) + \dots \end{aligned} \quad (1.9)$$

и отбрасыванию членов выше первого порядка. Очевидно, что в точке покоя

$$f_i(x^s_1, x^s_2, \dots, x^s_n) = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.10)$$

Линеаризованную систему удобно записать в новой системе координат с началом в особой точке:

$$z_i = (x_i - x^s_i) ; \quad z^s_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.11)$$

Тогда линеаризованная система будет иметь вид

$$dx_i / dt = dz_i / dt = b_{i1}z_1 + b_{i2}z_2 + \dots + b_{in}z_n \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.12)$$

где $b_{ij} = (\partial f_i / \partial x_j)_s$

Система (1.12) является линейной системой дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами и удобна для исследования, так как методы интегрирования подобных систем хорошо изучены. Для уравнений (1.3)

система (1.12) является системой первого приближения. Из качественной теории дифференциальных уравнений известно, что система (1.12) может быть использована для анализа хода траекторий (1.3) в окрестности особой точки, если характеристическое уравнение относительно λ имеет корни, действительные части которых отличны от нуля [8].

Теперь мы можем перейти к рассмотрению методов анализа систем линейных дифференциальных уравнений, позволяющих устанавливать типы особых точек, которые в конечном счете и определяют топологию фазового пространства.

1.4. ЛИНЕЙНЫЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ И ИХ РЕШЕНИЕ. АНАЛИЗ КОРНЕЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Единственное стационарное состояние системы (1.12) находится в начале координат ($\bar{\xi}_s = 0$). Исследование поведения системы в окрестности этой точки сводится к исследованию матрицы Якоби правых частей системы (1.11)

$$B = \| b_{ij} \| \quad (1.13)$$

Собственными значениями матрицы B (собственными числами, характеристическими числами) называются скалярные величины λ , являющиеся корнями характеристического уравнения (алгебраического уравнения n -ой степени)

$$\det (B - \lambda E) = 0 \quad (1.14)$$

Заметим, что коэффициенты уравнения (1.14) являются симметрическими функциями n корней $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$. В частности, коэффициент при λ_{n-1} и свободный член уравнения (1.14) соответственно равны

$$(-1)^{n-1} (\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n) = (-1)^{n-1} \text{Tr } B, \quad (1.15)$$

где $\text{Tr } B$ – след матрицы B

$$\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n = \det B \quad (1.16)$$

Заметим также, что собственные значения не меняются при линейной замене координат, т.е. являются инвариантами линейного преобразования координат.

Знание собственных значений матрицы B позволяет определить характер расположения фазовых траекторий в малой окрестности

стационарной точки, иными словами, определить топологический тип стационарной точки.

Очевидно, что в общем случаи корни уравнения (1.14) могут быть как действительными, так и комплексными или чисто мнимыми.

Стационарные точки динамической системы, отвечающие условию

$$\det B \neq 0 \quad (1.17)$$

называется простыми. Если

$$\det B = 0 \quad (1.18)$$

то по крайней мере одно из собственных значений $\lambda_i = 0$; получаем сложные особые точки.

Более подробно рассмотрим простые и сложные стационарные состояния на примере динамических систем, фазовое пространство которых является плоскостью и которые легче поддаются исчерпывающему исследованию [7,8,11].

Пусть дана система уравнений

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= f_1(x_1, x_2) \\ dx_2/dt &= f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Пусть $O(x_0, x_0)$ состояние равновесия системы (1.19) В рассматриваемом случаи характеристическое уравнение (1.14) будет квадратным уравнением относительно λ

$$\begin{vmatrix} b_{11} - \lambda & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0 \quad (1.20)$$

$$\text{где } \sigma = (-1)(b_{11} + b_{22}) = (-1) \operatorname{Tr} B; \quad (1.21)$$

$$\Delta = b_{11} b_{22} - b_{12} b_{21} = \det B, \quad (1.22)$$

тогда

$$\lambda_{1,2} = [-\sigma \pm (\sigma^2 - 4\Delta)^{1/2}] / 2 \quad (1.23)$$

Уравнение, определяющее направление, по которым траектории стремятся к состоянию равновесия

$$b_{12} \psi^2 - (b_{22} - b_{11}) \psi + b_{21} = 0 \quad (1.24)$$

Корни λ_1 и λ_2 характеристического уравнения (1.20) и корни ψ_1 и ψ_2 уравнения (1.24) связаны соотношением

$$\psi_1 = (\lambda_1 - b_{11}) / b_{12}$$

$$\psi_2 = (\lambda_2 - b_{11}) / b_{12}$$

Поэтому, в зависимости от того, каковы характеристические корни состояния равновесия можно определить топологический тип точки.

Рассмотрим все возможные случаи, чтобы иметь общие представления.

$$\Delta > 0 ; \quad \sigma^2 - 4\Delta \geq 0$$

Корни λ_1 и λ_2 действительны и имеют одинаковые знаки. Стационарная точка – узел (рис.1).

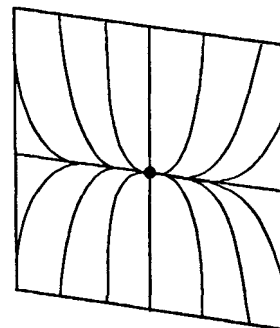


рис.1. Особая точка типа узел.

Если λ_1 и $\lambda_2 > 0$; $\sigma < 0$ – неустойчивый узел

Если λ_1 и $\lambda_2 < 0$; $\sigma > 0$ – устойчивый узел

$$\sigma < 0 ; \quad \sigma^2 - 4\Delta > 0$$

Корни λ_1 и λ_2 действительны и имеют разные знаки. Стационарная точка – седло (рис.2). К стационарной точке примыкают четыре особых

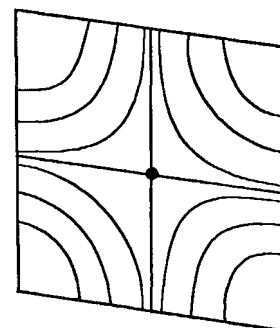
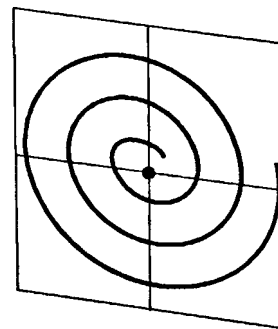


рис.2. Особая точка типа седло.

траектории, называемые сепаратрисами седла. По двум из них особая точка приближается к стационарному состоянию, по двум другим – удаляется от него. По всем остальным (неособым) траекториям фазовые точки могут сначала приближаться к седлу (в том числе сколь угодно близко), но затем удаляются от него.

Корни λ_1 и λ_2 – комплексные сопряженные:

$$\lambda_1 = \alpha + i\beta ; \quad \lambda_2 = \alpha - i\beta ; \quad \alpha, \beta \neq 0$$



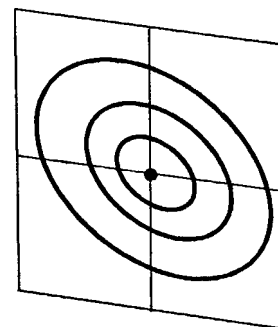
В этом случае стационарная точка Рис.3. Особая точка типа фокус. называется фокусом (рис.3), а фазовые траектории имеют вид спиралей, навивающихся на эту точку.

Если $\alpha > 0 ; \quad \sigma < 0$ – неустойчивый фокус.

Если $\alpha < 0 ; \quad \sigma > 0$ – устойчивый фокус.

$$\Delta > 0 ; \quad \sigma = 0$$

Корни λ_1 и λ_2 чисто мнимые.



В этом случае тип стационарной точки не определяется однозначно уравнениями Рис.4. Особая точка типа центр. первого приближения (1.11) и требует рассмотрения нелинейных членов разложения (1.8). В зависимости от вида этих членов стационарная точка может быть сложным фокусом (устойчивым или неустойчивым) или центром (рис.4) [2,3].

На рис.5 показано разбиение плоскости Δ – σ на области, соответствующие различным типам простых стационарных состояний.

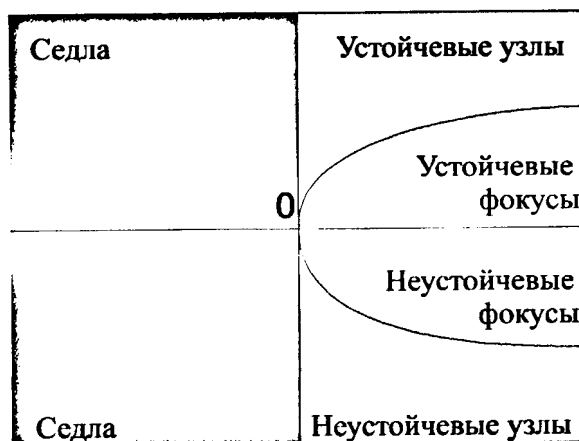


Рис. 5. Разбиение плоскости Δ – σ на области

Заметим, что отрезок оси Δ при $\Delta < 0$ не представляет собой границы между областями различных типов. Принадлежащие ему точки являются простыми особыми точками типа седло, отличающимися от соседних седловых точек с $\sigma > 0$ или $\sigma < 0$ только тем, что в них собственные значения будут равны по абсолютной величине ($|\lambda_1| = |\lambda_2|$).

Особый интерес представляют для нас отрезки оси σ ($\Delta = 0$; $\sigma > 0$, $\sigma < 0$), так как рассмотренные на них точки являются сложными стационарными состояниями. Очевидно, в этом случае ($\sigma \neq 0$) только один корень уравнения (1.18) будет равен нулю, а второй – равен σ .

Исследования, выполненные в [8], показывают, что в рассматриваемом случае сложные стационарные состояния могут быть:

- сложным седлом
- сложным узлом (устойчивым или неустойчивым)
- седло-узелом

Чтобы определить, какой тип сложной стационарной точки реализуется, необходимо рассмотреть нелинейные члены разложения (1.8) .

Более подробно с вопросами теории и методики исследования сложных стационарных состояний при $\Delta = 0$, $\sigma \neq 0$, а также при $\Delta = 0$, $\sigma = 0$ можно познакомиться в монографиях [7,8] .

Для динамических систем, фазовое пространство которых имеет размерность $n=3$, характеристическое уравнение – вещественное кубическое. Уравнение может иметь три вещественных корня либо один вещественный и два комплексных. В зависимости от расположения этих корней $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ на плоскости комплексного переменного λ возможно много разных случаев.

Обратим внимание на порядок и знаки вещественных частей. Рассмотрим основные случаи [3] :

Корни λ_1, λ_2 и λ_3 действительны и имеют одинаковые знаки. Стационарная точка – узел (рис.6).

Если λ_1, λ_2 и $\lambda_3 > 0$ – неустойчивый узел

Если λ_1, λ_2 и $\lambda_3 < 0$ – устойчивый узел

Корни λ_1 и λ_2 действительны и имеют разные знаки. Стационарная точка – седло (рис.7). В данном случае все интегральные кривые можно разбить на два типа, а именно, кривые по которым фазовые

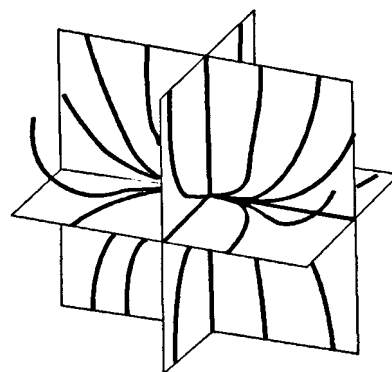


Рис. 6. Случай $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 < 0$. Особая точка типа *узел*.

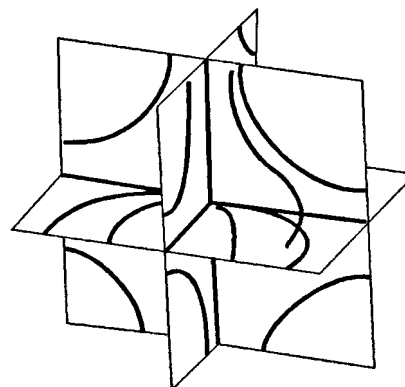


Рис. 7. Случай $\lambda_1 < \lambda_2 < 0 < \lambda_3$. Особая точка типа *седло*.

точки приближаются (удаляются) к стационарному состоянию, по другим траекториям фазовые точки могут сначала приближаться к седлу (в том числе сколь угодно близко), но затем удаляться от него. Интегральные кривые примыкающие к особой точке образуют узловую поверхность. Примыкающие к особой точке интегральные кривые вне этой плоскости узловыми линиями.

Корни λ_1 и λ_2 – комплексные сопряженные λ_3 – действительный:

$$\lambda_1 = \alpha + i\beta ; \quad \lambda_2 = \alpha - i\beta ; \quad \alpha, \beta \neq 0$$

и действительные части корней имеют один знак.

В этом случае стационарная точка называется фокусом (рис.8а,8б,8в)

Корни λ_1 , λ_2 и λ_3 чисто мнимые.

В этом случае тип стационарной точки не определяется однозначно уравнениями первого приближения (1.12) и требует рассмотрения нелинейных членов разложения (1.8).

Аналогичное исследование требуется для определения типа стационарной точки в случае одного или нескольких нулевых корней характеристического уравнения (сложное стационарное состояние).

Рассмотрев, типы особых точек на плоскости и в трехмерном пространстве, приведем краткий анализ

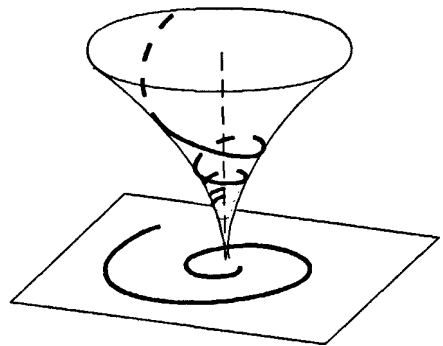


Рис. 8а. Случай $\text{Re } \lambda_{1,2} < \lambda_3 < 0$.

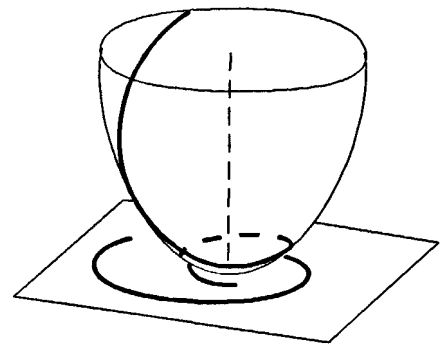


Рис. 8б. Случай $\lambda_3 < \text{Re } \lambda_{1,2} < 0$.

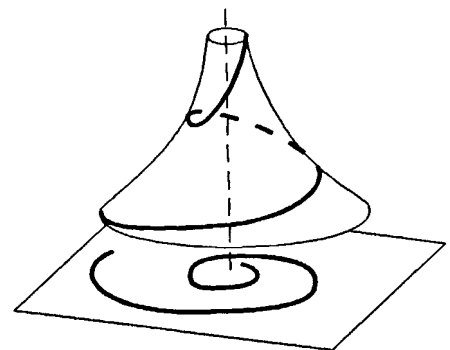


Рис. 8в. Случай $\text{Re } \lambda_{1,2} < 0 < \lambda_3$.

возможных типов стационарных состояний для системы n дифференциальных уравнений.

Возможны следующие шесть случаев [2]:

1. Все корни характеристического уравнения имеют отличные от нуля действительные части, причем действительные части корней одного знака. В этом случае мы будем говорить, что решения образуют в стационарной точке обобщенный узел. Все интегральные кривые будут стремиться к стационарной точке.
2. Все корни характеристического уравнения имеют отличные от нуля действительные части, но имеется хотя бы одна пара корней, у которых действительные части различных знаков. В этом варианте реализуется особая точка типа обобщенное седло (первого рода). Число корней с отрицательной действительной частью называется порядком седла.
3. Существуют корни, отличные от нуля, действительные части которых равны нулю. Все остальные корни имеют действительные части одного знака. Данное сочетание корней определяет особую точку типа обобщенный фокус или обобщенное седло (второго рода).
4. Существуют корни, отличные от нуля, действительные части которых равны нулю. Действительные части остальных корней неравны нулю, и среди них есть хотя бы одна пара корней, имеющих действительные части различных знаков. В этом случае назовем особую точку – сложным седлом.
5. Все корни не равны нулю, но их действительные части нулевые. Для данного случая характерны особые точки называемые обобщенный центр и обобщенное седло (третьего рода).

6. Имеются нулевые корни. В этом случае тип стационарной точки не определяется однозначно уравнениями первого приближения (1.12) и требует рассмотрения нелинейных членов разложения (1.8).

1.5. НАПРАВЛЕНИЯ, В КОТОРЫХ ТРАЕКТОРИИ СТРЕМЯТСЯ К ПРОСТЫМ СОСТОЯНИЯМ РАВНОВЕСИЯ. ЛОКАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рассмотрим локальные геометрические характеристики хода фазовых траекторий в окрестности простых стационарных точек ($\det B \neq 0$).

Очевидно, в динамической системе, имеющей стационарную точку, все траектории (в случае узла) или сепаратрисы (в случае седла) примыкают к стационарной точке и, будучи дополнены ею, касаются в ней определенных направлений.

Для большей наглядности рассмотрим динамическую систему второго порядка. В таком случае в любой регулярной точке, в момент времени t угловой коэффициент касательной будет

$$\psi = dx_i / dx_j \quad (1.25)$$

а в стационарной точке

$$\psi = \lim_{t \rightarrow \pm \infty} (dx_i / dx_j) \quad (1.26)$$

Можно показать [8], что интересующие нас направления (1.26) совпадают с направлениями собственных векторов матрицы Якоби правых частей динамической системы.

В частном случае, когда $n = 2$, можно воспользоваться формулами [12] для определения направлений собственных векторов (собственных направлений):

$$\psi_{ij}^0 = (\lambda_i - b_{jj}) / b_{ji} ; \quad \psi_{ji}^0 = (\lambda_j - b_{ii}) / b_{ij} \quad (1.27)$$

Для седловой стационарной точки получим из (1.27) направления, по которым сепаратрисы попарно стремятся к стационарной точке или от нее.

Для узла ($\lambda_i \neq \lambda_j > 0$) возможно несколько случаев.

Если $\lambda_i \neq \lambda_j$, то существует два направления примыкания траекторий к особой точке. Вдоль одного из них, неведущего, к ней примыкают лишь две траектории; вдоль другого, ведущего – все остальные. Такой узел называется обыкновенным (рис.9). Ведущему направлению отвечает меньшее по абсолютной величине собственное значение $\min |\lambda_k|$.

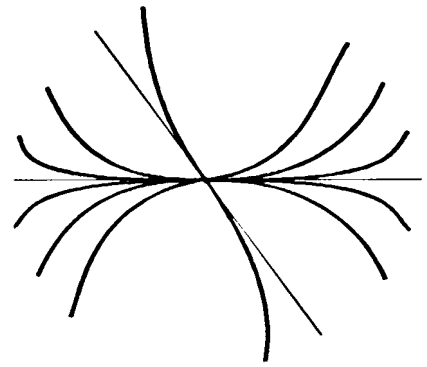


Рис.9 Обыкновенный узел

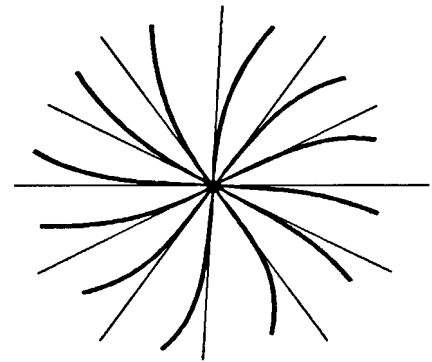


Рис.10 Дикритический узел

Если $\lambda_i = \lambda_j$ и элементы матрицы B отвечают условиям $b_{ij} = b_{ji} = b_{ii} - b_{jj} = 0$, то ведущее направление отсутствует и все траектории примыкают к стационарной точке под разными углами от 0 до 2π . Такой узел называется дикритическим (рис. 10).

Если $\lambda_i = \lambda_j$, а элементы матрицы B отвечают условиям $b_{ij} = b_{ji} - b_{jj} = 0$; $b_{ij} \neq 0$, остается только одно ведущее направление, которого в стационарной точке касаются все фазовые траектории. Такой узел называется вырожденным (рис.11).

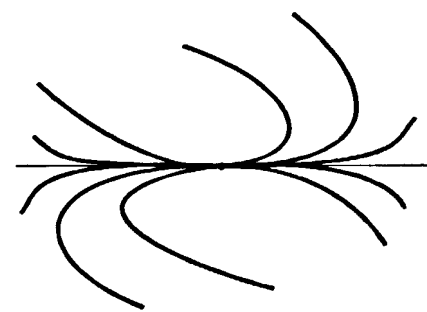


Рис.11 Вырожденный узел

Напомним, что случаю $\lambda_i = \lambda_j$ отвечают точки, расположенные на линии $\sigma^2 - 4\Delta = 0$ (см. рис.5).

Можно пойти несколько далее и рассмотреть динамическую систему n дифференциальных уравнений в пространстве канонических переменных z_1, z_2, \dots, z_n . Направление касательной в начале координат характеризуется косинусами углов или величинами [2]

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} z_i / R, \quad \text{где } R = \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + \dots + z_n^2} \quad (1.28)$$

Пусть λ_i есть корень которому соответствует простой элементарный делитель [1]; тогда

$$z_i = C_i e^{\lambda_i t} \quad (1.29)$$

Пусть $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_n$. Рассмотрим отношение

$$\frac{z_i}{z_j} = \frac{C_i e^{\lambda_i t}}{C_j e^{\lambda_j t}} = \frac{C_i}{C_j} e^{(\lambda_i - \lambda_j)t} \quad (1.30)$$

Пусть $C_1 \neq 0$ тогда

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} z_i / z_1 = 0, \quad i \neq 1 \quad (1.31)$$

т.е. все интегральные кривые, кроме тех, начальные значения которых принадлежат многообразию $n-1$ измерений, определяемому условием $C_1 = 0$, будут касаться оси z_1 . Пусть теперь $C_1 = 0, C_2 \neq 0$. Тогда

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} z_i / z_2 = 0, \quad i \neq 1, \quad i \neq 2 \quad (1.32)$$

т.е. все кривые из рассмотренного выше многообразия $n-1$ измерений, кроме кривых, начальные значения которых заполняют многообразие $n-2$ измерений, определенное равенствами: $C_1 = 0, C_2 = 0$, будут касаться оси z_2 и т.д. Таким образом, мы сможем разбить все кривые на $n-1$ классов; каждый следующий класс будет содержаться в предыдущем, причем начальные значения первого класса заполняют плоское многообразие $n-1$ измерений; второго класса — заключенное в нем плоское многообразие $n-2$ измерений и т.д.

Назовем ведущей координатой ту координату, которая соответствует корню характеристического уравнения, имеющего наименьшую по модулю действительную часть[2]. Если таких корней несколько, то будем говорить о группе ведущих координат. Плоскость, определяемая ведущими координатами, называется ведущей [13,14,15]. Пусть z_1, z_2, \dots, z_k – группа ведущих координат. Тогда, если C_1, C_2, \dots, C_k не равны одновременно нулю, то

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} z_i / z_j = 0, \text{ если } j \leq k, i > k \quad (1.33)$$

т.е. все интегральные кривые, кроме многообразия кривых определяемых равенствами: $C_1=C_2=\dots=C_k=0$, будут касаться в начале координат плоскости, определяемой координатами z_1, z_2, \dots, z_k . В частности, если такая ведущая координата только одна, то все интегральные кривые, кроме многообразия $n-1$ -измерения, будут касаться оси z_1 .

В теории дифференциальных уравнений используются также понятия, характеризующие поведения интегральных кривых относительно друг друга.

Рассмотрим систему алгебраических уравнений относительно x_i

$$\frac{p_1 x_1}{\varphi_1(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{p_2 x_2}{\varphi_2(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \dots = \frac{p_n x_n}{\varphi_n(x_1, x_2, \dots, x_n)} \quad (1.34)$$

пусть функции имеют следующее разложение в ряд Тейлора

$$\varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{d=1}^n a_{id} x_1^{d_{i1}} x_2^{d_{i2}} \dots x_n^{d_{in}} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.35)$$

Предположим, что система имеет вещественные корни, которые мы в дальнейшем будем обозначать через $x_i = a_i^{(k)}$ ($i=1, 2, \dots, n$; $k=1, 2, \dots, l$). Кроме того, полагаем $\varphi_i(a_1^{(k)}, a_2^{(k)}, \dots, a_n^{(k)}) \neq 0$ ($i=1, 2, \dots, n$; $k=1, 2, \dots, l$). Параболы уравнения которых $x_i = a_i^{(k)} t^{p_i}$ ($i=1, 2, \dots, n$; $k=1, 2, \dots, l$), называются критическими параболой. Будем говорить, что парабола $x_i^{(1)} = t^{p_i^{(1)}}$ ($i=1, 2, \dots, n$) лежит выше (ниже) параболы $x_i^{(2)} = t^{p_i^{(2)}}$, если для достаточно малых t имеют место неравенства: $x_1^{(1)} = x_1^{(2)}$, $x_2^{(1)} > x_2^{(2)}$, ($i=1, 2, \dots, n$) ($x_1^{(1)} = x_1^{(2)}$ $x_1^{(1)} < x_1^{(2)}$ ($i=1, 2, \dots, n$)).

Если при достаточно малых t ($t \geq 0$) интегральная кривая лежит под параболой $x_i = t^{c_i}$, ($i=1, 2, \dots, n$) для всех $c_1 = c_1^0$, $c_i < c_i^0$ ($i=2, 3, \dots, n$) и выше каждой параболы $x_i = t^{c_i}$, ($i=1, 2, \dots, n$) для всех $c_1 = c_1^0$, $c_i > c_i^0$ ($i=2, 3, \dots, n$), то скажем, что совокупность n чисел $(c_1^0, c_2^0, \dots, c_n^0)$ есть порядок кривизны интегральной кривой [1].

Данная интегральная кривая порядка кривизны $(c_1^0, c_2^0, \dots, c_n^0)$ имеет меру кривизны [9] $(m_1^0, m_2^0, \dots, m_n^0)$, если при достаточно малых t ($t \geq 0$) интегральная кривая лежит под всеми параболой $x_i = m_i t^{c_i^0}$, ($i=1, 2, \dots, n$) при $m_1 = m_1^0$, $m_i > m_i^0$ ($i=2, 3, \dots, n$) и над всеми параболой $x_i = m_i t^{c_i^0}$, ($i=1, 2, \dots, n$) при $m_1 = m_1^0$, $m_i < m_i^0$ ($i=2, 3, \dots, n$).

1.6. ДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДИСТИЛЛЯЦИИ

1.6.1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИИ. ЛОКАЛЬНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Процессы открытого испарения являются одним из важных примеров открытых фазовых процессов. Как известно, открытые фазовые процессы представляют собой равновесные процессы фазового превращения при которых образующаяся фаза непрерывно удаляется из сферы превращения. Теория процессов открытого испарения служит основой для понимания дистиляции многокомпонентных растворов. Кроме того, она дает удобный метод исследования закономерностей фазового равновесия жидкость-пар и связана с изучением процессов ректификации.

Подробно, вывод дифференциальных уравнений процесса открытого испарения приведен в [16]. В конечном виде оно выглядит следующим образом:

$$dx_i / dt = y_i - x_i \quad , \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.36)$$

Здесь $t = \ln(m)$, а уравнение для $i = n$ опущено, поскольку оно вытекает из остальных.

Уравнения (1.36) сами по себе выражают независимые условия баланса массы. Помимо этого при заданной температуре или давлении y_i являются функциями от x_1, x_2, \dots, x_{n-1} , которые определяются условиями термодинамического равновесия между жидкостью и паром. Таким образом, в сочетании с условием фазового равновесия уравнения (1.36) образуют динамическую систему дифференциальных уравнений в виде функции $x_i = x_i(t)$.

Геометрической интерпретацией решений системы (1.36) могут служить траектории, расположенные в $(n-1)$ -мерном концентрационном симплексе. Траектории системы (1.36) называются в термодинамике дистилляционными линиями. В целом диаграмма дистилляционных линий описывает процесс дистилляции растворов различного состава при заданном значении давления или температуры.

Проведя ряд преобразований [16], сводим систему уравнений (1.36) к системе однородных линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

Для равновесной дистилляции коэффициенты линеаризованной системы будут иметь вид :

$$b_{ij} = (\partial y_i / \partial x_j)_s - \delta_{ij} , \quad (1.37)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{при} \quad i = j$$

$$\delta_{ij} = 0 \quad \text{при} \quad i \neq j$$

Отметим, что уравнение (1.37) могут быть представлены в другой форме, связанной с величинами коэффициентов распределения $k_i = y_i / x_i$. Для перехода к этой форме, если учесть равенство $y_i - x_i = x_i (k_i - 1)$, сразу получаем соотношение :

$$B_{ik} = \begin{cases} x_i^s (\partial^s k_i / \partial x_k), & i \neq k \\ x_i^s (\partial^s k_i / \partial x_i) + k_i - 1, & i = k \end{cases} \quad (1.38)$$

где индексом s подчеркнуто, что значение производных вычисляются в особой точке. Использование величин k_i имеет некоторые особенности. Для точек, в которых $y_i = x_i = 0$, возникает неопределенность типа $0/0$ и под коэффициентом распределения подразумевается его предельное значение.

Из вещественности собственных значений матрицы Якоби следует, что стационарные точки динамической системы дистилляции могут быть только типа седло или узел.

Топологический тип стационарной точки определяется знаками собственных значений λ :

$\lambda_i > 0$, при $i=1, 2, \dots, n-1$ устойчивый узел;

$\lambda_i < 0$, при $i=1, 2, \dots, n-1$ неустойчивый узел;

$\text{sign } \lambda_i \neq \text{sign } \lambda_j$, $i, j \in [1, n-1]$ седло

В теории процессов разделения название узлов обратны принятым в математике. Это связано с тем, что в процессе дистилляции количество раствора с течением времени убывает, поэтому движение по интегральной кривой процесса происходит в направлении убывающих значений t при увеличении реального времени τ .

1.6.2. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР

Изучение нелокальных закономерностей в фазовых пространствах динамических систем дистилляции позволяет исследовать термодинамически возможные типы диаграмм парожидкостного равновесия, создает основу их классификации и дает возможность определять азеотропные свойства n -компонентных смесей по данным о смесях с меньшим числом компонентов [16].

Для изучения нелокальных топологических характеристик фазового пространства используют теорию индексов особых точек и индексов векторных полей. При этом используется представление о фазовом пространстве как о векторном поле, каждой точке которого соответствует вектор, совпадающей по направлению с касательной к фазовой траектории, проходящей через данную точку.

Индексом особой точки поля нод называют число поворотов вектора ноды на 360° при обходе вокруг этой точки вдоль замкнутой линии, охватывающей эту точку. Все “неособые” точки имеют индекс, равный нулю. Если теперь будет обойдено некоторое многообразие по замкнутой кривой, которое содержит несколько особых точек, то индекс многообразия, т.е. число поворотов вектора-ноды на его границе, вдоль которой осуществляется движение, будет равен сумме индексов особых точек этого многообразия, т.е. :

$$I = \sum i \quad (1.39)$$

Для замкнутых многообразий, например сферы, индекс не зависит от конкретного векторного поля, размещенного на этой сфере, а характеризуется

некоторым инвариантом, который называется характеристикой Эйлера.

Характеристика Эйлера в топологии определяется уравнением :

$$\chi = 1 + (-1)^m, \quad (1.40)$$

где m – размерность сферы

Алгебраически сумма индексов особых точек равна на сфере характеристике Эйлера :

$$I = 1 + (-1)^m \quad (1.41)$$

Этот фундаментальный результат топологии и был принят за основу в исследованиях общих законов структуры диаграмм фазового равновесия, характеризующихся разным числом особых точек различного типа. Как видно из уравнения (1.41), суммарный индекс сферы будет равным нулю, если m – нечетное число и равен двум, если m – четное число. Таким образом, зная общий индекс сферы, задача подсчета алгебраической суммы особых точек диаграммы фазового равновесия сводится к задаче построения сферы из концентрационных симплексов той же размерности и подсчета повторяющихся при этом особых точек.

Указанные закономерности в виде взаимосвязи между числом и типом особых точек в фазовых пространствах динамических систем дистилляции размерности N были установлены В.Т. Жаровым и Л.А. Серафимовым в форме правил азеотропии. В форме предложенным В.Т. Жаровым оно выглядит следующим образом :

$$\sum 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = 1 + (-1)^{n-1}, \quad (1.42)$$

где n – число компонентов ; k – число k -х составляющих n -компонентной смеси, изменяющихся от 1 до n ; 2^k отражает повторяемость данной особой точки на сфере.

Используя несколько другой метод построения сферы из концентрационных симплексов, Л.А. Серафимовым было получено уравнение:

$$\sum 2^n (N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + (N_g^+ + C_g^+ - N_g^- - C_g^-) = 1 + (-1)^{n-1}, \quad (1.43)$$

в котором индекс n относится к " n "-компонентным азеотропам, а индекс " g " – к граничным особым точкам концентрационного симплекса, т.е. к любому азеотропу, содержащему от $n-1$ до двух компонентов, включая точки, соответствующие чистым веществам.

В отличие от уравнения (1.42) в уравнение (1.43) входят только те особые точки, которые при "склеивании сферы" имеют индекс $(+1)$ или (-1) . Ряд граничных точек, которые при "склеивании" имеют индекс (0) , в уравнение не входят. К таким точкам относятся положительно-отрицательные узлы N^+N^- , седлоузлы C^+N^- и C^-N^+ , положительно-отрицательные седла C^+C^- . Каждое из уравнений позволяет воспроизвести все диаграммы фазового равновесия, удовлетворяющие термодинамическим и топологическим закономерностям.

1.6.3. ЛОКАЛЬНЫЕ И НЕЛОКАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Как уже говорилось выше, геометрические характеристики фазового пространства, определяющий фазовый портрет динамической системы, можно разделить на два типа: локальные и нелокальные. Применительно к процессу дистиляции к первому типу относятся направления примыкания траекторий процесса, ко второму – особенности хода траекторий процесса или хода характеристических, например, k - α -многообразий.

Очевидно, в динамической системе, имеющей стационарную точку, все траектории (в случае узла) или сепаратрисы (в случае седла) примыкают к особой точке и касаются в ней определенных направлений [1].

В трехкомпонентной смеси i - j - q для стационарных точек динамической системы дистиляции, расположенных в вершинах симплекса составов, направление собственных векторов совпадает с ребрами симплекса и дальнейший анализ имеет смысл только для узлов. Перепишем (1.37) используя выражение $y_i = k_i x_i$, получим :

$$b_{ij} = x_{i,s} (\partial k_i / \partial x_j)_s + (k_{i,s} - 1) \delta_{ij} \quad (1.44)$$

Следовательно, в узловой вершине собственные значения матрицы B определяются предельными величинами коэффициентов распределения отсутствующих компонентов

$$\lambda_i = k_{i,s}^{\infty} - 1 \quad ; \quad \lambda_j = k_{j,s}^{\infty} - 1 \quad (1.45)$$

В точке бинарного азеотропа ij собственные значения матрицы B будут :

$$\lambda_q = k_{q,s}^{\infty} - 1 \quad ; \quad \lambda_j = x_{i,s} (\partial k_{i,s} / \partial x_j) \quad (1.46)$$

Полученная информация применяется главным образом, при исследовании геометрических особенностей (гладкой структуры) фазовых диаграмм динамических систем.

Одной из характеристик гладкой структуры диаграмм открытого испарения является наличие или отсутствие на дистилляционных линиях точек перегиба, связанных с единичными α -многообразиями. Единичным α -многообразием, вложенным в концентрационное пространство, соответствующие жидкой или паровой фазе, принято называть такое многообразие, для которого относительная летучесть α_{ij} определенной пары компонентов или некоторой совокупности пар компонентов равно единице. Во всех точках α_{ij} -многообразия касательными к линиям дистилляции являются прямые $x_i/x_j = \text{const}$ [17], а ноды жидкость-пар лежат на этих прямых, поскольку $K_i = K_j$ или $y_i/y_j = x_i/x_j$.

Число независимых пар компонентов, для которых при одном и том же составе смеси справедливо условие $\alpha_{ij}=1$ является кратностью единичного α -многообразия. Размерность единичного α -многообразия определяется как разность между размерностью концентрационного симплекса и величиной кратности этого многообразия.

Например, для бинарных смесей возможны только единичные α -многообразия максимальной кратности, которое соответствует бинарному азеотропу и α -многообразие нулевой кратности. Для трехкомпонентных смесей возможны следующие многообразия: 1) единичное α -многообразие кратности равной двум, размерность которого равна нулю (тройной азеотроп). 2) единичные α -многообразия первой кратности, которые являются некоторыми

линиями в концентрационном симплексе. 3) единичное α -многообразие нулевой кратности, охватывающее весь концентрационный симплекс.

Отметим что, единичное α -многообразие любой степени кратности является многообразием условных экстремумов температур [18] в сечениях, соответствующих постоянному химическому потенциалу тех компонентов для которых $\alpha_{ij} \neq 1$.

Через любую азеотропную точку проходит, по крайней мере, одно единичное α -многообразие кратности равной единице. Наивысшая возможная кратность единичного α -многообразия, проходящего через данную азеотропную точку, равна размерности элемента концентрационного симплекса, на котором расположена указанная азеотропная точка.

Геометрической причиной существования точек перегиба на дистилляционных линиях являются различия во взаимном расположении ведущих направлений неустойчивого и устойчивого узлов [12]. В трехкомпонентной зеотропной смеси возможны четыре варианта взаимного расположения этих направлений и, соответственно, четыре варианта гладкой структуры диаграммы открытого испарения, изображенные на рис. 12а .

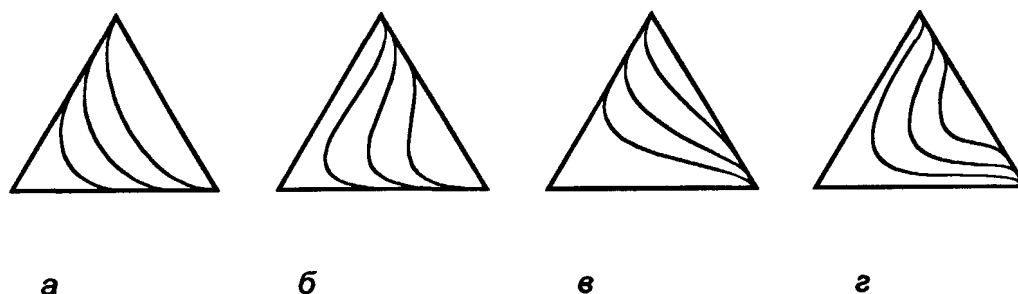


Рис.12а. Варианты гладкой структуры траекторий динамической системы

дистилляции : а – гиперболический тип ; б – g-образная ; в – s-образная ; г – Ω -образная

Проанализируем возможность образования гладких структур, изображенных на рис.12а. Примем, для определенности, что последовательность номеров компонентов отвечает росту температур кипения последних при одинаковом давлении. Из уравнения (1.45) видно, что в вершине "1" ведущее направление отвечает компоненту, имеющему большее предельное значения коэффициента распределения при бесконечном разбавлении, а в вершине "3" – меньшее. Тогда при монотонных зависимостях $k_i(x)$ во всех бинарных составляющих реализуется только гиперболическая структура. Необходимым условием образования g -образной структуры является наличие минимума на зависимости $k_3(x)$ в бинарной смеси (1–3), обеспечивающего неравенство $k_{31}^{\infty} > k_{21}^{\infty}$. Аналогично, s -образная структура может образоваться только при наличии максимума $k_1(x)$ в бинарной смеси (1–3), обеспечивающего неравенство $k_{13}^{\infty} < k_{23}^{\infty}$. Очевидно, чтобы дистилляционные линии имели Ω -образный ход, требуется одновременное выполнение обоих рассмотренных условий, что возможно только при наличии смешанных отклонений от идеального поведения в бинарной смеси (1–3). Каждому из рассмотренных типов соответствует определенный ход единичных α -линий.

Качественное преобразование гладкой структуры требует, чтобы, по крайней мере, в одном из узлов, определяющих пучок траекторий, сменилось ведущее направление. Пример такой трансформации приведен на рис.12б.

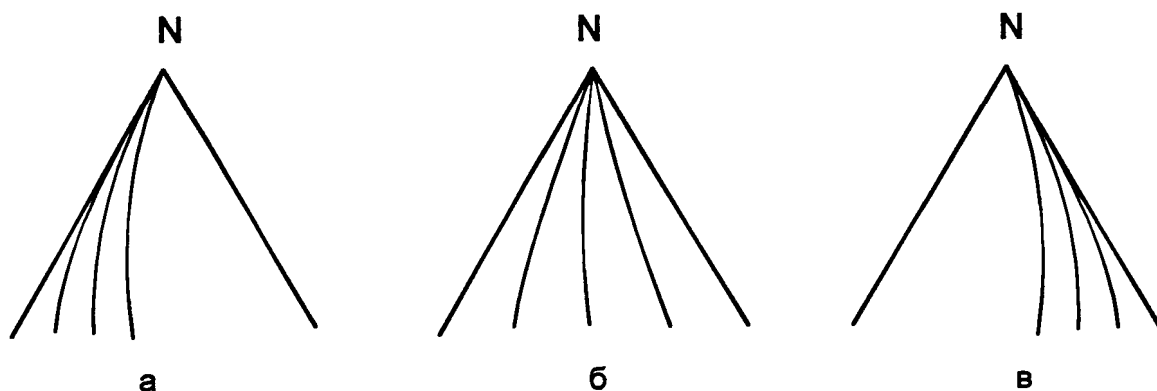


Рис.126. Качественное изменение гладкой структуры при изменении давления

а, в – грубые структуры; б – негрубая структура при бифуркационном давлении

Из (1.45) следует, что такая замена возможна только при переходе через негрубое состояние при бифуркационном значении давления P_{bif} (температуры T_{bif}), когда $k_{in}^{\infty} = k_{jn}^{\infty}$ и рассматриваемый узел будет дикритическим.

В ряде источников [12,13,14], ход единичных α -линий и, связанного с ним, наличия точек перегиба на дистилляционных линиях определяется возможной комбинацией различного типа (односторонние и двухсторонние в зависимости от того, на одной или на двух сторонах треугольника лежат их граничные точки) и различной индексации (принадлежность той или иной паре компонентов) единичных α -линий. Однако, предложенные возможные структуры единичных α -линий не могут быть объяснены лишь взаимным расположением ведущих направлений в узловых вершинах. Каких либо дополнительные геометрические или термодинамические причины позволяющих дистилляционным линиям изогнуться нужным образом в соответствие с указанным ходом единичных α -линий в указанных источниках не обсуждаются.

1.7. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Математическое моделирование фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость является объектом внимания не только ученых-теоретиков, но также исследователей и проектировщиков технологии химической промышленности и других отраслей, поскольку информация о свойствах растворов и фазовых равновесий необходима для современных расчетов процессов ректификационного, экстракционного и абсорбционного разделения веществ.

Методы расчета фазовых равновесий прошли путь развития от графических и формально-математических способов представления данных до аналитических и численных методов, использующих результаты современных молекулярных теорий растворов [22]. Именно благодаря последним методам был достигнут значительный прогресс при расчетах равновесий для целей ректификационного разделения веществ.

Как известно для однозначного описания гетерогенной системы необходимо знать равновесные составы сосуществующих фаз, давление P , температуру T . Число независимых переменных определяется правилом фаз Гиббса:

$$f = n - r + 2, \text{ где } n - \text{число компонентов, } r - \text{число фаз.} \quad (1.47)$$

Исходными для нахождения зависимых переменных являются условия равновесия между фазами:

$$\mu_i^1 = \mu_i^j \quad (i=1, \dots, n) \quad (1.48)$$

где $\mu_i^j(x_1^j, \dots, x_{n-1}^j, P, T)$ – химический потенциал компонента i в фазе j .

Основная задача математического моделирования фазовых равновесий составляет расчет самих термодинамических переменных.

Существуют две основные группы методов расчета парожидкостного равновесия [22]. Одна из них предполагает единую модель, как для жидкой, так и для паровой фазы, которая описывает зависимость химических потенциалов от состава, температуры, давления. В этом случае для расчетов выбирается уравнение состояния, с помощью которого можно одновременно описывать как жидкость, так и пар. Но выбор подходящего уравнения связан с особыми трудностями, особенно для систем с полярными компонентами, большим числом эмпирически оцениваемых констант, сложностями вычислительного порядка.

В настоящее время для расчета фазовых равновесий применяют различные эмпирические уравнения состояния, предложенные для однокомпонентных систем и в той же форме записываемые для многокомпонентных систем. Параметры уравнения, относящиеся к индивидуальным веществам, оценивают по экспериментальным данным.

Существуют двухпараметрические уравнения состояния типа Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга и др. Применяются также многопараметрические уравнения, позволяющие с высокой точностью описывать экспериментальные данные.

Другой термодинамический метод, используемый при описании фазовых равновесий в области низких и средних давлений, представляет паровую и жидкую фазы принципиально различными моделями. Такой подход оправдан, так как в области состояний, удаленной от критической, сами эти фазы по ряду свойств резко различны, и в описании каждой могут быть введены упрощения. Основная трудность при расчетах фазовых равновесий состоит в моделировании жидкой фазы. Зависимость $\mu^j(x_1^j, \dots, x_n^j)$ при заданных P и T

может быть найдена либо на основании эксперимента, либо с помощью молекулярно–статистического подхода.

Статистическая термодинамика дает принципиальную возможность определения термодинамических функций реальной системы, исходя из потенциала межмолекулярного взаимодействия. Можно выделить следующие основные направления молекулярно–статистического исследования растворов: численные расчеты методами Монте-Карло и молекулярной динамики, аналитической теории, рассматривающие интегральные уравнения для корреляционных функций, теорий возмущений и модельные теории.

В модельных теориях заранее принимают некоторые упрощенные представления о структуре раствора. Характер упрощений может быть различен, что определяет различные направления развития модельных теорий. Главные достижения модельных теорий относятся к расчетам термодинамических свойств растворов. В настоящее время модельные теории применяются для изучения сложных систем, описание которых строгими методами пока затруднительно, и решения практических задач.

1.7.1. МОДЕЛИ ЛОКАЛЬНОГО СОСТАВА

При моделировании парожидкостного равновесия необходимо иметь способ расчета коэффициента активности компонента i в жидкости j по свойствам жидкой фазы, а не по данным о равновесии. Такой способ дают полуэмпирические уравнения, связывающие γ_i с параметрами жидкости на основе ее физической модели.

Модели раствора, предназначенные для описания фазовых равновесий при средних и низких давлениях, учитывают концентрационную и температурную зависимость избыточной энергии Гиббса g^E и коэффициента активности γ_i . Непосредственное влияние давления на коэффициенты активности в области состояний, удаленной от критической, мало (давление влияет через изменение равновесной температуры кипения).

Многие предложенные ранее уравнения реализуют обычное математическое средство корреляции экспериментальных данных – представление функциональной зависимости в виде полинома.

Полиномиальные уравнения, хотя и не несут в себе физического содержания, при описании бинарных систем при достаточном числе оцениваемых параметров могут воспроизвести весьма сложные термодинамически согласованные концентрационные зависимости экспериментальных коэффициентов активности. Они могут превосходить по качеству корреляции бинарных данных другие более поздние и современные модели растворов.

Среди недостатков полиномиальных моделей – неспособность теоретически обоснованно описать свойства многокомпонентного раствора на основании данных для бинарных систем, неопределенность в необходимом

числе параметров, отсутствие учета влияния температур на коэффициенты активности.

Из ранних уравнений, в которых нашли отражения выводы некоторых модельных теорий растворов, можно упомянуть двухпараметрические уравнения Ван-Лаара, Скотчарда-Хамера и трех- и более параметрическое уравнение Воля [23,24].

Описанные выше уравнения – уравнения одного класса точности и удовлетворительно описывают системы малой или умеренной неидеальности.

Гораздо более удачной оказалась концепция локального состава, сформулированная Вильсоном [25]. В практике расчетов находит применение как само уравнение Вильсона, так и другие уравнения локального состава. Данные уравнения предназначены прежде всего для расчета коэффициентов активности компонентов жидких растворов. Основные положения уравнений – моделирование жидкой фазы при расчетах фазовых равновесий (корреляция данных для бинарных растворов, предсказание свойств многокомпонентных систем по свойствам бинарных).

Вильсон предположил, что уравнение Флори для атермических растворов отразит вклад в избыточную энергию Гиббса не только различий в размерах молекул, но и вклад межмолекулярных взаимодействий, если вместо объемных долей компонентов подставить в уравнение локальные объемные доли, характеризующие состав раствора в окрестностях молекул определенного сорта. Вероятность нахождения некоторой молекулы в поле центральной описывается распределением Больцмана.

Бинарная система характеризуется двумя параметрами ΔU_i и ΔU_j , которые оцениваются по экспериментальным данным о парожидкостном равновесии для этой системы. По своему физическому смыслу параметры ΔU_i

непосредственно связаны с разностью энергий взаимодействия между парой молекул $i-j$ (λ_{ij}) и парой молекул $i-i$ (λ_{ii}). При расчетах равновесий в широком диапазоне температур параметры ΔU_{ij} иногда представляют как линейную функцию температуры; число оцениваемых параметров при этом удваивается.

Другое важное свойство уравнения Вильсона – возможность описания свойств многокомпонентного раствора на основе только параметров бинарного взаимодействия [16].

Основным недостатком двухпараметрического уравнения Вильсона является его неспособность предсказывать расслаивание раствора и удовлетворительно описывать равновесие жидкость-пар в системах с расслаиванием.

Среди других уравнений – модель NRTL, в которой представление о локальных составах сочетается с двухжидкостной теорией Скотта [26,27], модель UNIQUAC [28], сочетающая концепцию локального состава с соотношениями решеточной теории Гупенгейма–Ставермана [29] и рассматривающая величины g^E и γ_i как сумму двух вкладов – комбинаторного, обусловленного различием в размерах и форме молекул и остаточного, определяемого в основном энергетикой межмолекулярных взаимодействий, и модель Цубока–Катаяма [30], использующая концепцию локального состава в выражении для избыточной энтальпии раствора.

Все модели локальных составов имеют общие черты. Точность корреляции экспериментальных данных в бинарных системах, полученных с помощью моделей, приблизительно соответствует точности экспериментальных данных о фазовых равновесиях. Для выбора конкретной модели при описания фазового равновесия необходимо руководствоваться информацией о химической природе системы и по характеру отклонения

системы от идеальности [22]. В случае сильно неидеальных систем очевидно преимущество уравнений Вильсона и NRTL. Несмотря на низкий средний уровень корреляции данных с помощью уравнения UNIQUAC, имеются несколько подгрупп систем, где оно может конкурировать с другими уравнениями. Например, в системах вода – органические кислоты. Уравнение NRTL отличается особо успешным описанием систем, образованных водой и спиртами, альдегидами, кетонами. Уравнение Вильсона хорошо описывает многие типы систем. При описании систем спирты – углеводороды и спирты – галогенпроизводные углеводородов уравнение Вильсона намного превосходит другие уравнения, в том числе уравнение NRTL.

1.7.2. ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Использование, рассмотренных выше моделей для описания парожидкостного равновесия не всегда может быть осуществимо поскольку: во-первых, параметры бинарного взаимодействия уравнений локальных составов определяются на основе экспериментальных данных, а далеко не все структуры, входящие в термодинамико-топологическую классификацию [16] имеют на сегодняшний день экспериментально изученных представителей. Во-вторых, при наличии погрешностей в экспериментальных данных надежность воспроизведения истинного типа диаграммы зависит от величины области, соответствующей данному типу в параметрическом пространстве. Чем больше эта область и чем меньше погрешности, тем больше вероятность воспроизведения истинного типа и наоборот. В-третьих, невозможно воспроизведение негрубых структур, для которых вероятность экспериментального воспроизведения стремится к нулю.

В то же время многие учебные и исследовательские задачи могут быть с использованием простых моделей, устанавливающих прямую связь между составами равновесных фаз. Отсутствие для таких моделей серьезного теоретического обоснования не является помехой в их применении, но требует исследования их возможностей, четкого ограничения области применения.

В основу этих моделей положен общий вид зависимости между составами равновесных фаз, использующих понятия об относительной летучести:

$$y_i = \alpha_m x_i / \sum_{j=1}^n \alpha_m x_j \quad (1.49)$$

Это выражение чаще всего используется при условии $\alpha_m = \text{const}$. В этом случае (1.49) называют иногда уравнением Фенски. Постоянство относительных

летучестей можно допустить в случае идеальности паровой, жидкой фазы и изотермических (изобарических) условий.

Для имитационного моделирования парожидкостного равновесия были предложены полиномиальные зависимости различных порядков [31] типа:

$$\alpha_{in} = a_{i0} + a_{i1}x_i + a_{j1}x_j + d_{ij}x_i x_j + d_{jn}x_j x_n + a_{i2}x_i^2 + a_{j2}x_j^2 \quad (1.50)$$

В работе [32] был подробно исследован ряд частных случаев (1.50) и предложен ряд ограничений для использования этих моделей.

1.7.3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ МОДЕЛЕЙ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ

Применение качественных моделей парожидкостного равновесия [33] имеет ряд достоинств:

- позволяет легко и быстро конструировать структуру диаграммы парожидкостного равновесия (из числа воспроизводимых), обладающую заданными качественными и количественными топологическими и геометрическими характеристиками;
- в ряде случаев позволяет аналитически выполнять исследования динамических систем дистилляции и ректификации;
- в случае необходимости или целесообразности использования численных методов значительно сокращает время расчета на ЭВМ, что позволяет использовать качественные модели в обучающих системах и тренажерах;
- имитирует термодинамически возможные, но экспериментально пока не обнаруженные структуры фазовых диаграмм, например диаграммы с двумя тройными азеотропами, что позволяет разработать более совершенные

алгоритмы поиска азеотропов с использованием математических моделей, описывающих парожидкостное равновесие в реальных смесях;

— позволяет имитировать фазовые диаграммы со сложными стационарными состояниями, что важно не только методологически, но и для проверки работоспособности расчетных алгоритмов в параметрической окрестности таких состояний.

Существенным недостатком качественных моделей [33] является их эмпиризм и как следствие отсутствие связи с термодинамической теорией растворов, что не позволяет трактовать результаты исследований с термодинамической точки зрения, тем самым, ставя их вне круга привычных понятий и закономерностей.

В работе [33] предлагаются пути термодинамической интерпретации качественных моделей, позволяющей в некоторой степени преодолеть указанные недостатки.

При допущении идеального поведения паровой фазы и равенства фугитивности жидкого компонента i в стандартном состоянии давлению насыщенного пара этого компонента при температуре кипения раствора $P_i^0(T)$ [34] фазовое равновесие в бинарной смеси представляется уравнениями

$$y_i P = x_i P_i^0(T) \gamma_i, \quad i = 1, 2. \quad (1.51)$$

Введя относительную летучесть компонентов $\alpha_{12} = y_1 x_2 / y_2 x_1$ и идеальную относительную летучесть $\alpha_{12}^{\text{ид}} = P_1^0(T) / P_2^0(T)$, из (1.51) получим

$$\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{12}^{\text{ид}}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (1.52)$$

Очевидно, выбрав в любой точке x_a надлежащее значение $\alpha_{12}^{\text{ид}}$ и рассчитав по имитационной модели $\alpha_{12}(x)$ значение α_{12} при $x = x_a$, можно получить отношение коэффициентов активности, а затем, используя уравнение

Гиббса-Дюгема [13] — значения каждого из γ_i , в отдельности. Заметим, что при $x_1 = 0$ из (1.52) следует

$$\gamma_1^\infty = \alpha_{12}(0)/\alpha_{12}^{\text{ш}}(0);$$

при $x_1 = 1$

$$\gamma_2^\infty = \alpha_{12}^{\text{ш}}(1)/\alpha_{12}(1),$$

и в точке $\alpha_{12} = \alpha_{12}^{\text{ш}}$ $\gamma_1 = \gamma_2$.

Таким образом, задача сводится к определению $\alpha_{12}^{\text{ш}}$ в любой точке $x = x_a$. Проще всего эта задача решается для изотермического равновесия, так как при $T = \text{const}$ величина $\alpha_{12} = \text{const}$.

При допущении идеального поведения паровой фазы и при $T = \text{const}$ можно принять

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0. \quad (1.53)$$

Подставив (1.52) в (1.53), получим термодинамически согласованное значение $\alpha_{12}^{\text{ш}}$:

$$\ln \alpha_{12}^{\text{ш}} = \int_0^1 \ln[\alpha_{12}(x_1)] dx_1. \quad (1.54)$$

В общем случае расчет $\alpha_{12}^{\text{ш}}$ по (1.54) выполняется численными методами.

Для определения зависимостей $\gamma_i(x)$ воспользуемся решением уравнения Гиббса-Дюгема

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_2} x_2 d \ln(\gamma_1/\gamma_2), \quad (1.55)$$

преобразовав (1.55) для удобства расчетов (особенно при наличии экстремумов на зависимости $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ от состава жидкости) по формуле интегрирования по частям:

$$\ln \gamma_1 = x_2 \ln(\alpha_{12}(x)/\alpha_{12}^{\infty}) \Big|_{x_2} - \int_0^{x_2} \ln(\alpha_{12}(x)/\alpha_{12}^{\infty}) dx_2. \quad (1.56)$$

Интеграл в (1.56) в общем случае рассчитывается численно. Значение γ_2 определяется из (1.52).

Зная зависимости $\gamma_i(x)$, можно построить зависимость избыточной доли изобарно-изотермического потенциала от состава:

$$G^E/(RT) = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2; \quad (1.57)$$

величину $(RT)^{-1}$ в данном случае можно рассматривать как масштабный коэффициент, не влияющий на характер зависимости.

При постоянном давлении задача значительно усложняется [33].

Для трехкомпонентной смеси полный дифференциал функции Φ (1.57), с учетом того, что

$$\sum_i^n x_i = 1 \quad \text{и} \quad dx_n = -\sum_i^{n-1} dx_i \quad (1.58)$$

можно записать в виде

$$d\Phi = \sum_i^{n-1} \ln \gamma_i dx_i - \ln \gamma_n \sum_i^{n-1} dx_i = \sum_i^{n-1} \ln(\gamma_i / \gamma_n) dx_i \quad (1.59)$$

Поскольку Φ - функция состояния, то для любого пути перехода из точки а в точку b получим

$$\Phi_b - \Phi_a = \int_a^b \sum_i^{n-1} \ln(\gamma_i / \gamma_n) dx_i \quad (1.60)$$

Подставив в (1.60) значение γ_i/γ_n получим для тройной смеси

$$\Phi_b = \Phi_a + \int_a^b \ln \alpha_{13}(\bar{x}) dx_1 + \int_a^b \ln \alpha_{23}(\bar{x}) dx_2 - \ln(\alpha_{13}^{\infty} / \alpha_{23}^{\infty}) \quad (1.61)$$

При $T=\text{const}$, $\alpha_{in}^{\infty}=\text{const}$ и может быть определено по бинарным смесям из уравнения (1.54), при необходимой замене коэффициентов.

При изменении состава по сечениям $X_3 = \text{const}$

$$\begin{array}{l|l} x_1 + x_2 = 1 - x_3 = C & \\ x_1 = C - x_2 & \\ dx_1 = -dx_2 & \end{array} \quad (1.62)$$

С учетом (1.62) уравнение (1.61) примет вид

$$\Phi_b = \Phi_a + \int_b^a \ln \alpha_{12}(x) dx_1 - \ln \alpha_{12}^{ид} \quad (1.63)$$

При изменении состава по сечениям x_1/x_2

$$\begin{array}{l|l} x_2 = x_1/C & \\ dx_2 = dx_1/C & \end{array} \quad (1.64)$$

и уравнение (1.61) запишется в виде

$$\Phi_b = \Phi_a + \int_b^a [\ln \alpha_{13}(x) + \ln \alpha_{23}(x)] dx_1 - \ln \alpha_{12}^{ид} \quad (1.65)$$

Начальная точка а выбирается обычно на стороне треугольника и Φ_a рассчитывается, как это было рассмотрено выше.

Рассчитав Φ_b по уравнениям (1.63) или (1.65), используем (1.57), с учетом равенства единице суммы x_i , для определения $\ln \gamma_i$ точке b

$$\ln \gamma_3 |_b = \Phi_b - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_3) - x_2 \ln(\gamma_2/\gamma_3) \quad (1.66)$$

где значения x_i , γ_i берутся в точке b.

Для расчета заменим γ_i/γ_3 на известное отношение $\alpha_{i3}(x)/\alpha_{i3}^{ид}$.

Зная γ_3 можно найти γ_1 и γ_2 в отдельности.

1.8 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ознакомление с литературой позволило выбрать ряд задач, связанных с гладкой (геометрической) структурой фазовых портретов дистилляции и ректификации, которые не решены до последнего времени:

1. Всегда ли возможна перестройка гладкой структуры узлов (изменение “ведущего” направления)? Какие негрубые гладкие состояния реализуются в узлах, принадлежащих элементам симплекса различной размерности?
2. Как найти бифуркационное значение давления при эволюции гладкой структуры?
3. Возможно ли одновременное изменение топологической и гладкой структуры при одном и том же значении параметра?
4. Определяются ли нелокальные геометрические характеристики, комбинацией локальных геометрических характеристик?
5. Получение и термодинамическая интерпретация ранее неизвестных геометрических структур парожидкостного равновесия.

Сразу же остановимся коротко на технологических аспектах предполагаемых исследований:

Исследование локальных и нелокальных геометрических свойств динамических систем дистилляции (ректификации), а так же их эволюции при изменении того или иного параметра процесса является одним из этапов термодинамико-топологического анализа. Локальные геометрические характеристики определяют направления, под которыми траектории процесса входят в стационарную точку. Если рассмотреть процесс ректификации, с выделением продукта, отвечающего вершине симплекса возможны две

ситуации (см. рис. 13а): в случае А при достижении практически чистого продукта 1 легче (скорее) отделяется примесь 3, а в случае В – примесь 2. Значит, если можно управлять этими направлениями, то можно управлять качеством продукта.

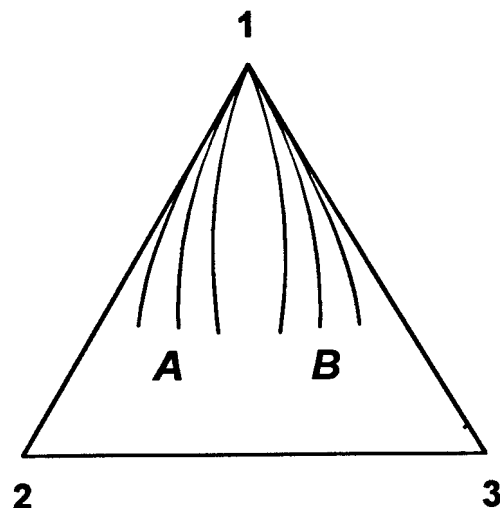


Рис. 13а

Нелокальные геометрические свойства отображаются в виде единичных α -многообразий. Почему важно знать ход этих многообразий и управлять ими? Например, экстрактивная ректификация (см. рис 13б). В зависимости от выбранного экстрактивного агента можно по-разному организовать последовательность выделения требуемых продуктовых потоков. Актуальность подобного рода исследований определяется тем, что появляется возможность, за счет перечисленного выше более оптимально

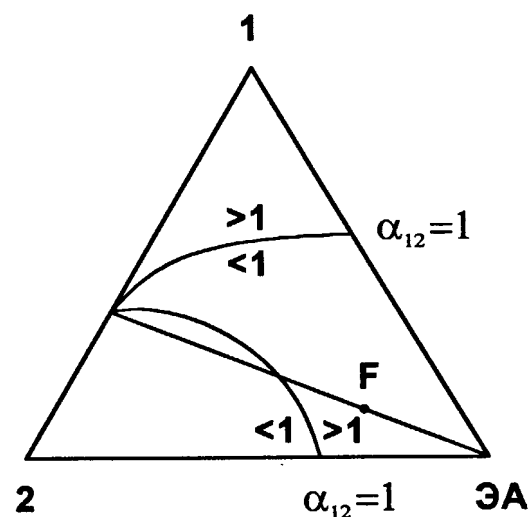


Рис. 13б

организовать технологическую схему разделения веществ, а именно, снизить энергетические, капитальные и эксплуатационные затраты.

Исследование предполагается выполнить компьютерным методом, используя расчетные программы, входящие в пакет SIMRED-R.

Объект исследования – трехкомпонентные азеотропные системы. Исследуемые смеси являются модельными, но в различных сочетаниях их

компоненты используются в качестве растворителей в различных производствах химической промышленности.

Очевидно, что для решения указанных основных задач возникает необходимость в решении ряда вспомогательных задач, наиболее существенными из которых:

1. Поиск литературных данных по свойствам индивидуальных веществ и фазовым равновесиям.
2. Получение и проверка математического описания фазовых равновесий жидкость-пар для реальных и модельных смесей.
3. Разработка и реализация методики определения бифуркационного давления.
4. Разработка и реализация методики построения единичных α -линий исходя из информации о ведущих направлениях в узловых точках.

Результаты решения всех перечисленных задач приведены в дальнейших разделах работы.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАВНОВЕСНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

В настоящей главе приведены результаты теоретических и полученных путем вычислительного эксперимента на ЭВМ результатов исследования динамических систем процессов разделения. Эти результаты, а также некоторые алгоритмы их получения, могут быть использованы при решении ряда прикладных задач.

2.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ

2.1.1 СВЯЗЬ ТИПА НЕГРУБОЙ СТРУКТУРЫ УЗЛА С РАЗМЕРНОСТЬЮ И ВЛОЖЕНИЕМ УЗЛОВОЙ ТОЧКИ В КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ СИМПЛЕКС

Как следует из качественной теории динамических систем [8], при изменении параметра правой части в узловых точках фазового портрета возможна смена ведущего направления, которому отвечает минимальное абсолютное значение корня характеристического уравнения – $\min |\lambda_i|$.

Очевидно, смена ведущего направления возможна только через образование негрубой структуры (дикритического или вырожденного узла) при равенстве $\lambda_i = \lambda_j$.

В данном случае параметром, приводящим к качественному изменению гладкой структуры, является давление P (температура T)

$$dx_i / dt = f_i [y_i (P, T, \bar{x}), x_i] = y_i - x_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.1)$$

Рассмотрим, какая из негрубых структур узла реализуется при изменении ведущего направления в узлах, принадлежащих элементам концентрационного симплекса различной размерности.

Известно [8,35], что в случае негрубых гладких структур матрица Якоби должна быть диагональной (дискретический узел) или треугольной (вырожденный узел) и, следовательно, ее собственные значения λ_i равны элементам матрицы на главной диагонали ($\lambda_i = b_{ii}$).

В общем случае выражение для элемента матрицы Якоби имеет вид [16]

$$b_{ij} = \partial f_i / \partial x_j = \partial y_i / \partial x_j - \partial x_i / \partial x_j = \partial (k_i x_i) / \partial x_j - \partial x_i / \partial x_j = \\ (k_i - 1) \partial x_i / \partial x_j + x_i \partial k_i / \partial x_j = \delta (k_i - 1) + x_i \partial k_i / \partial x_j, \quad (2.2)$$

где δ – символ Кронекера

$$\delta = 1 \quad \text{при} \quad i = j \quad (2.3)$$

$$\delta = 0 \quad \text{при} \quad i \neq j$$

Следовательно, для элементов обратной диагонали матрицы Якоби из (2.2) получим

$$b_{ij} = x_i (\partial k_i / \partial x_j) \quad (2.4)$$

В работе [36] доказано, что выбор $(n-1)$ независимых концентраций из n компонентов, образующих смесь, произволен и не влияет на результаты анализа динамической системы.

Рассмотрим возможные варианты реализации того или иного типа узла в зависимости от размерности концентрационного симплекса и размерности элемента симплекса которому принадлежит узел.

Трехкомпонентная система:

Узел в вершине симплекса

Выберем в качестве независимых переменных концентрации компонентов i и j , отсутствующих в рассматриваемой вершине 1 (для простоты здесь и далее примем $N = (n-1) = 2$),.

Тогда $x_i = x_j = 0$ и из (2.4) следует, что $b_{ij} = b_{ji} = 0$, т.е. в вершине негрубое состояние может быть только дикритическим узлом.

Из необходимости равенства собственных значений следует, что в данном случае

$$\partial y_i / \partial x_i - 1 = \partial y_j / \partial x_j - 1 \quad (2.5)$$

т.е. во всех бинарных составляющих, примыкающих к данной вершине 1 наклон касательных к кривым $y(x)$ в точке $x_i = 1$ одинаков (предельное значение коэффициентов распределения $k^{\infty}_i = k^{\infty}_j$).

Полученный вывод справедлив как для устойчивых, так и для неустойчивых узлов.

Узел на ребре симплекса

Если узловая точка расположена на ребре i -1 симплекса (бинарный азеотроп), то при выборе в качестве независимых переменных x_i и x_j , где j -компонент, отсутствующий в бинарном азеотропе ($x_j = 0$), из (2.4) получим

$$\begin{aligned} b_{ij} &= x_i \partial k_i / \partial x_j \neq 0 \\ b_{ji} &= x_j \partial k_j / \partial x_i = 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Следовательно, на ребре симплекса негрубая гладкая структура может быть только вырожденным узлом.

Из необходимости равенства собственных значений матрицы Якоби в данном случае следует (см. 2.2)

$$x_i \partial k_i / \partial x_i + k_i = x_j \partial k_j / \partial x_j + k_j$$

и так как в азеотропной точке $x_j = 0$, то при бифуркационном значении параметра

$$\partial k_i / \partial x_i = (k_j - k_i) / x_i = (k_j - 1) / x_i, \quad (2.7)$$

где k_i – предельное значение коэффициента распределения в точке бинарного азеотропа $i-1$ ($k_i = 1$)

И в этом случае легко показать, что полученные выводы справедливы как для устойчивых, так и для неустойчивых узлов.

Узел принадлежит внутреннему пространству симплекса

В этом случае $x_i, x_j \neq 0$ и, для простых стационарных состояний, не равны нулю производные в выражениях (2.4), следовательно

$$b_{ij} \neq 0; b_{ji} \neq 0$$

и одно из условий существования негрубой гладкой структуры не выполняются, т.е. для тройного узлового азеотропа смена ведущего направления при изменении давления (температуры) не происходит, если $\det B \neq 0$. Но, поскольку, направления примыкания траекторий процесса не фиксированы (как в случае узловой точки расположенной в вершине или на ребре симплекса), они будут поворачиваться относительно друг друга а также, симплекса в целом.

Система состоящая из n компонентов:

Узел в вершине симплекса

Выберем в качестве независимых переменных концентрации компонентов, отсутствующих в рассматриваемой вершине 1. Тогда, $x_i = 0$ ($i=2,3,\dots,n$) и из (2.4) следует, что $b_{ij} = b_{ji} = 0$ ($i=2,3,\dots,n$ и $j=2,3,\dots,n$), т.е. как и в случае трехкомпонентной системы в вершине негрубое состояние может быть только дикритическим узлом.

Поскольку собственные значения должны быть равны друг другу, делаем вывод, что

$$\partial y_2 / \partial x_2 - 1 = \partial y_3 / \partial x_3 - 1 = \dots = \partial y_n / \partial x_n - 1 \quad (2.8)$$

т.е. во всех бинарных составляющих, примыкающих к данной вершине 1 наклон касательных к кривым $y(x)$ в точке $x_i = 1$ одинаков (предельное значение коэффициентов распределения $k^\infty_2 = k^\infty_3 = \dots = k^\infty_n$).

Очевидно, что одновременное равенство друг другу всех собственных значений менее вероятно, чем равенства одной пары собственных значений друг другу полезно рассмотреть и эти варианты. Поскольку, такие случаи характерны для систем состоящих из более чем трех компонентов, исследуем четырехкомпонентную систему.

Возьмем, вершину j четырехкомпонентной системы (i,j,q,p) . В качестве независимых переменных выберем x_i, x_q, x_p . Рассмотрим два основных случая:

$$\lambda_i < \lambda_q = \lambda_p$$

Из этого условия и диагональности матрицы следует, что в плоскости, отвечающей минору содержащему члены с индексами i и j , траектории дистилляции будут стремиться к особой точке по бесконечному числу направлений. В двух других плоскостях траектории процесса будут вести себя,

так же как и в случаи обыкновенного узла (на плоскости). Причем, в этих плоскостях ведущим направлением будет являться направление отвечающее λ_i (см. рис. 14).

$$\lambda_i > \lambda_q = \lambda_p$$

В этом случаи, дистилляционные линии

будут стремиться к особой точки аналогично предыдущему, с той лишь разницей, что ведущим направлениям в плоскостях $i-q$ и $i-p$ будут являться направления отвечающие λ_q и λ_p соответственно (см. рис. 15).

Узел расположен на элементе симплекса размерности которого больше 1, но меньше n

Для независимых переменных имеем следующее: $x_i \neq 0$, при $i=2,3,\dots,v$; $x_i = 0$, при $i=v,v+1,\dots,n$. Из (2.4) получим

$$b_{ij} = x_i \partial \mathcal{K}_i / \partial x_j = 0 \quad \text{при } i=2,3,\dots,v \text{ и } j=2,3,\dots,n \quad (2.9)$$

$$b_{ij} = x_i \partial \mathcal{K}_i / \partial x_j \neq 0 \quad \text{при } i=v,v+1,\dots,n \text{ и } j=2,3,\dots,n \quad (2.10)$$

Следовательно, в общем случаи на элементе симплекса размерности $n=3+(n-1)$ одно из условий существования негрубой гладкой структуры не выполняется. Следовательно, не один из видов особых узлов не реализуется.

Как частный случай, рассмотрим ребро концентрационного симплекса размерностью n .

Допустим, что узловая точка расположена на ребре $i-1$ симплекса. В качестве независимых переменных примем x_i (при $i=2,3,\dots,n$), из (2.4) получим

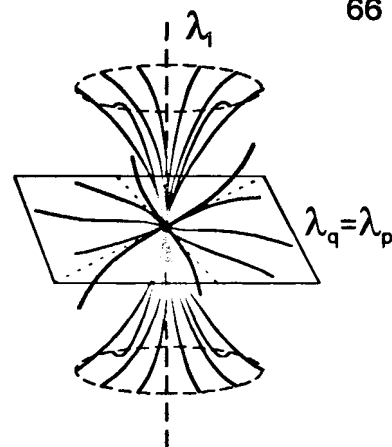


Рис. 14. Случай $\lambda_i < \lambda_q = \lambda_p$

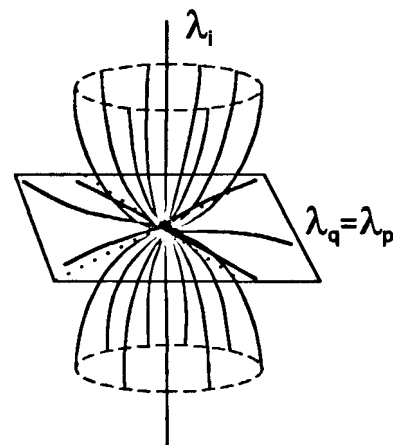


Рис. 15. Случай $\lambda_i > \lambda_q = \lambda_p$

$$b_{ij} = x_i \partial k_i / \partial x_j = 0 \quad \text{при } i=3,4,\dots,n \text{ и } j=2,3,\dots,n \quad (2.11)$$

$$b_{ij} = x_i \partial k_i / \partial x_j \neq 0 \quad \text{при } i=2 \quad \text{и } j=2,3,\dots,n \quad (2.12)$$

Следовательно, на ребре симплекса негрубая гладкая структура может быть только вырожденным узлом.

Из необходимости равенства собственных значений матрицы Якоби в данном случае следует (см. 2.2)

$$x_2 \partial k_2 / \partial x_2 + k_2 = x_3 \partial k_3 / \partial x_3 + k_3 = \dots = x_i \partial k_i / \partial x_i + k_i, \quad \text{при } i=2,3,\dots,n$$

и так как в азеотропной точке $x_i = 0$, при $i=3,4,\dots,n$ то при бифуркационном значении параметра

$$x_2 \partial k_2 / \partial x_2 + 1 = k_3 = k_4 = \dots = k_i, \quad \text{при } i=3,4,\dots,n \quad (2.13)$$

где k_2 – предельное значение коэффициента распределения в точке бинарного азеотропа 1-2 ($k_2 = 1$)

$$\partial k_2 / \partial x_2 = (k_i - 1)/x_2, \quad \text{при } i=3,4,\dots,n \quad (2.14)$$

И в этом случае легко показать, что полученные выводы справедливы как для устойчивых, так и для неустойчивых узлов.

Необходимо отметить, что в случае многокомпонентных систем поведение дистилляционных линий будет несколько отличным от трехкомпонентных систем вблизи вырожденного узла. Более наглядно это можно объяснить на примере четырехкомпонентной системы. В трехмерном пространстве существует три поверхности определяемые тремя главными минорами матрицы Якоби, при рассмотрении которых, можно заметить следующие: два главных минора имеют треугольный вид и один – диагональный вид. Следовательно, - в двух плоскостях дистилляционные линии будут вести себя также, как в случае вырожденного узла на плоскости (примыкать к узловой точке по одному направлению), в третьей плоскости

дистилляционные линии будут примыкать по всем направлениям, как в случае дикритического узла (см. рис. 16).

Рассмотрим как и в случае вершины, варианты частичного равенства собственных значений друг другу.

Возьмем, ребро ij четырехкомпонентной системы (i,j,q,p) . В качестве независимых переменных выберем x_i, x_q, x_p . Интерес представляют следующие случаи:

$$\lambda_i < \lambda_q = \lambda_p$$

Ход траекторий процесса в окрестности узлового бинарного азеотропа будет складываться из особенностей хода траекторий дистилляции в плоскостях отвечающих минорам, содержащим диагональные члены матрицы Якоби (см. рис. 17). А именно, в плоскости соответствующей минору с индексацией $q-p$ (диагональный

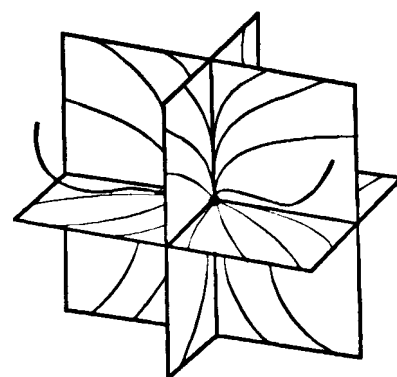


Рис. 16. Вырожденный узел

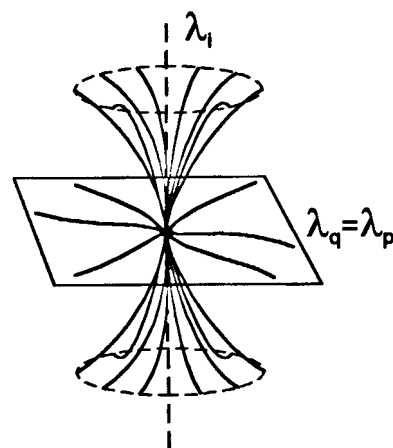


Рис.17 Случай $\lambda_i < \lambda_q = \lambda_p$

вид) каждая дистилляционные линии подходят к особой точки по своему направлению (плоский дикритический узел). В двух других плоскостях (миноры с индексацией $i-q$ и $i-p$) ход траекторий процесса схож с поведением траекторий вблизи обыкновенного узла, где ведущими направлениями выступают направления отвечающие λ_i .

$$\lambda_i > \lambda_q = \lambda_p$$

Этот случай аналогичен предыдущему, с той лишь разницей, что ведущие направления в двух плоскостях (миноры с индексацией $i-q$ и $i-p$) будут соответствовать λ_q и λ_p (см. рис. 18).

$$\lambda_i = \lambda_q < \lambda_p$$

Проведем анализ поведения траекторий дистилляции вблизи узлового азеатропа исходя из особенностей поведения траекторий процесса в плоскостях соответствующим главным минорам характеристической матрицы. Треугольность минора $i-q$ и равенство $\lambda_i = \lambda_q$ говорит о том, что в этой плоскости линии дистилляции ведут себя точно также, как в случае вырожденного узла на плоскости.

А именно, примыкают к особой точке только по одному направлению. Рассмотрим

соотношение величин собственных чисел матрицы Якоби, делаем вывод, что только две траектории примыкают к особой точке по направлению, соответствующему λ_p .

Остальные траектории входят в особую точку по направлению, отвечающему λ_i (λ_q) (см. рис. 19).

$$\lambda_i = \lambda_q > \lambda_p$$

Так же как и в предыдущем случае, мы имеем два направления примыкания траекторий дистилляции к особой точке. Разница заключается в том, что по направлению соответствующему λ_p примыкают все траектории в плоскости отвечающие главному минору $i-q$ (см. рис. 20).

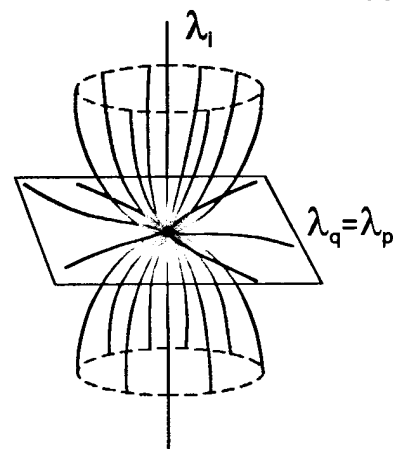


Рис. 18. Случай $\lambda_i > \lambda_q = \lambda_p$

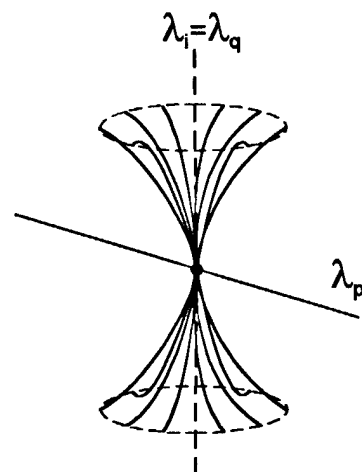


Рис. 19. Случай $\lambda_i = \lambda_q < \lambda_p$

Варианты $\lambda_i = \lambda_p > \lambda_q$ и $\lambda_i = \lambda_p < \lambda_q$ полностью аналогичны двум последним и нами подробно не рассматриваются.

Узел принадлежит полному пространству
концентрационного симплекса

В данном случае для независимых переменных мы имеем $x_i \neq 0$, при $i=2,3,\dots,n$ и, для простых стационарных состояний, не равны нулю производные в выражениях (2.4), следовательно

$$b_{ij} \neq 0; b_{ji} \neq 0 \quad \text{при } i=2,3,\dots,n \text{ и } j=2,3,\dots,n \quad (2.15)$$

и одно из условий существования негрубой гладкой структуры не выполняются, т.е. для тройного узлового азеотропа смена ведущего направления при изменении давления (температуры) не происходит, если $\det B \neq 0$.

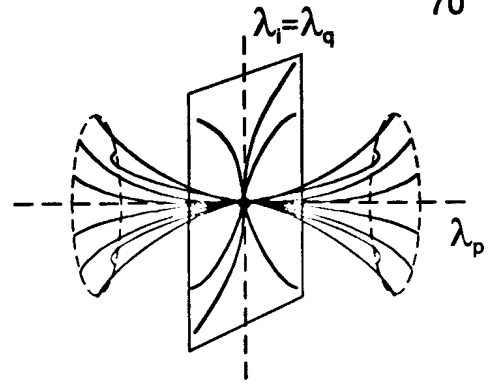


Рис. 20. Случай $\lambda_i = \lambda_q > \lambda_p$

2.1.2. О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕГРУБЫХ СТРУКТУР НА ТОПОЛОГИЧЕСКОМ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ УРОВНЯХ ПРИ ОДНОМ И ТОМ ЖЕ БИФУРКАЦИОННОМ ЗНАЧЕНИИ ДАВЛЕНИЯ

Для образования негрубой топологической структуры – сложного стационарного состояния необходимо, чтобы по крайней мере одно из собственных значений матрицы Якоби равнялось нулю.

Однако для негрубой гладкой структуры требуется равенство собственных значений друг другу: $\lambda_1 = \lambda_{i+1} = \lambda_{i+2} = \dots = \lambda_n$.

В результате условиями одновременного существования негрубых структур на двух уровнях будет

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_{i+1} = \lambda_{i+2} = \dots = \lambda_n = 0 ; \\ b_{ij} &= b_{ji} = 0 \quad (i=2,3,\dots,n \text{ и } j=2,3,\dots,n), \text{ или} \\ b_{ij} &= 0 \quad (i=3,4,\dots,n \text{ и } j=2,3,\dots,n) , \quad b_{ij} \neq 0 \quad (i=2 \text{ и } j=2,3,\dots,n) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Следовательно, для динамической системы дистилляции необходимым и достаточным условием одновременной бифуркации на двух уровнях будет существование n -кратных тангенциальных азеотропов [16]. Достаточность в данном случае связана с нулевым значением Якобиана ($\det B = 0$) в сложной стационарной точке.

2.1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИФУРКАЦИОННОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ГЛАДКОЙ СТРУКТУРЫ В УЗЛОВЫХ ТОЧКАХ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ

В соответствии с результатами, полученными в предыдущей главе, исследовали только узлы, расположенные в вершинах и на ребрах симплекса; давление изменяли в диапазоне 0.1÷8.0 атм., что соответствовало возможностям используемой модели парожидкостного равновесия. Для моделирования использовали уравнение Цубока–Катаяма при допущении идеальности паровой фазы. Выбор данного уравнения для моделирования парожидкостного равновесия был обусловлен наличием параметров бинарного взаимодействия в кафедральной базе данных, а также высоким качеством его описания [22,24]. Необходимые свойства индивидуальных веществ получали из БД системы SIMRED_R разработанной на кафедре ХТООС МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В случае отсутствия свойств индивидуальных веществ, необходимую информацию находили в [37–46], а затем заносили их в базу данных комплекса. Используемые значения параметров бинарного взаимодействия брали из [47] или оценивали самостоятельно по экспериментальным данным из [48,49,50] при помощи программы PARMOD (примеры см. приложение 1). Оценка оптимальности значения параметров в этой программе осуществляется по методу наименьших квадратов, а именно, критерий оптимальности имеет следующий вид:

$$F = \sum \sum (\gamma_{ji}^{\text{э}} - \gamma_{ji}^{\text{р}}) / \gamma_{ji}^{\text{э}})^2 = \min \quad (2.17)$$

Одним из этапов оценки параметров бинарного взаимодействия является отбор экспериментальных данных, надежность которых определяется по величине разброса экспериментальных точек на диаграмме х–у, а также по

качественному ходу зависимостей $\gamma(x)$ и $\alpha(x)$ [22]. Результаты этой проверки приведены в приложении 2. Зависимости состава паровой фазы, относительной летучести, а также коэффициента активности от состава жидкой фазы для бинарных систем, имеют гладкий вид, без существенных всплесков на кривых зависимостей, что говорит об отсутствии в экспериментальных данных значительных случайных ошибок [22].

После выбора экспериментальных данных и получения параметров бинарного взаимодействия был проведен анализ отклонения рассчитанных значений свойств от соответствующих экспериментальных значений для определения наличия систематических ошибок в данных и/или определения гибкости модели (см. приложение 2). Среднее отклонение должно быть соизмеримо с погрешностью экспериментального определения (погрешность в определении состава пара меньше 2% мол., температуры – 1С) [22]. Полученные величины погрешностей в определении состава паровой фазы значительно меньше 2% мол, а температуры меньше 1С, что свидетельствует о надежности выбранной нами модели для описания парожидкостного равновесия.

Таким образом можно считать описание исходных данных уравнением Цубока–Катаяма удовлетворительным и использовать полученные параметры бинарного взаимодействия для дальнейших расчетов.

Параметры бинарного взаимодействия уравнения Цубока–Катаяма приведены в табл. 2.1 (для параметров оцениваемых самостоятельно приведены средние отклонения по температуре и составу паровой фазы).

Таблица. 2.1. Параметры бинарного взаимодействия

№	Бинарная смесь	U_{12}/R	U_{21}/R	Δy_1	ΔT
1	1,4-диоксан – гексен-1	52.261	242.672	0.0066	0.4128
2	1,4-диоксан – толуол	-192.900	269.516	0.0078	0.3152
3	CCl_4 – метилэтилкетон	272.186	-71.422	0.0018	0.2869
4	CCl_4 – циклогексан	181.069	-112.387	0.0048	0.2985
5	Ацетальдегид – вода	900.218	-326.543	0.0096	1.275
6	Ацетон – бензол	-123.236	283.544	0.0024	0.2269
7	Ацетон – вода	842.930	-479.410	0.0068	0.7564
8	Ацетон – гексан	165.896	443.285		
9	Ацетон – гептан	181.065	353.093	0.0053	0.2988
10	Ацетон – изопропанол	-175.185	131.745	0.0234	1.254
11	Ацетон – метанол	347.103	-175.492	0.0049	0.5573
12	Ацетон – метилацетат	-60.843	208.120	0.0046	0.3885
13	Ацетон – метилэтилкетон	955.437	1214.386		
14	Ацетон – толуол	-164.193	376.344		
15	Ацетон – хлороформ	-331.854	164.578	0.0018	0.2493
16	Ацетон – этанол	356.907	-88.453	0.0092	0.3887
17	Ацетон – этилацетат	477.127	-171.377	0.0051	0.3502
18	Бензол – вода	2067.948	-477.882		
19	Бензол – гептан	137.234	31.264	0.0040	0.3546
20	Бензол – дихлорэтан	0.914	-0.030		
21	Бензол – пиридин	172.204	-76.803		
22	Бензол – пропанол	656.033	-13.345		
23	Бензол – толуол	-267.685	391.898	0.0065	0.2641
24	Бензол – циклогексан	36.385	90.556	0.0012	0.0679
25	Бензол – этанол	682.672	15.387		
26	Вода – муравьиная кислота	-685.713	128.180	0.007	0.7394
27	Вода – пиридин	214.125	234.085		
28	Вода – толуол	-666.644	8400.000		
29	Вода – уксусная кислота	-68.980	63.096	0.0045	0.6287

№ Бинарная смесь	U_{12}/R	U_{21}/R	Δy_1	ΔT
30 Вода – этиленгликоль	-1246.816	1401.411		
31 Гексан – этанол	1151.541	-13.555		
32 Гексан – этилцеллозольв	478.717	270.355	0.0035	3.5699
33 Гексен-1 – гексан	48.267	-22.348	0.0041	0.2894
34 Гексен-1 – этилцеллозольв	345.479	215.869	0.0087	3.377
35 Диэтиламин – метанол	-101.420	93.152		
36 Изооктан – толуол	728.174	-453.760	0.0070	0.2853
37 Изооктан – фурфурол	697.154	566.893	0.0082	1.0384
38 Изопропанол – пропанол	-0.022	133.541	0.0034	0.5281
39 Изопропанол – толуол	104.565	371.770		
40 Метанол – вода	360.320	-233.340	0.0011	0.4271
41 Метанол – гексан	-52.028	1017.092	0.0066	0.5350
42 Метанол – изопропанол	229.527	-22.875	0.0056	0.4153
43 Метанол – пропанол	3095.56	-193.783	0.0095	2.270
44 Метанол – этанол	380.780	-163.997	0.0076	0.2258
45 Метанол – этилацетат	-307.215	576.333	0.0047	0.3316
46 Метилацетат – гексан	-80.667	439.123	0.0092	0.4687
47 Метилацетат – метанол	293.193	100.809	0.0064	0.4847
48 Метилацетат – хлороформ	-399.706	247.480	0.0025	0.2525
49 Метилацетат – этанол	595.117	-100.028	0.0003	2.1445
50 Метилэтилкетон – вода	957.370	-475.055	0.0094	0.1756
51 Метилэтилкетон – циклогексан	78.070	323.792	0.0058	0.3382
52 Муравьиная кислота – пиридин	-1294.687	378.585	0.0000	0.0175
53 Пропанол – вода	1588.426	-729.828		
54 Толуол – пиридин	128.158	-25.124	0.0063	0.2930
55 Толуол – фурфурол	203.331	130.911	0.0058	0.2668
56 Хлороформ – бензол	46.169	-105.992	0.0071	0.1696
57 Хлороформ – гексан	75.943	69.866		
58 Хлороформ – метанол	988.222	-302.028	0.0098	0.3885
59 Хлороформ – этанол	813.301	-209.218	0.0088	0.3013

№ Бинарная смесь	U_{12}/R	U_{21}/R	Δy_1	ΔT
60 Хлороформ – этилацетат	-4.723	-229.936	0.0051	0.1615
61 Циклогексан – толуол	148.483	-51.492	0.0013	0.0951
62 Этанол – 1,4-диоксан	112.571	192.828	0.0091	0.2116
63 Этанол – вода	378.292	-130.108	0.0019	0.4621
64 Этанол – изопропанол	0.971	0.000	0.0047	0.2126
65 Этанол – пропанол	-12.633	30.655	0.0039	0.3603
66 Этанол – толуол	-255.147	933.066		
67 Этанол – циклогексан	55.225	895.479		
68 Этанол – этилацетат	-157.062	435.896	0.0047	0.1330
69 Этилацетат – вода	1043.500	-568.428	0.0078	0.3156
70 Этилацетат – толуол	342.019	-38.808	0.0020	0.2610

Были изучены 42 трехкомпонентные системы 12 различных типов структур диаграмм фазового равновесия по классификации Л.А. Серафимова [16]. Перечень исследуемых смесей приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Трехкомпонентные системы

№ Система	Тип (при 1атм.)
01 Ацетон–бензол–гептан	1.0–16
02 Ацетон–гексан–этанол	2.1–26
03 Ацетон–изопропанол–толуол	0.0–1
04 Ацетон–метанол–вода	1.0–1а
05 Ацетон–метанол–гексан	3.1–2
06 Ацетон–метанол–этанол	1.0–1а
07 Ацетон–метилацетат–гексан	3.1–2
08 Ацетон–метилацетат–метанол	3.1–2
09 Ацетон–метилацетат–хлороформ	3.1–4
10 Ацетон–метилацетат–этанол	2.1–26

№ Система	Тип (при 1 атм.)
11 Ацетон–метилэтилкетон–вода	3.1–4
12 Ацетон–хлороформ–бензол	1.0–2
13 Ацетон–хлороформ–вода	2.1–3а
14 Ацетон–хлороформ–гексан	3.1–4
15 Ацетон–хлороформ–метанол	3.1–4
16 Ацетон–хлороформ–этанол	2.1–3а
17 Ацетон–этанол–вода	1.0–2
18 Ацетон–этилацетат–этанол	1.0–2
19 Бензол–вода–пиридин	2.0–2б
20 Бензол–дихлорэтан–толуол	0.0–1
21 Бензол–пропанол–вода	3.0–2
22 Вода–муравьиная кислота–пиридин	3.1–4
23 Гексен–гексан–этилцеллозольв	0.0–1
24 Изооктан–толуол–фурфурол	2.0–2в
25 Изопропанол–вода–толуол	2.1–2б
26 Метанол–бензол–толуол	1.0–1а
27 Метанол–гексан–этанол	2.0–2б
28 Метилацетат–гексан–этанол	3.1–2
29 Метилацетат–метанол–гексан	3.1–2
30 Метилацетат–хлороформ–гексан	3.1–4
31 Метилацетат–хлороформ–метанол	3.1–4
32 Метилацетат–хлороформ–этанол	3.1–4
33 CCl_4 –метилэтилкетон–циклогексан	2.0–2в
34 Тoluол–вода–пиридин	3.0–2
35 Хлороформ–гексан–этанол	3.1–2
36 Хлороформ–метанол–гексан	3.0–2
37 Хлороформ–метанол–этанол	2.0–2б
38 Хлороформ–метанол–этилацетат	3.0–1б
39 Этанол–бензол–вода	3.1–2
40 Этанол–вода–толуол	2.1–2б

№	Система	Тип (при 1атм.)
41	Этанол–диоксан–толуол	1.0–1а
42	Этилацетат–этанол–вода	3.1–2

Исследование выполняли в два этапа. Сначала изучали изменение топологической структуры фазового портрета в выбранном диапазоне давлений (программа STRUCT). При этом принимали параметры бинарного взаимодействия постоянными, независимыми от давления. Полученные структуры диаграмм соответствуют имеющимся в литературе [50,51] данным.

Затем, в том диапазоне давлений, в котором узлы в вершинах или на сторонах не меняли своего типа, рассчитывали собственные значения матрицы Якоби в узловых точках при ряде давлений (программа TRAKRD). Бифуркационное давление находили по точкам пересечения зависимостей λ_i (P).

Результаты расчета приведены в табл. 2.3 и приложении 3.

Таблица 2.3. Бифуркационные давления, отвечающие смене ведущего направления в узлах

Система	Узел	Бифуркационное давление, атм.
08	Ацетон	0.52
09	Хлороформ	1.18 и 2.34
10	Ацетон	3.15
11	Метилэтилкетон–вода	1.85
04	Ацетон–метанол	4.70
01	Ацетон–гептан	3.60
15	Ацетон–метанол	1.90
16	Хлороформ–этанол	0.32

Система	Узел	Бифуркационное давление, атм.
18	Этилацетат	0.15
32	Этанол	0.16 и 2.75
32	Метилацетат–этанол	0.40 и 6.00
31	Метанол	1.50 и 3.00
31	Хлороформ-метанол	0.45
19	Бензол–вода	0.70
19	Пиридин	0.60
34	Толуол–вода	0.15
13	Ацетон–этанол–вода	4.15
12	Хлороформ	0.16
41	Диоксан–толуол	1.05

Данные исследования проводились только для трехкомпонентных систем, но аналогичные исследования можно провести и для многокомпонентных систем. Для этого необходимо представить многокомпонентную смесь через развертку комплекса треугольников (трехкомпонентных смесей) [16], а далее провести исследование всех трехкомпонентных систем содержащих в себе изучаемую узловую точку.

2.1.4. ВЫВОДЫ

Подведем некоторые итоги по результатам исследования эволюции гладкой структуры.

1. Для стационарных точек, расположенных в вершине симплекса собственные направления фиксированы [35] и совпадают со сторонами, примыкающими к вершине. Смена ведущего направления в узле здесь возможна только скачком, через дикритический узел (рис.22).

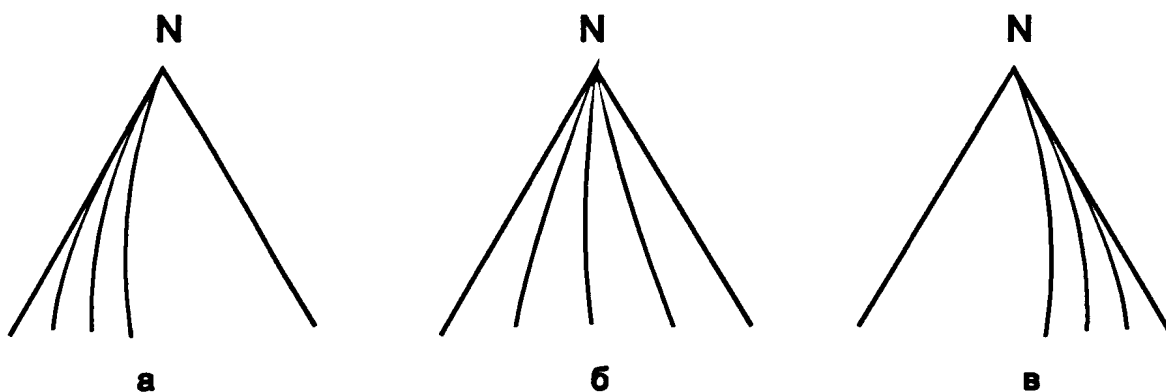


Рис.22 . Смена ведущего направления в вершине симплекса

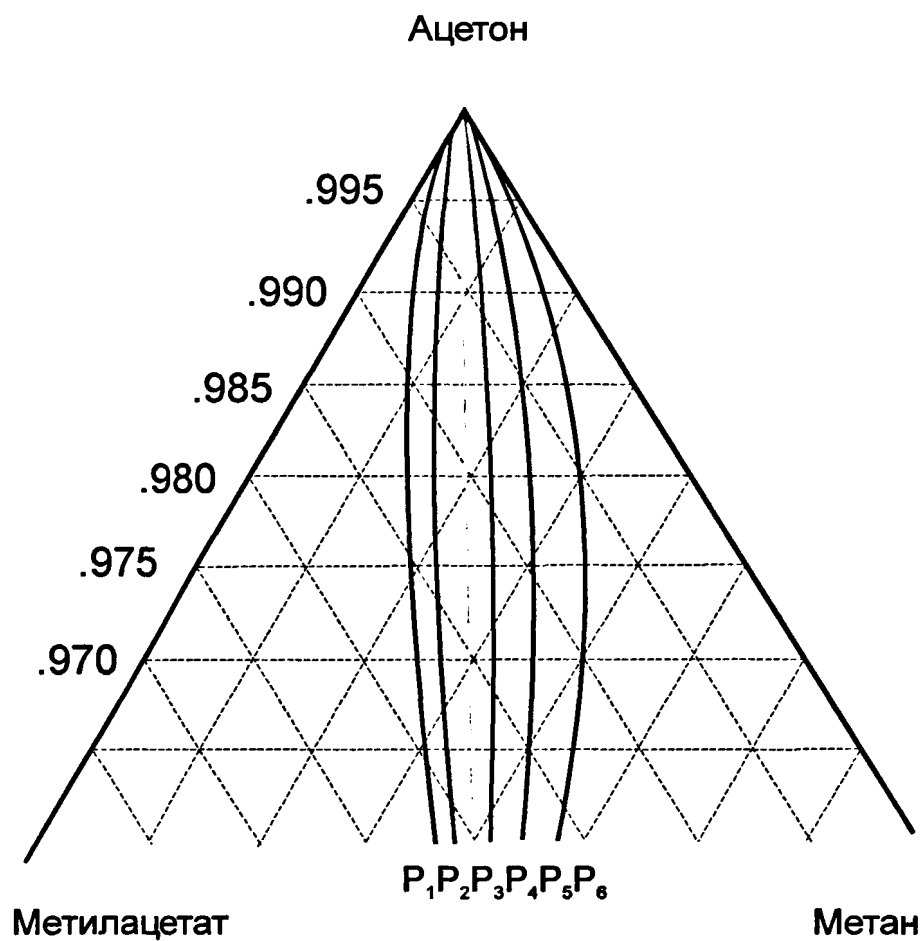
В отличие от ведущего направления, мера кривизны дистилляционных линий изменяется постепенно при изменении давления.

Для подтверждения этого факта, были построены линии дистилляции (линии сопряженных нод) при помощи программы TRAKRD. Для этого на ряде смесей, а именно: ацетон–метилацетат–метанол, ацетон–метилацетат–этанол и бензол–вода–пиридин, рассчитывались линии сопряженных нод исходя из одной и той же начальной точки при разных давлениях.

Результаты моделирования приведены на рис. 23,24,25.

Рис.23 Ацетон – метилацетат – метанол

Давление, мм рт.ст.	Значение x_1 (% мол.) при $x_i=0.001\%$ мол.	
	Сторона 1-2 ($i=3$)	Сторона 1-3 ($i=2$)
228		0.99186
304		0.99608
380		0.99750
456		0.99821
532	0.99708	
608	0.99651	
760	0.99565	

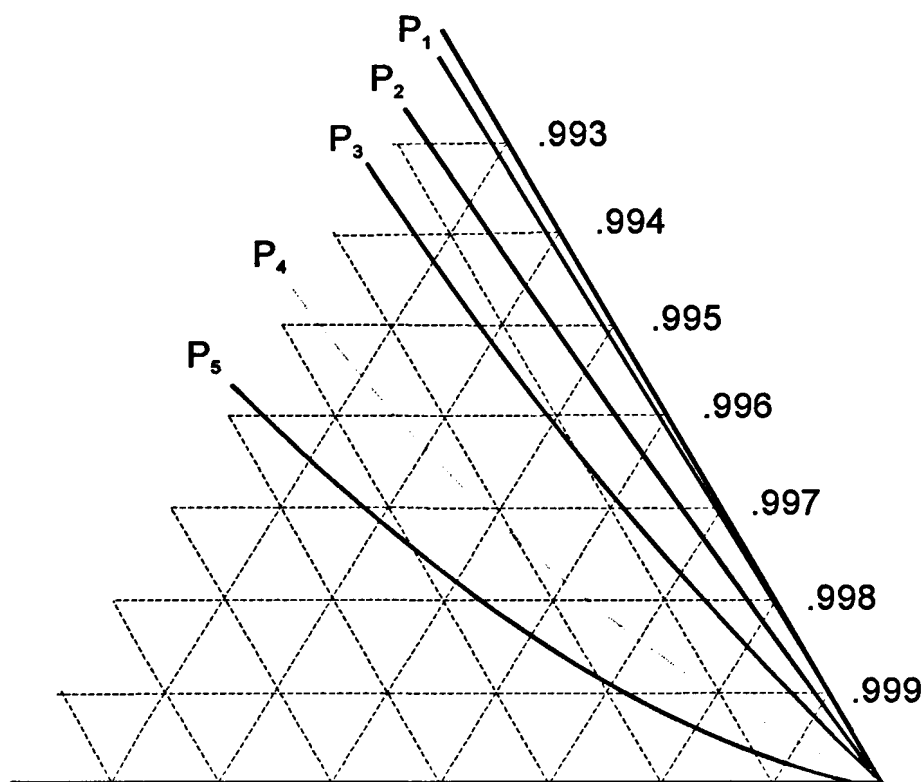


Давление,	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
мм рт.ст.	760	608	456	380	304	228

Рис. 24 Бензол – вода – пиридин

Давление, мм рт.ст.	Значение x_3 (% мол.) при $x_1=0.001\%$ мол.	
	Сторона 3 – 1 ($i=2$)	Сторона 3 – 2 ($i=1$)
76		0.99608
152		0.99690
304		>0.99843
380	>0.99843	
456	0.99825	
532	0.99809	
608	0.99792	

Бензол

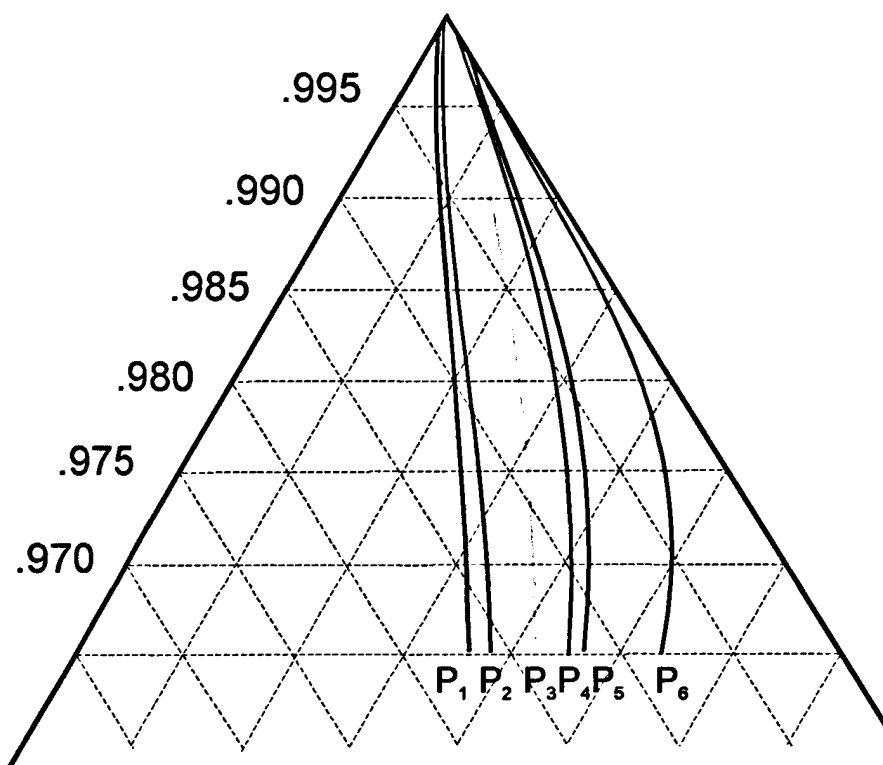


Вода		Пиридин			
Давление,	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
мм рт.ст.	532	380	304	152	76

Рис. 25 Ацетон – метилацетат – этанол

Давление, мм рт.ст.	Значение x_1 (% мол.) при $x_1=0.001\%$ мол.	
	Сторона 1-2 ($i=3$)	Сторона 1-3 ($i=2$)
1900		0.97656
2128		0.99233
2204		0.99408
2280		>0.99528
2356	>0.99528	
2432	0.99882	
2508	0.99830	
2812	0.99775	

Ацетон



метилацетат

этанол

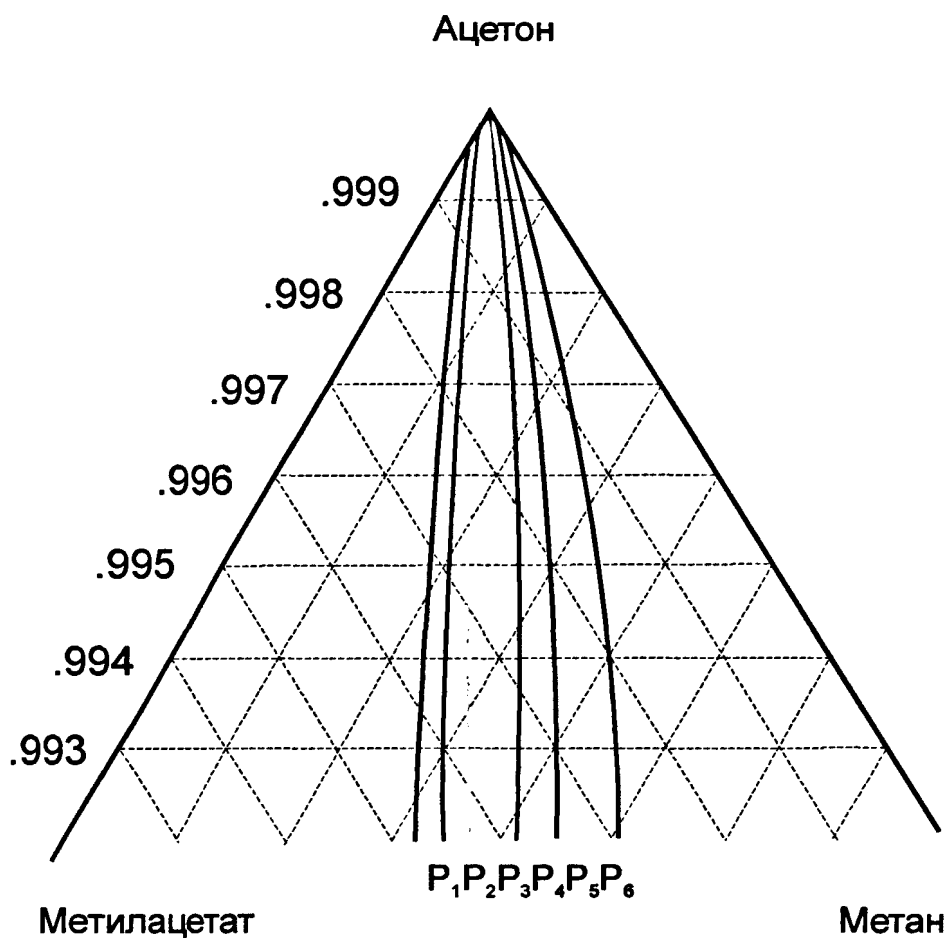
Давление,	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
мм рт.ст.	2812	2508	2432	2204	2128	1900

Поскольку, динамическая система дистилляции может быть рассмотрена как частный случай динамической системы ректификации при $m=1$ [16], можно провести аналогичное исследование эволюции фазового портрета ректификации. Что и было сделано нами для указанных ранее смесей при значении $m=0.7$ в том же диапазоне давлений. При этом бифуркационное давление остается тем же, а интервал в котором происходит заметное изменение распределения примесей несколько увеличивается (см. рис. 26, 27, 28).

Полученные результаты могут быть использованы при оценке трудности отделения примесей от целевого компонента и для поиска давления, при котором относительная трудность отделения примесей может быть изменена. Как показали результаты данного исследования, интервал давления, в котором происходит заметное изменение распределение примесей зависит от физико-химических свойств конкретно выбранной смеси.

Рис.26 Ацетон – метилацетат – метанол

Давление, мм рт.ст.	Значение x_1 (% мол.) при $x_1=0.001\%$ мол.	
	Сторона 1-2 ($i=3$)	Сторона 1-3 ($i=2$)
304		0.99660
380		0.99720
456		0.99765
532	0.99770	
608	0.99735	
760	0.99695	

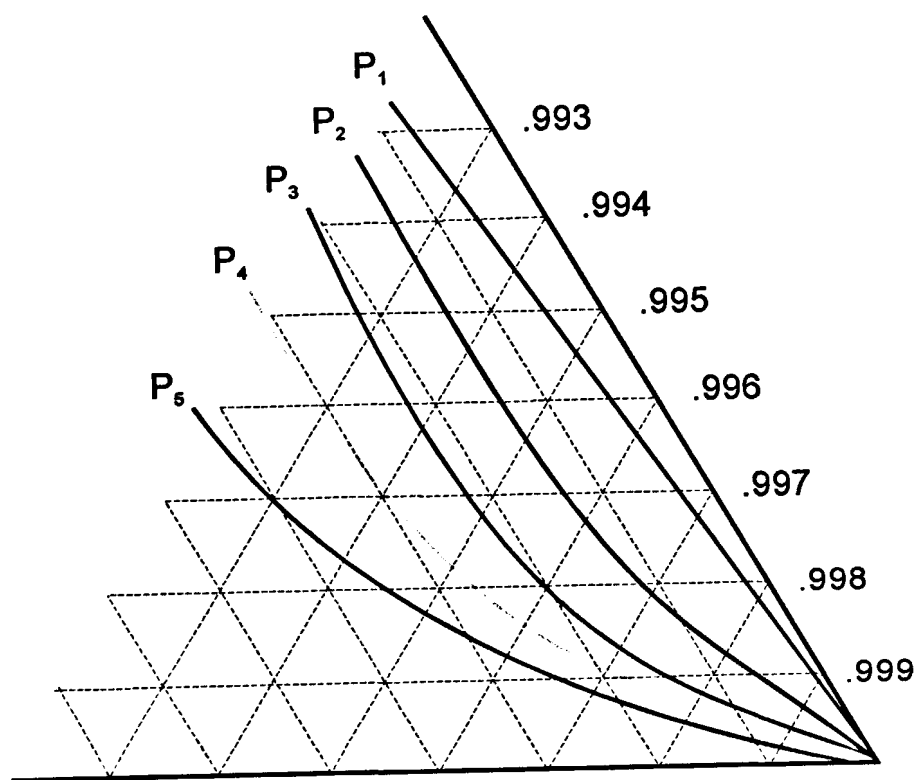


Давление,	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
мм рт.ст.	760	608	532	380	304	228

Рис. 27 Бензол – вода – пиридин

Давление, мм рт.ст.	Значение x_3 (% мол.) при $x_i=0.001\%$ мол.	
	Сторона 3 – 1 ($i=2$)	Сторона 3 – 2 ($i=1$)
76		0.99640
152		0.99705
304		0.99770
380	0.99800	
456	0.99785	
532	0.99770	
608	0.99750	

Бензол

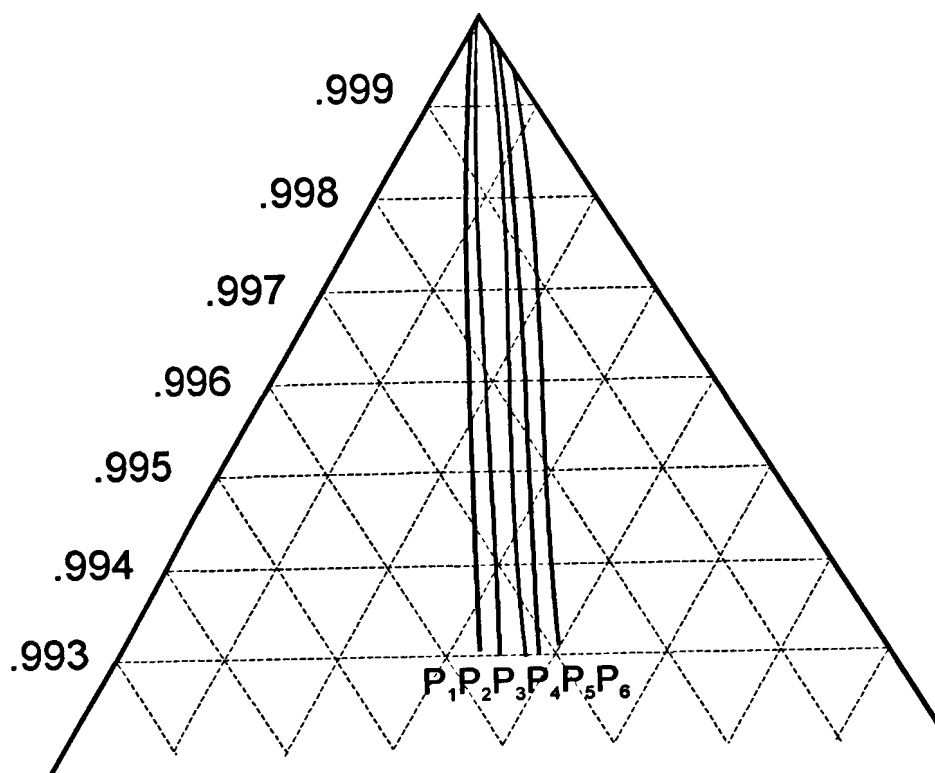


	Вода		Пиридин		
Давление,	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
мм рт.ст.	532	380	304	152	76

Рис. 28 Ацетон – метилацетат – этанол

Давление, мм рт.ст.	Значение x_1 (% мол.) при $x_i=0.001\%$ мол.	
	Сторона 1-2 ($i=3$)	Сторона 1-3 ($i=2$)
1900		0.99740
2128		0.99755
2204		0.99780
2280		0.99790
2356	0.99800	
2432	0.99795	
2508	0.99790	
2812	0.99785	

Ацетон



метилацетат

этанол

Давление,	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
мм рт.ст.	2812	2508	2432	2204	2128	1900

2. Если стационарная точка типа узел расположена на ребре симплекса, то одно из собственных направлений, совпадающее с ребром, фиксировано, а второе – изменяется с изменением давления до тех пор, пока не совпадет с ребром, что соответствует образованию вырожденного узла (рис.29) . Точка азеотропа N условно принята на рисунке неподвижной.

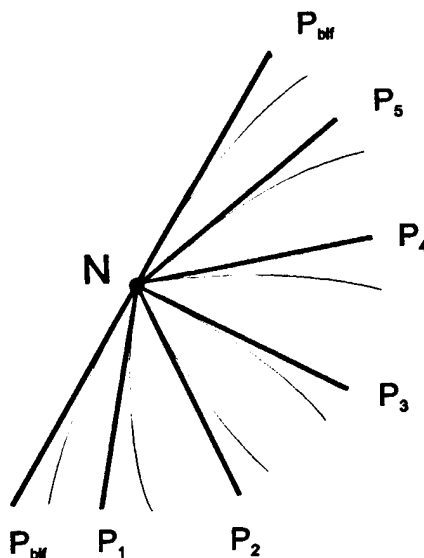


Рис.29. Смена ведущего направления на стороне симплекса

Полученные результаты могут быть использованы, как и в случае узловой вершины, при оценке степени загрязненности выделенного в продукт азеотропа более легкими или более тяжелыми примесями и для поиска давления, при котором относительная трудность отделения нежелательного компонента может быть изменена.

3. Сказанное выше можно сформулировать иначе следующим образом. Возможность перестройки гладкой структуры и реализующиеся при этом негрубые состояния зависят от подвижности собственных направлений в узловой точке:

- если собственные направления неподвижны, возможна перестройка гладкой структуры через дикритический узел;
- если одно из собственных направлений подвижно, а другое – нет, возможна перестройка гладкой структуры через вырожденный узел;
- если собственные направления подвижны, перестройка гладкой структуры (смена ведущего направления) невозможна.

2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛОКАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАВНОВЕСТНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

2.2.1. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАК КОМБИНАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Как известно [16], наличие более одного устойчивого или неустойчивого узла в фазовом пространстве динамической системы дистилляции приводит к образованию нескольких пучков дистилляционных линий, отличающихся своими стационарными точками. Границами этих пучков обычно служат сепаратрисы или сепаратрисные гиперповерхности (в зависимости от размерности концентрационного симплекса). Другим словами, наличие азеотропных точек в концентрационном пространстве разбивает его на несколько областей дистилляции (топологических ячеек).

Для трехкомпонентных систем, топологические ячейки могут быть треугольной, четырехугольной и пятиугольной формы. Между двумя последними формами мы не делаем различия, поскольку в окрестности смежного расположения трех или двух седловых точек ход траектории процесса будет аналогичен ходу в окрестности единичной седловой точки.

Определяющее, но не единственное, влияние на форму укладки дистилляционных линий будет оказывать взаимное расположение ведущих направлений неустойчивого и устойчивого узлов топологической ячейки динамической системы.

Для топологической ячейки треугольной формы, как и четырехугольной (пятиугольной) формы при смежном расположении узловых точек, варианты

укладки дистилляционных линий будут аналогичны вариантам укладки, для зеотропных тройных систем (см. рис. 12). Для топологической ячейки четырехугольной (пятиугольной) формы, в случае чередования узловых точек с седловыми точками, возможны четыре варианта расположения ведущих направлений и, соответственно, четыре варианта гладкой структуры областей дистилляции, изображенные на рис. 30.

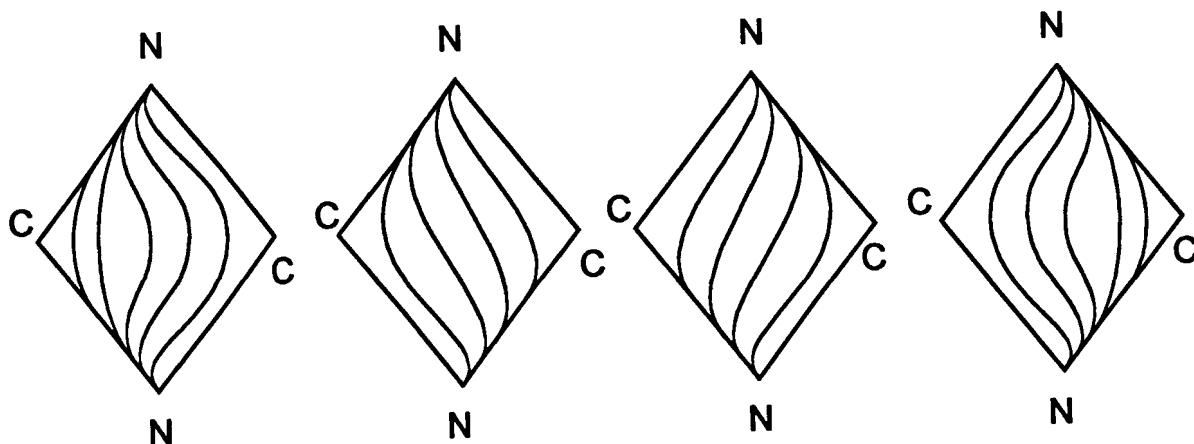


Рис. 30. Варианты гладкой структуры топологической ячейки динамической системы дистилляции

Под геометрическими свойствами динамических систем дистилляции подразумевают не только особенности хода траекторий процесса, но и особенности хода характеристических, например, k - и α -многообразий [12]. Как известно, между диаграммами парожидкостного равновесия и диаграммами хода единичных α -линий имеется определенное соответствие [17,18], поскольку единичные α -линии проходят через точки перегибов на траекториях дистилляции. Однако ход единичных α -линий является более тонким признаком диаграмм, так как позволяет выделить диаграммы с различной деформацией траекторий дистилляции.

Попытаемся классифицировать различные структуры диаграмм фазового равновесия жидкость—пар трехкомпонентных систем, характеризующих определенным ходом единичных α -линий. Такая классификация была уже проведена Серафимовым Л.А. и др. (с ней и методикой построения единичных α -многообразий можно более подробно ознакомиться в [18]), но она не позволяет различить диаграммы с различной укладкой дистилляционных линий в топологических ячейках концентрационного симплекса в зависимости от расположения ведущих направлений узловых точек.

Методика выявления качественного хода единичных α -линий в треугольнике Гиббса основана на непосредственной связи расположения α -многообразий с укладкой пучков линии дистилляции, а именно: во всех точках единичной α_{ij} -линии касательными к траекториям дистилляции являются прямые $x_i/x_j = \text{const}$, а ноды жидкость—пар лежат на этих прямых, поскольку

$$K_i = K_j \quad \text{или} \quad y_i/y_j = x_i/x_j \quad (2.18)$$

Эти прямые проходят через элементы концентрационного симплекса, в точках которых $x_i = x_j = 0$ [17].

Алгоритм выявления качественного хода единичных α -линий был следующий (см. также рис.31) :

- Сначала строили (качественно) линии дистилляции для различного топологического типа трехкомпонентных систем (по классификации Л.А. Серафимова) с учетом топологического типа особых точек, их взаимного расположения и собственных направлений в узловых

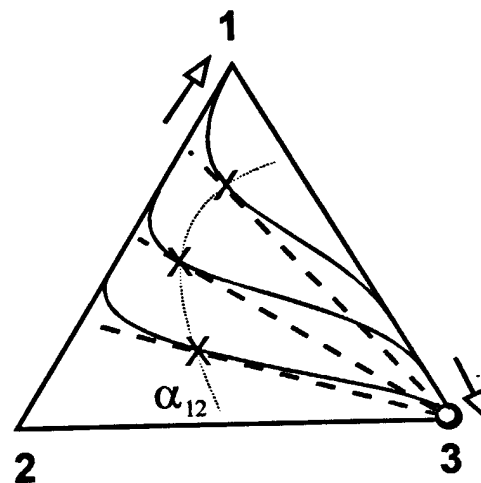


Рис. 31. Алгоритм построения

точках. При этом делали допущение, что изгибы на дистилляционной линии обусловлены только взаимным расположением ведущих направлений.

- Затем строили касательные к линиям дистилляции из вершин 1, 2, и 3 треугольника.
- После этого по точкам касания строили, $\alpha_{23}=1$, $\alpha_{13}=1$ и $\alpha_{12}=1$ соответственно.

Полученные типы диаграмм приведены в приложении 4.

Анализ полученных результатов показал следующее:

- ♦ Выбор того или иного ведущего направления в узловой точке тройного азеотропа качественно не влияет на ход единичных α -линии (см. рис.32) .

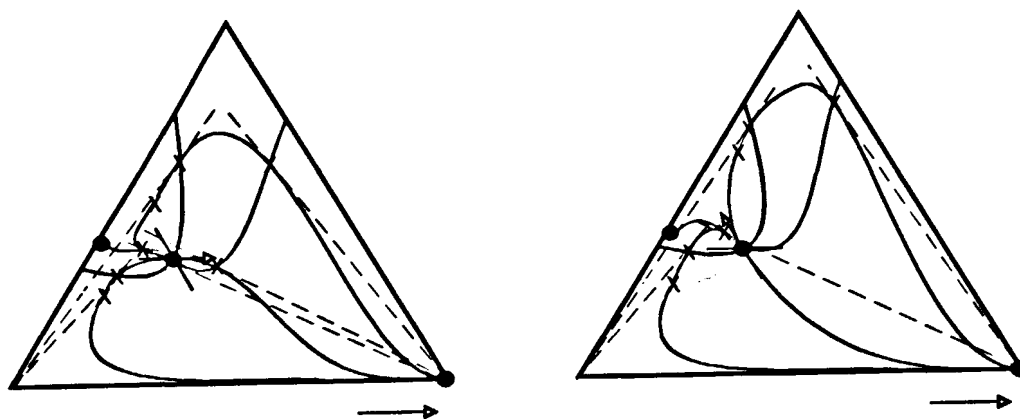


Рис. 32. Ход единичных α -линий для системы 1.1-1А, в зависимости от возможных вариантов взаимного расположения собственных направлений внутреннего узлового азеотропа.

- ♦ Количество различных вариантов хода единичных α -линий (Z) для одного топологического типа диаграммы жидкость–пар связано с количеством однокомпонентных и двухкомпонентных узловых точек (N) следующим соотношением:

$$Z = 2^N \quad (2.19)$$

- ♦ Полученные нами диаграммы единичных α -линии хорошо согласуются с полученными ранее в [18] за исключением смесей класса 2.1 тип 1 и класса

3.1 тип 1 подтип В, где помимо совокупности локальных геометрических характеристик играет свою роль различная деформация дистилляционных линий. Связанная, в свою очередь, с существенной нелинейностью функций коэффициента распределения компонента между фазами (k_i). Другими словами, здесь мы имеем дело со случаем, где понятия легкокипящий, среднекипящий и тяжелокипящий носят локальный характер, последнее означает, что в определенном диапазоне концентраций предельный коэффициент распределения компонента k_i^0 и коэффициент распределения компонента k_j могут быть равны. В тоже время, предельный коэффициент распределения компонента k_j^0 может быть выше предельного коэффициента распределения компонента k_i^0 . Тогда и появляется дополнительные изгибы на дистилляционных линиях, которые нельзя связать со взаимным расположением ведущих направлений в узловых точках.

- ♦ Наличие той или иной односторонней (не образующей азеотроп) единичной α -линии связано с внутренним ведущим направлением узла расположенного на этой же стороне (см. приложение 4).
- ♦ Поскольку, для ряда смесей, при изменении давления происходит смена ведущего направления в узловых точках, что приводит, в свою очередь, к изменению формы укладки пучка траекторий дистилляции, следовательно может происходить смена структуры диаграммы хода единичных α -линии.

Например, в зеотропной смеси появление единичных α -линий возможно при возникновении точек перегиба на траекториях линий процесса равновесной дистилляции, что, в свою очередь, обусловлено различием во взаимном расположении ведущих направлений неустойчивого и устойчивого узлов (см. рис. 32).

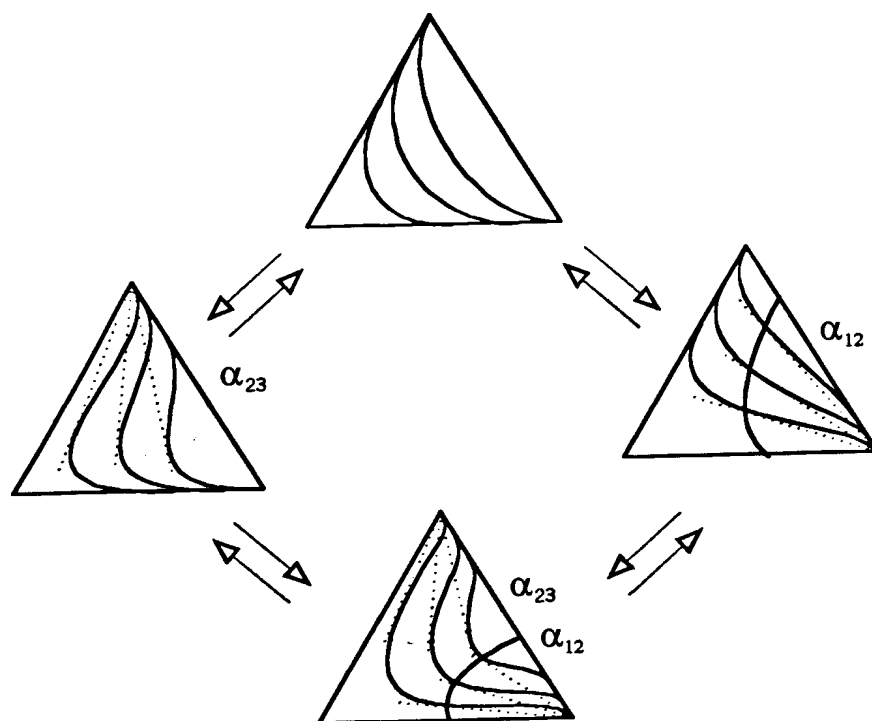


Рис. 32. Взаимные переходы от гиперболической структуры к g -, s -, или Ω -образной.

2.2.2. РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЕДИНИЧНЫХ α -МНОГООБРАЗИЙ

Используя полученные результаты, были проведены исследования по соответствию хода единичных α -линий взаимному расположению ведущих направлений в узловых вершинах топологических ячеек.

Для исследования брали смеси приведенные в таблице 2.2. Расчеты проводили при помощи программного комплекса SIMRED_R (программа MKS01). Для моделирования парожидкостного равновесия использовали уравнение локальных составов (Цубока–Катаяма) с допущением идеальности паровой фазы. Полученные расчетные единичные α -линии сравнивали с предполагаемым их ходом в зависимости от топологического типа и взаимного расположения ведущих направлений в узловых вершинах. Для ряда систем результаты приведены в приложении 5.

Если при качественном построении линий дистилляции не принимать во внимание допущение, что изгибы на дистилляционной линии обусловлены только взаимным расположением ведущих направлений, то можно изобразить структуры с многократными изгибами траекторий, такие как в [19]. С точки зрения термодинамики такие конфигурации не запрещены и построить их можно при помощи метода описанного в [17,18].

Для моделирования таких типов смесей использовали имитационную модель фазового равновесия. При имитации с помощью рассматриваемой модели парожидкостного равновесия в тройных смесях, независимо может быть задано лишь поведение двух бинарных составляющих:

$$\alpha_{13} = a_{13} + b_{13}x_1 + c_{13}x_1^2 + d_{23}x_2x_3 + d_{12}x_1x_2 \quad (2.20)$$

$$\alpha_{23} = a_{23} + b_{23}x_2 + c_{23}x_2^2 + d_{13}x_1x_3 + d_{12}x_1x_2 \quad (2.21)$$

Для третьей составляющей получим

$$\alpha_{12} = \frac{a_{13} + b_{13}x_1 + c_{13}x_1^2 + d_{23}x_2x_3 + d_{12}x_1x_2}{a_{23} + b_{23}x_2 + c_{23}x_2^2 + d_{13}x_1x_3 + d_{12}x_1x_2} \quad (2.22)$$

Как видно из уравнений, зависимости $\alpha_m(x)$ представляют собой при определенных условиях ничто иное, как квадратные уравнения, корни которых соответствуют значениям концентраций внутри и на сторонах концентрационного симплекса. Поэтому, значения корней должны быть положительными и лежать в диапазоне от 0 до 1. При дискриминанте меньше нуля, квадратное уравнение имеет мнимые корни. В этом случае концентрации, не рассчитываются.

Расчет можно проводить двумя способами.

Способ № 1. Для поиска коэффициента относительных летучестей можно использовать программу AZT из программного комплекса SIMRED_1, созданная на кафедре ХТООС. Принцип работы этой программы заключается в том, что область всего концентрационного симплекса $[0;1]$ разбивается на 5 равных сечений, после чего осуществляется их подстановка в уравнение типа (1.50). В результате, по этим значениям (значения концентраций) получаются значения α_m . Затем при $x_i = const$ строятся по этим значениям зависимости $\alpha_m(x)$. В результате чего получается кривая, и в сечении $\alpha_m = 1$ находятся соответствующие концентрации. В итоге, по найденным значениям концентраций строятся единичные α -линии в треугольнике Гиббса.

Способ №2. В данной работе, для расчета зависимости $\alpha_m(x)=1$ использовалась программа EXEL из пакета программ Microsoft Office. Для каждой α -линии производился расчет корней квадратного уравнения с учетом ограничений (табл. 2.4) как для всех сторон концентрационного симплекса, так и внутри него, и по полученным данным строились линии (единичные α -линии)

в треугольной диаграмме. Ниже будут приведены основные формулы расчета концентраций на сторонах и внутри всего концентрационного симплекса.

Таблица 2.4 Ограничения на сторонах концентрационного симплекса

Сторона концентрационного симплекса	Ограничения
1-2	$x_3=0; \quad x_1+x_2=1$
2-3	$x_1=0; \quad x_2+x_3=1$
1-3	$x_2=0; \quad x_1+x_3=1$

Для $\alpha_{13}=1$ на стороне 1-2 концентрационного симплекса получаем:

$$(a_{13}-1) + (b_{13} + d_{12})x_1 + (c_{13} - d_{12})x_1^2 = 0 \quad (2.23)$$

$$x_1 = \frac{-(b_{13} + d_{12}) \pm \sqrt{(b_{13} + d_{12})^2 - 4(c_{13} - d_{12})(a_{13} - 1)}}{2(c_{13} - d_{12})} \quad (2.24)$$

Для $\alpha_{13}=1$ на стороне 2-3 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{13}-1) + d_{23}x_2 - d_{23}x_2^2 = 0 \quad (2.25)$$

$$x_2 = \frac{-d_{23} \pm \sqrt{d_{23}^2 - 4d_{23}(a_{13} - 1)}}{-2d_{23}} \quad (2.26)$$

Для $\alpha_{13}=1$ на стороне 1-3 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{13}-1) + b_{13}x_1 + c_{13}x_1^2 = 0 \quad (2.27)$$

$$x_1 = \frac{-b_{13} \pm \sqrt{b_{13}^2 - 4c_{13}(a_{13} - 1)}}{2c_{13}} \quad (2.28)$$

Для $\alpha_{13}=1$ внутри концентрационного симплекса ($x_2 = \text{const}$):

$$(a_{13}-1 + d_{23}x_2 - d_{23}x_2^2) + (b_{13} + d_{12}x_2 - d_{23}x_2^2)x_1 + c_{13}x_1^2 = 0 \quad (2.29)$$

$$x_1 = \frac{-(b_{13} + d_{12}x_2 - d_{23}x_2^2) \pm \sqrt{(b_{13} + d_{12}x_2 - d_{23}x_2^2)^2 - 4c_{13}(a_{13}-1 + d_{23}x_2 - d_{23}x_2^2)}}{2c_{13}} \quad (2.30)$$

Для $\alpha_{23}=1$ на стороне 1-2 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{23} - 1) + (b_{23} + d_{12})x_2 + (c_{23} - d_{12})x_2^2 = 0 \quad (2.31)$$

$$x_2 = \frac{-(b_{23} + d_{12}) \pm \sqrt{(b_{23} + d_{12})^2 - 4(c_{23} - d_{12})(a_{23} - 1)}}{2(c_{23} - d_{12})} \quad (2.32)$$

Для $\alpha_{23} = 1$ на стороне 2-3 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{23} - 1) + b_{23}x_2 + c_{23}x_2^2 = 0 \quad (2.33)$$

$$x_2 = \frac{-b_{23} \pm \sqrt{b_{23}^2 - 4c_{23}(a_{23} - 1)}}{2c_{23}} \quad (2.34)$$

Для $\alpha_{23} = 1$ на стороне 1-3 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{23} - 1) + d_{13}x_1 - d_{13}x_1^2 = 0 \quad (2.35)$$

$$x_1 = \frac{-d_{13} \pm \sqrt{d_{13}^2 + 4d_{13}(a_{23} - 1)}}{-2d_{13}} \quad (2.36)$$

Для $\alpha_{23} = 1$ внутри концентрационного симплекса ($x_2 = \text{const}$):

$$(a_{23} - 1 + b_{23}x_2 + c_{23}x_2^2) + (d_{12}x_2 + d_{13} - d_{13}x_2)x_1 + d_{13}x_1^2 = 0 \quad (2.37)$$

$$x_1 = \frac{-(d_{12}x_2 + d_{13} - d_{13}x_2) \pm \sqrt{(d_{12}x_2 + d_{13} - d_{13}x_2)^2 + 4d_{13}(a_{23} - 1 + b_{23}x_2 + c_{23}x_2^2)}}{-2d_{13}} \quad (2.38)$$

Для $\alpha_{12} = 1$ на стороне 1-2 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{13} - a_{23} - b_{23} - c_{23}) + (b_{13} - b_{23} + 2c_{23} - 2d_{12})x_1 + (c_{13} - c_{23})x_1^2 = 0 \quad (2.39)$$

$$x_1 = \frac{-(b_{13} - b_{23} + 2c_{23} - 2d_{12}) \pm \sqrt{(b_{13} - b_{23} + 2c_{23} - 2d_{12})^2 - 4(c_{13} - c_{23})(a_{13} - a_{23} - b_{23} - c_{23})}}{-2(c_{13} - c_{23})} \quad (2.40)$$

Для $\alpha_{12} = 1$ на стороне 2-3 концентрационного симплекса получим:

$$(a_{13} - a_{23}) + (d_{23} - b_{23})x_2 + (-c_{23} - d_{23})x_2^2 = 0 \quad (2.41)$$

$$x_2 = \frac{-(d_{23} - b_{23}) \pm \sqrt{(d_{23} - b_{23})^2 - 4(-c_{23} - d_{23})(a_{13} - a_{23})}}{2(-c_{23} - d_{23})} \quad (2.42)$$

Для $\alpha_{12} = 1$ внутри концентрационного симплекса ($x_2 = \text{const}$):

$$(a_{13} - a_{23} - b_{23}x_2 - c_{23}x_2^2 + d_{23}x_2 - d_{23}x_2^2) + (b_{13} + d_{13}x_2 - d_{23}x_2 - d_{13})x_1 + (c_{13} + d_{13})x_1^2 = 0$$

$$x_1 = \frac{-(b_{13} - d_{23}x_2 - d_{13} + d_{13}x_2) \pm \sqrt{D}}{2(c_{13} + d_{13})}, \quad \text{где} \quad (2.44)$$

$$D = (b_{13} - d_{23}x_2 - d_{13} + d_{13}x_2)^2 - 4(c_{13} + d_{13})(a_{13} + d_{23}x_2 - d_{23}x_2^2 - a_{23} - b_{23}x_2 - c_{23}x_2^2) \quad (2.45)$$

По найденным значениям концентраций были построены графические зависимости $\alpha_{in}(x)$ при помощи сделанной в EXCEL небольшой "программы".

Рассмотрим некоторые возможности модели (2.20)-(2.22) в зеотропных тройных смесях. Для этого, сначала, найдем частные производные $\partial y_i / \partial x_i$ и $\partial y_j / \partial x_j$ в вершинах концентрационного симплекса:

В вершине 1 ($x_2 = x_3 = 0$)

$$\lambda_{20}^1 = \partial y_2 / \partial x_2 = a_{23} / (a_{13} + b_{13} + c_{13}) \quad (2.46)$$

$$\lambda_{30}^1 = \partial y_3 / \partial x_3 = 1 / (a_{13} + b_{13} + c_{13}) \quad (2.47)$$

В вершине 2 ($x_1 = x_3 = 0$)

$$\lambda_{10}^2 = \partial y_1 / \partial x_1 = a_{13} / (a_{23} + b_{23} + c_{23}) \quad (2.48)$$

$$\lambda_{30}^2 = \partial y_3 / \partial x_3 = 1 / (a_{23} + b_{23} + c_{23}) \quad (2.49)$$

В вершине 3 ($x_1 = x_2 = 0$)

$$\lambda_{10}^3 = \partial y_1 / \partial x_1 = a_{13} \quad (2.50)$$

$$\lambda_{20}^3 = \partial y_2 / \partial x_2 = a_{23} \quad (2.51)$$

Поскольку относительная летучесть в смесях с одинаковым числом компонентов в равновесных фазах является конечной и положительной функцией состава смеси, то:

$$0 < a_{23} \quad (2.52)$$

$$0 < a_{13} \quad (2.53)$$

Если вершина 3 представляет собой устойчивый узел, то собственные значения матрицы Якоби В в ней должны быть больше нуля и из (2.50) и (2.51), с учетом $\lambda_B = \lambda_0 - 1$, получим:

$$a_{13} > 1 \quad (2.54)$$

$$a_{23} > 1 \quad (2.55)$$

Ведущее направление в вершине 3 определяется соотношением величин

$$/\lambda_{B1}^3 / \text{ и } /\lambda_{B2}^3 /$$

Ведущее направление 3-2 требует:

$$(a_{13} - 1) > (a_{23} - 1) \quad (2.56)$$

Данное неравенство выполняется в случае:

$$a_{13} > a_{23} \quad (2.57)$$

Очевидно, что при:

$$a_{13} < a_{23} \quad (2.58)$$

ведущим направлением будет являться направление 3-1.

Если вершина 2 является седлом, то собственные значения матрицы Якоби В в ней должны быть разного знака и из (2.48) и (2.49), с учетом $\lambda_B = \lambda_0 - 1$, получим:

$$a_{13}/(a_{23}+b_{23}+c_{23})-1 > 0 \quad (2.59)$$

$$1/(a_{23}+b_{23}+c_{23})-1 < 0 \quad (2.60)$$

откуда с учетом (2.54) следует:

$$a_{13} > 1 \quad (2.61)$$

$$a_{13} > (a_{23}+b_{23}+c_{23}) > 1 \quad (2.62)$$

Если вершина 1 представляет собой неустойчивый узел, то собственные значения матрицы Якоби В в ней должны быть меньше нуля и из (2.46) и (2.47), с учетом $\lambda_B = \lambda_0 - 1$, получим:

$$a_{23}/(a_{13}+b_{13}+c_{13}) < 1 \quad (2.63)$$

$$1/(a_{13}+b_{13}+c_{13}) < 1 \quad (2.64)$$

Условия (2.63) и (2.64) могут выполняться в двух случаях:

$$a_{13}+b_{13}+c_{13} < 0 \quad (2.65)$$

Либо в случаи:

$$a_{13}+b_{13}+c_{13} > 1 \quad (2.66)$$

Причем, тогда:

$$a_{13}+b_{13}+c_{13} > a_{23} \quad (2.67)$$

Ведущее направление в вершине 1 определяется соотношением величин

$$/\lambda'_{B2} / \text{ и } /\lambda'_{B3} /$$

Ведущее направление 1-2 требует:

$$/a_{23}/(a_{13}+b_{13}+c_{13})-1 / < /1/(a_{13}+b_{13}+c_{13})-1 / \quad (2.68)$$

Из этого следует, что:

$$a_{23} < 1 \quad (2.69)$$

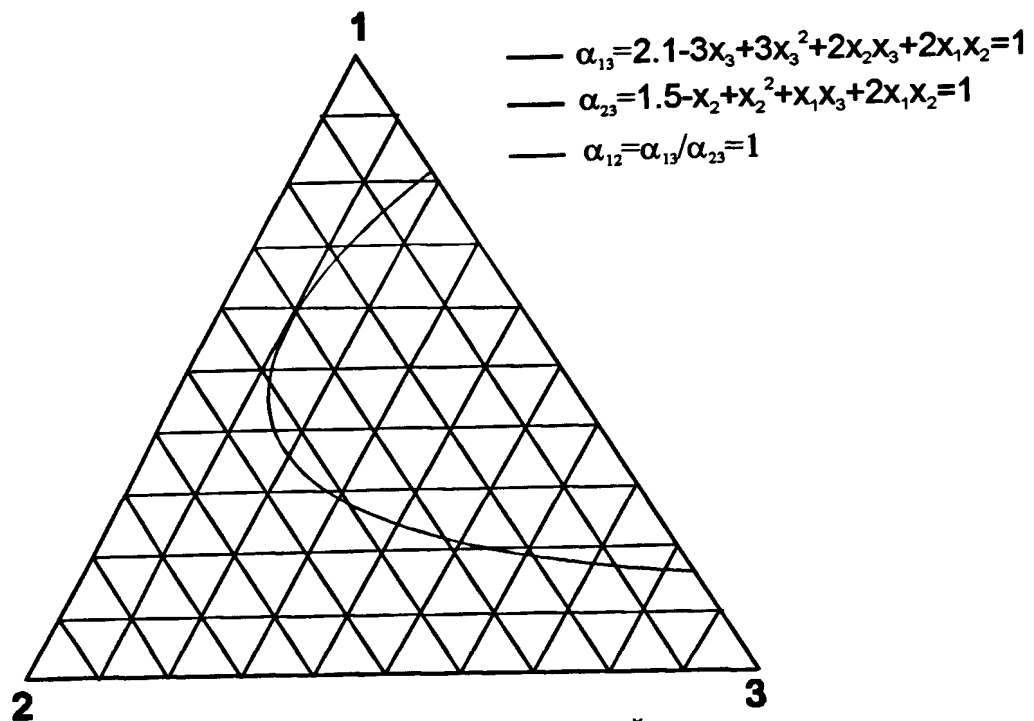
А это противоречит условию (2.55)

Для реализации направления 1-3 как ведущего необходимо:

$$/a_{23}/(a_{13}+b_{13}+c_{13})-1 / > /1/(a_{13}+b_{13}+c_{13})-1 / \quad (2.70)$$

Проведенный нами анализ говорит о том что предложенная модель парожидкостного равновесия (2.20)-(2.22) позволяет моделировать различные геометрические типы зеотропных систем, причем, как видно из приложения 7, ход единичных α -линий может быть как со стороны на сторону, так и односторонний.

Далее попробовали подобрать коэффициенты полиномиальной зависимости $\alpha_m(x)$ типа (2.20-2.22) таким образом, чтобы полученная система парожидкостного равновесия была идентичной, используемой в [19], но не описанной в [18], другими словами – зеотропной и обладающей односторонней единичной α -линией, дважды пересекающей ребро концентрационного симплекса. Для этого на систему были наложены ограничения (2.54), (2.55), (2.57), (2.61), (2.65) (2.66) и (2.67), позволяющие моделировать необходимый тип диаграммы парожидкостного равновесия с заданными

Рис. 33 Ход единичных α -линий

топологическими и геометрическими свойствами. Результаты расчетов и графическое изображение полученной системы приведены на рис. 33 и 34.

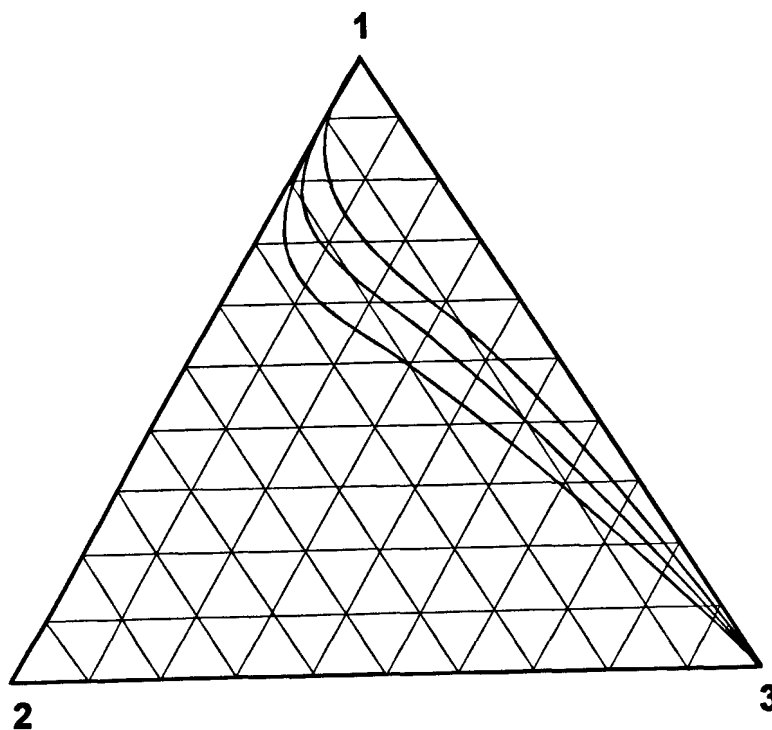


Рис. 34 Ход дистилляционных линий

Следы поверхностей, соответствующих зависимостям относительных летучестей (α_{in}) от состава жидкой фазы, на развертке призмы в основании которой лежит концентрационный треугольник Гиббса, приведены на рис. 35.

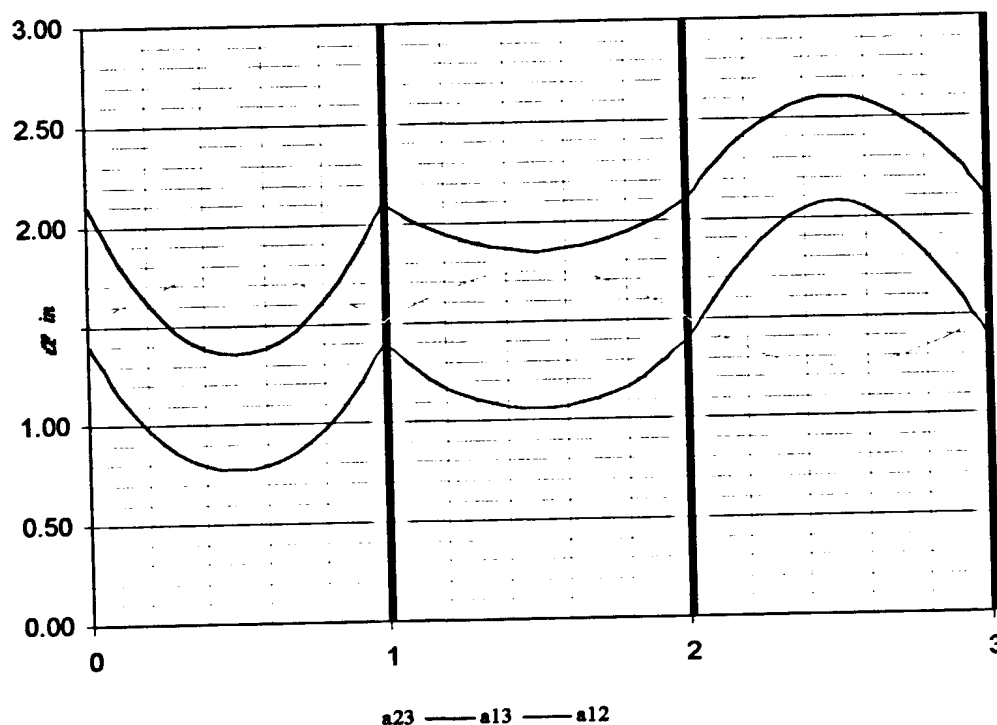


Рис. 35

Далее была выполнена термодинамическая интерпретация полученных результатов. Для этого провели ряд расчетов по пути предложенному в [31] для изотермического равновесия.

Изложенная методика была положена в основу программы TERM (см. приложение 6), которая рассчитывает значения коэффициентов активности $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и функции Φ_B . Расчет ведется по сечениям $x_3 = \text{const}$ с шагом 0,1. Исходные параметры – коэффициенты имитационной модели (2.20)–(2.22).

Распечатка результатов расчета $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и Φ_B приводится в приложении 7. Изолинии указанных характеристик показаны на рисунках 36–40.

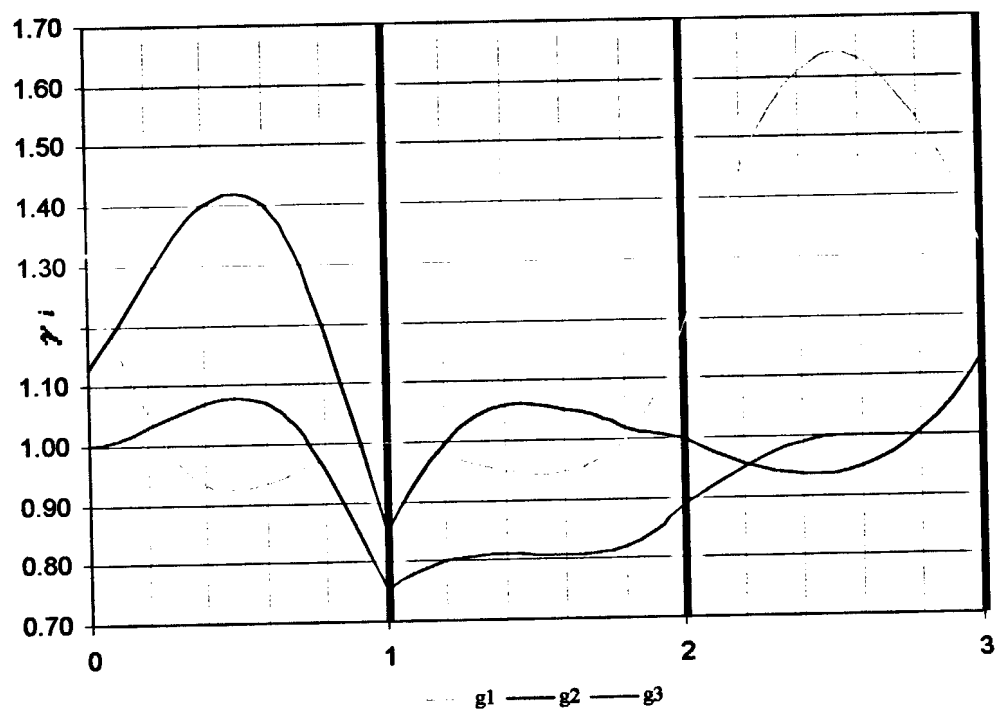
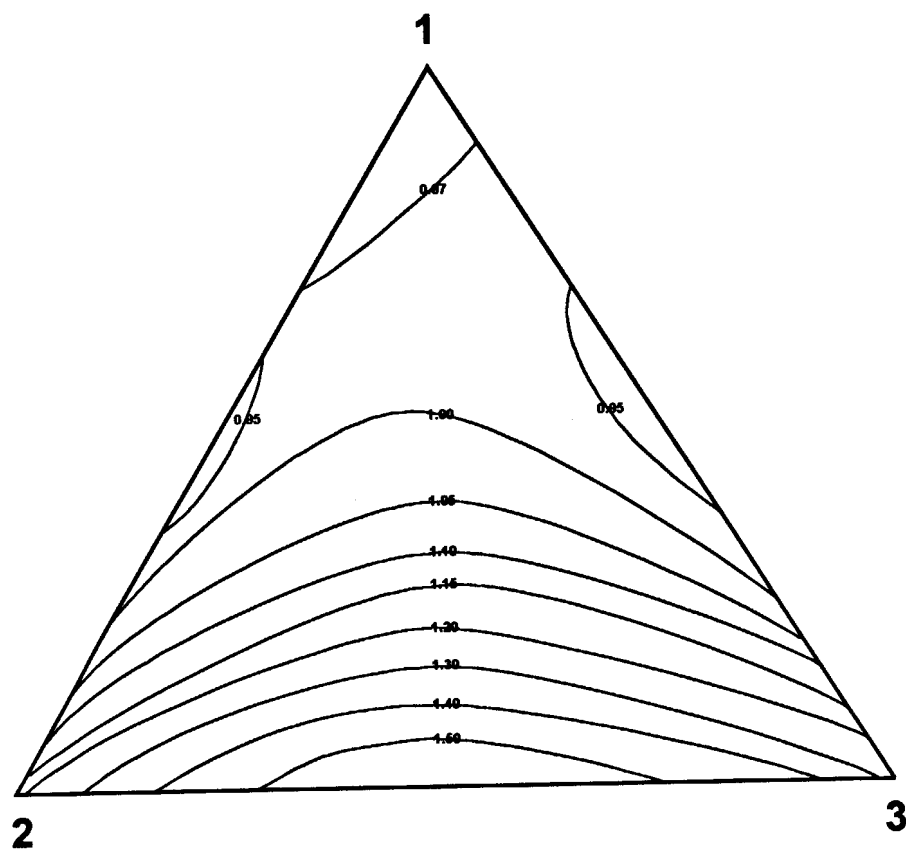
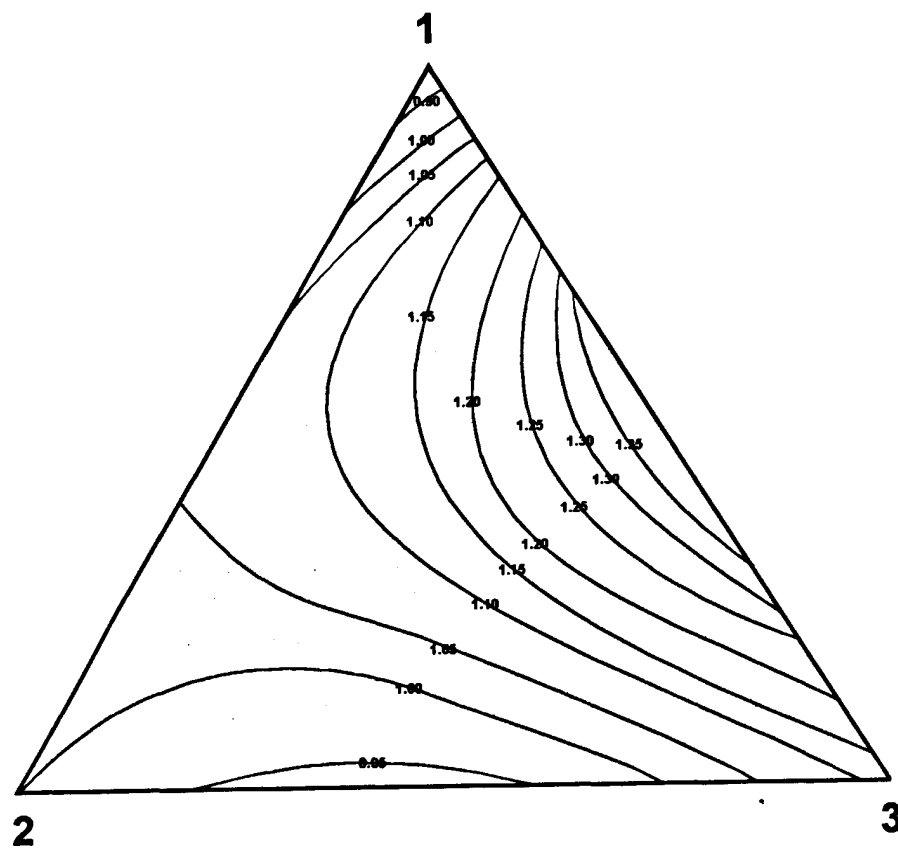
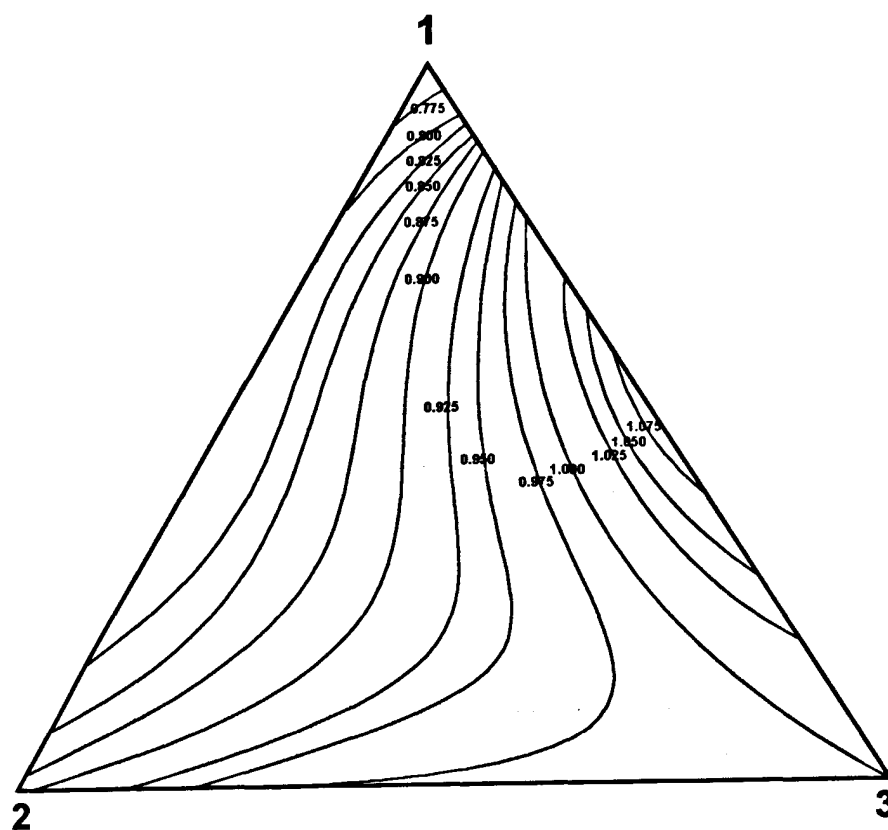
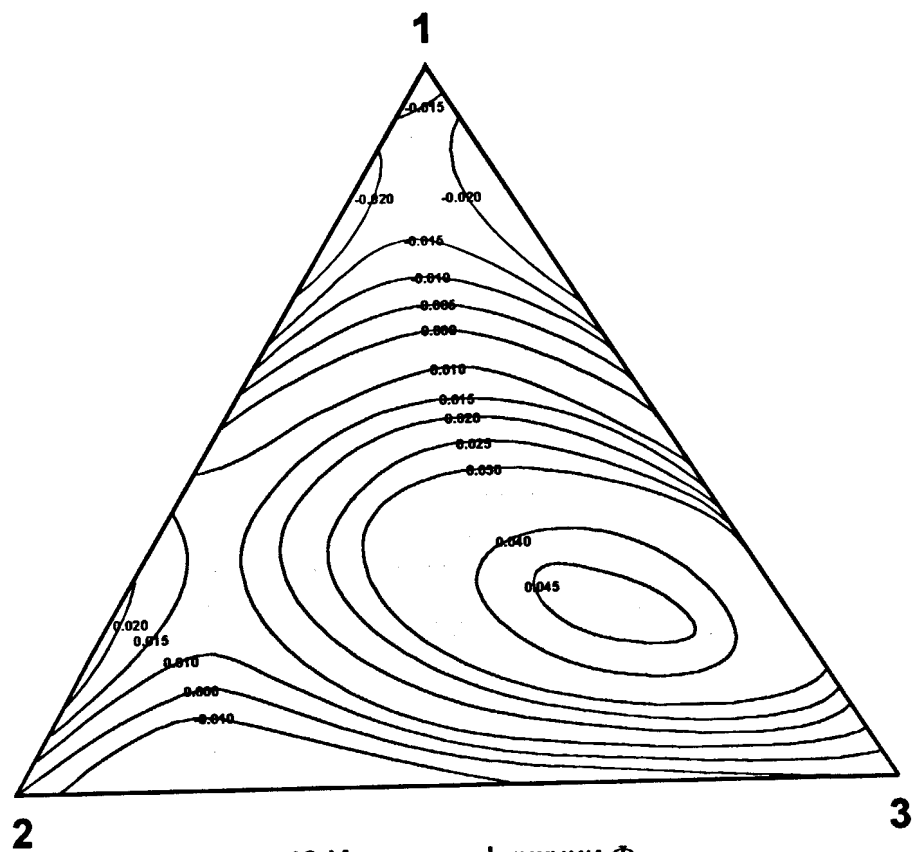


Рис. 36

Рис. 37 Изолинии коэффициента активности γ_1 .

Рис. 38 Изолинии коэффициента активности γ_2 .Рис. 39 Изолинии коэффициента активности γ_3 .

Рис. 40 Изолинии функции Φ_b .

2.2.3. ВЫВОДЫ

1. Показана возможность трактовки нелокальных геометрических свойств динамической системы дистилляции как комбинации локальных геометрических свойств, при наличии ряда ограничений.
2. На основании этого предложена классификация структур хода единичных α -многообразий в зависимости от расположения ведущих направлений в узловых точках трехкомпонентных систем. Полученные результаты подтверждены численным экспериментом на примере 42 трехкомпонентных смесей органических веществ с различным взаимным расположением ведущих направлений в узловых точках.
3. Изучены свойства имитационных моделей парожидкостного равновесия типа $\alpha_j = a_{1j}x_j^2 + a_{2j}x_j + a_{3j} + a_{4j}x_i x_j$ неиспользуемых ранее.
4. При помощи имитационной модели получена и термодинамически обоснована геометрическая структура парожидкостного равновесия тройной азеотропной смеси, характеризующаяся наличием односторонней единичной α -линии.
5. Таким образом показано, что сочетания ведущих направлений в узловых точках пучка дистилляционных линий являются основным, но не единственным фактором, определяющим геометрию пучка. Для систем со смешанным типом отклонений от идеальности в бинарных и тройной системе возможно «внутреннее» влияние на ход дистилляционных линий, приводящее к появлению более двух точек перегиба на траектории процесса.

Полученные в работе результаты находят практическое применение при исследованиях следующего характера:

Поскольку большинство комплексов разделения азеотропных смесей базируется на принципе перераспределения концентраций между областями протекания процесса, то можно использовать перевод составов, получаемых на разных стадиях процесса, в другую область ректификации за счет кривизны граничных многообразий. Как показано в работах Раевой В.М. (1998г.) на примере системы вода-муравьиная кислота-уксусная кислота, схема разделения с использованием данного приема является конкурентоспособной по сравнению со схемами предложенными на основе смещения границ областей ректификации за счет варьирования давления в колоннах. Также автором отмечалось влияние формы сепаратрисы на кратность рециклового потока комплекса разделения с варьированием давления. Поэтому выбору рабочих давлений ректификационных колоннах комплекса должны предшествовать этапы исследования форм сепаратрис при варьировании давления и анализ изолиний кратности рециклового потока.

На основании информации о взаимном расположении ведущих направлений в узловых точках динамической системы процесса можно судить о возможном ходе единичных α -линий в концентрационном симплексе. На примере конкретных смесей, в работе показано, что изменение ведущего направления приводит к появлению (исчезновению) единичных α -линий.

Подобные результаты могут быть использованы для определения областей идеальности и изменения их количества, что также важно для синтеза технологических схем разделения. Как показано в работах А.К. Фролковой и А.В. Никитского (2002г.), информация о геометрических свойствах динамической системы процесса находит практическое применение при анализе возможности разделения за счет кривизны сепаратрисы.

Определение геометрических особенностей хода траекторий процесса имеет решающее значение при проектировании и разработке химико-технологических схем, включающих совмещенные реакционно-ректификационные процессы, поскольку, возможность создания совмещенного процесса оценивается по расположению траекторий относительно многообразия химического равновесия (Шувалов А.С. (2000г.)). При этом количество стационарных состояний процесса так же зависит от формы укладки дистилляционных линий в концентрационном симплексе (Назанский С.Л. (1999г.)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

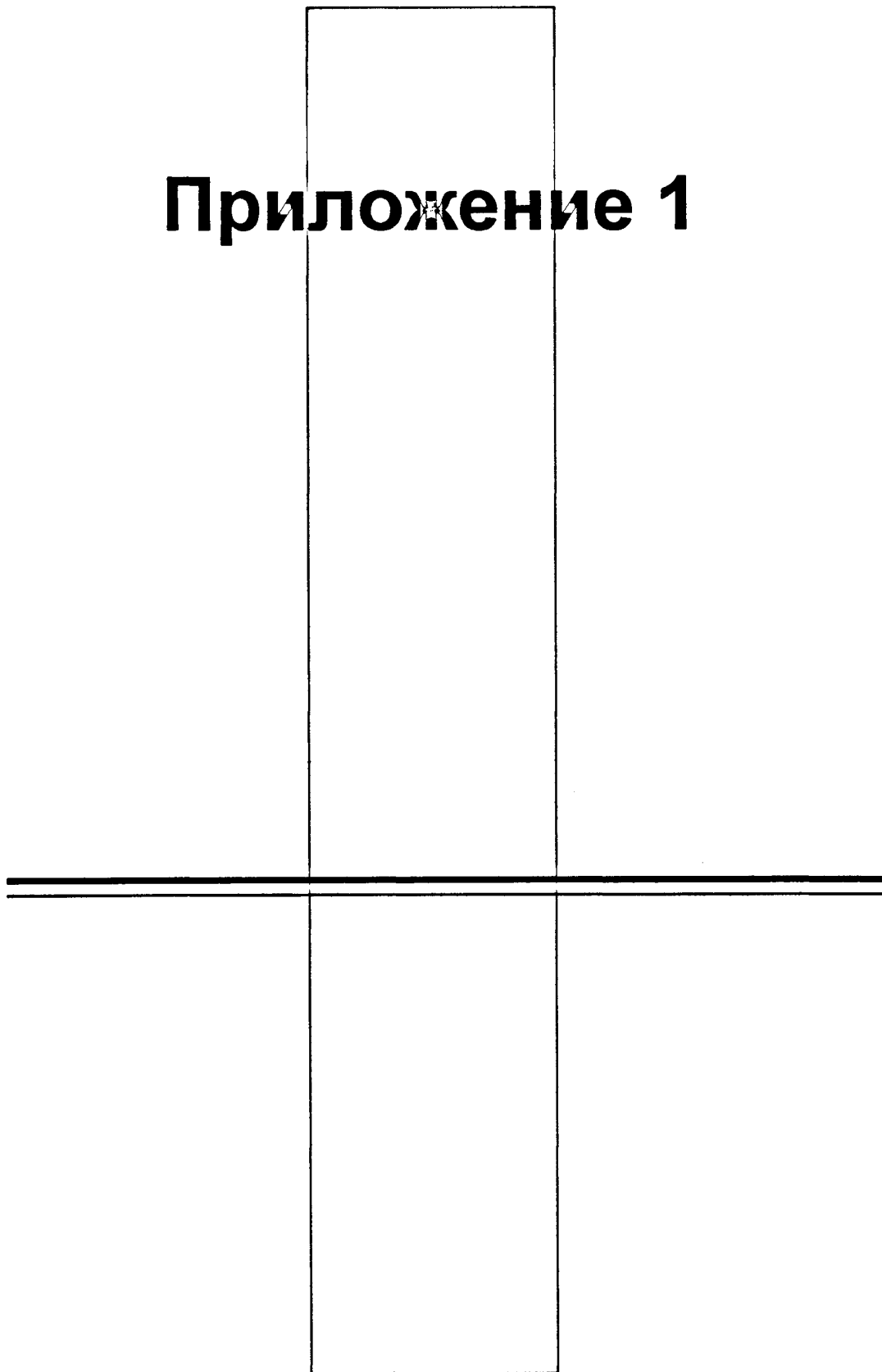
1. Петровский И.Г. Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: 1984.
2. Немыцкий В.В., Степанов В.В., Качественная теория дифференциальных уравнений. М.:1949.
3. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения, М.: Наука, 1984.
4. Итенберг С.И., Кальницкий Л.А., Матвеев Н.М. Аналитическая геометрия в пространстве. Дифференциальное исчисление функций нескольких переменных. Дифференциальные уравнения. Учебное пособие. Л.: 1973.
5. Немыцкий В.В. Некоторые проблемы качественной теории дифференциальных уравнений. УМН, т.9, вып.3(61), 1954г., С 39-56.
6. Сансон Дж., Обыкновенные дифференциальные уравнения. - М.:1954г.
7. Андронов А. А. и др. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука. 1966.
8. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
9. Минц Р.М., Исследование некоторых основных типов состояния равновесия в трехмерном пространстве. - Математический сборник 63(105), 1964г., С.169-214
10. Матвеев Н.М. Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений Изд.4-е, М.: Высшая школа, 1974г. – 546с.
11. Лефшец С. Геометрическая теория обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: 1961г. –388с.
12. Мозжухин А. С., Митропольская В. А., Тихонова Н. К. Анализ структуры диаграмм парожидкостного равновесия. М.: МИТХТ, 1988.
13. Шестаков А.А. О поведении интегральных кривых системы обыкновенных дифференциальных уравнений в окрестности особой точки. ДАН СССР, 1948, т. 62, №2, с. 171-174
14. Шестаков А.А. О поведении интегральных кривых системы обыкновенных дифференциальных уравнений в окрестности особой точки высшего порядка. ДАН СССР, 1949, т. 65, №2, с. 139-142

15. Шестаков А.А. О поведении интегральных кривых системы n дифференциальных уравнений ($n \geq 3$) вблизи особой точки высшего порядка. ДАН СССР. 1951. Т. 79. №2. С. 205-208
16. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия. 1975.
17. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М., Химия, 1983.
18. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А. Основные свойства единичных α -многообразий и их расположение в концентрационных пространствах // Тр. Ивановского энерг. ин-та. 1972. С.157.
19. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация областей K -упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной эотропной системы // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. №7. С. 1944.
20. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю., Орлова Е.В., Алуханова Б.М. Диаграммы областей K -упорядоченности трехкомпонентных систем // Теор. основы хим. технол. 1993. Т.27. №2 С. 112.
21. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Орлова Е.В., Алуханова Диаграммы областей K -упорядоченности четырехкомпонентных азеотропных систем // Журн. физ. химии. 1996. Т.70. №6 С. 1129.
22. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар; Под ред. Морачевского А.Г. -Л.:Химия, 1989. - 344 с.
23. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: ИЛ., 1962. - 438 с
24. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. М.: Мир, 1983. -664 с.
25. Wilson G.M. // J. Am. Chem. Soc., 1964. V. 86. P.127-130
26. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE J., 1968. V.14 # 5 P.135-144
27. Scott R.L., Fenby D.V. // Ann. Rev. Phys. Chem., 1969. V.20. P.111-138.
28. Abrams D.S., Prausnitz J.M. // AIChE J., 1975. V.21. #1. P.116-128
29. Staverman A.J. // Rec. Trav. Chem. Rays-Bas, 1950. V.69. #2. P.163-174
30. Tsuboka T., Katayama T. // J. Chem. Eng. Jap., 1975. V.8. #3 P. 181-187

31. Азясская Т.Н., Батищева Н.Е., и др. Имитационное моделирование фазовых равновесий: под ред. Мозжухина А.С. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1994 – 46с.
32. Мозжухин А.С., Дорожинский Я., Митропольская В.С. Анализ динамических систем непрерывной ректификации. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1987.
33. Мозжухин А. С., Митропольская В. А., Рудаковская Т. С., Токмулина Г. А. Качественные модели парожидкостного равновесия // Теор. Основы хим. технол. 1990. Т. 24. № 6. С. 822.
34. Прауэниц Дж. М. и др. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1971.
35. Мозжухин А.С., Готлиб В.А., Митропольская В.А. "Анализ динамических систем дистилляции и ректификации" - ТОХТ., 1987г., т.21, N 3, с.291-297
36. Готлиб В.А. "Свойства динамических систем ректификации азеотропных смесей продуктов органического синтеза. " Автореф. дисс. кан. тех. наук. - М.: МИТХТ, 1984г.
37. Рид Р., Прауэниц Дж., Шервуд Г. Свойства газов и жидкостей, Л.: Химия, 1982г. – 592 с.
38. Стелл Д.Р. Таблица давления паров индивидуальных веществ. М.: ИЛ, 1949. –71 с.
39. Bondi A. Physical properties of molecular crystals, liquids and gasses. N.-Y.: Wiley, 1968. - 502 p.
40. Никольский Б. П., Григорьев О.Н. и др. Справочник химика. Л.: Химия, 1969. – 6145 с.
41. Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам, М.: Высшая школа, 1965. –264 с.
42. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители, М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
43. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. -792 с.
44. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.-Л., Химия, 1966. –535 с.
45. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей, М.: Изд-во стандартов, 1972. – 412 с.
46. Химическая энциклопедия: В 5т. М.: Сов. энцикл., 1990.

47. Шульга Г.Е. Термодинамико-топологический анализ структур фазовых диаграмм многокомпонентных азеотропных смесей. Дисс. кан. тех. Наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1982г.
48. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1966г. 1426с.
49. Hirata M., Ohe S., Nagahama K. Computer aided data book of vapor-liquid equilibria. Amsterdam etc.: Elsevier, 1975
50. Gmehling I., Onken U., Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection. Chemistry data series. Dechema. Frankfurt/Main, 1977
51. Огородников С.К., Леслева Т.М., Коган В.В. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971, -848 с.
52. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисления для втузов. М., Физматгиз, 1963 г. 856 стр. с илл.

Приложение 1



<<PARMOD>> ПРОГРАММА ОБРАБОТКИ БИНАРНЫХ РАВНОВЕСНЫХ ДАННЫХ
 ВЕРСИЯ 6

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ: X1,Y1 - СОДЕРЖАНИЕ ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА В
 ЖИДКОСТИ И ПАРЕ, МОЛ.ДОЛИ

T - ТЕМПЕРАТУРА, ГР.Ц.

P - ДАВЛЕНИЕ, ММ.РТ.СТ.

PHI - КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУГИТИВНОСТИ

GAMMA - КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

K - КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

ALFA - ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ

DELY - ПОГРЕШНОСТЬ ПО СОСТАВУ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, МОЛ.ДОЛИ

RDELY - ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ, %

DELT - ПОГРЕШНОСТЬ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ, ГР.

1. бензол

2. толуол

КОД ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА - 7; КОД ВТОРОГО КОМПОНЕНТА - 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

#	X1	Y1	T	P	PHI	GAMMA	K	ALFA
1.	.0880	.2120	106.10	760.0	1.0000	1.1577	2.4091	2.7882
					1.0000	.9839	.8640	
2.	.2000	.3700	102.20	760.0	1.0000	.9850	1.8500	2.3492
					1.0000	1.0064	.7875	
3.	.3000	.5000	98.60	760.0	1.0000	.9776	1.6667	2.3333
					1.0000	1.0180	.7143	
4.	.3970	.6180	95.20	760.0	1.0000	1.0026	1.5567	2.4573
					1.0000	1.0031	.6335	
5.	.4890	.7100	92.10	760.0	1.0000	1.0201	1.4519	2.5584
					1.0000	.9912	.5675	
6.	.5920	.7890	89.40	760.0	1.0000	1.0114	1.3328	2.5771
					1.0000	.9853	.5172	
7.	.7000	.8530	86.80	760.0	1.0000	.9973	1.2186	2.4869
					1.0000	1.0166	.4900	
8.	.8080	.9140	84.40	760.0	1.0000	.9937	1.1312	2.5254
					1.0000	1.0066	.4479	
9.	.9030	.9570	82.30	760.0	1.0000	.9914	1.0598	2.3907
					1.0000	1.0695	.4433	
10.	.9500	.9790	81.20	760.0	1.0000	.9967	1.0305	2.4536
					1.0000	1.0521	.4200	

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.

МОДЕЛЬ TSUBOKA-KATAYAMA.

PAR12= -267.685; PAR21= 391.898; FOPT= .0017

+

ВИД ФУНКЦИИ ЦЕЛИ

FOPT= .00*F1 + 1.00*F2 + .00*F3 + .00*F4 + .00*F5 + .00*F6 + .00*F7 + .00*F8 + .00*F9 + .00*F10

РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

#	X1	Y1	T	P	PHI	GAMMA	K	ALFA
1.	.0880	.1990	106.02	760.0	1.0000	1.0893	2.2616	2.5755
					1.0000	1.0024	.8781	
2.	.2000	.3833	101.40	760.0	1.0000	1.0426	1.9165	2.4866
					1.0000	1.0092	.7707	
3.	.3000	.5119	97.89	760.0	1.0000	1.0204	1.7060	2.4469
					1.0000	1.0157	.6972	
4.	.3970	.6156	94.84	760.0	1.0000	1.0087	1.5503	2.4321
					1.0000	1.0210	.6375	
5.	.4890	.6995	92.17	760.0	1.0000	1.0030	1.4304	2.4328
					1.0000	1.0246	.5879	
6.	.5920	.7802	89.40	760.0	1.0000	1.0002	1.3177	2.4457
					1.0000	1.0267	.5388	
7.	.7000	.8521	86.69	760.0	1.0000	.9994	1.2171	2.4687
					1.0000	1.0266	.4930	
8.	.8080	.9131	84.17	760.0	1.0000	.9995	1.1300	2.4983
					1.0000	1.0244	.4523	
9.	.9030	.9592	82.10	760.0	1.0000	.9998	1.0622	2.5281
					1.0000	1.0208	.4201	
10.	.9500	.9797	81.12	760.0	1.0000	1.0000	1.0312	2.5437
					1.0000	1.0186	.4054	

ПОГРЕШНОСТИ ОПИСАНИЯ

#	DELY1	RDELY1	RDELY2	DELT	СТЕПЕНЬ СОГЛАСОВАННОСТИ
1.	.0130	6.1091	1.6436	.0798	
+					LESS CONSISTENT
2.	-.0133	3.6052	2.1174	.8024	
+					LESS CONSISTENT
3.	-.0119	2.3760	2.3760	.7074	
+					LESS CONSISTENT
4.	.0024	.3943	.6378	.3605	
+					CONSISTENT
5.	.0105	1.4750	3.6112	-.0724	
+					LESS CONSISTENT
6.	.0088	1.1209	4.1914	.0021	
+					CONSISTENT
7.	.0009	.1080	.6268	.1067	
+					CONSISTENT
8.	.0009	.0932	.9903	.2258	
+					CONSISTENT

	9.	-.0022	.2342	5.2125	.2013
+					CONSISTENT
	10.	-.0007	.0744	3.4693	.0826
+					CONSISTENT
<hr/>					
	СРЕДНИЕ:	.0065	1.5590	2.4876	.2641
+					CONSISTENT
<hr/>					

АЗЕОТРОПИЯ И РАССЛАИВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

АЗЕОТРОПНЫЕ ДАННЫЕ		РАССЛАИВАНИЕ
P= 50.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 100.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 400.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 760.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=1520.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=3040.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=4560.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=6080.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА

.....

 <<PARMOD>> ПРОГРАММА ОБРАБОТКИ БИНАРНЫХ РАВНОВЕСНЫХ ДАННЫХ
 ВЕРСИЯ 6

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ: X1,Y1 - СОДЕРЖАНИЕ ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА В
 ЖИДКОСТИ И ПАРЕ, МОЛ.ДОЛИ

T - ТЕМПЕРАТУРА, ГР.Ц.
 P - ДАВЛЕНИЕ, ММ.РТ.СТ.
 PHI - КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУГИТИВНОСТИ
 GAMMA - КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ
 K - КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
 ALFA - ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ
 DELY - ПОГРЕШНОСТЬ ПО СОСТАВУ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, МОЛ.ДОЛИ
 RDELY - ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ, %
 DELT - ПОГРЕШНОСТЬ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ, ГР.

 1. этанол

2. этилацетат

КОД ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА - 37; КОД ВТОРОГО КОМПОНЕНТА - 54

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

ЛИТЕРАТУРА:

HIRATA M. 413

#	X1	Y1	T	P	PHI	GAMMA	K	ALFA
1.	.0000	.0000	77.15	760.0
2.	.1260	.2146	73.82	760.0	1.0000	2.0305	1.7032	1.8953
					1.0000	1.0052	.8986	
3.	.1343	.2146	73.78	760.0	1.0000	1.9079	1.5979	1.7613
					1.0000	1.0162	.9072	
4.	.2271	.2960	73.04	760.0	1.0000	1.6017	1.3034	1.4310
					1.0000	1.0467	.9109	
5.	.3128	.3634	72.50	760.0	1.0000	1.4581	1.1618	1.2541
					1.0000	1.0846	.9264	
6.	.3358	.3643	72.28	760.0	1.0000	1.3733	1.0849	1.1335
					1.0000	1.1292	.9571	
7.	.5052	.4803	72.18	760.0	1.0000	1.2082	.9507	.9052
					1.0000	1.2435	1.0503	
8.	.5441	.5074	72.35	760.0	1.0000	1.1773	.9325	.8631
					1.0000	1.2717	1.0805	
9.	.6442	.5618	72.70	760.0	1.0000	1.0860	.8721	.7081
					1.0000	1.4320	1.2316	
10.	.6828	.6092	72.90	760.0	1.0000	1.1024	.8922	.7242
					1.0000	1.4226	1.2320	
11.	.7860	.6819	74.14	760.0	1.0000	1.0215	.8676	.5836
					1.0000	1.6445	1.4864	
12.	.8774	.7908	75.50	760.0	1.0000	1.0069	.9013	.5282
					1.0000	1.8020	1.7064	
13.	.9482	.8924	76.70	760.0	1.0000	1.0041	.9412	.4531
					1.0000	2.1063	2.0772	
14.	1.0000	1.0000	78.37	760.0

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.

МОДЕЛЬ TSUBOKA-KATAYAMA.

PAR12= -157.062; PAR21= 435.896; FOPT= .0007

ВИД ФУНКЦИИ ЦЕЛИ

FOPT= .00*F1 + 1.00*F2 + .00*F3 + .00*F4 + .00*F5 + .00*F6 + .00*F7 + .00*F8 + .00*F9 + .00*F10

РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

#	X1	Y1	T	P	PHI	GAMMA	K	ALFA
1.	.0000	.0000	77.11	760.0	1.0000	2.5005	2.3808	2.3811
					1.0000	1.0000	.9999	
2.	.1260	.2044	73.84	760.0	1.0000	1.9322	1.6218	1.7818
					1.0000	1.0176	.9102	
3.	.1343	.2136	73.71	760.0	1.0000	1.9036	1.5900	1.7505
					1.0000	1.0199	.9084	
4.	.2271	.2987	72.71	760.0	1.0000	1.6372	1.3152	1.4496
					1.0000	1.0546	.9073	
5.	.3128	.3598	72.24	760.0	1.0000	1.4585	1.1502	1.2347
					1.0000	1.1007	.9315	
6.	.3358	.3746	72.16	760.0	1.0000	1.4188	1.1155	1.1849
					1.0000	1.1154	.9414	
7.	.5052	.4768	72.09	760.0	1.0000	1.2037	.9436	.8924
					1.0000	1.2560	1.0574	
8.	.5441	.5005	72.18	760.0	1.0000	1.1690	.9198	.8396
					1.0000	1.2971	1.0955	
9.	.6442	.5664	72.62	760.0	1.0000	1.0981	.8791	.7214
					1.0000	1.4209	1.2187	
10.	.6828	.5947	72.88	760.0	1.0000	1.0769	.8709	.6816
					1.0000	1.4764	1.2777	
11.	.7860	.6835	73.88	760.0	1.0000	1.0341	.8695	.5880
					1.0000	1.6506	1.4789	
12.	.8774	.7876	75.28	760.0	1.0000	1.0111	.8975	.5180
					1.0000	1.8434	1.7327	
13.	.9482	.8960	76.86	760.0	1.0000	1.0020	.9449	.4707
					1.0000	2.0247	2.0074	
14.	1.0000	1.0000	78.39	760.0	1.0000	1.0000	1.0000	.4395
					1.0000	2.1797	2.2753	

ПОГРЕШНОСТИ ОПИСАНИЯ

#	DELY1	RDELY1	RDELY2	DELT	СТЕПЕНЬ СОГЛАСОВАННОСТИ
1.	.0000	.0000	.0000	.0352	CONSISTENT
2.	.0102	4.7658	1.3022	-.0228	LESS CONSISTENT
3.	.0010	.4834	.1321	.0688	CONSISTENT
4.	-.0027	.9141	.3843	.3307	CONSISTENT
5.	.0036	.9897	.5650	.2643	CONSISTENT
6.	-.0103	2.8366	1.6256	.1208	LESS CONSISTENT
7.	.0035	.7360	.6802	.0945	CONSISTENT
8.	.0069	1.3604	1.4012	.1713	CONSISTENT
9.	-.0046	.8120	1.0410	.0795	CONSISTENT

	10.	.0145	2.3850	3.7179	.0205
+					LESS CONSISTENT
	11.	-.0016	.2347	.5031	.2567
+					CONSISTENT
	12.	.0032	.4102	1.5506	.2157
+					CONSISTENT
	13.	-.0036	.4045	3.3545	-.1575
+					CONSISTENT
	14.	.0000	.0000	.0000	-.0243
+					CONSISTENT
<hr/>					
	СРЕДНИЕ:	.0047	1.1666	1.1613	.1330
+					CONSISTENT

АЗЕОТРОПИЯ И РАССЛАИВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

АЗЕОТРОПНЫЕ ДАННЫЕ			РАССЛАИВАНИЕ
P= 50.0	XAZ= .3849	TAZ= 10.08	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 100.0	XAZ= .3701	TAZ= 23.80	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 400.0	XAZ= .3955	TAZ= 55.23	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 760.0	XAZ= .4349	TAZ= 72.02	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=1520.0	XAZ= .4996	TAZ= 92.13	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=3040.0	XAZ= .5877	TAZ=114.63	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=4560.0	XAZ= .6492	TAZ=129.10	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=6080.0	XAZ= .6966	TAZ=140.05	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА

.....
 <<PARMOD>> ПРОГРАММА ОБРАБОТКИ БИНАРНЫХ РАВНОВЕСНЫХ ДАННЫХ
 ВЕРСИЯ 6

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ: X1,Y1 - СОДЕРЖАНИЕ ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА В
 ЖИДКОСТИ И ПАРЕ, МОЛ.ДОЛИ

T - ТЕМПЕРАТУРА, ГР.Ц.
 P - ДАВЛЕНИЕ, ММ.РТ.СТ.
 PHI - КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУГИТИВНОСТИ
 GAMMA - КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ
 K - КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
 ALFA - ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ
 DELY - ПОГРЕШНОСТЬ ПО СОСТАВУ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, МОЛ.ДОЛИ
 RDELY - ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ, %
 DELT - ПОГРЕШНОСТЬ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ, ГР.

.....
 1. этанол

2. н-пропанол

КОД ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА - 37; КОД ВТОРОГО КОМПОНЕНТА - 52

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

ЛИТЕРАТУРА:

KOGAN#1026

#	X1	Y1	T	P	PHI	GAMMA	K	ALFA
1.	.0000	.0000	97.00	760.0
2.	.0815	.1530	95.00	760.0	1.0000	1.0238	1.8773	2.0358
					1.0000	1.0263	.9222	
3.	.1835	.3160	92.50	760.0	1.0000	1.0257	1.7221	2.0557
					1.0000	1.0289	.8377	
4.	.2960	.4650	90.00	760.0	1.0000	1.0231	1.5709	2.0672
					1.0000	1.0319	.7599	
5.	.4160	.5965	87.50	760.0	1.0000	1.0221	1.4339	2.0753
					1.0000	1.0392	.6909	
6.	.5490	.7180	85.00	760.0	1.0000	1.0216	1.3078	2.0916
					1.0000	1.0437	.6253	
7.	.6960	.8275	82.50	760.0	1.0000	1.0188	1.1889	2.0953
					1.0000	1.0531	.5674	
8.	.8605	.9285	80.00	760.0	1.0000	1.0154	1.0790	2.1052
					1.0000	1.0598	.5125	
9.	1.0000	1.0000	78.30	760.0

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.

МОДЕЛЬ TSUBOKA-KATAYAMA.

PAR12= -12.633; PAR21= 30.655; FORT= .0018

ВИД ФУНКЦИИ ЦЕЛИ

FORT= 1.00*F1 + 1.00*F2 + 1.00*F3 + .00*F4 + .00*F5 + .00*F6 + .00*F7 + .00*F8 + .00*F9
 + .00*F10

РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

#	X1	Y1	T	P	PHI	GAMMA	K	ALFA
---	----	----	---	---	-----	-------	---	------

1.	.0000	.0000	97.77	760.0	1.0000	1.0571	2.1340	2.1344
					1.0000	1.0000	.9998	
2.	.0815	.1594	95.46	760.0	1.0000	1.0497	1.9558	2.1376
					1.0000	1.0003	.9149	
3.	.1835	.3247	92.85	760.0	1.0000	1.0409	1.7694	2.1396
					1.0000	1.0017	.8270	
4.	.2960	.4735	90.27	760.0	1.0000	1.0318	1.5996	2.1390
					1.0000	1.0046	.7478	
5.	.4160	.6033	87.79	760.0	1.0000	1.0230	1.4502	2.1351
					1.0000	1.0095	.6792	
6.	.5490	.7214	85.31	760.0	1.0000	1.0145	1.3139	2.1267
					1.0000	1.0177	.6178	
7.	.6960	.8287	82.85	760.0	1.0000	1.0070	1.1905	2.1124
					1.0000	1.0305	.5636	
8.	.8605	.9280	80.35	760.0	1.0000	1.0016	1.0784	2.0898
					1.0000	1.0508	.5160	
9.	1.0000	1.0000	78.39	760.0	1.0000	1.0000	1.0000	2.0652
					1.0000	1.0742	.4842	

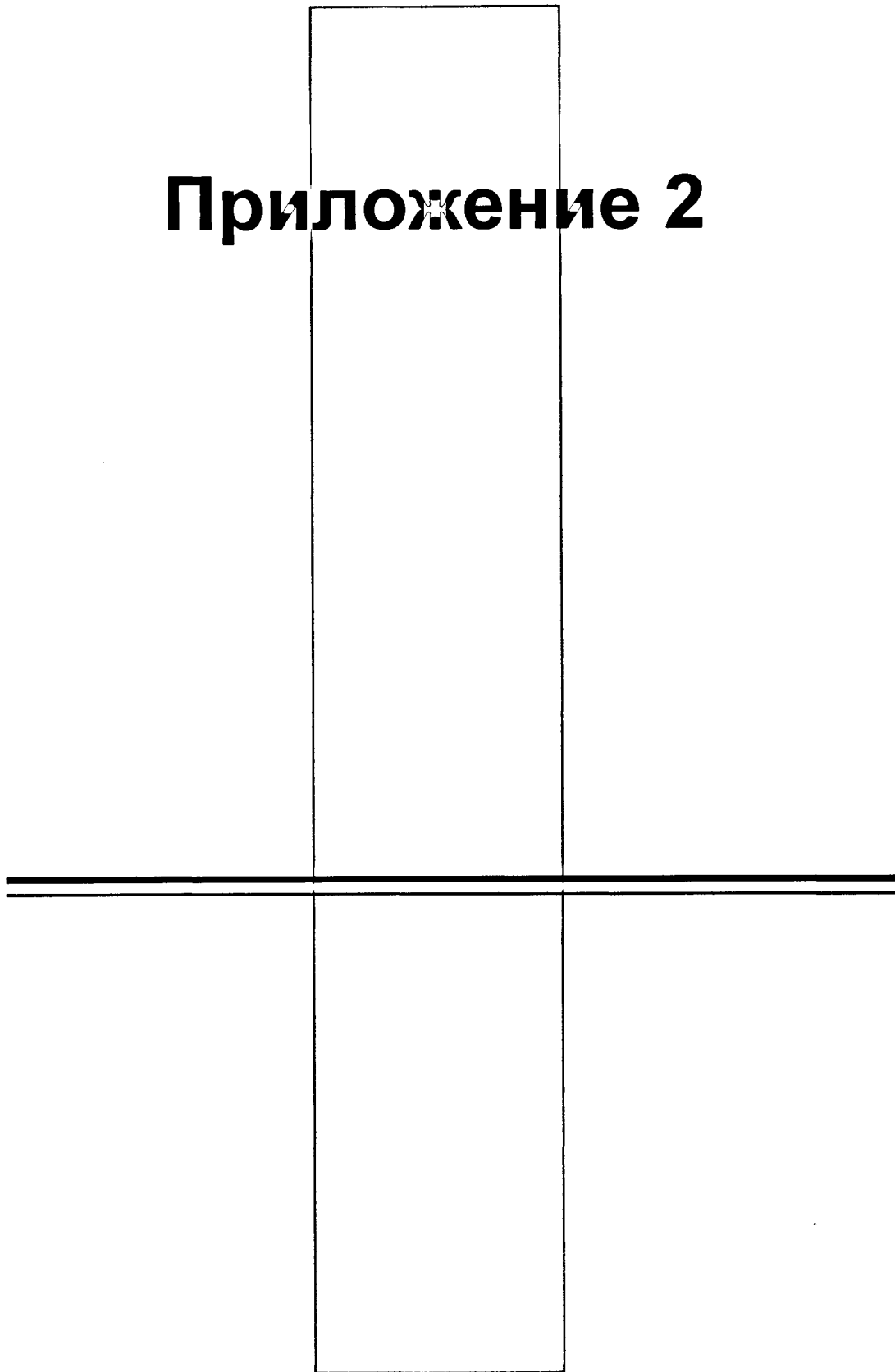
ПОГРЕШНОСТИ ОПИСАНИЯ

#	DELY1	RDELY1	RDELY2	DELT	СТЕПЕНЬ СОГЛАСОВАННОСТИ
1.	.0000	.0000	.0000	-.7698	CONSISTENT
+					
2.	-.0064	4.2063	.7598	-.4630	CONSISTENT
+					
3.	-.0087	2.7567	1.2735	-.3504	CONSISTENT
+					
4.	-.0085	1.8288	1.5895	-.2656	CONSISTENT
+					
5.	-.0068	1.1422	1.6886	-.2881	CONSISTENT
+					
6.	-.0034	.4678	1.1911	-.3145	CONSISTENT
+					
7.	-.0012	.1398	.6708	-.3482	CONSISTENT
+					
8.	.0005	.0526	.6831	-.3491	CONSISTENT
+					
9.	.0000	.0000	.0000	-.0941	CONSISTENT
+					
СРЕДНИЕ: .0039 1.1771 .8729 .3603					CONSISTENT

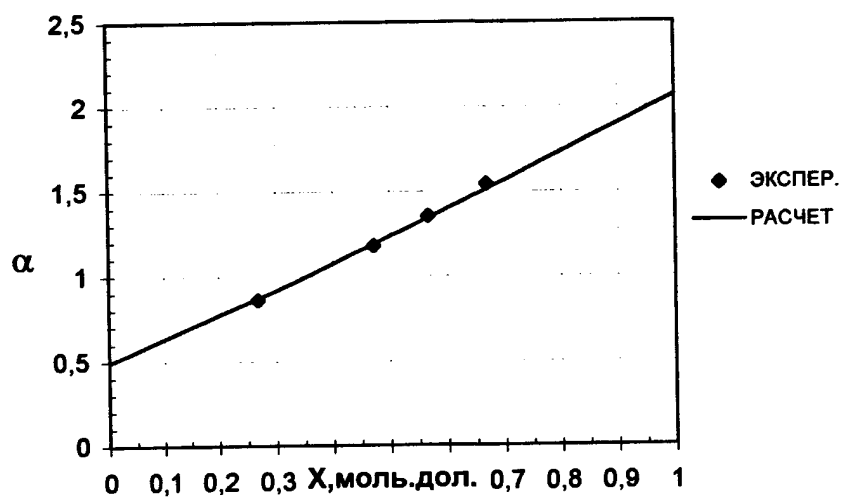
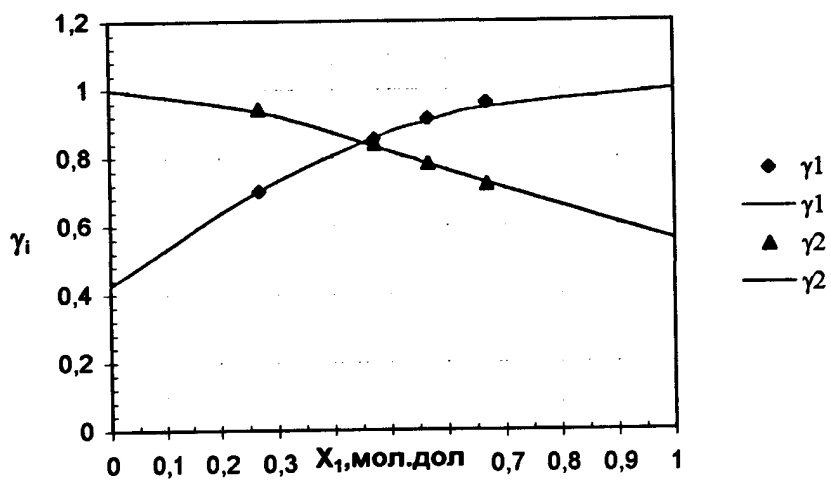
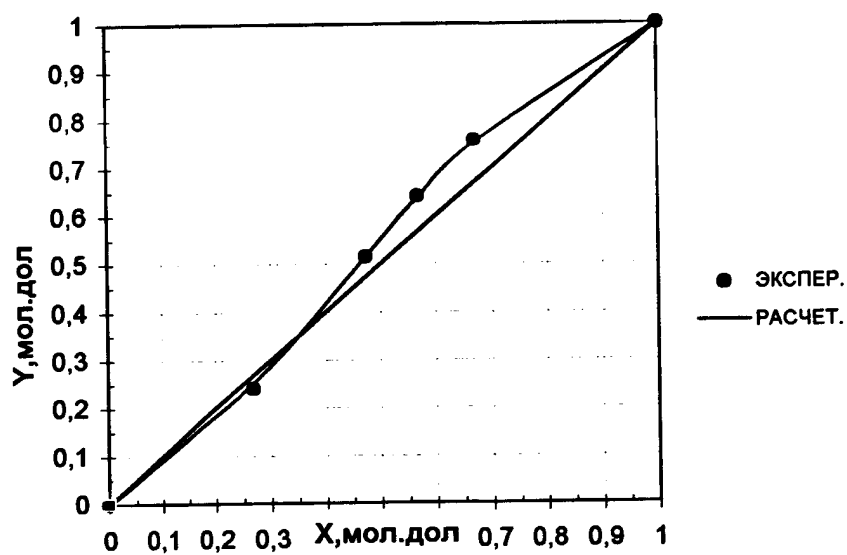
АЗЕОТРОПИЯ И РАССЛАИВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

АЗЕОТРОПНЫЕ ДАННЫЕ		РАССЛАИВАНИЕ
P= 50.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 100.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 400.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P= 760.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=1520.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=3040.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=4560.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА
P=6080.0	ЗЕОТРОПНА	ЖИДКАЯ ФАЗА ГОМОГЕННА

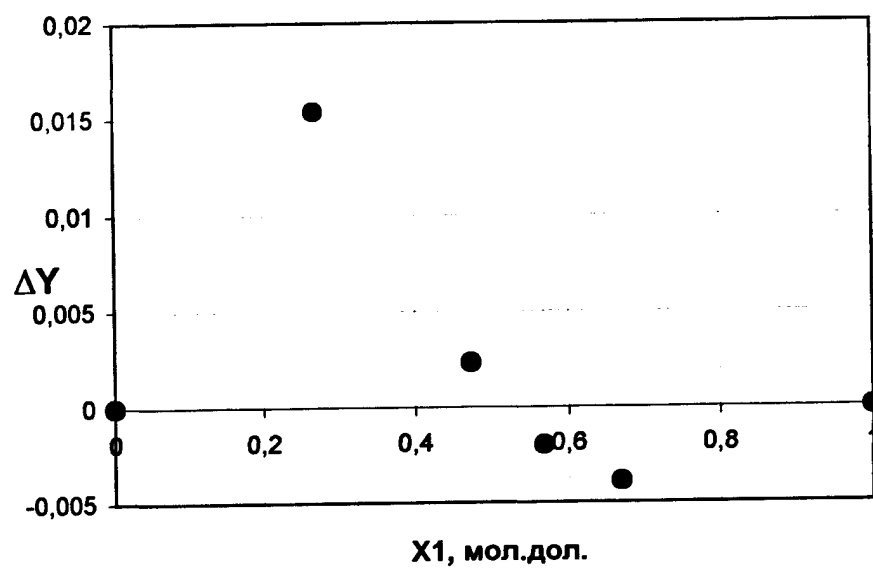
Приложение 2



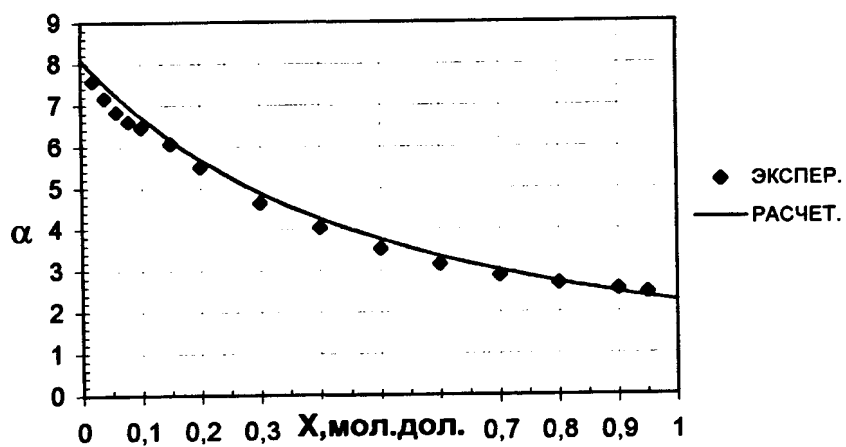
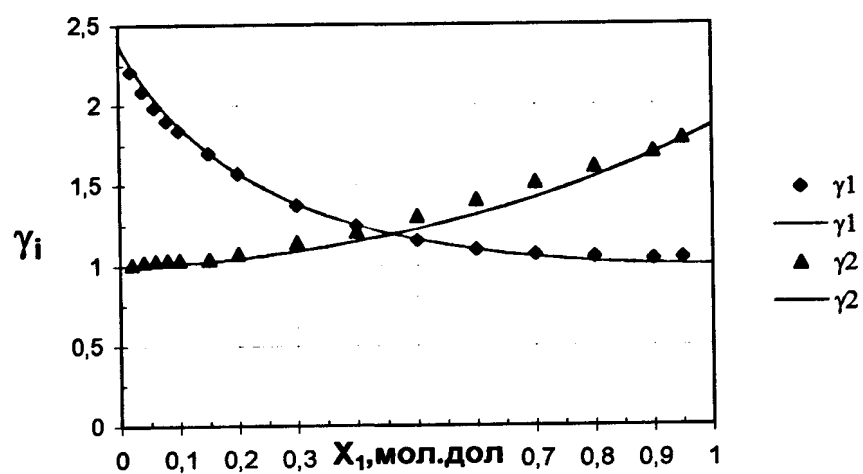
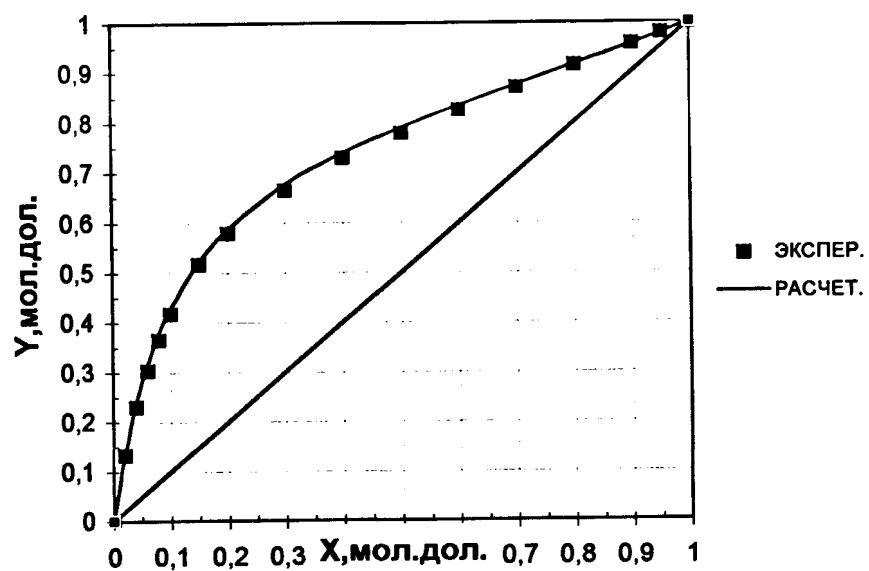
Ацетон-хлороформ



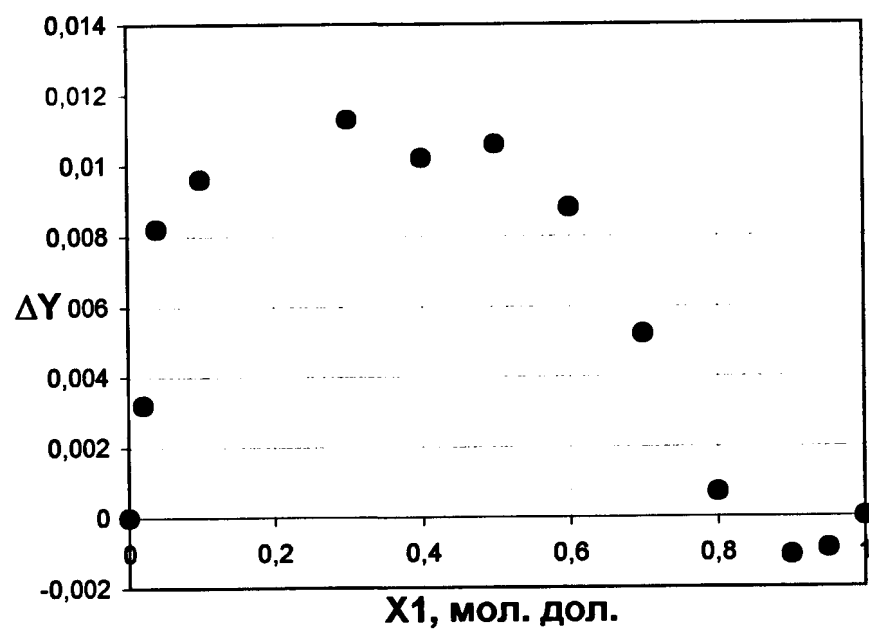
Ацетон-хлороформ



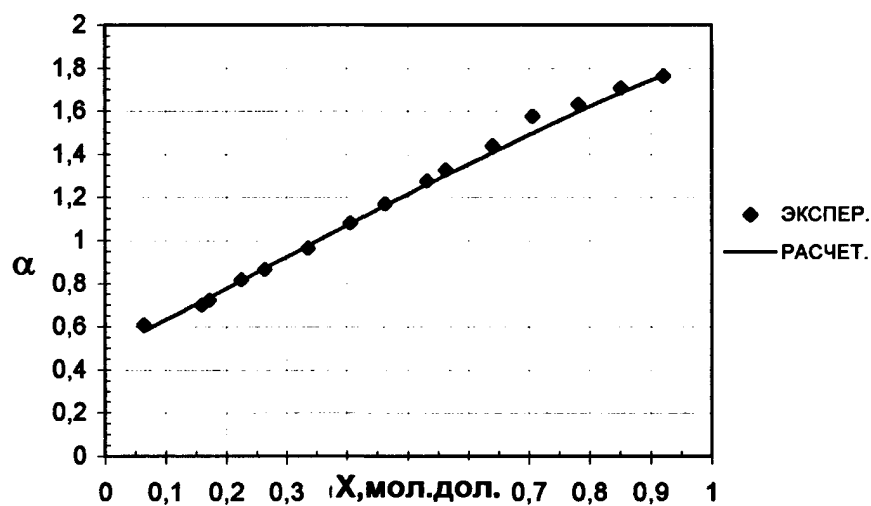
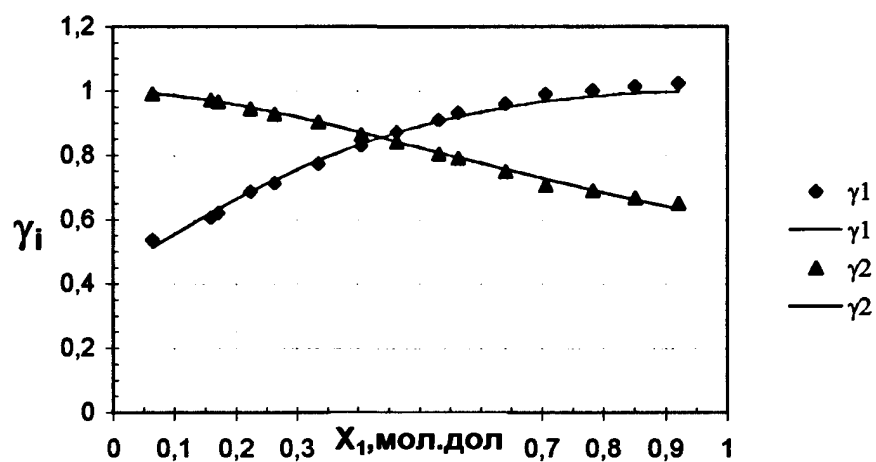
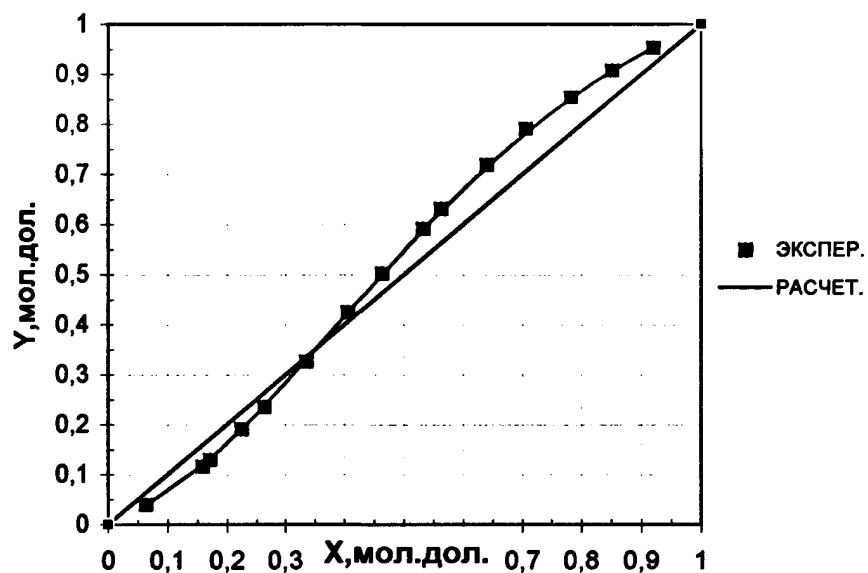
Метанол-Вода

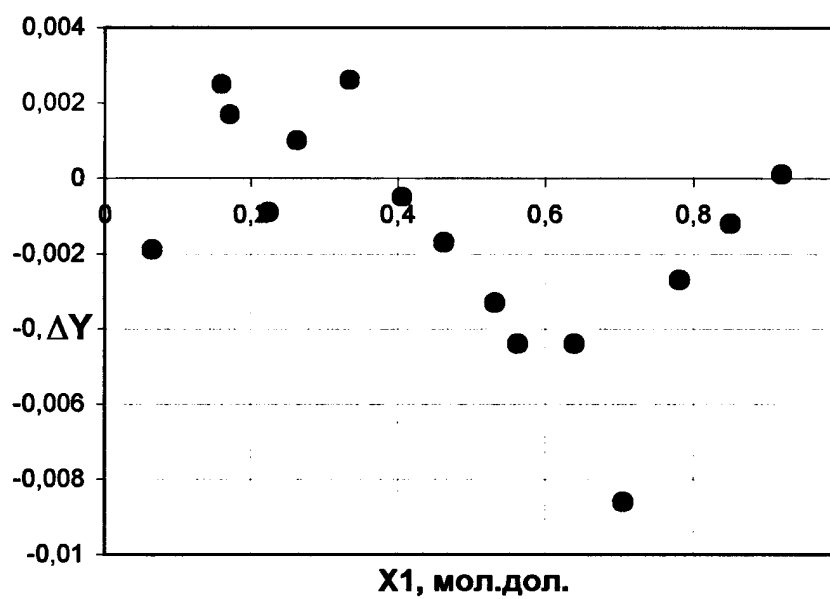


Метанол-Вода

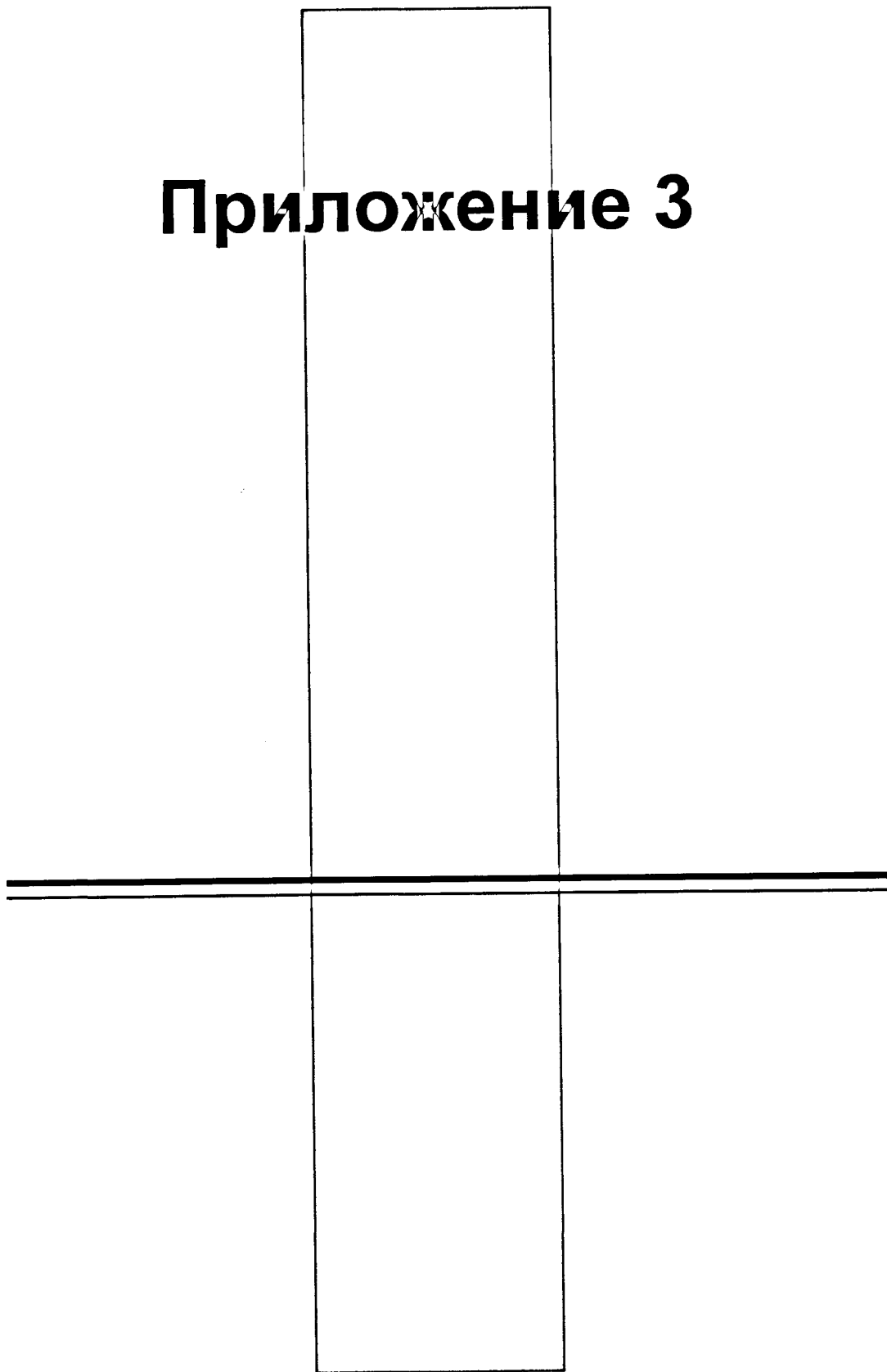


Метилацетат-Хлороформ

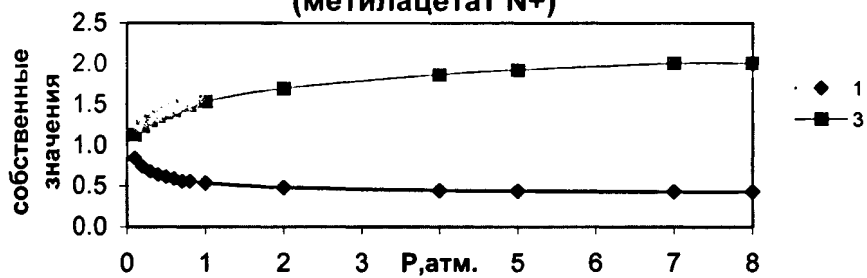


Метилацетат-Хлороформ

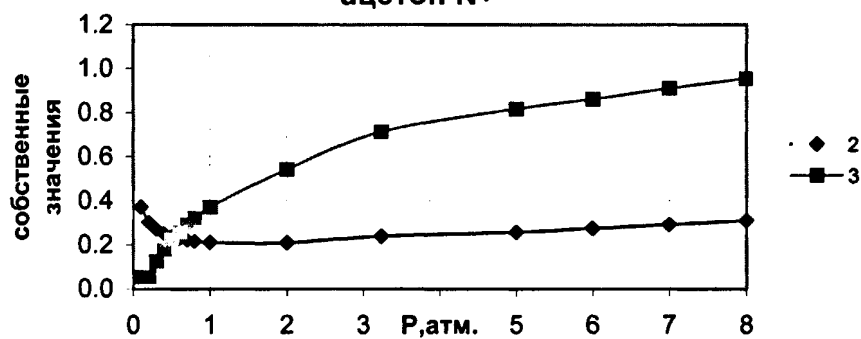
Приложение 3



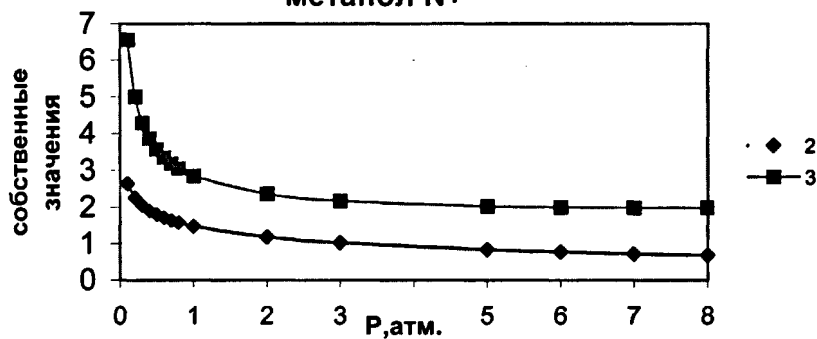
АЦЕТОН-МЕТИЛАЦЕТАТ-МЕТАНОЛ (метилацетат N+)



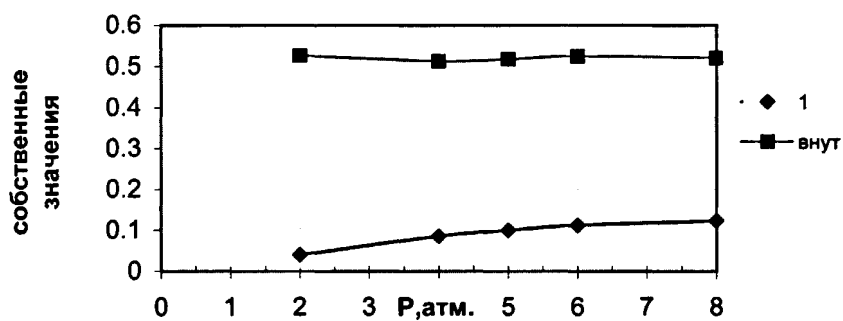
ацетон N+



метанол N+

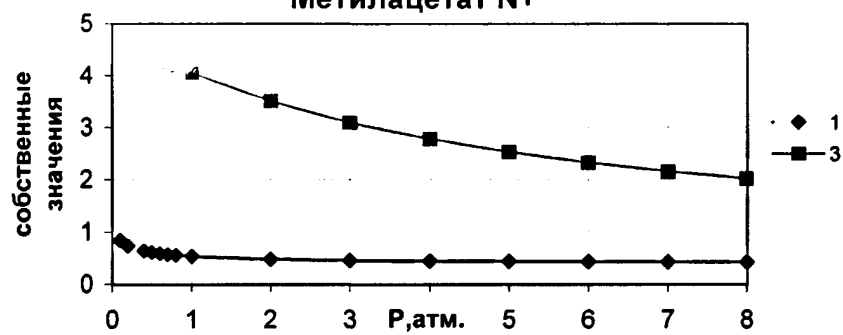


метилацетат-метанол, N-

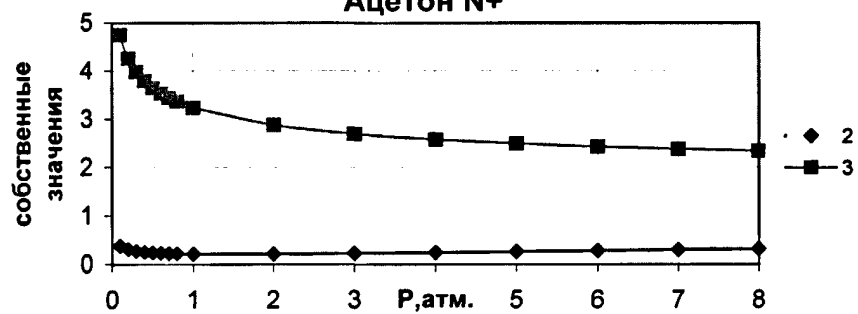


АЦЕТОН-МЕТИЛАЦЕТАТ-ГЕКСАН

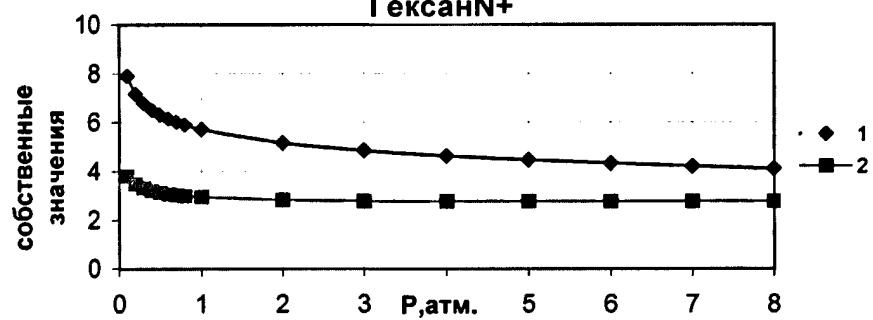
Метилацетат N+

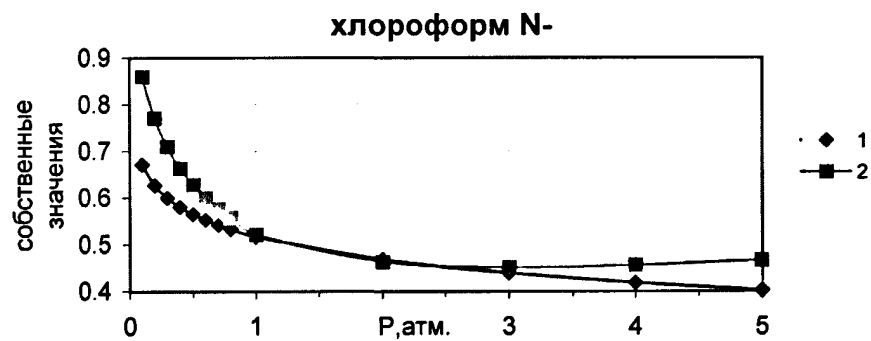
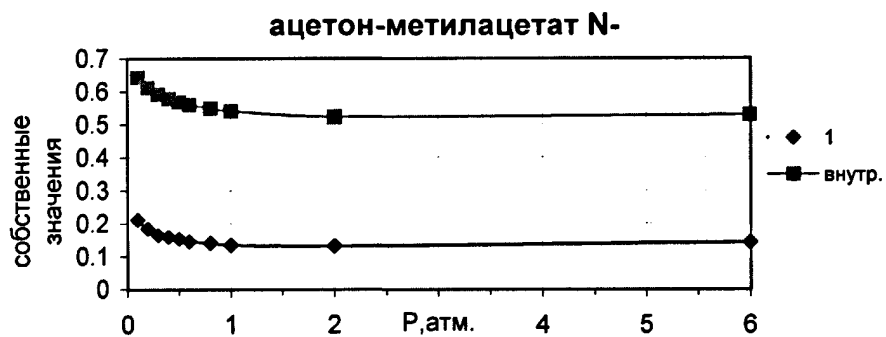
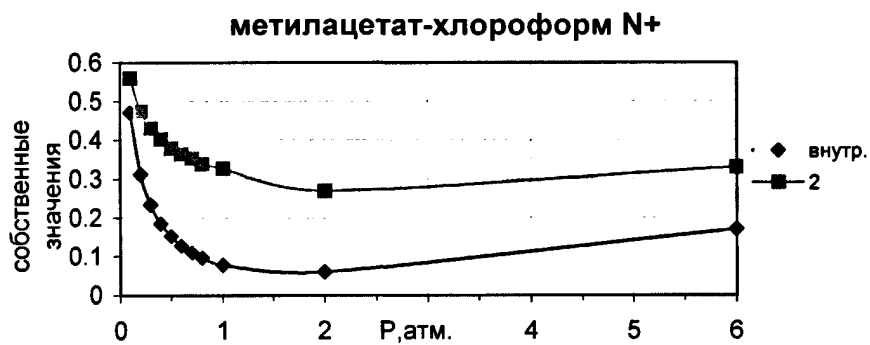
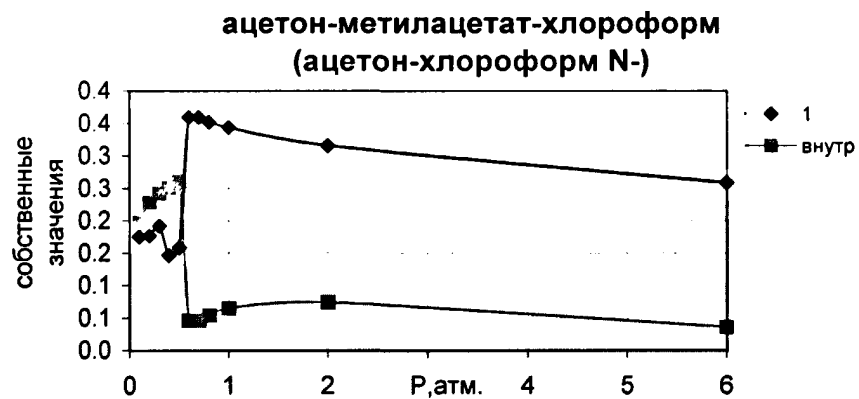


Ацетон N+

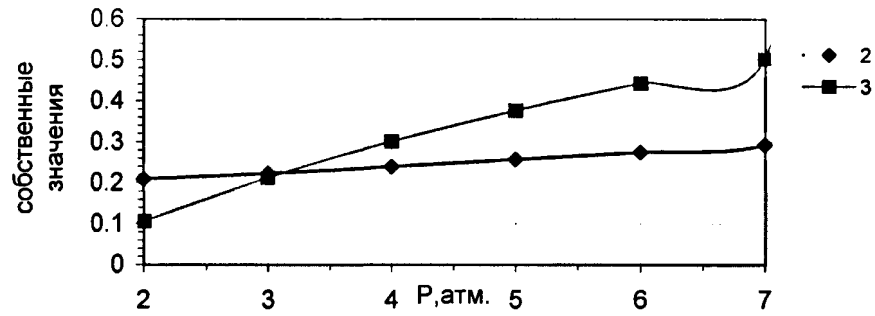


Гексан N+

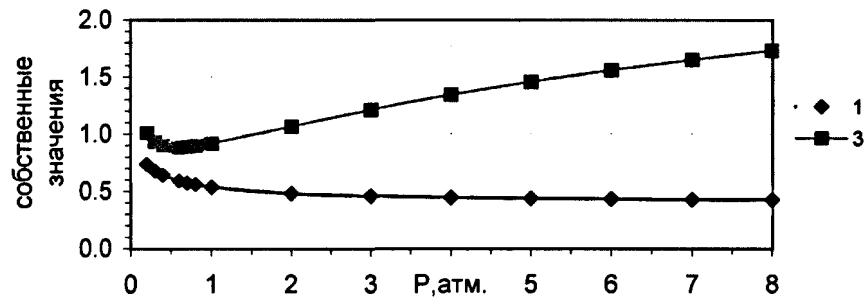




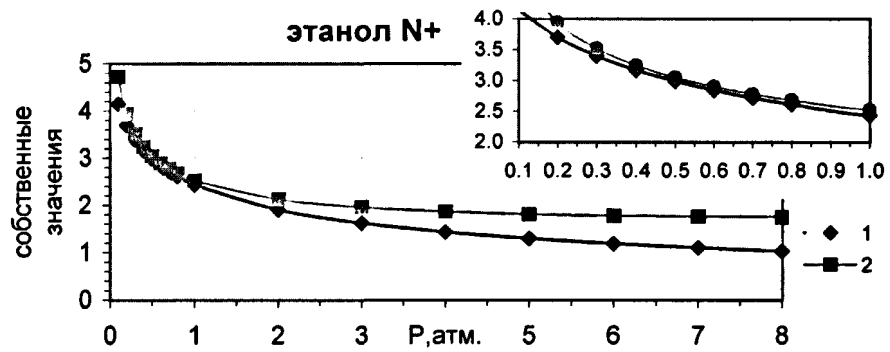
АЦЕТОН-МЕТИЛАЦЕТАТ-ЭТАНОЛ (ацетон N+)



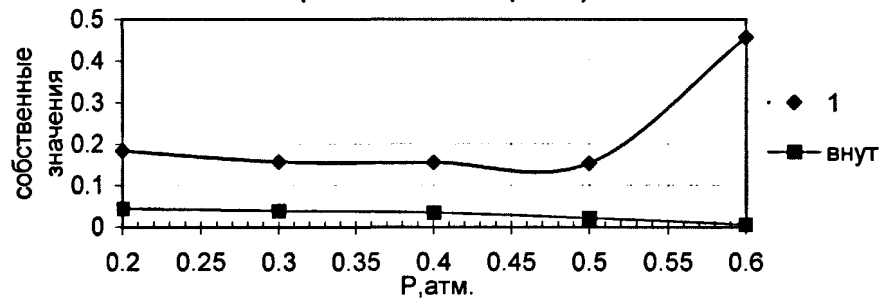
метилацетат N+

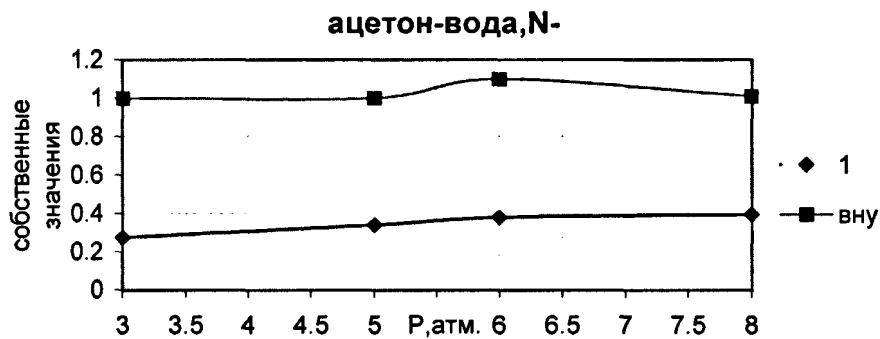
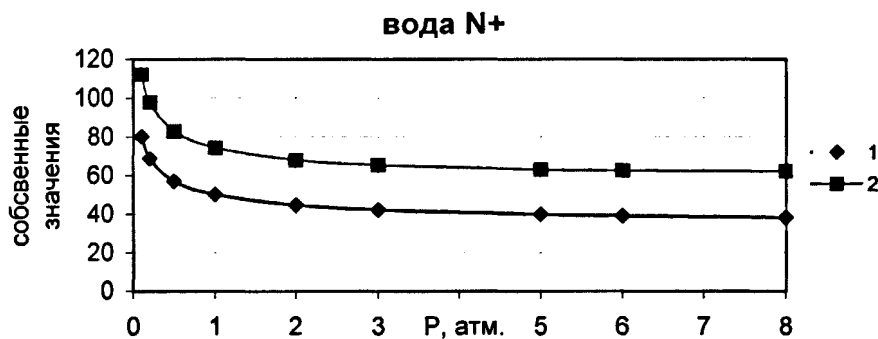
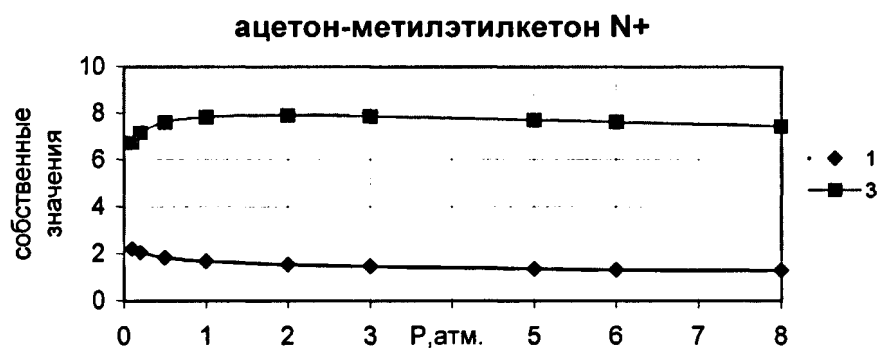
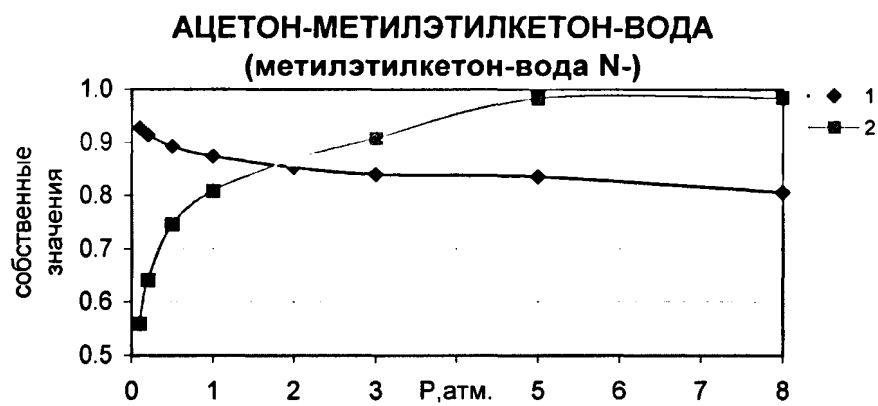


этанол N+

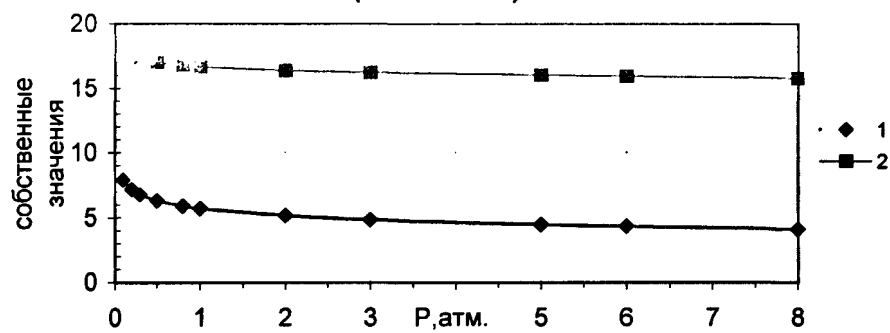


ацетон-метилацетат, N-

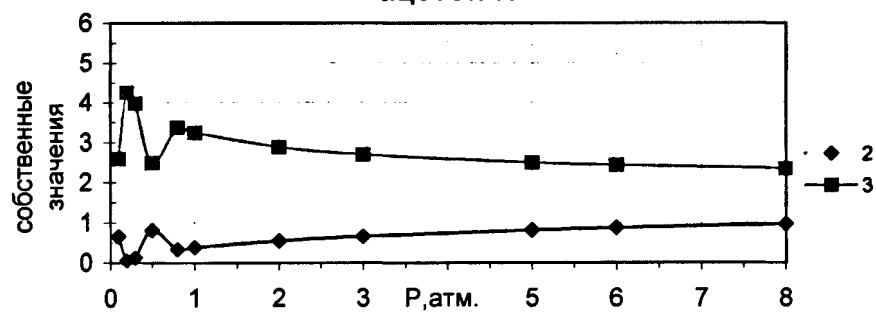




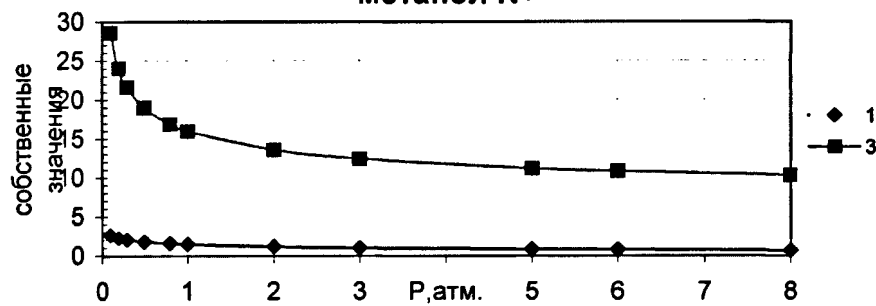
АЦЕТОН-МЕТАНОЛ-ГЕКСАН (гексан N+)

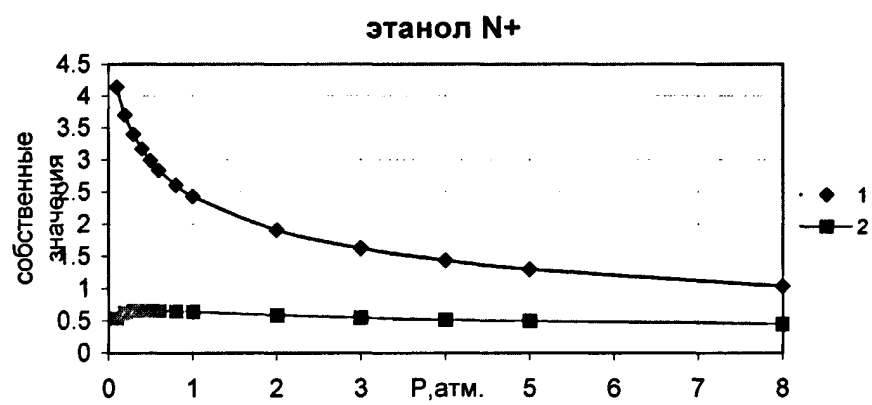
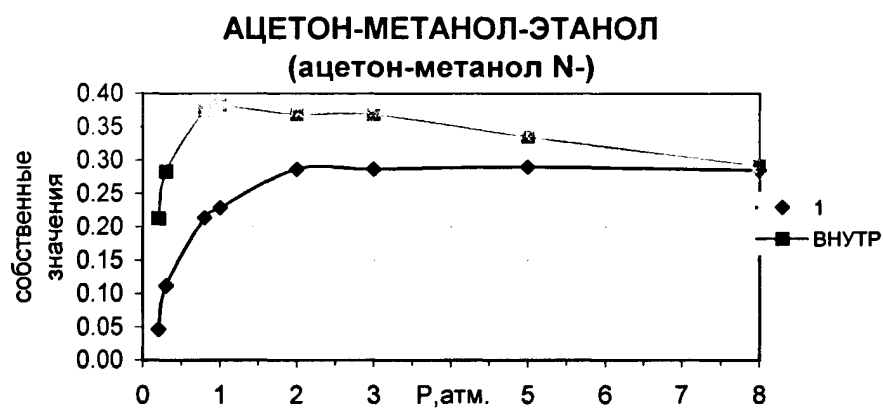


ацетон N+

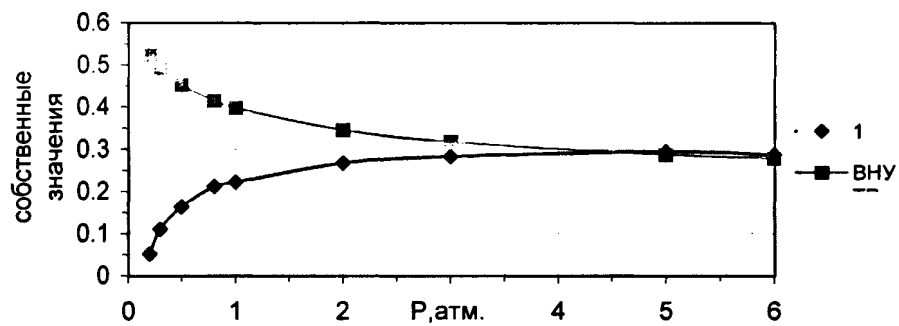


метанол N+

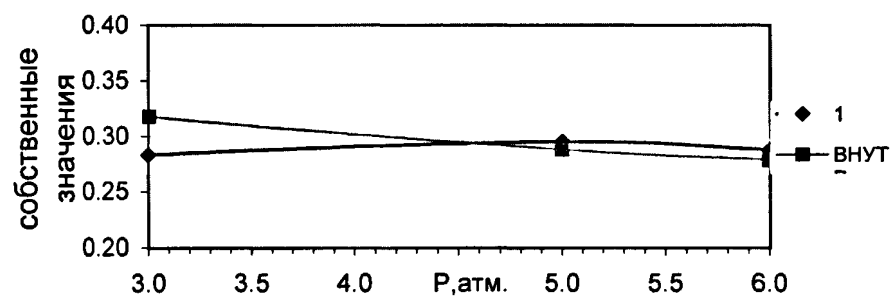




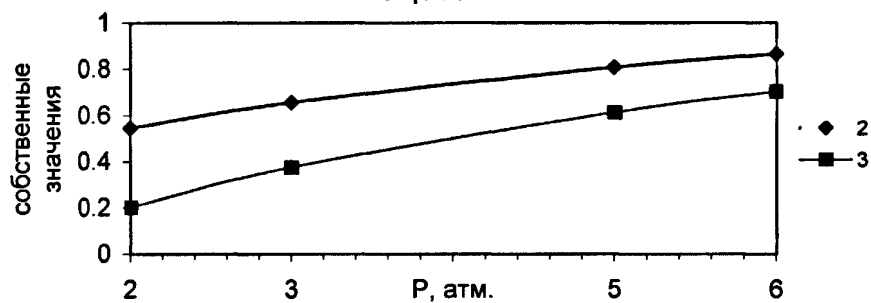
АЦЕТОН-МЕТАНОЛ-ВОДА (ацетон-метанол N-)



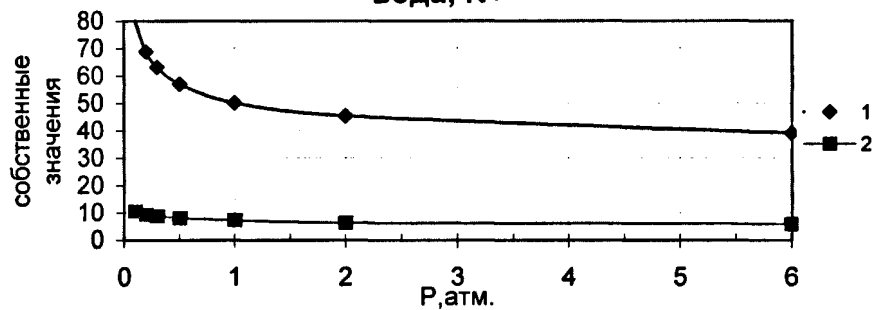
ацетон-метанол N-



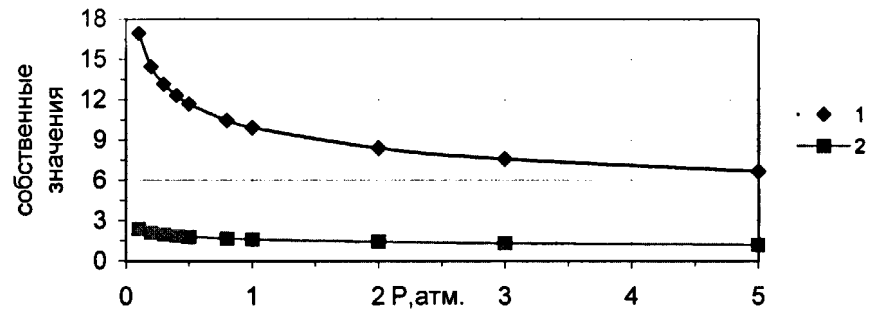
ацетон



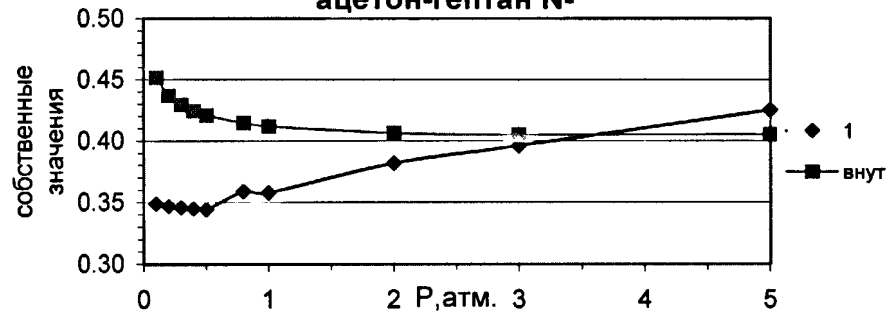
вода, N+

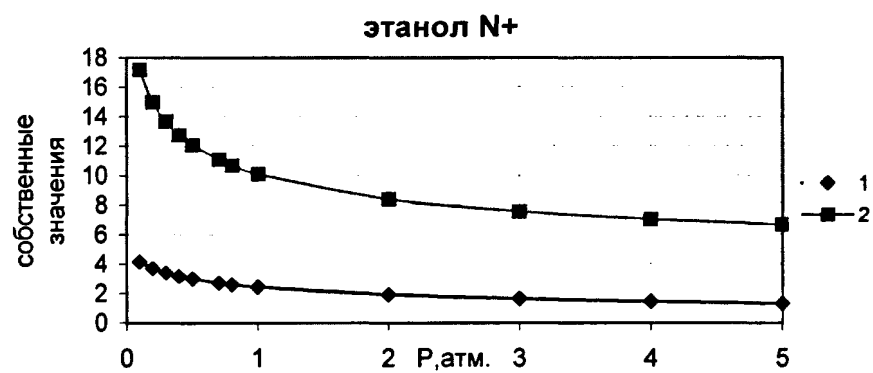
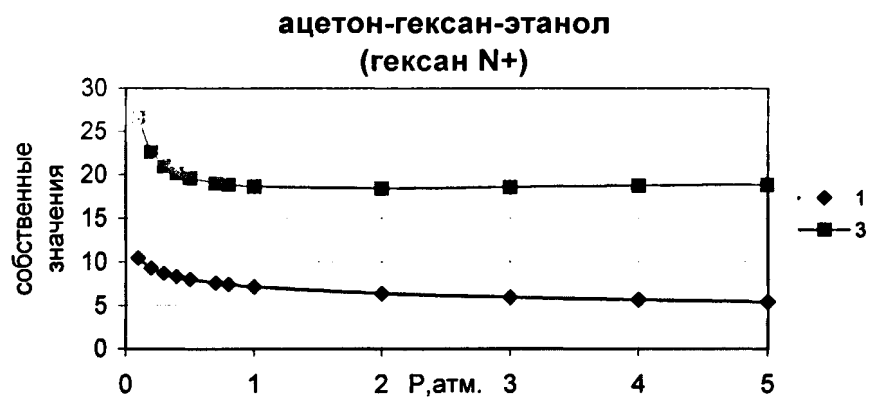


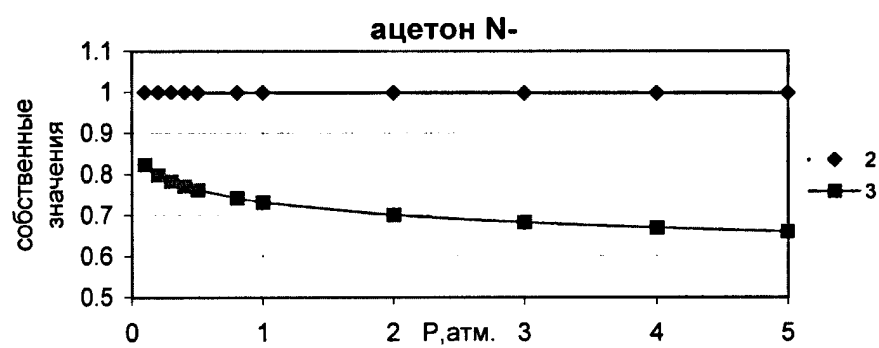
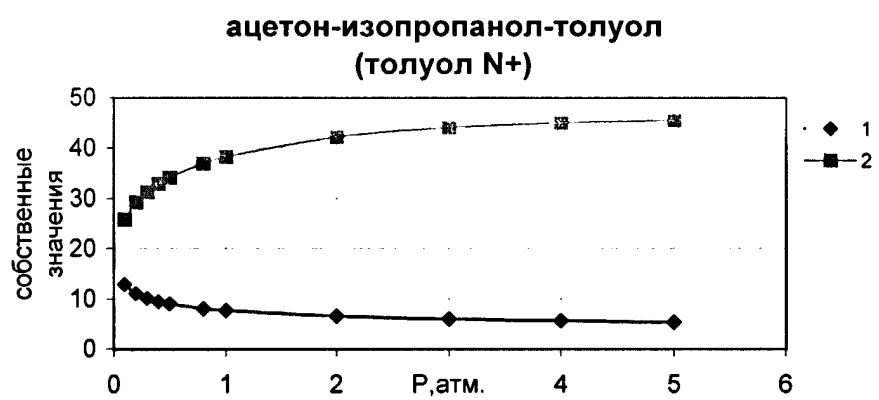
АЦЕТОН-ГЕПТАН-БЕНЗОЛ
(бензол N+)

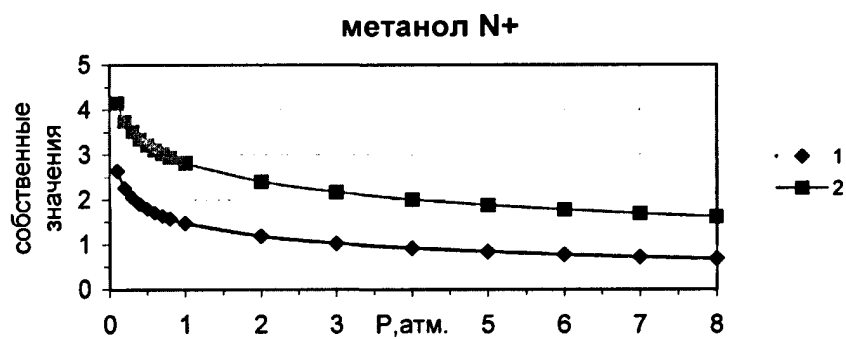
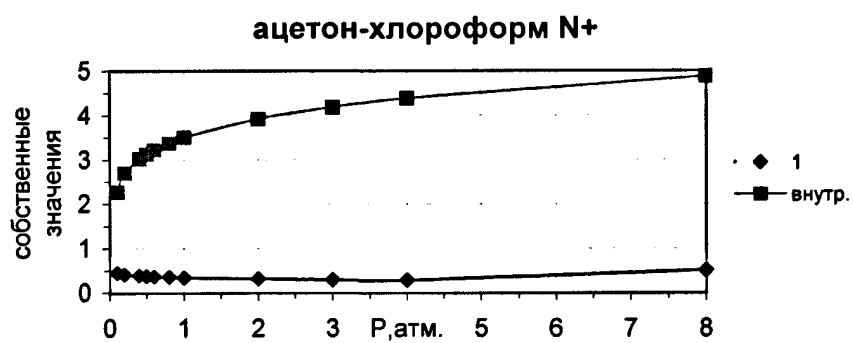
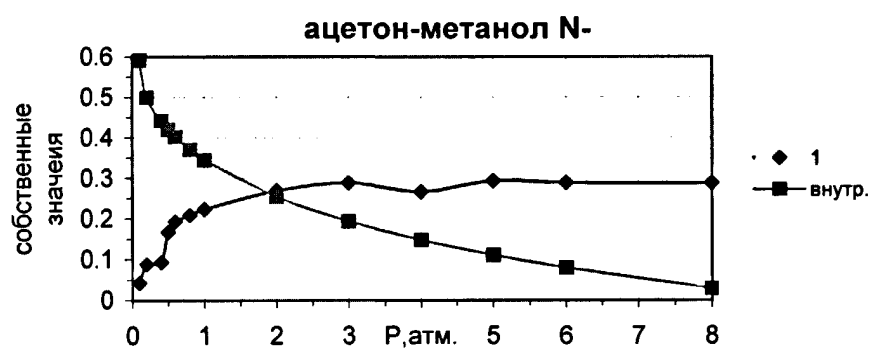
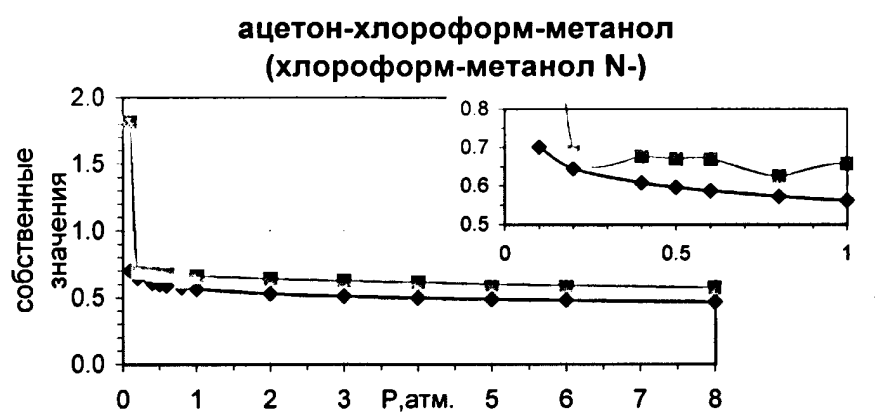


ацетон-гептан N-

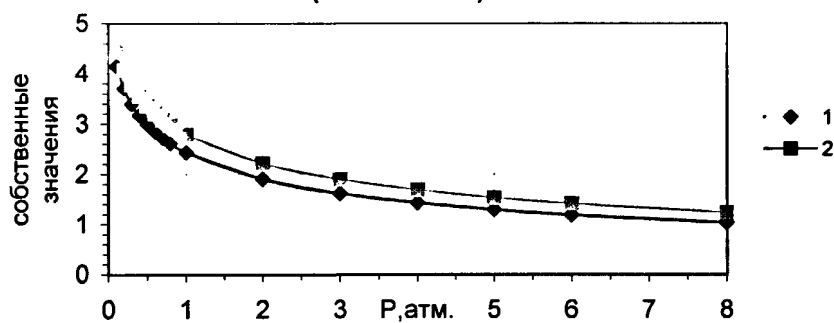




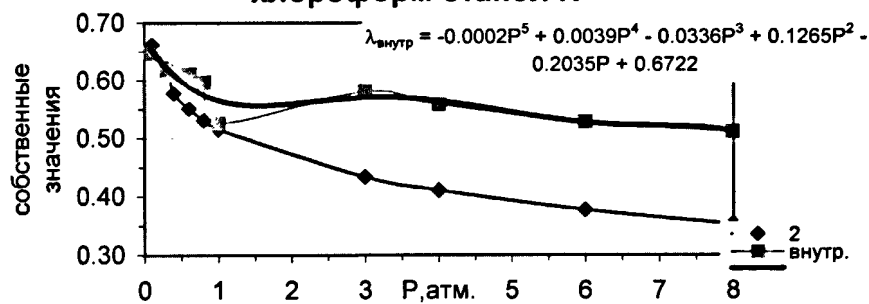




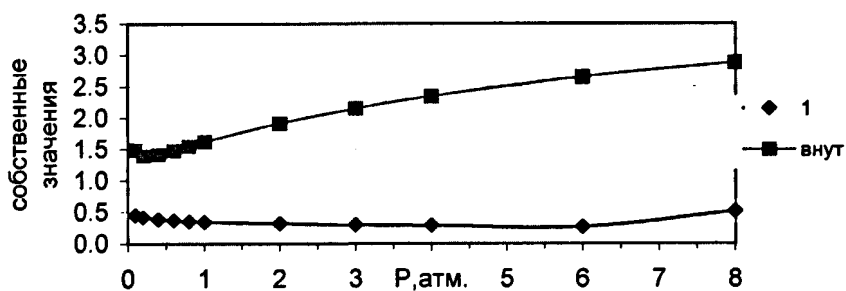
ацетон-хлороформ-этанол
(этанол N+)



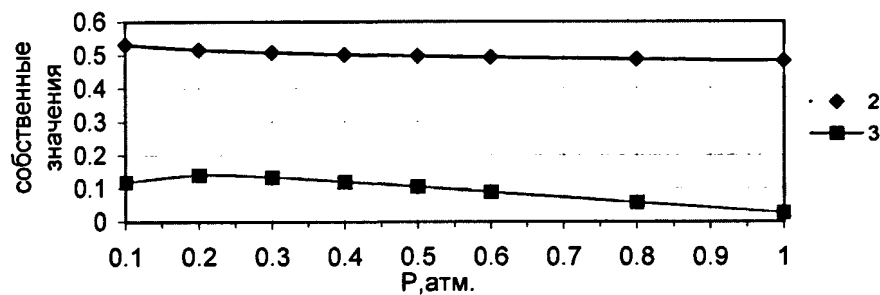
хлороформ-этанол N-



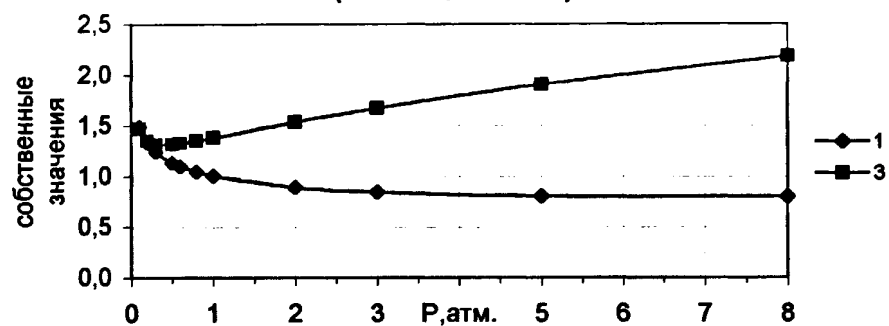
ацетон-хлороформ N+



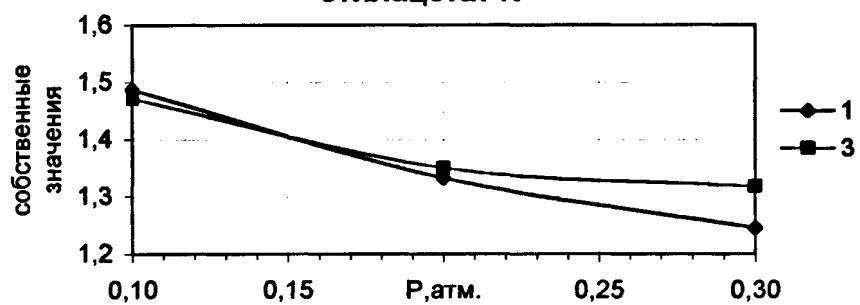
ацетон, N-



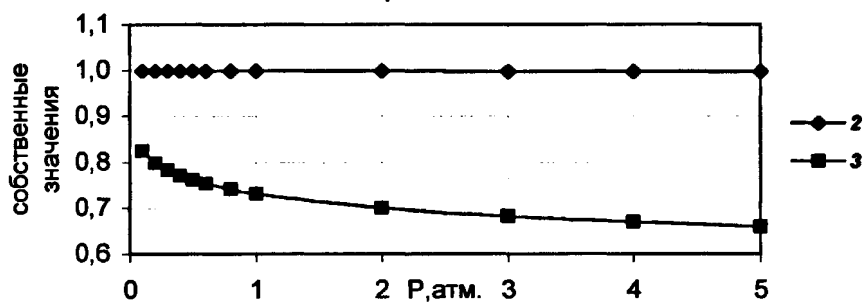
АЦЕТОН-ЭТИЛАЦЕТАТ-ЭТАНОЛ (этилацетат N+)



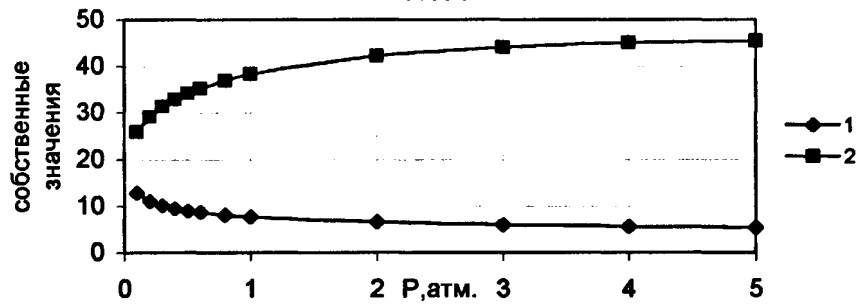
этилацетат N+



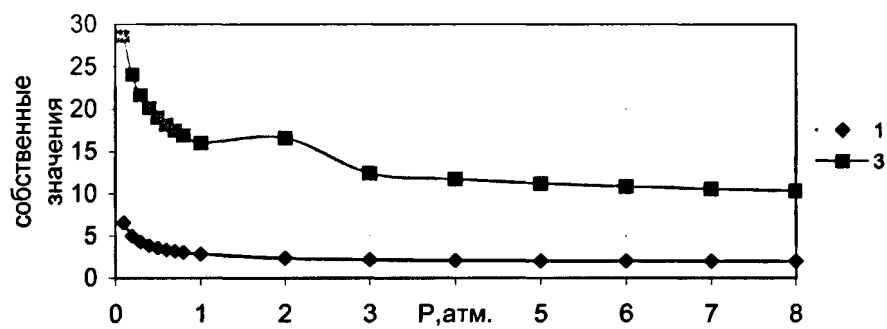
ацетон N-



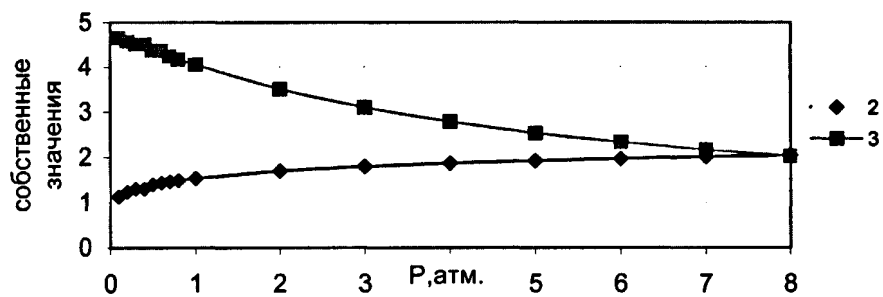
этанол N+



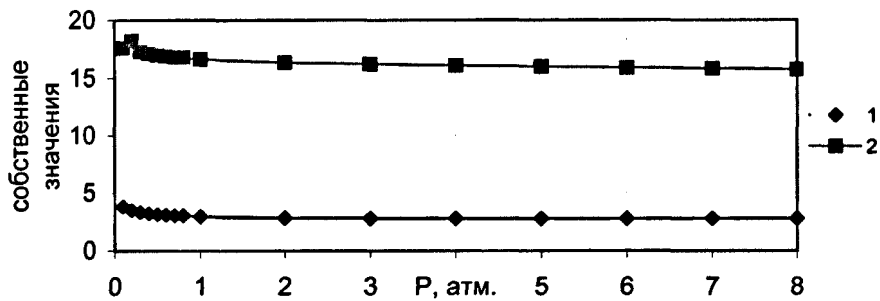
метилацетат-метанол-гексан
(метанол N+)



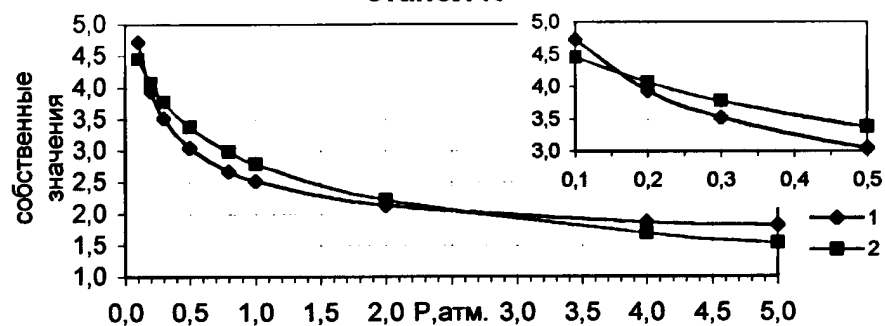
метилацетат N+



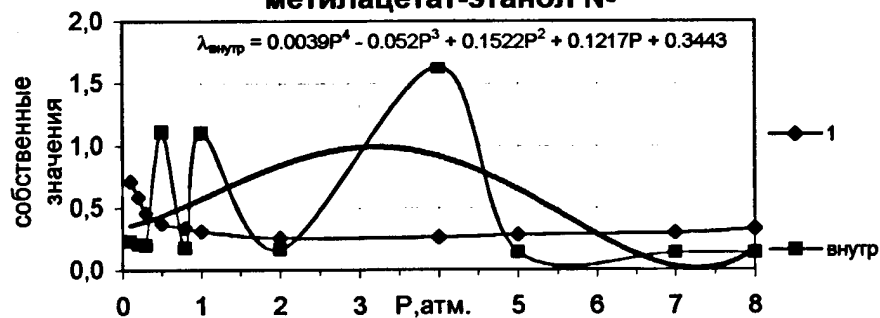
гексан



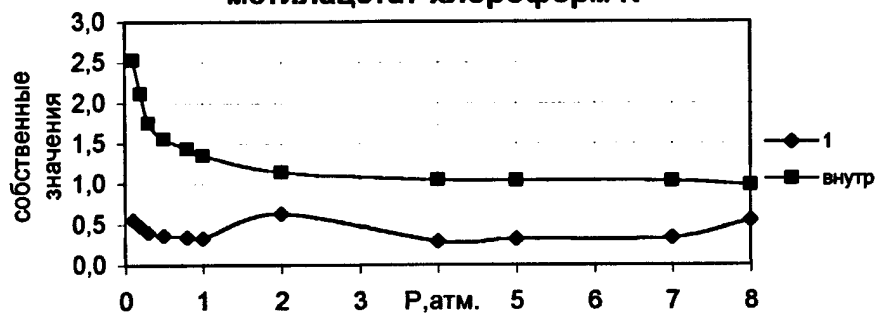
метилацетат-хлороформ-этанол
этанол N+



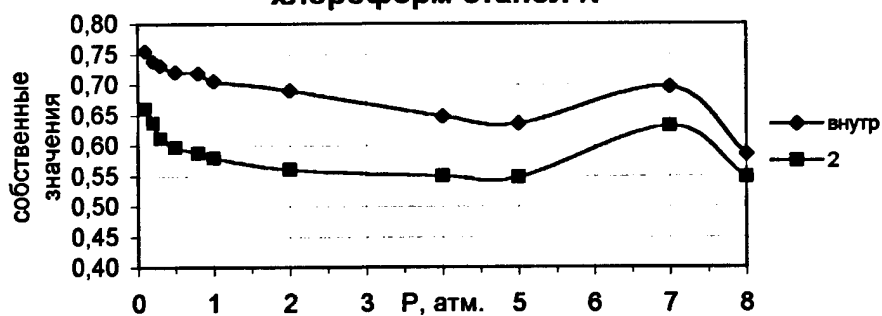
метилацетат-этанол N-

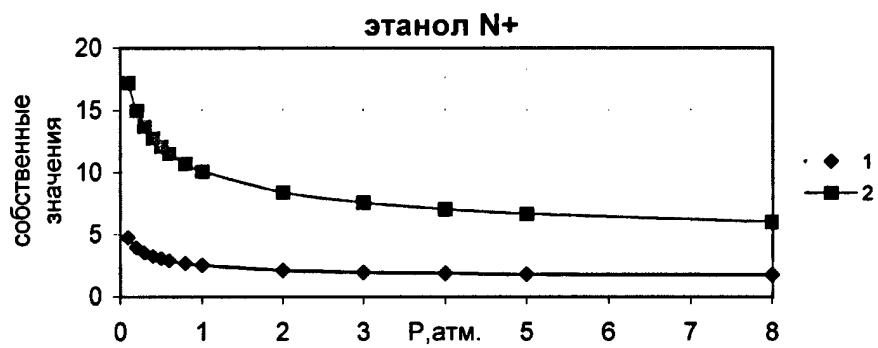
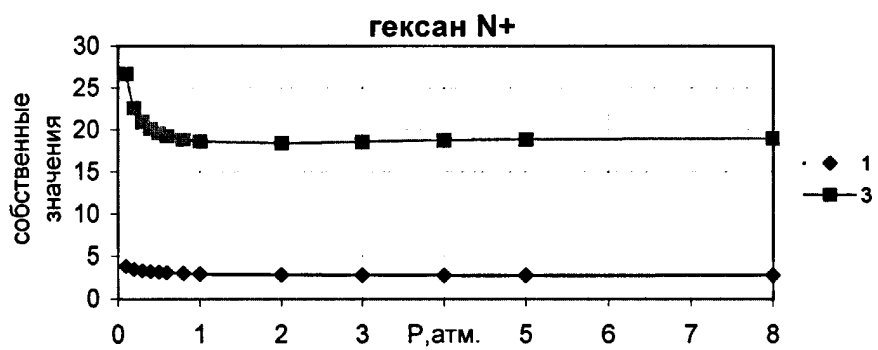
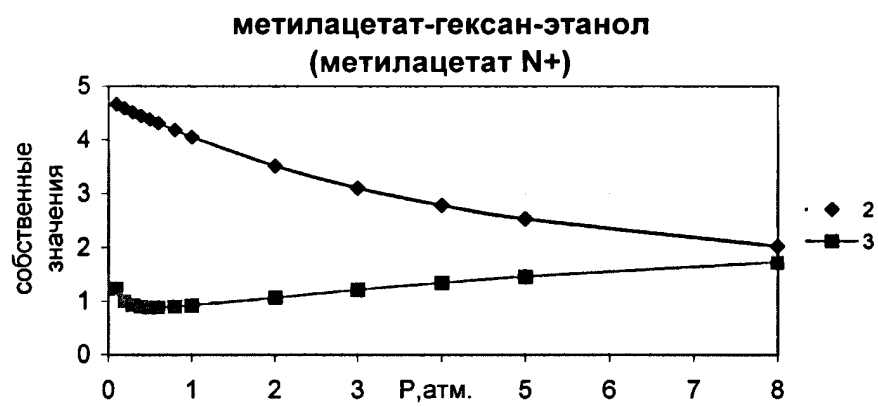


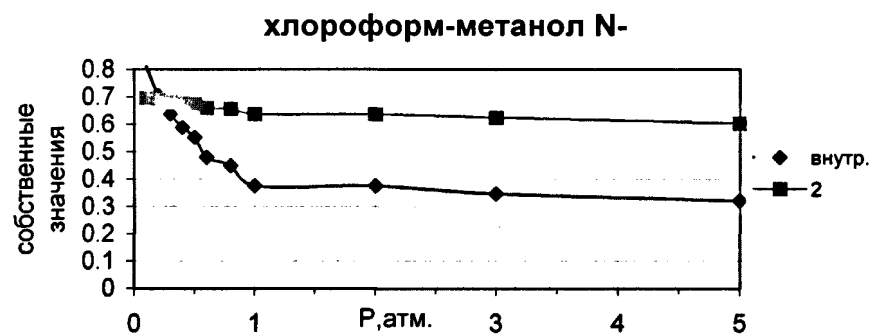
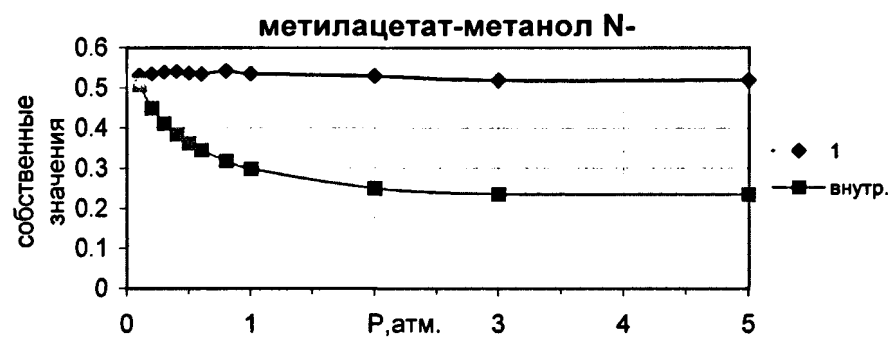
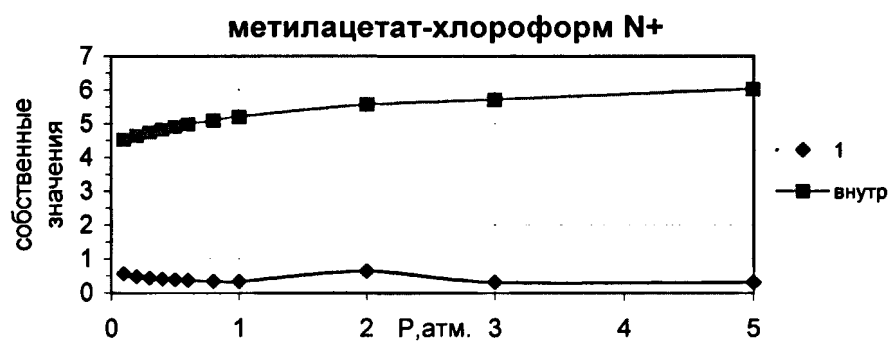
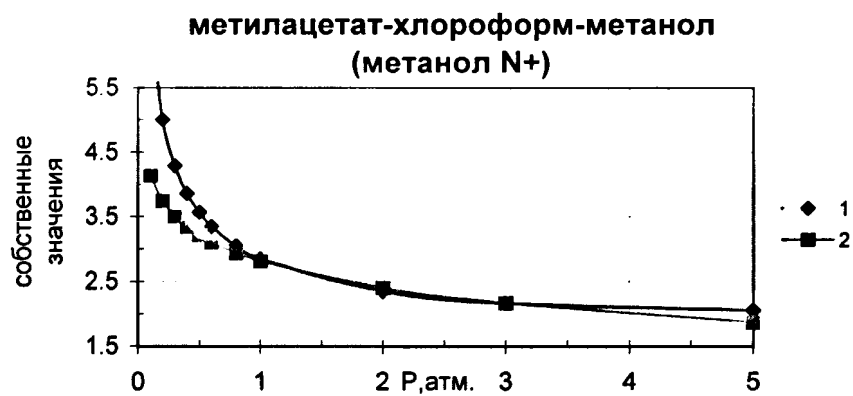
метилацетат-хлороформ N+



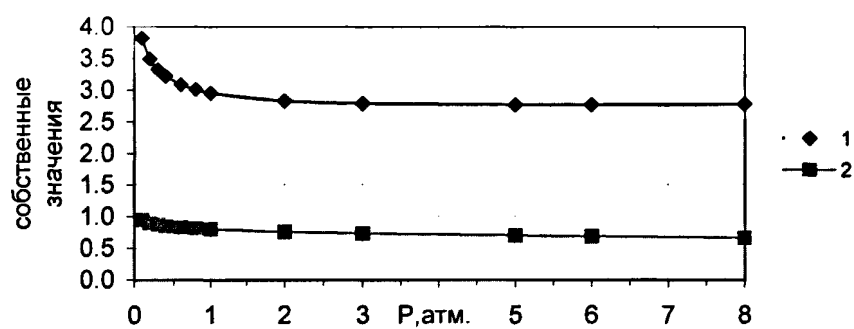
хлороформ-этанол N-



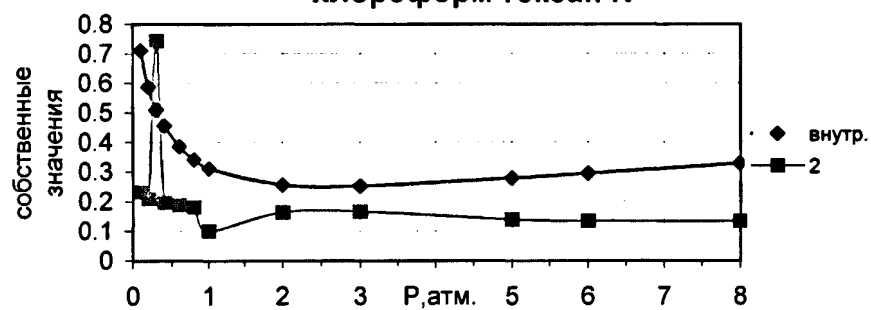




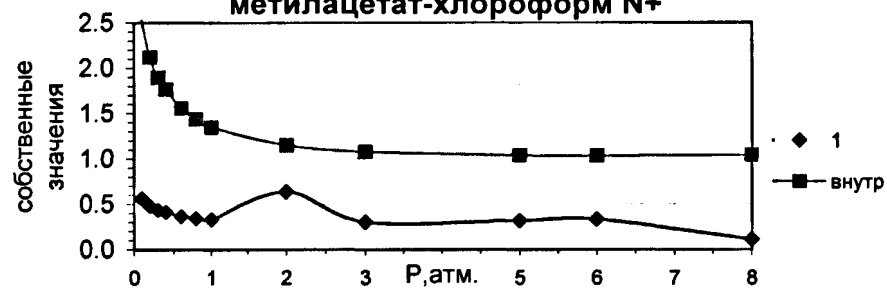
метилацетат-хлороформ-гексан
(гексан N+)



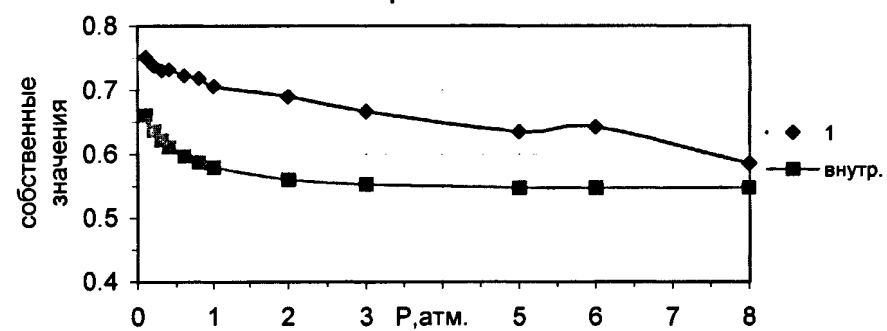
хлороформ-гексан N-

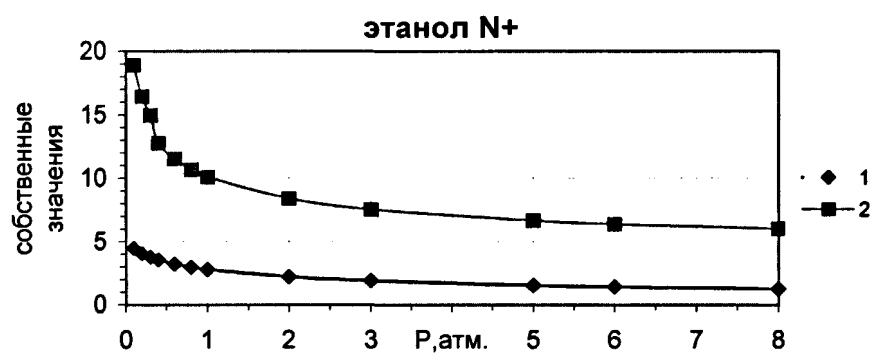
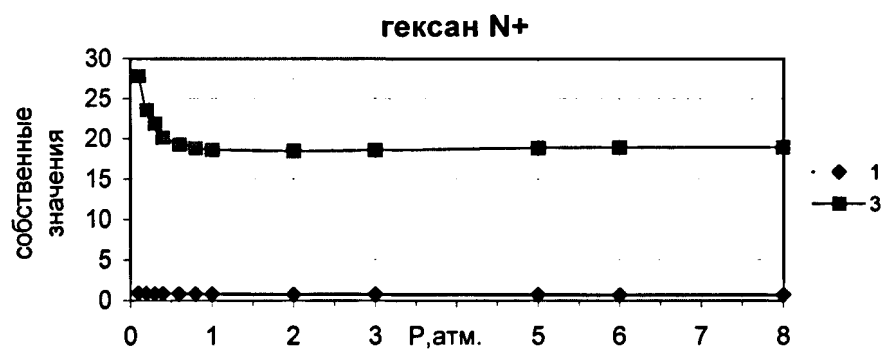


метилацетат-хлороформ N+

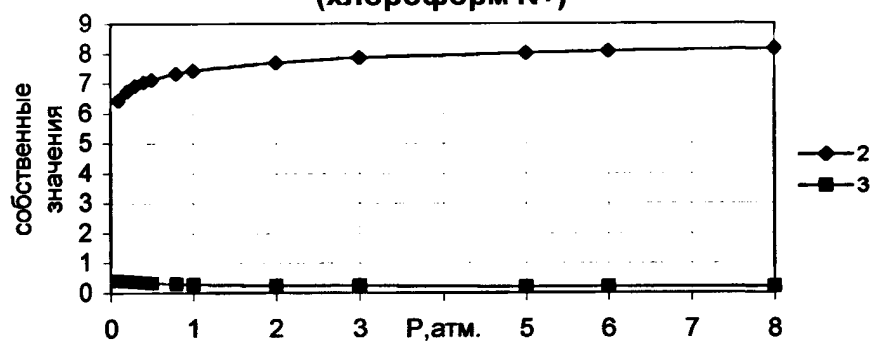


метилацетат-гексан N-

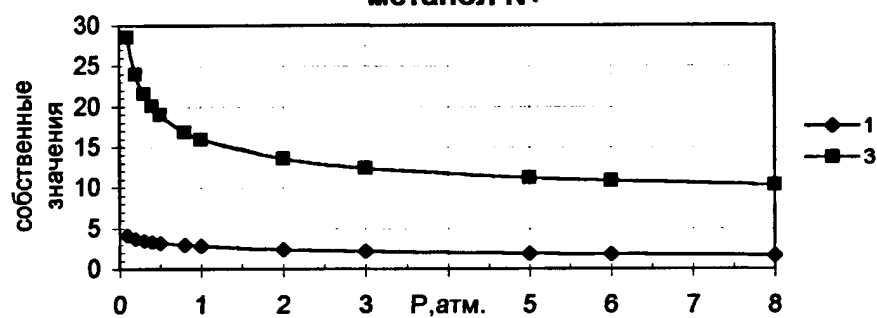




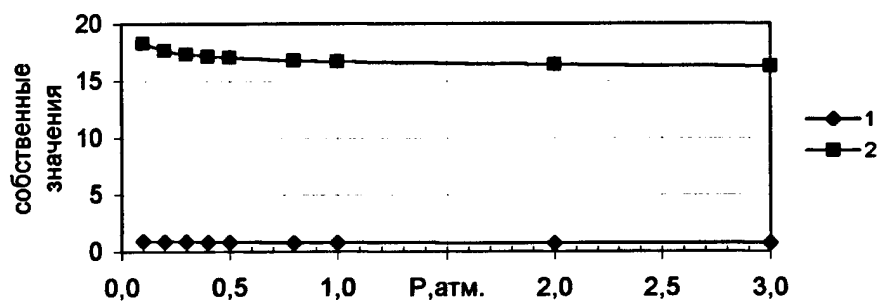
хлороформ-метанол-гексан
(хлороформ N+)



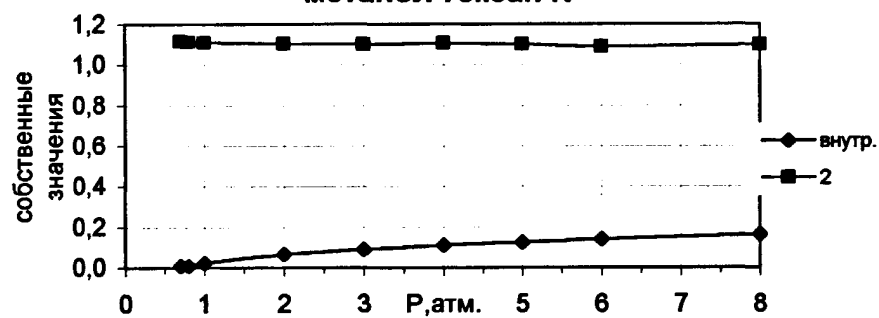
метанол N+



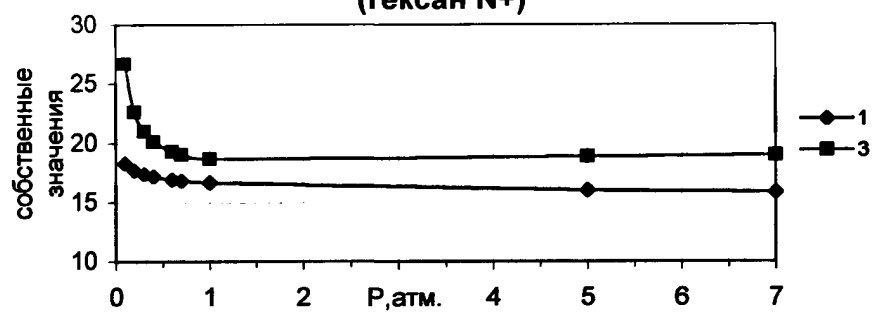
гексан N+



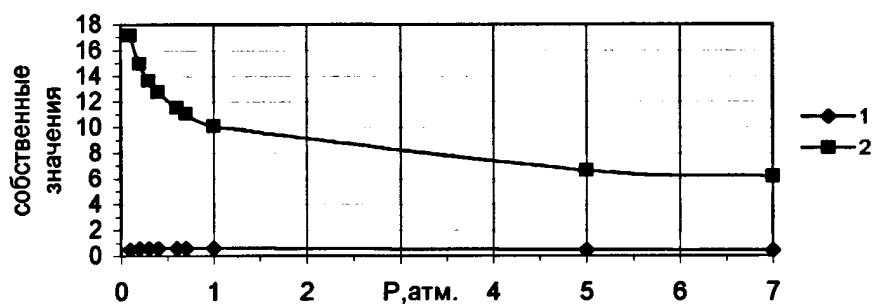
метанол-гексан N-



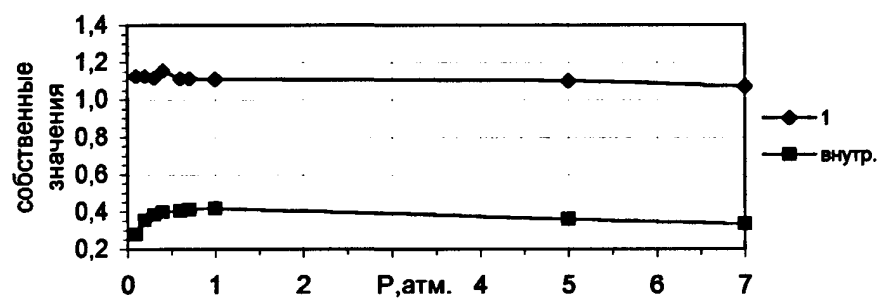
метанол-гексан-этанол
(гексан N+)

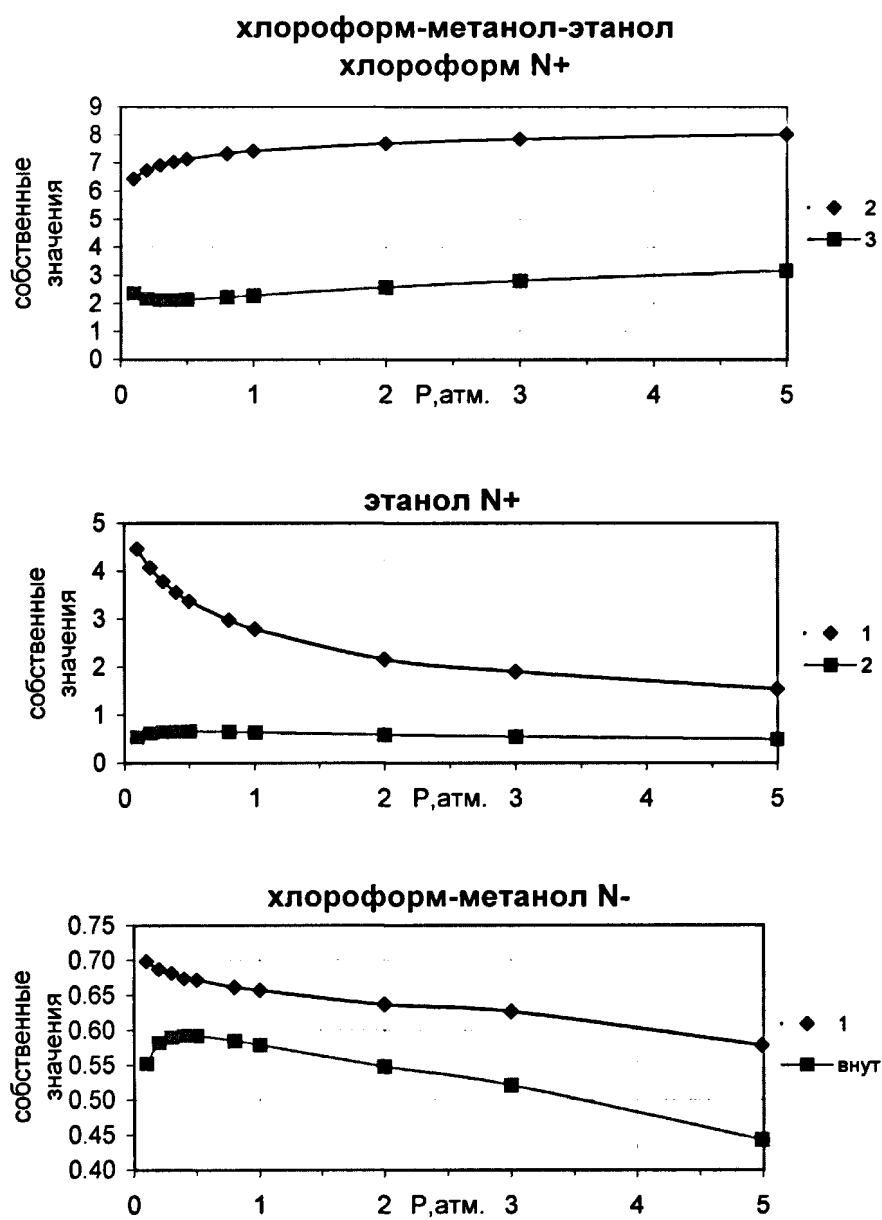


этанол N+

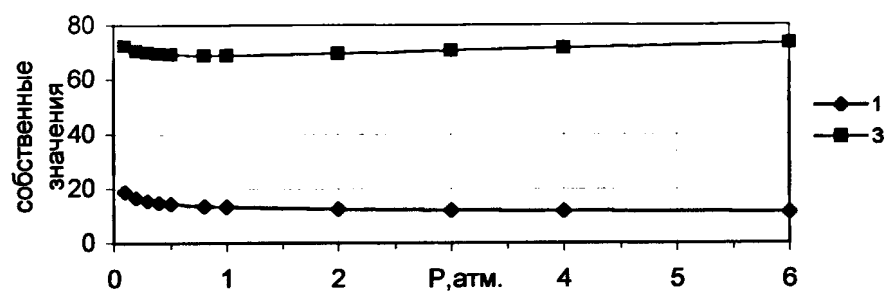


метанол-гексан N-

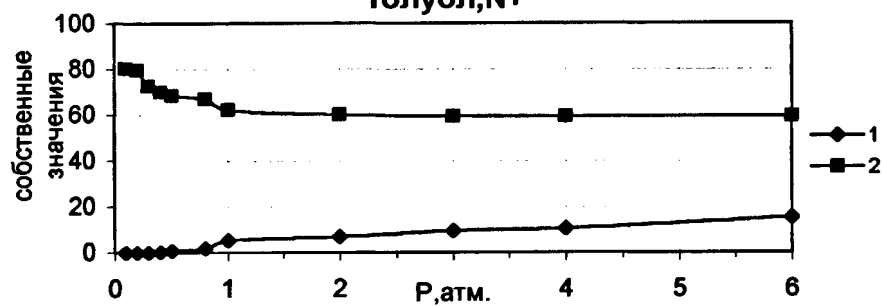




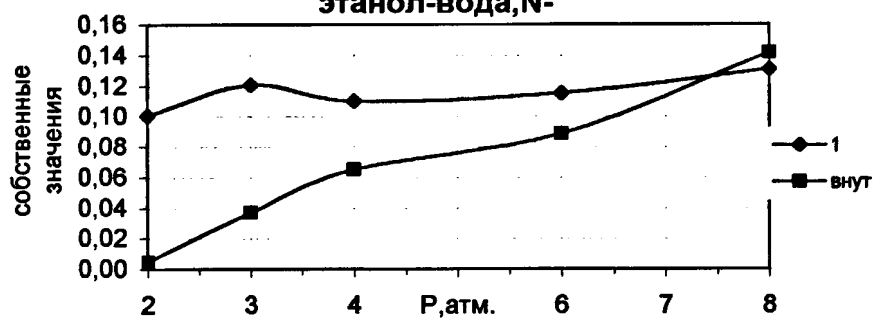
этанол-вода-толуол
(вода N+)



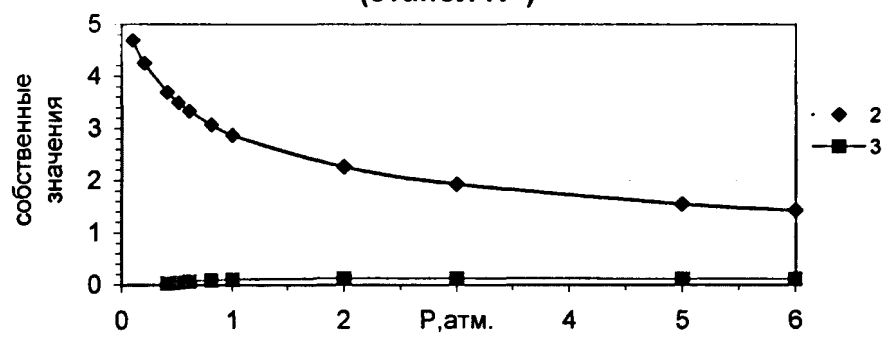
толуол, N+



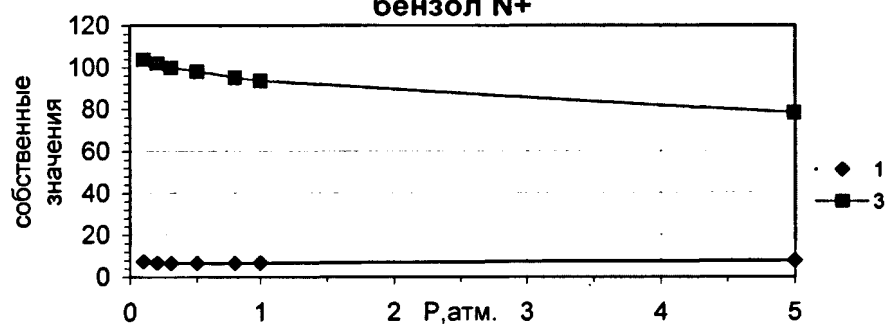
этанол-вода, N-



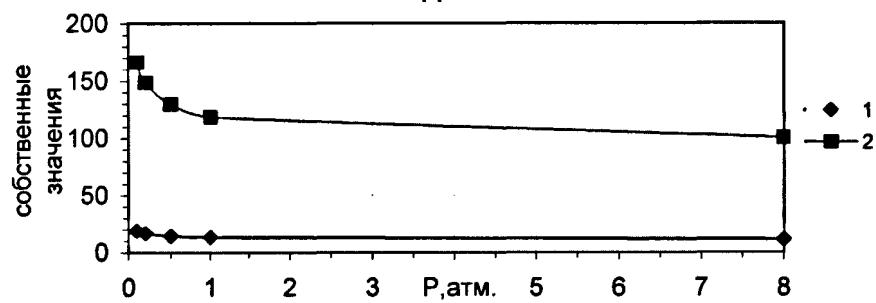
этанол-бензол-вода
(этанол N+)



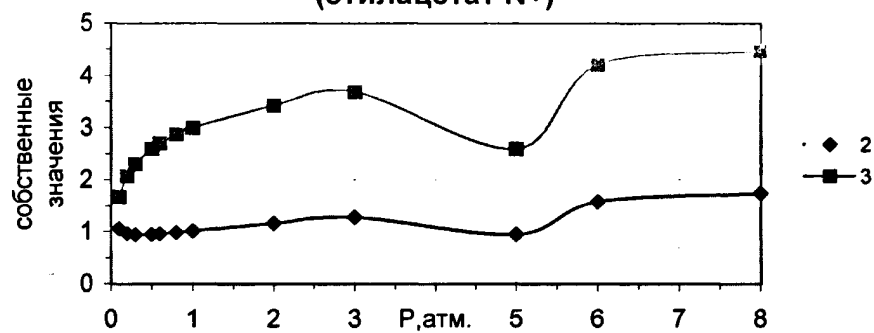
бензол N+



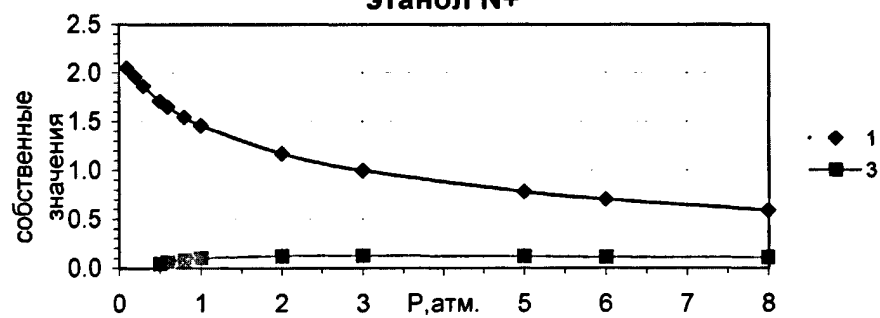
вода N+



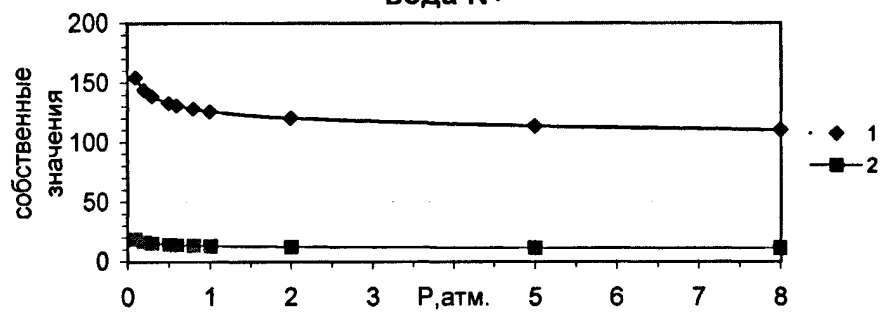
этилацетат-этанол-вода
(этилацетат N+)



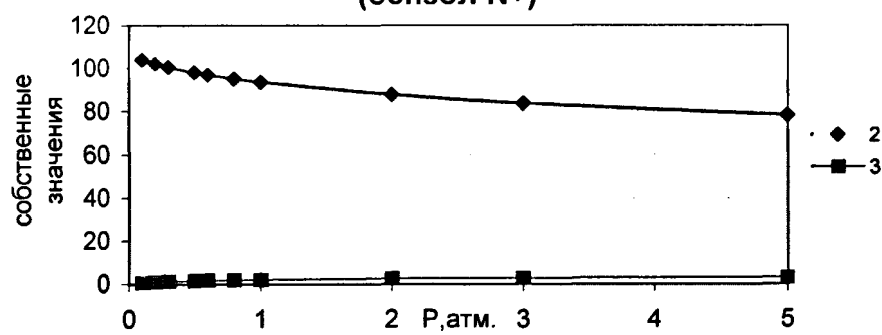
этанол N+



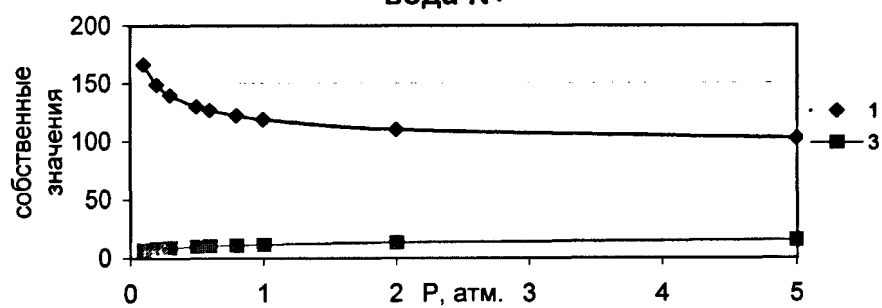
вода N+



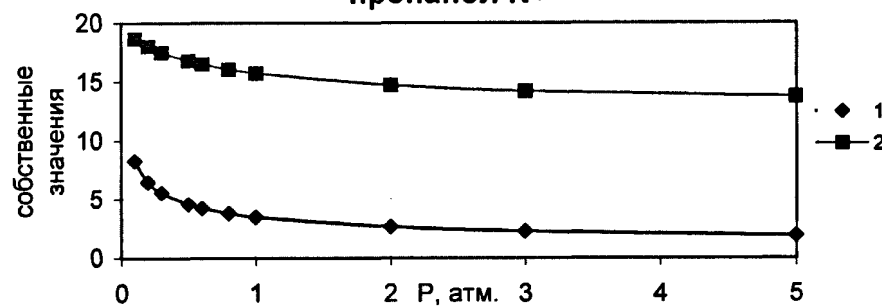
бензол-вода-пропанол
(бензол N+)



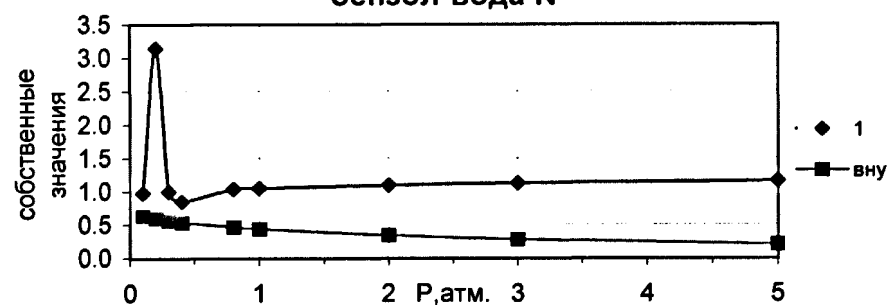
вода N+



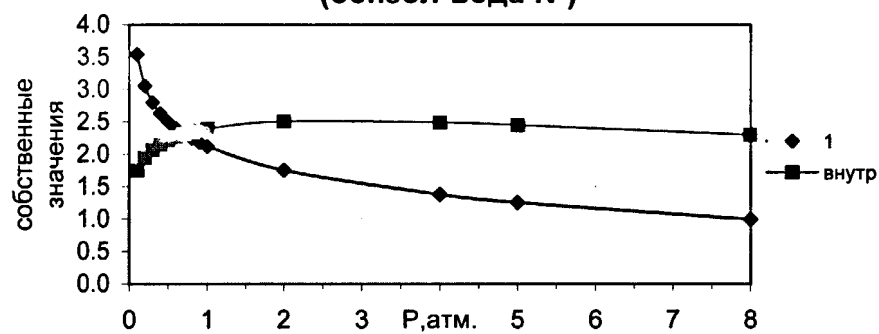
пропанол N+



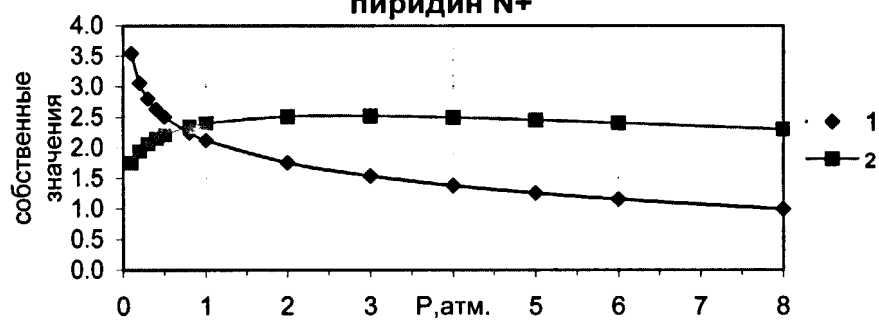
бензол-вода N-



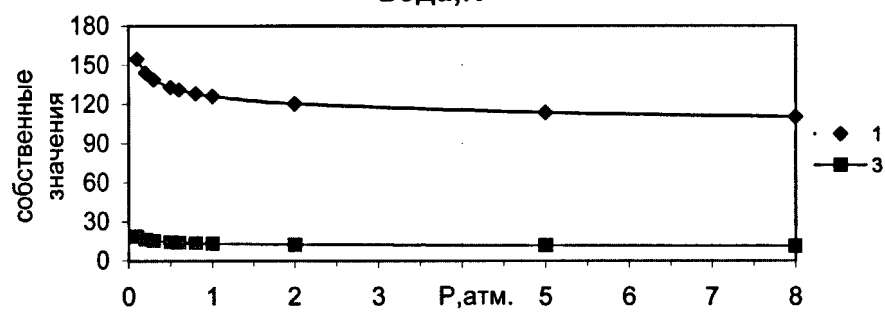
бензол-вода-пиридин
(бензол-вода N-)

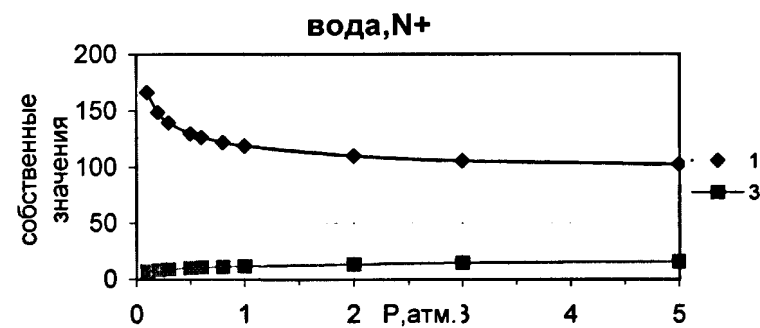
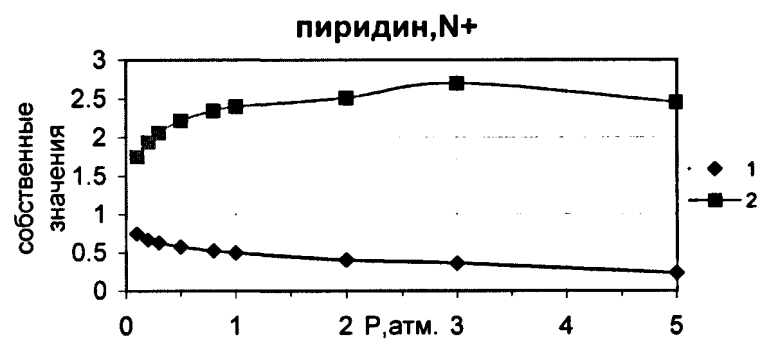
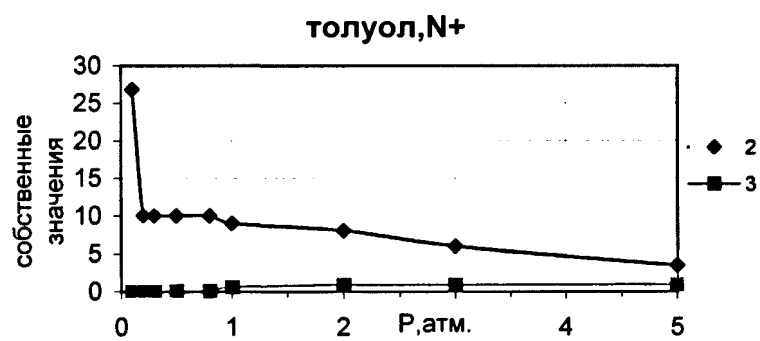
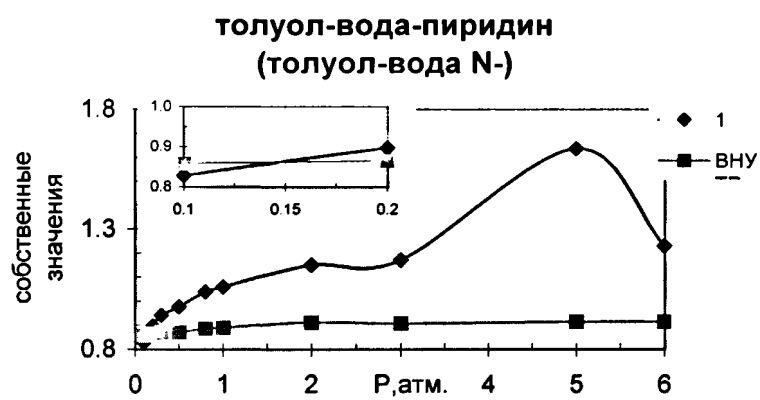


пиридин N+

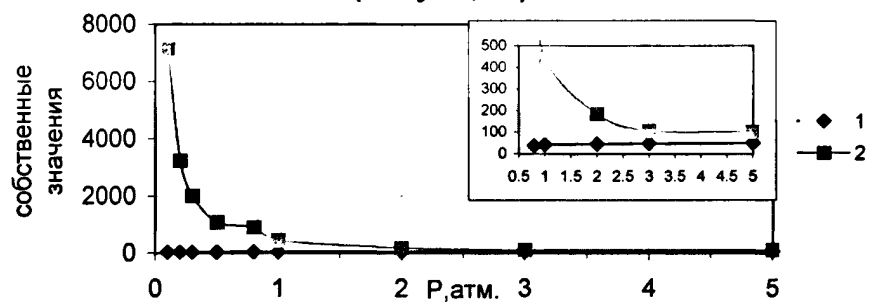


вода, N+

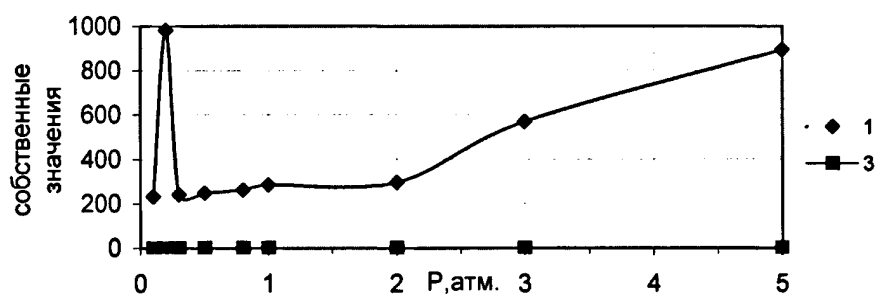




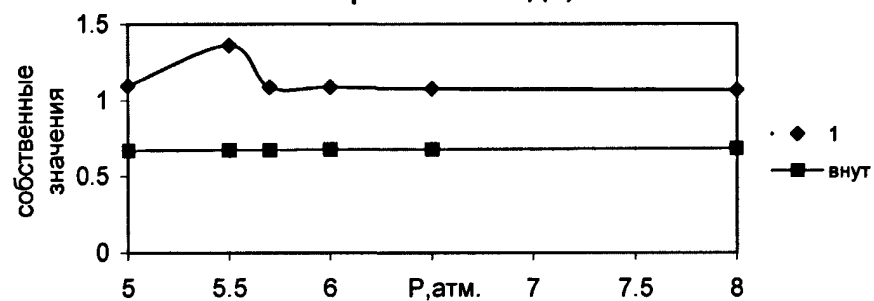
изопропанол-вода-толуол
(толуол, N+)

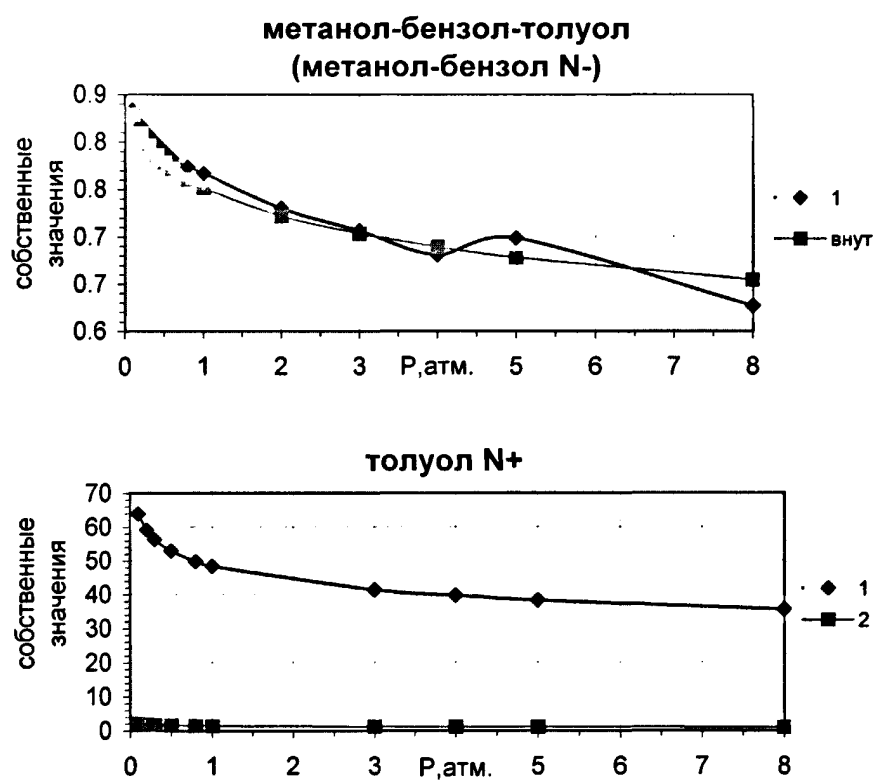


вода, N+

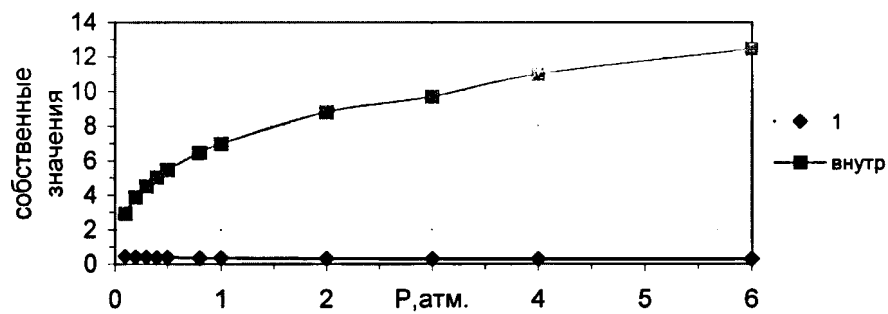


изопропанол-вода, N-

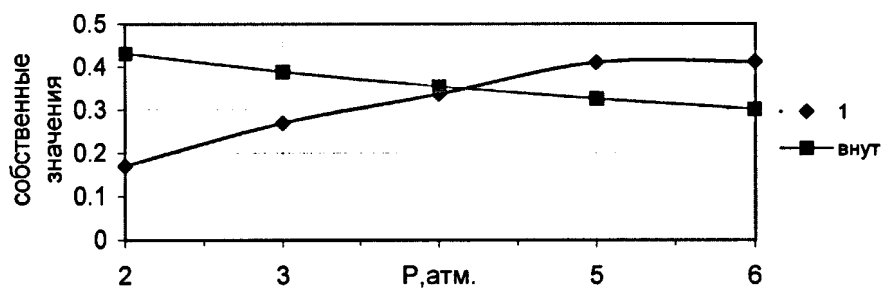




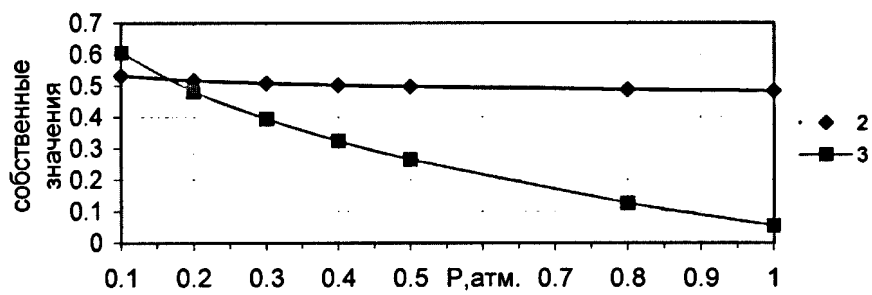
ацетон-хлороформ-вода
(ацетон-хлороформ N+)



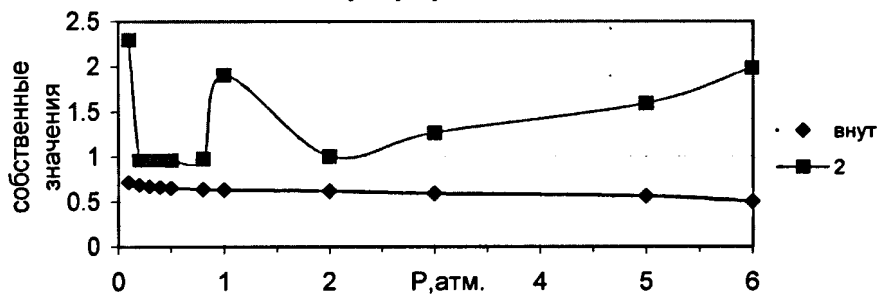
ацетон-вода N-



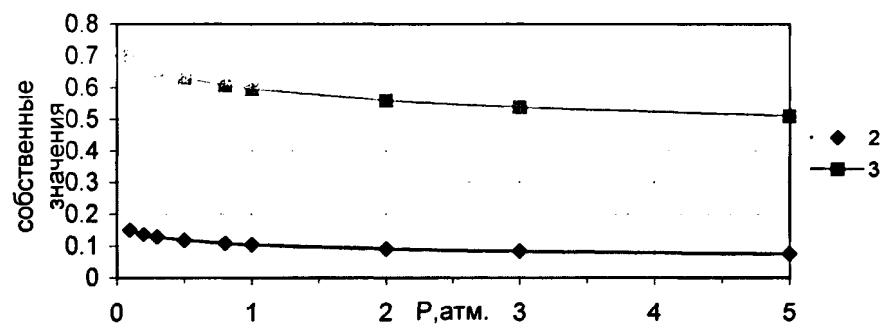
ацетон, N-



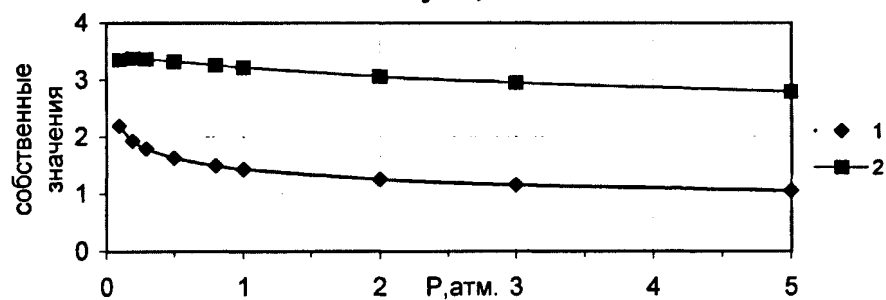
хлороформ-вода, N-

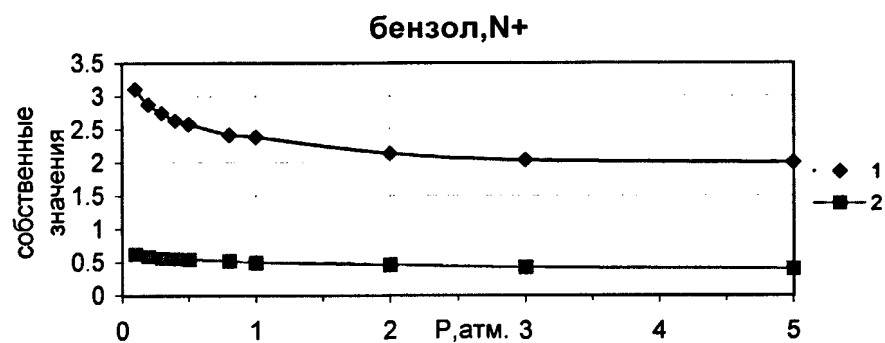
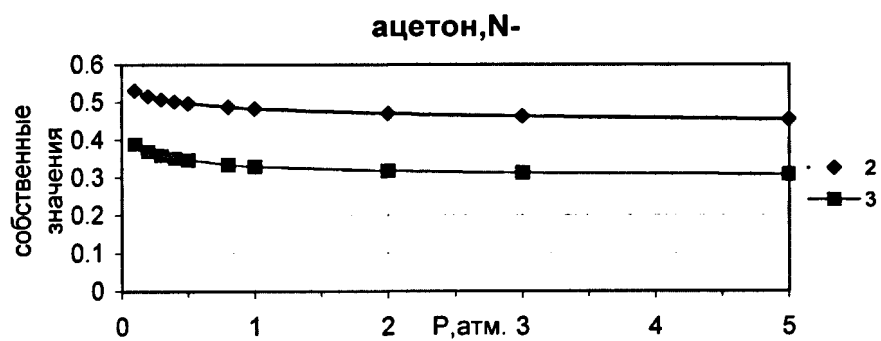
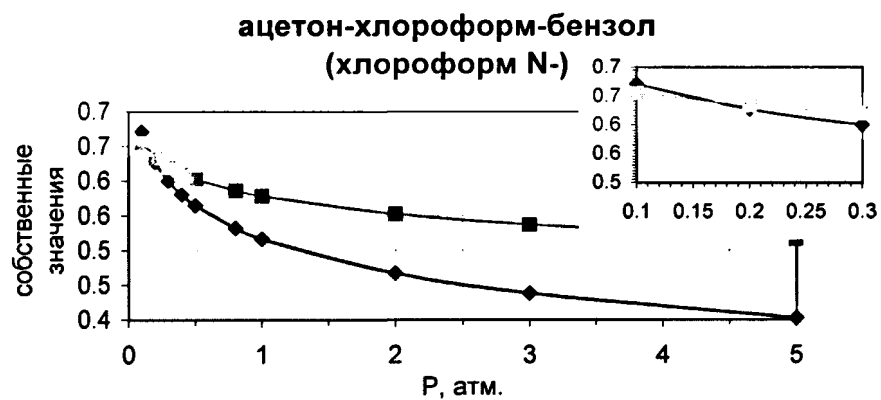


бензол-дихлорэтан-толуол
(бензол,N-)

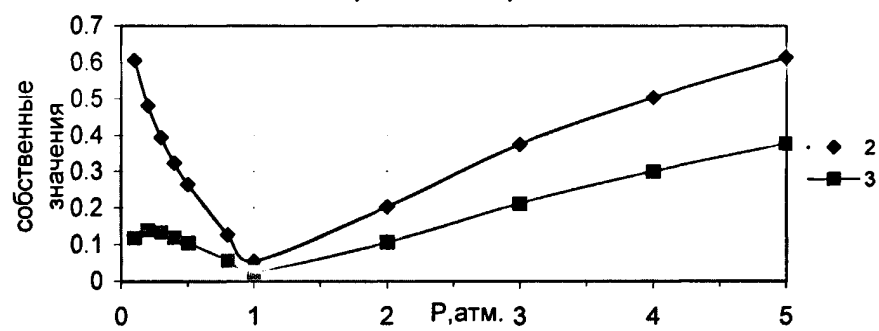


толуол,N+

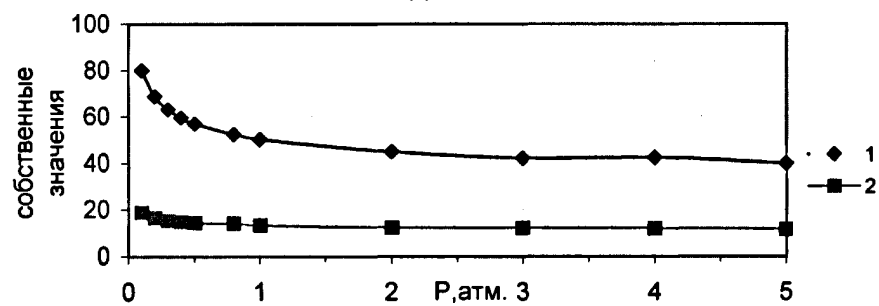




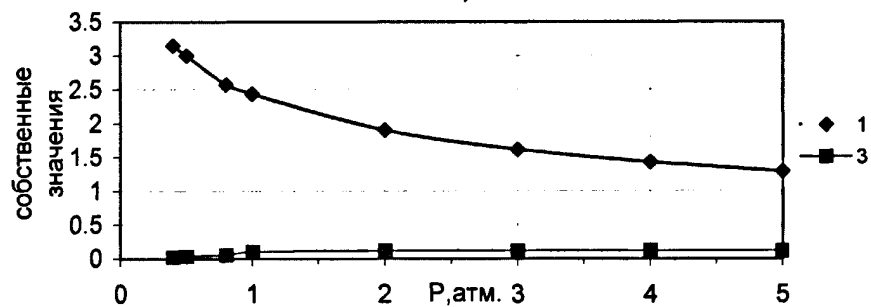
ацетон-этанол-вода
(ацетон N-)



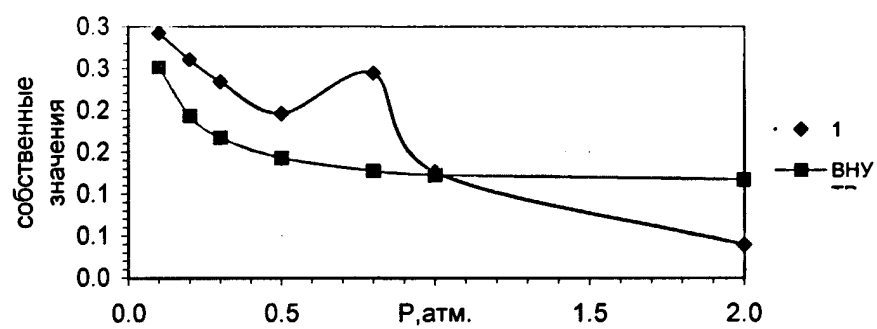
вода N+



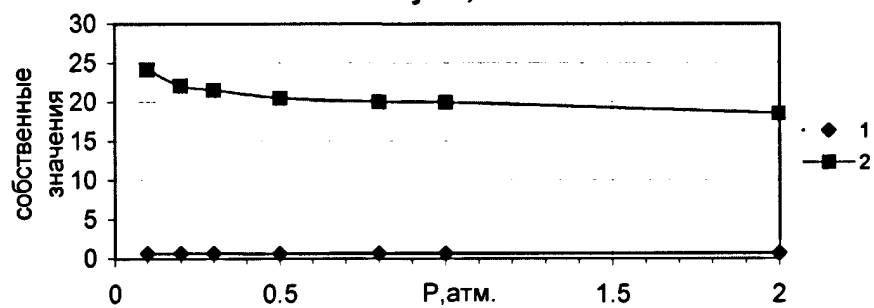
этанол, N+

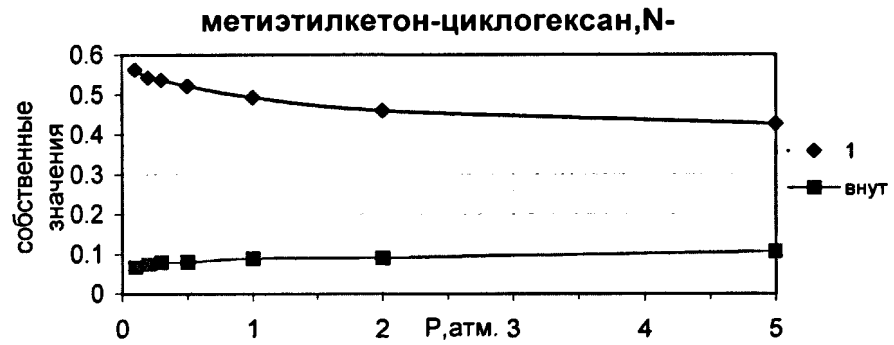
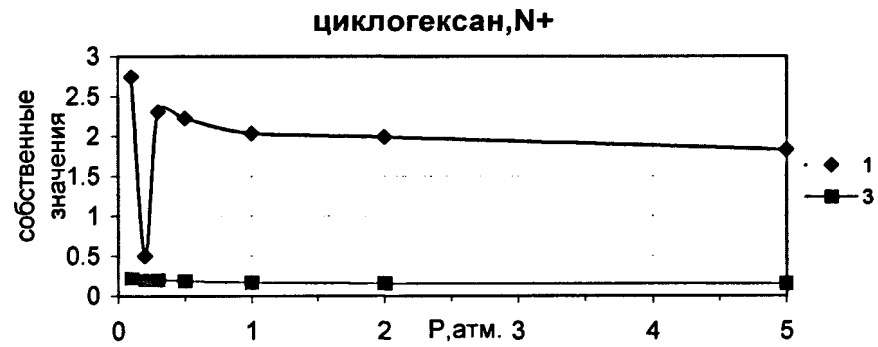
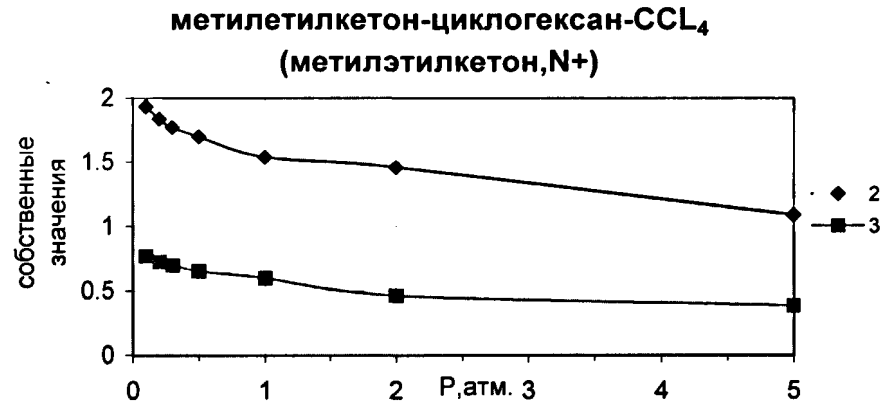


диоксан-этанол-толуол
(диоксан-этанол N-)

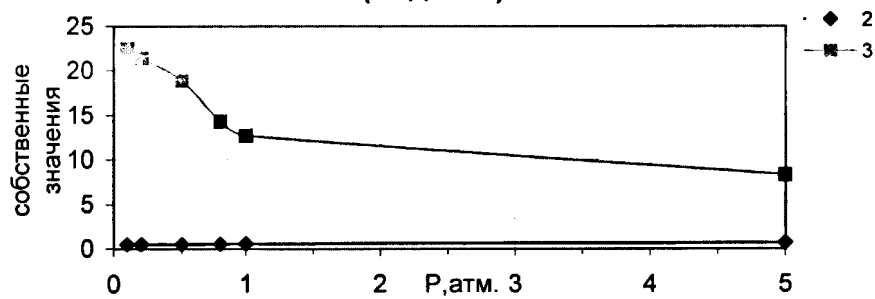


толуол, N+

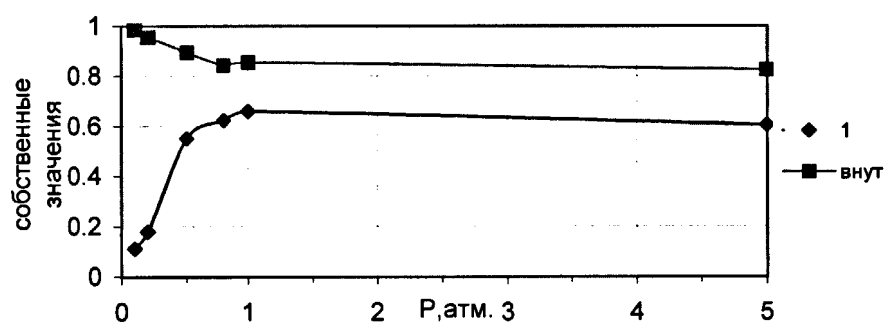




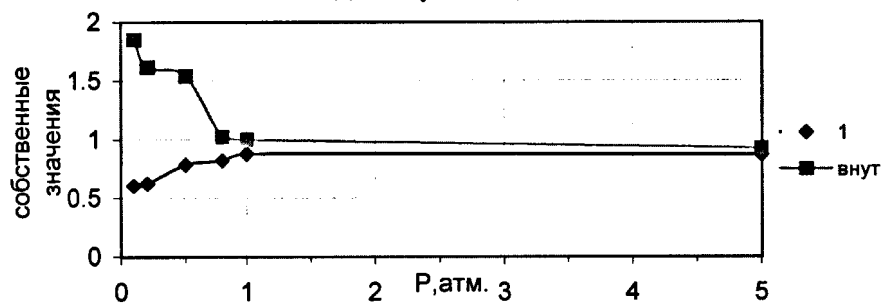
вода-муравьиная кислота-пиридин
(вода N+)



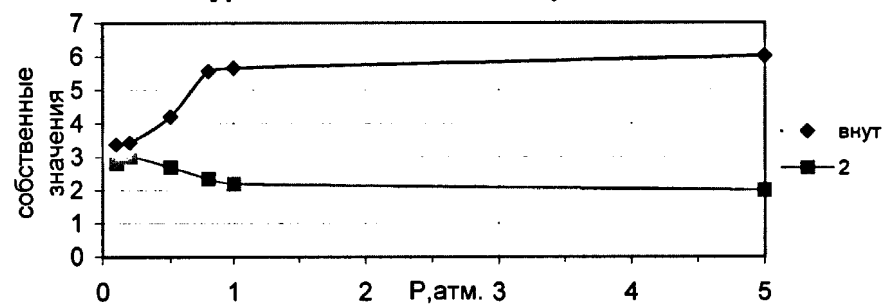
вода-муравьиная кислота, N-



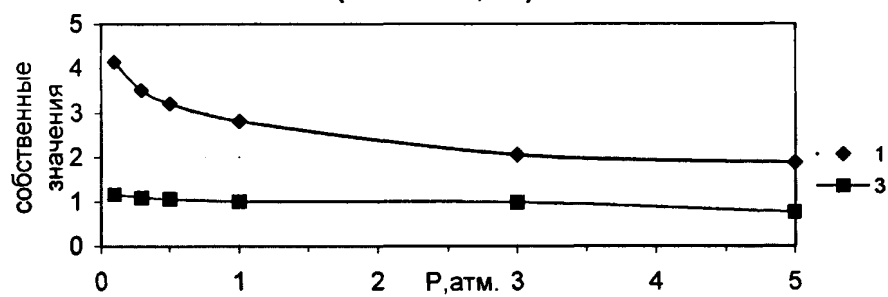
вода-пиридин, N-



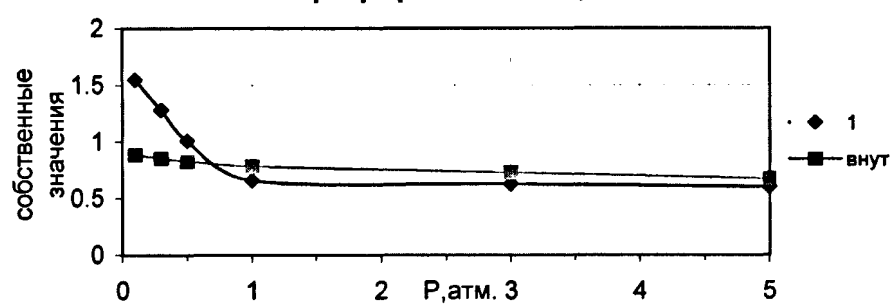
муравьиная кислота-пиридин, N-



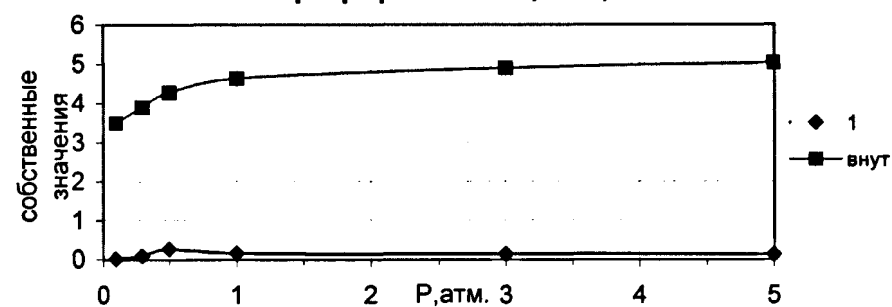
хлороформ-метанол-этилацетат
(метанол,N+)

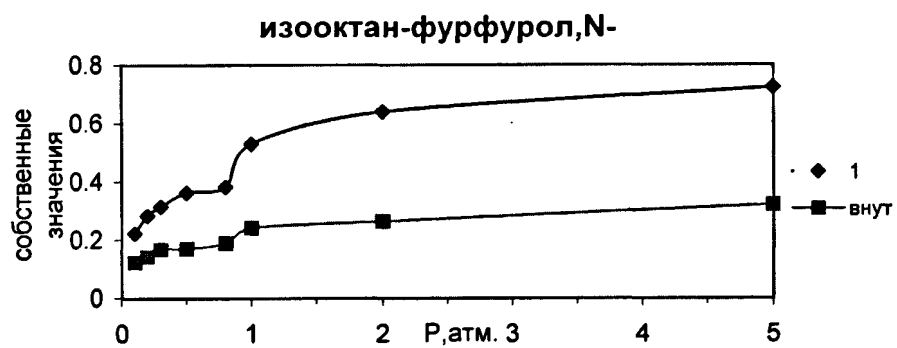
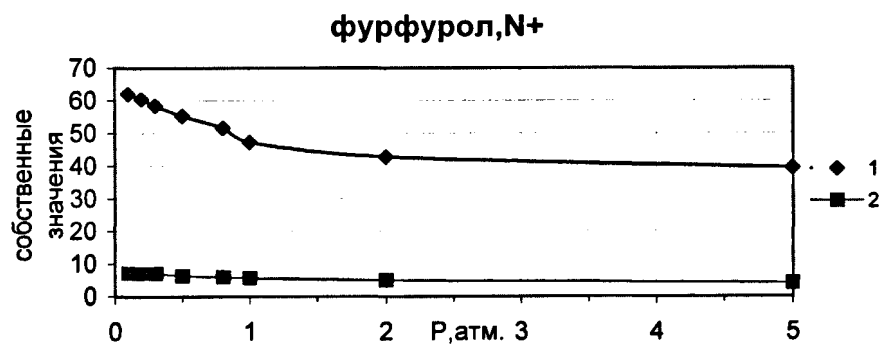
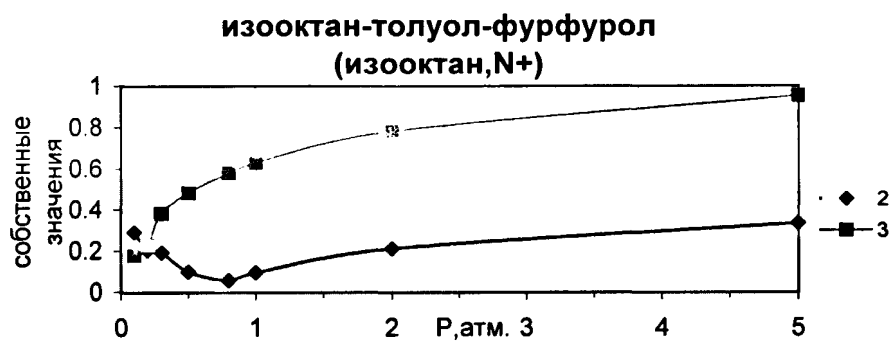


хлороформ-метанол,N-

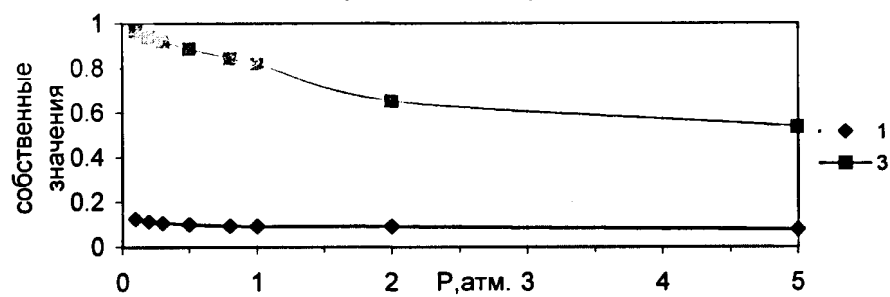


хлороформ-этилацетат,N-

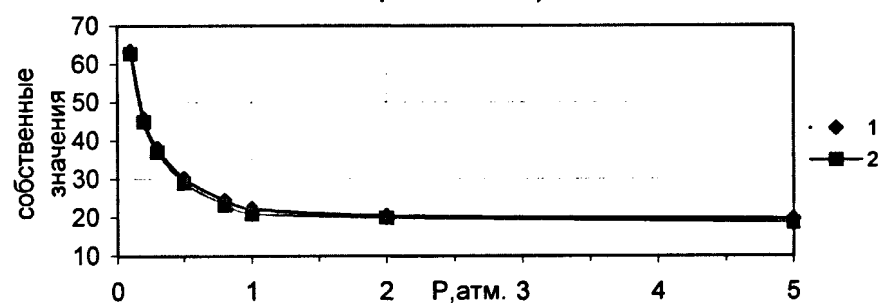




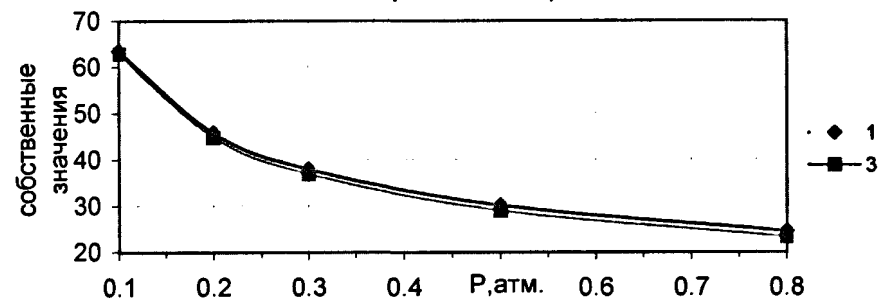
гексан-гексен-1-этилцелозольв
(гексен-1,N+)



этилцелозольв,N+



этилцелозольв,N+

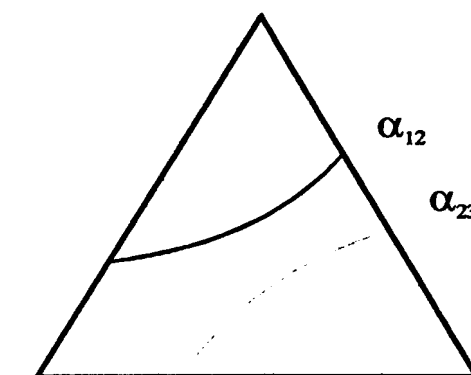
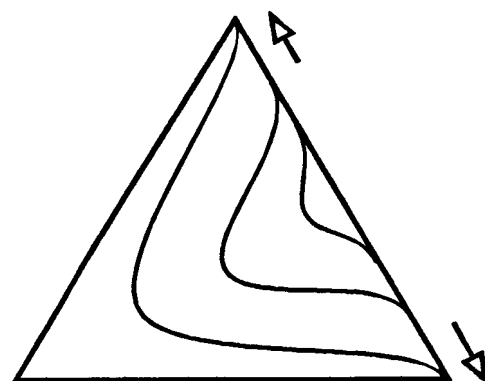
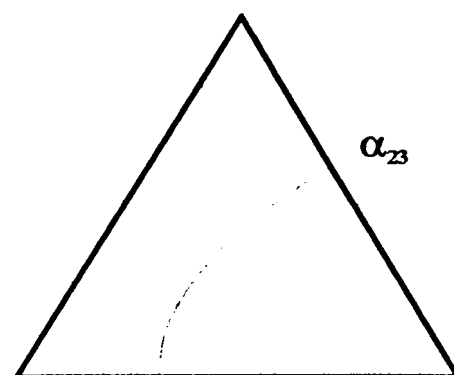
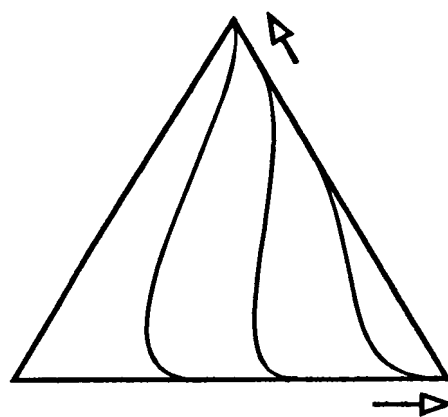
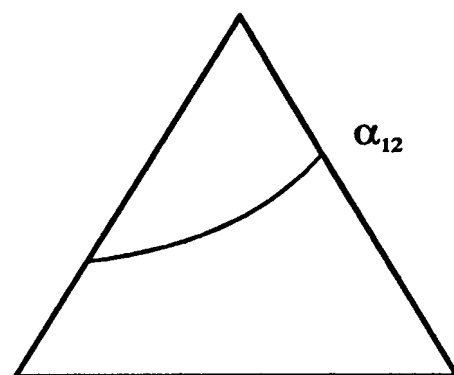
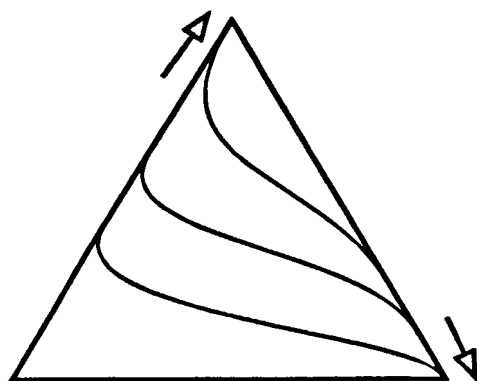
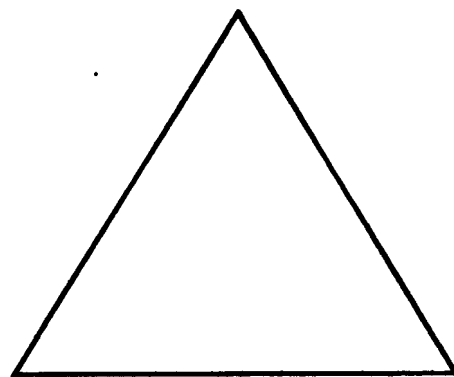
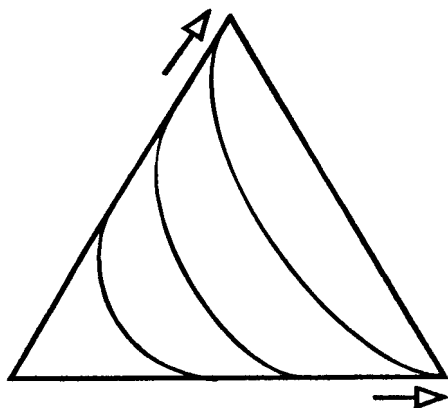


Приложение 4

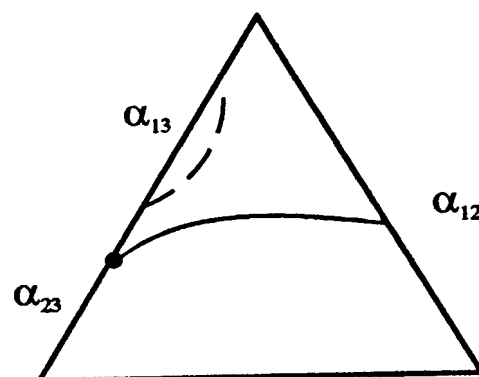
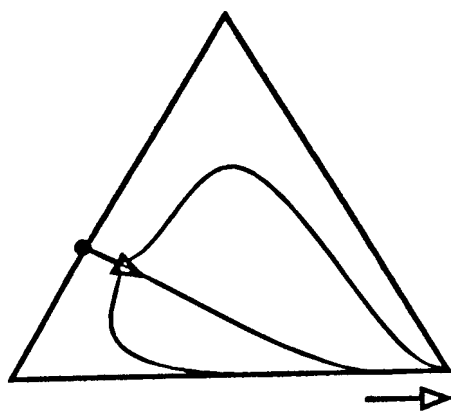
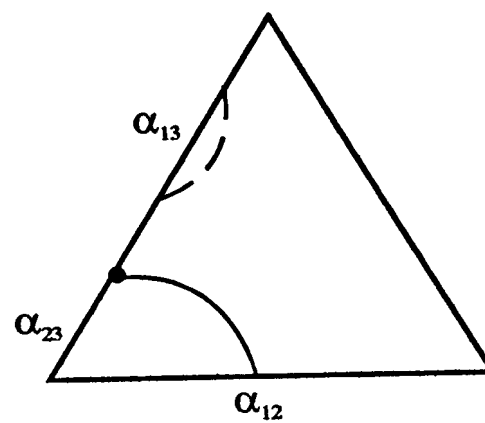
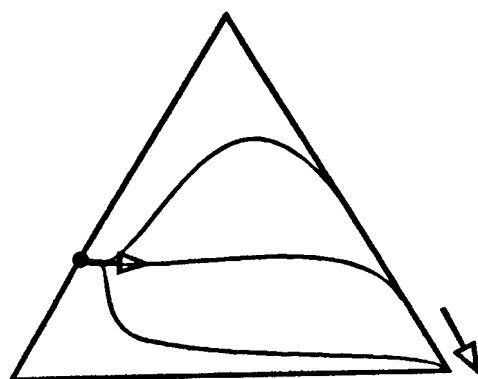
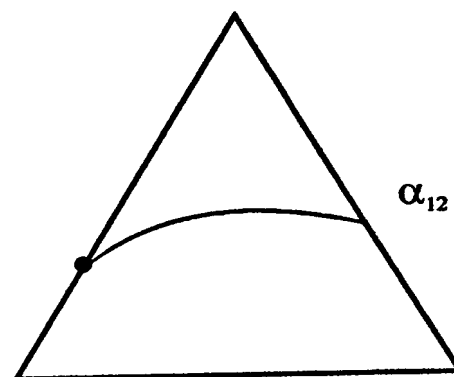
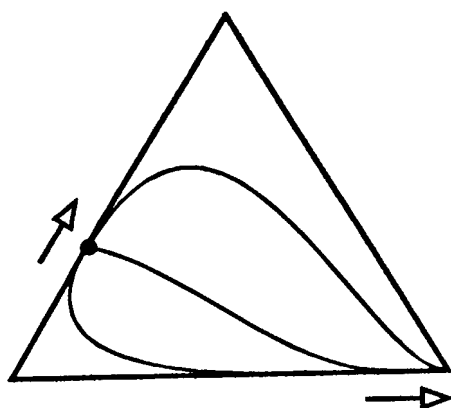
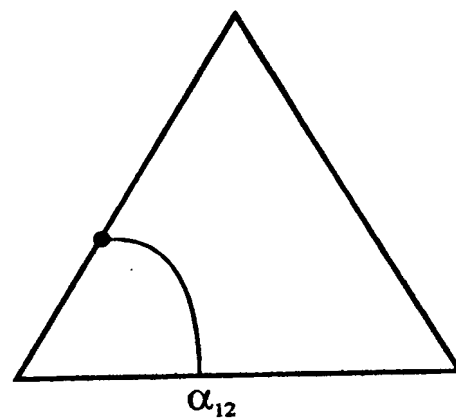
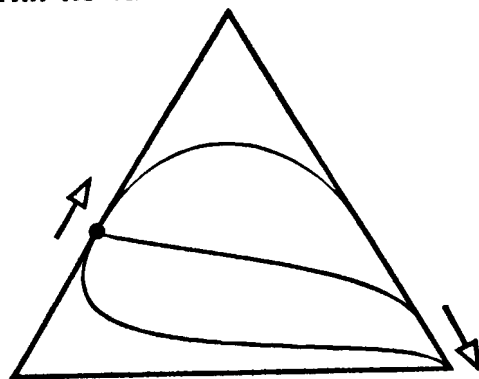


- — особая точка типа Седло
- — особая точка типа Узел
- — ведущее направление
- — — — — единичная α_{12} линия
- — — — — единичная α_{13} линия
- — — — — единичная α_{23} линия
- — единичная (односторонняя) α_{12} линия
- — единичная (односторонняя) α_{13} линия
- — единичная (односторонняя) α_{23} линия

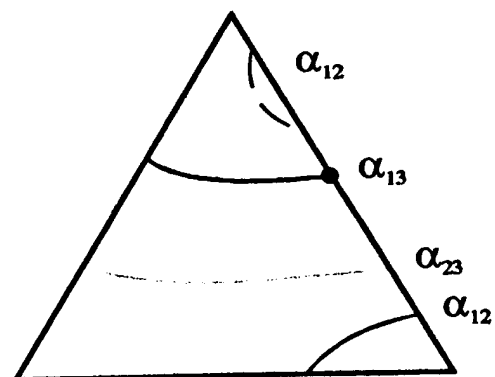
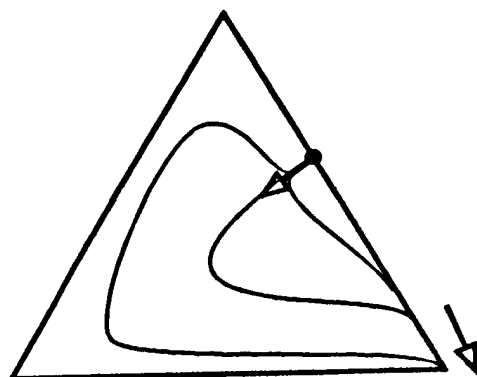
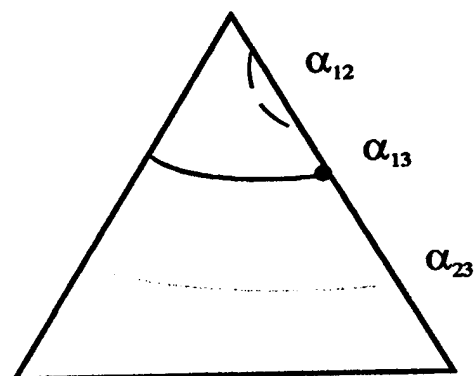
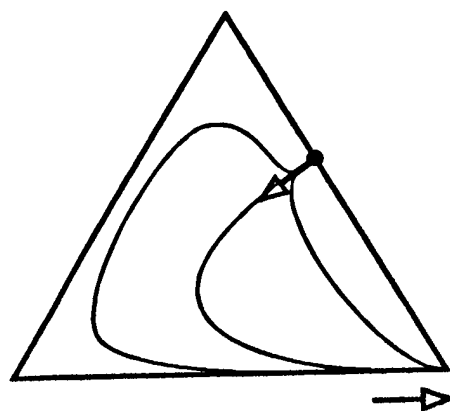
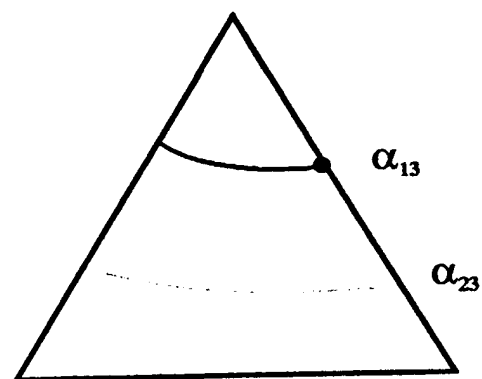
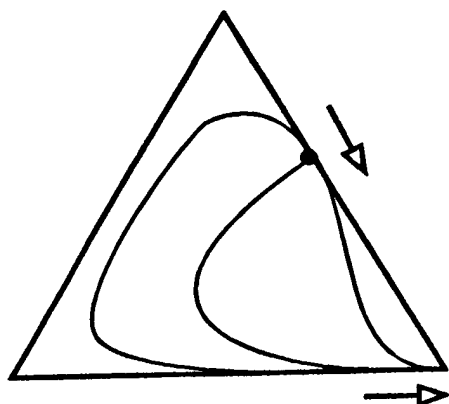
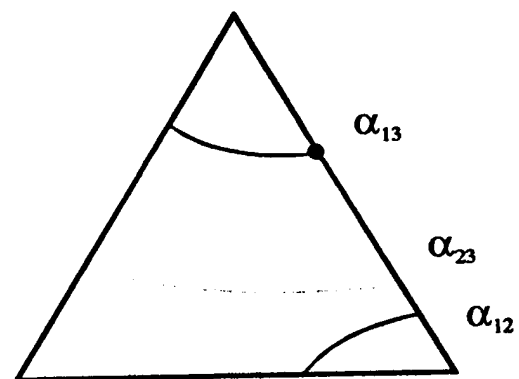
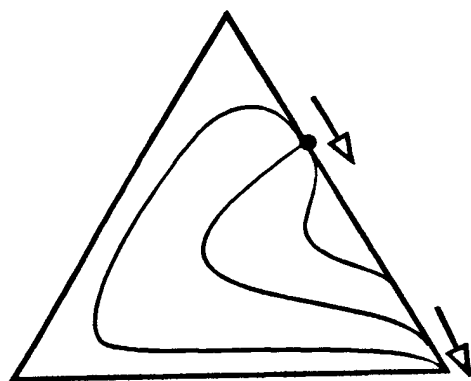
Тип 0.0-1



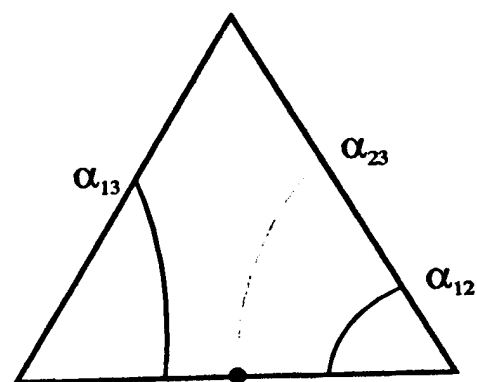
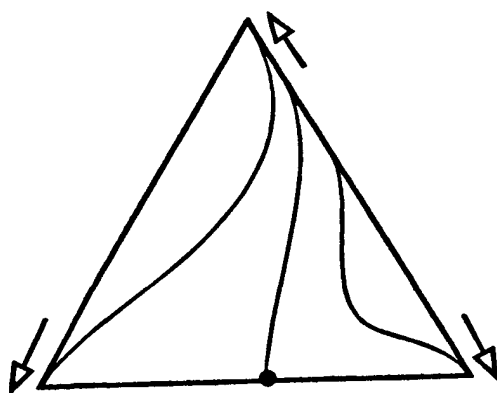
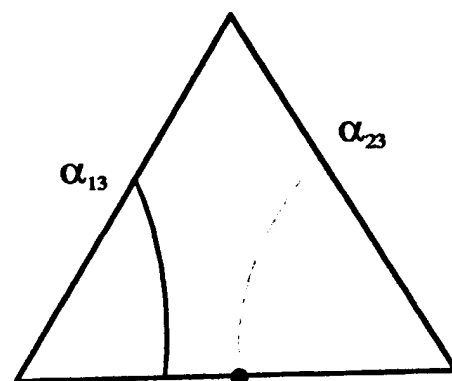
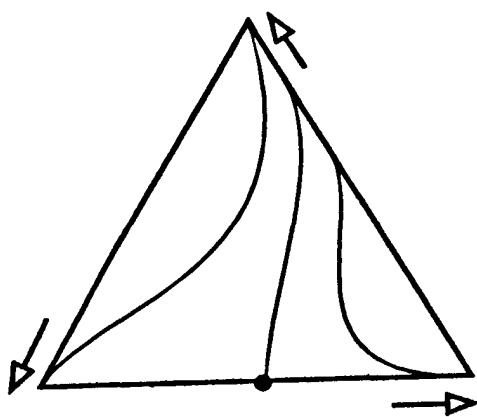
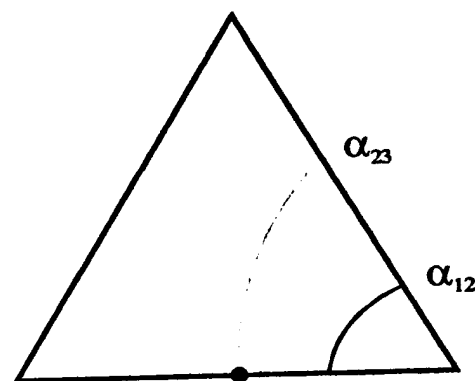
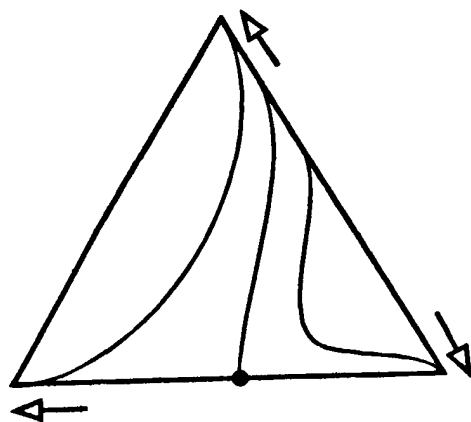
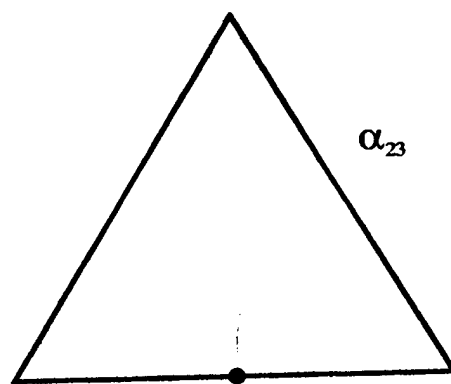
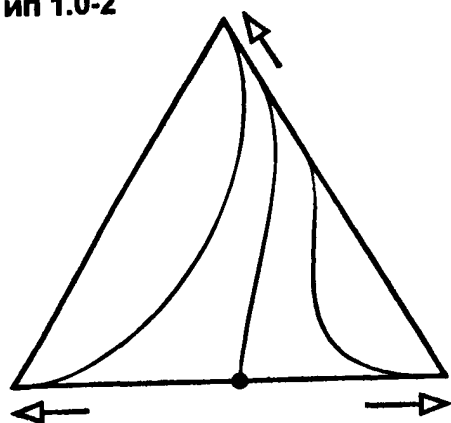
Тип 1.0-1а



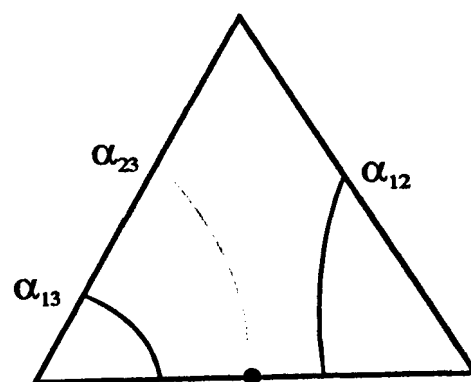
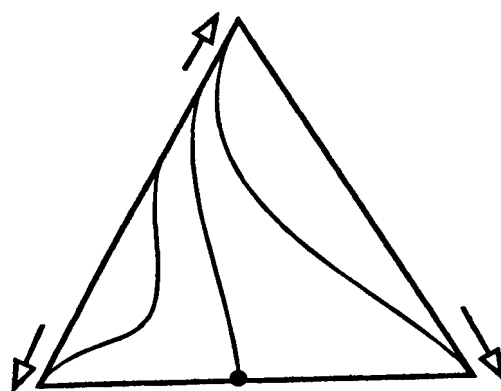
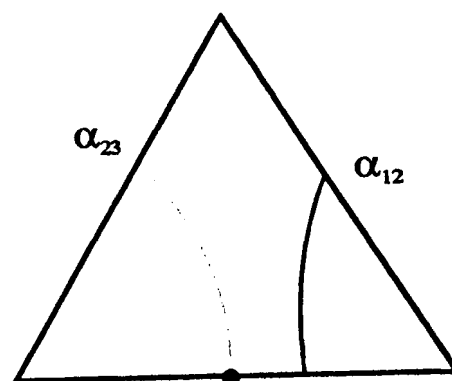
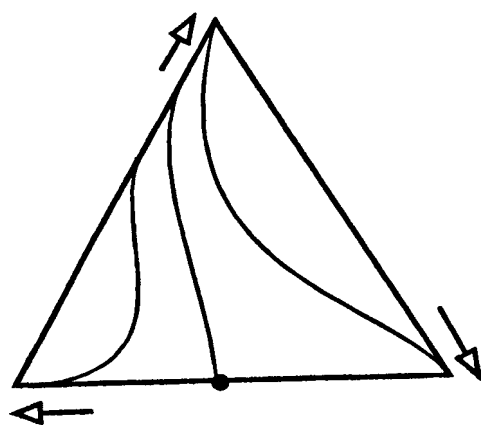
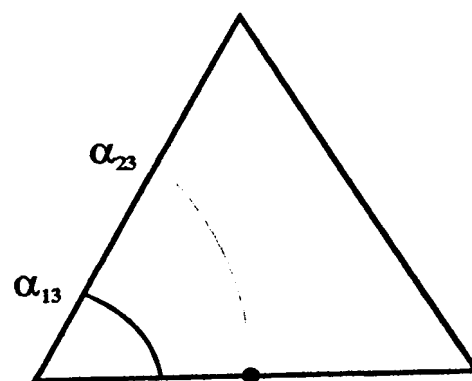
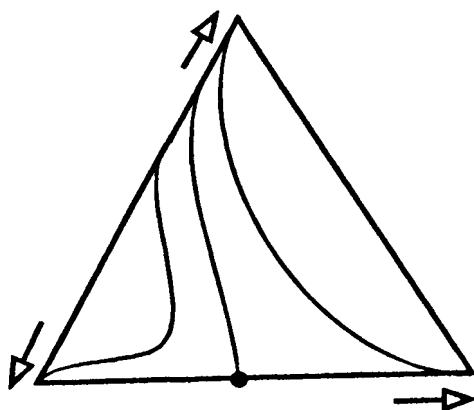
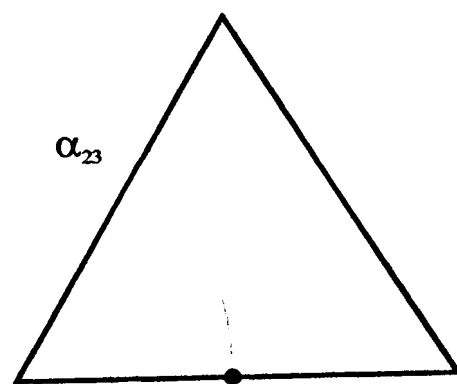
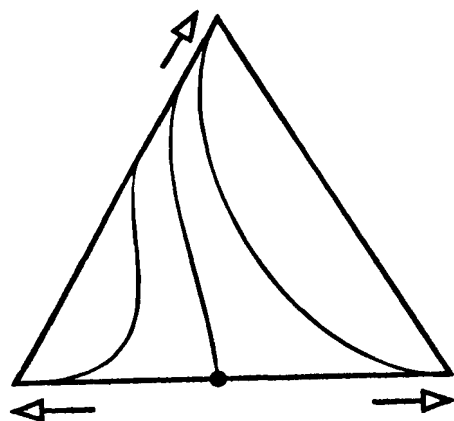
Тип 1.0-16

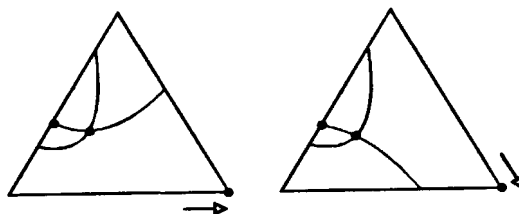


Тип 1.0-2

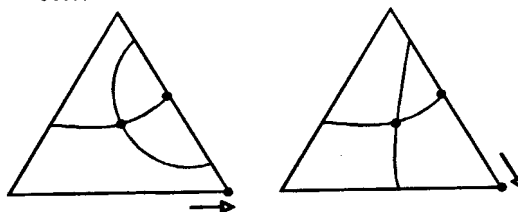


Тип 1.0-2 (продолжение)

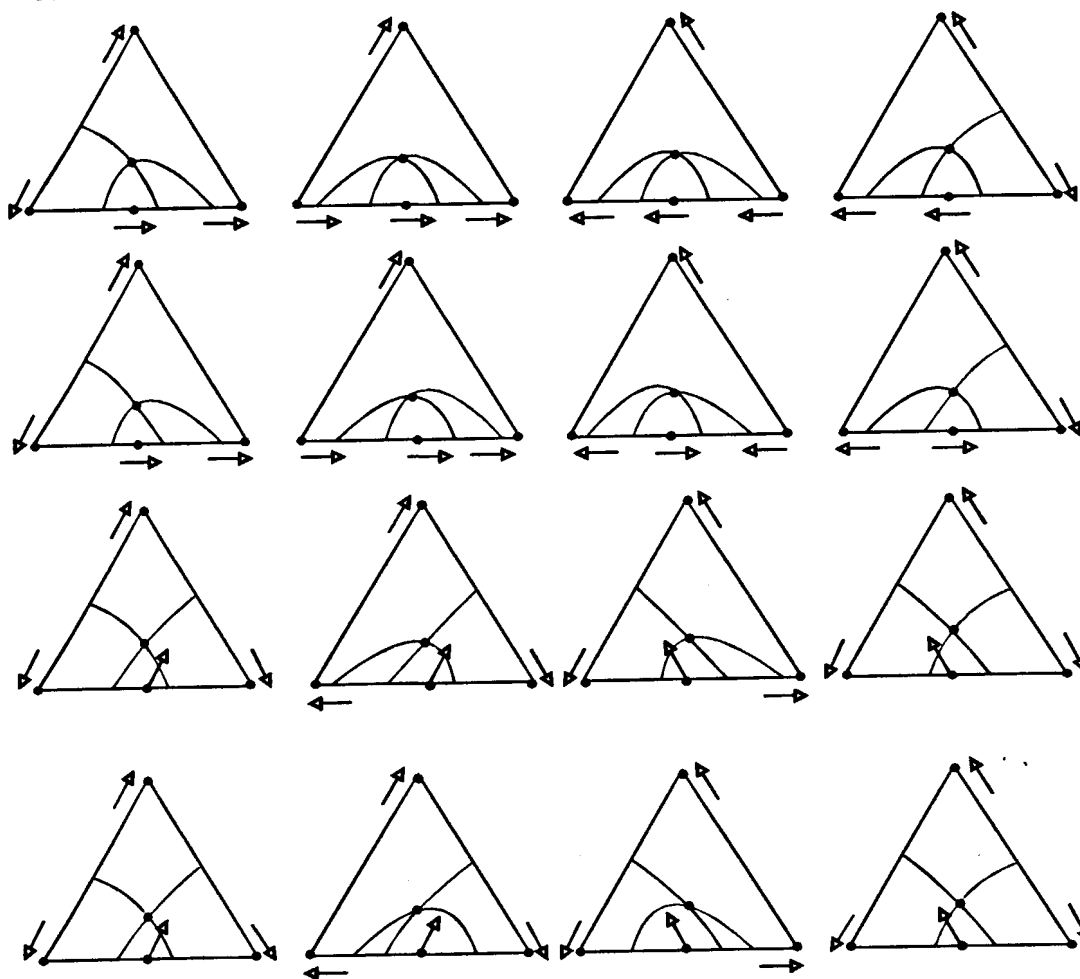




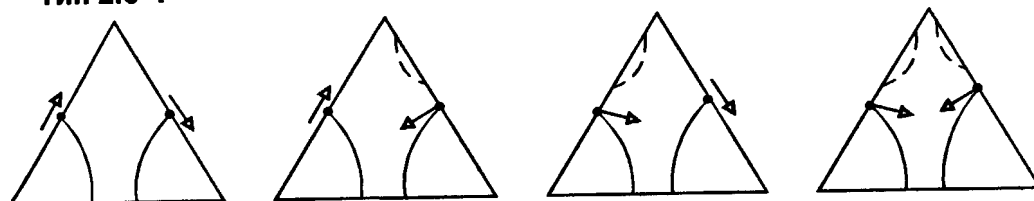
Тип 1.1-1б



Тип 1.1-2

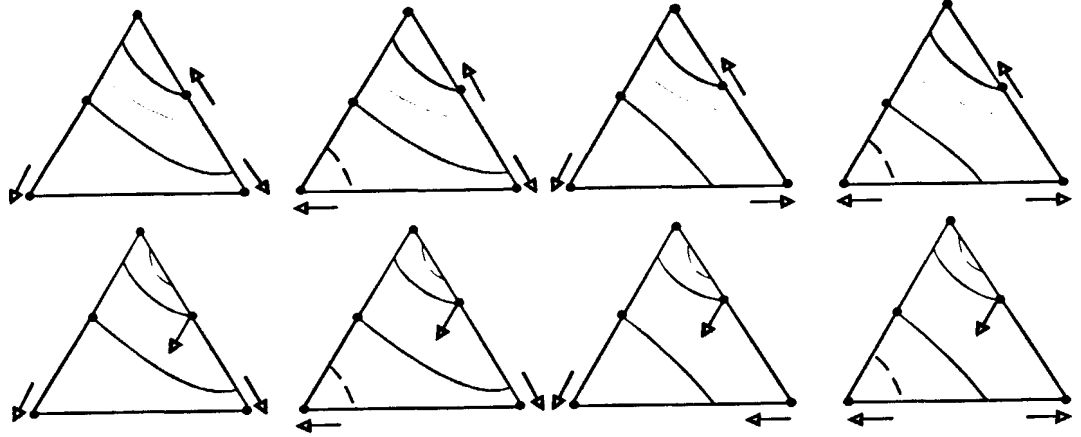


Тип 2.0-1

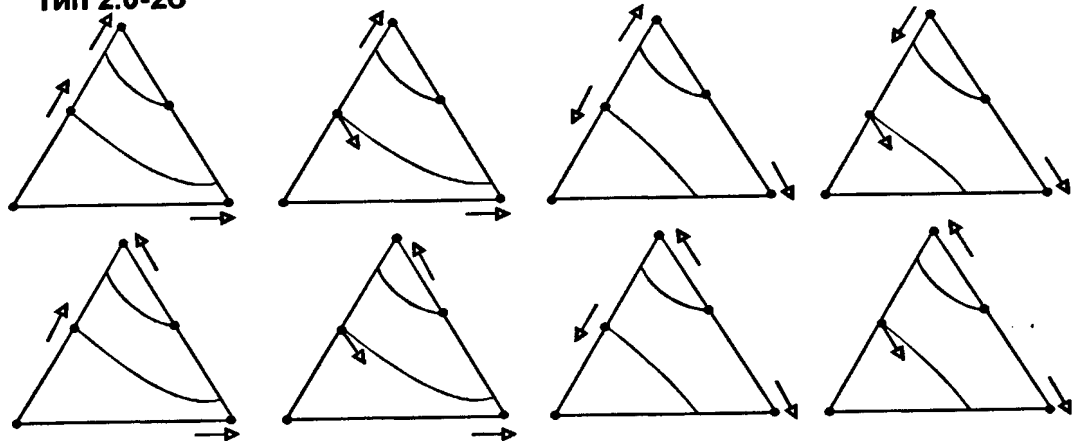


Тип 2.0-2а

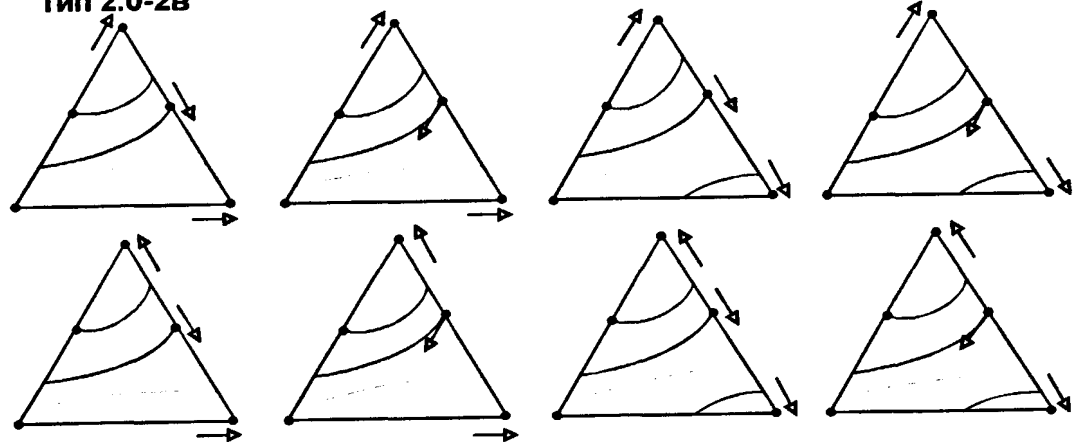
180



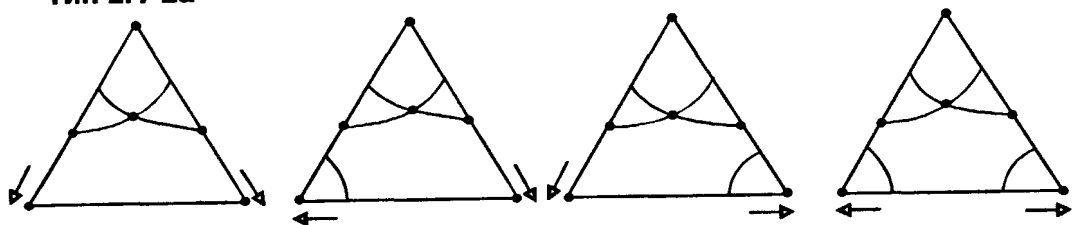
Тип 2.0-2б



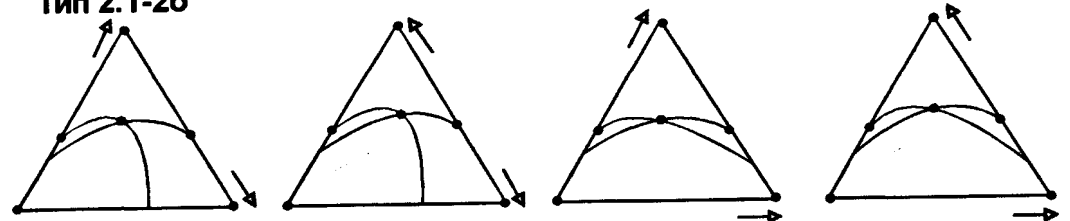
Тип 2.0-2в



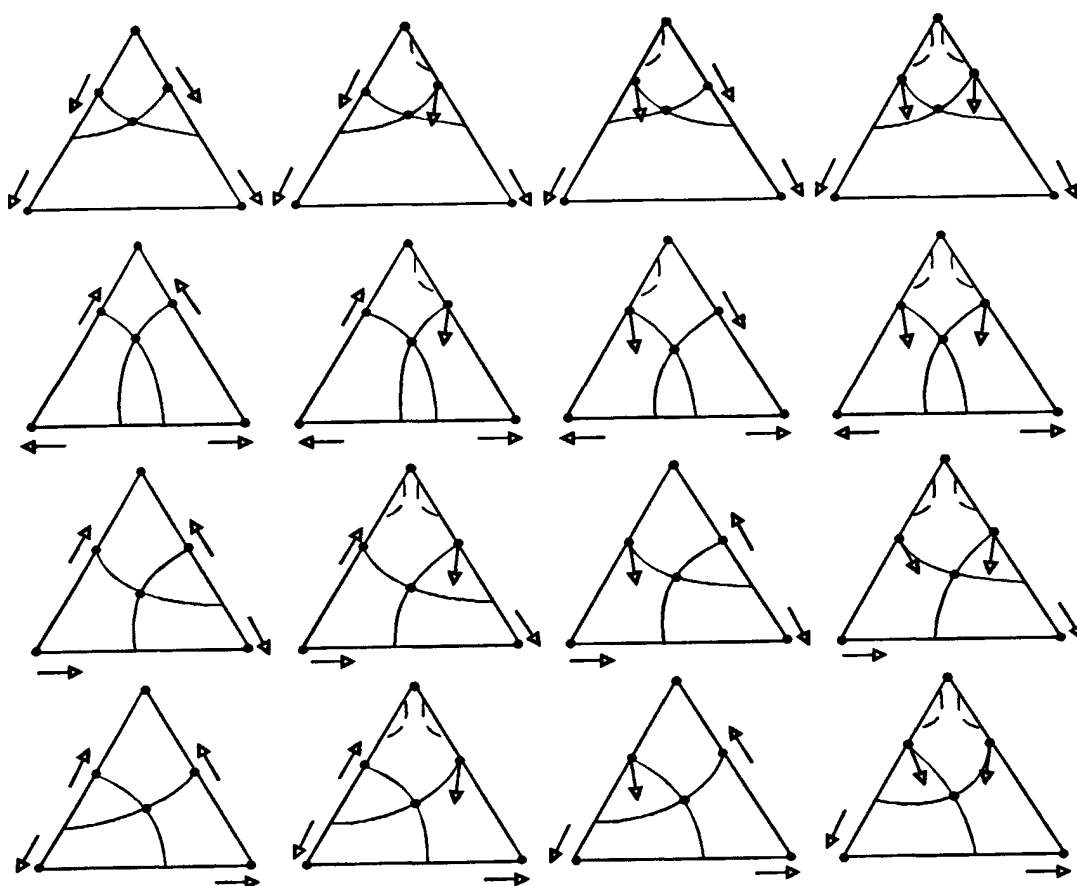
Тип 2.1-2а



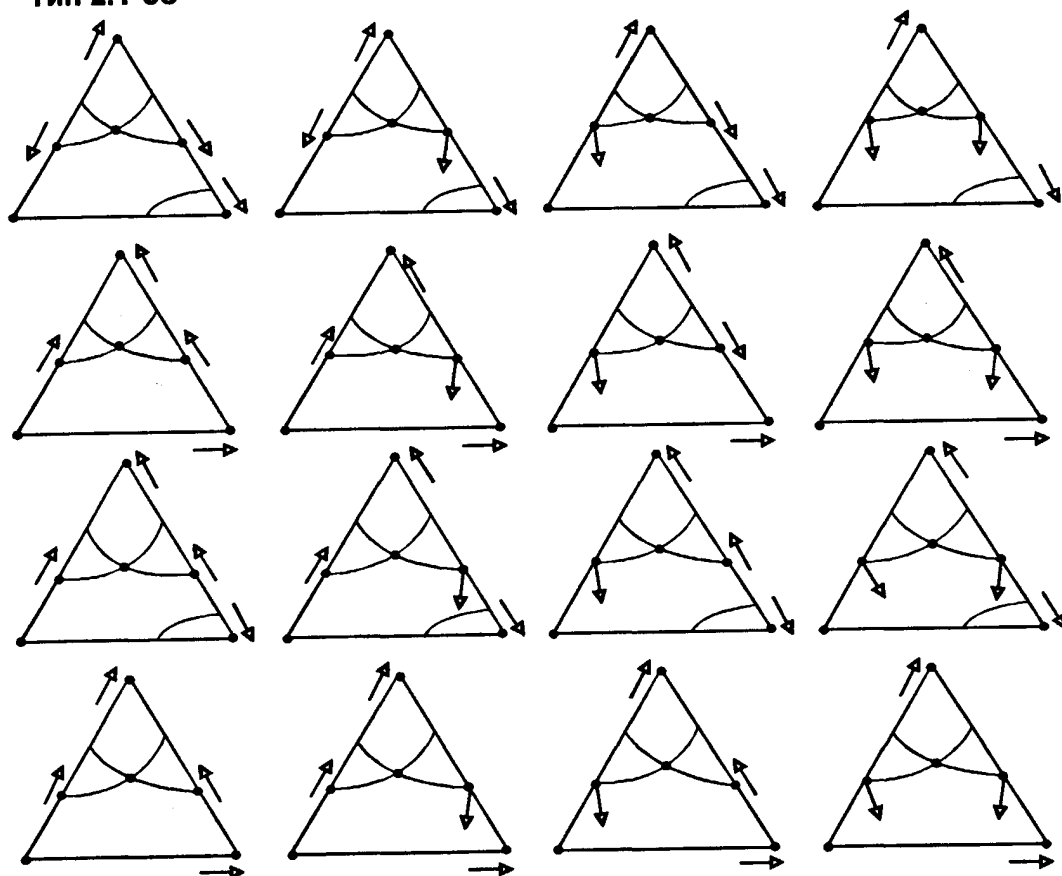
Тип 2.1-2б

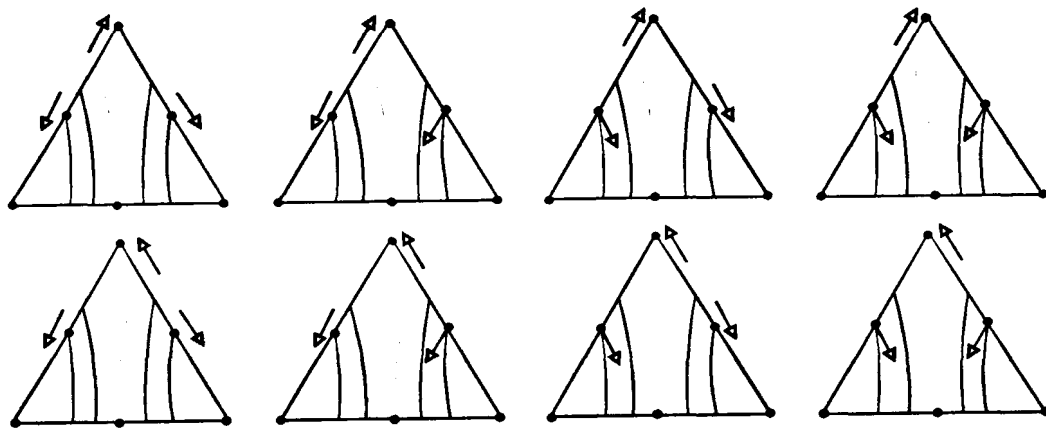


Тип 2.1-3а

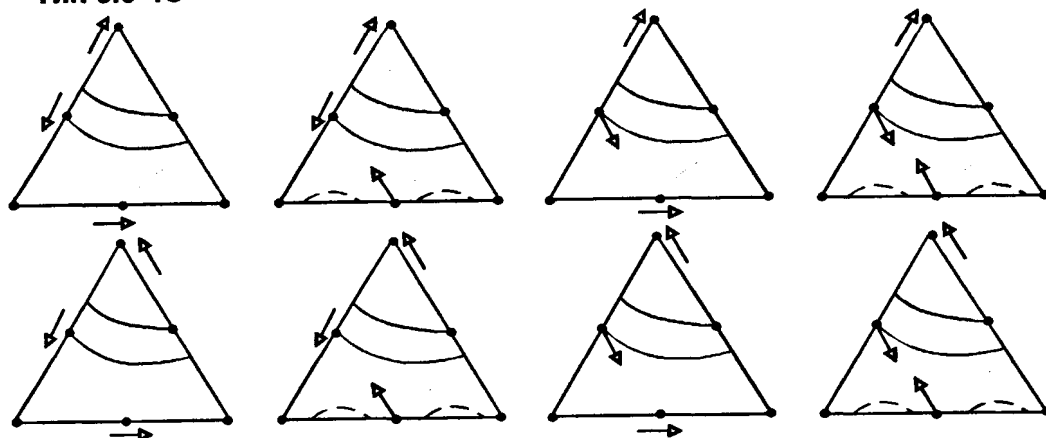


Тип 2.1-3б

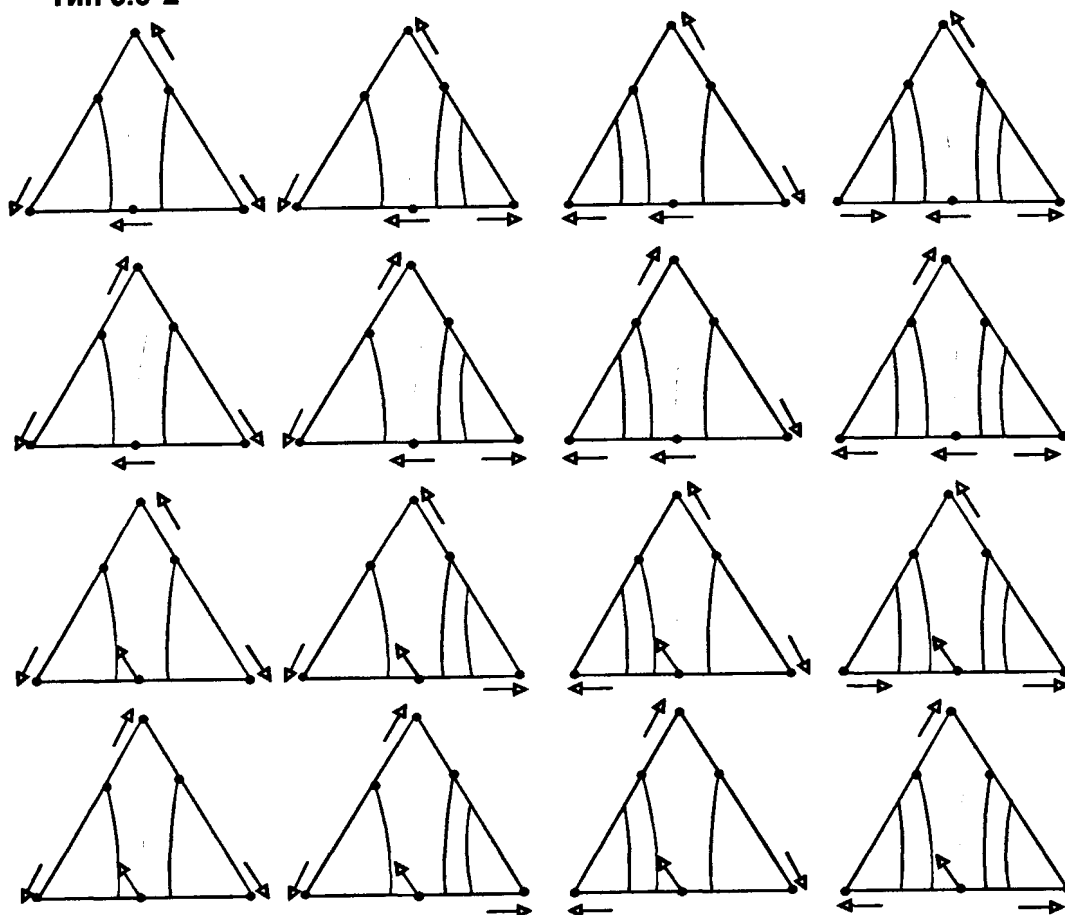




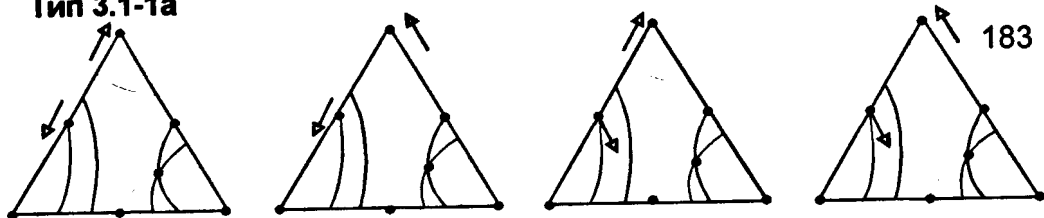
Тип 3.0-1б



Тип 3.0-2

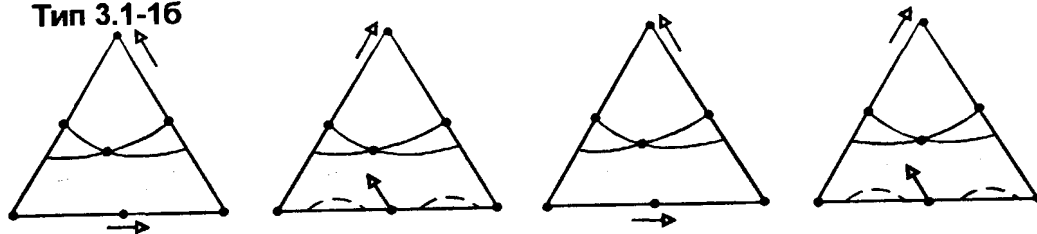


Тип 3.1-1a

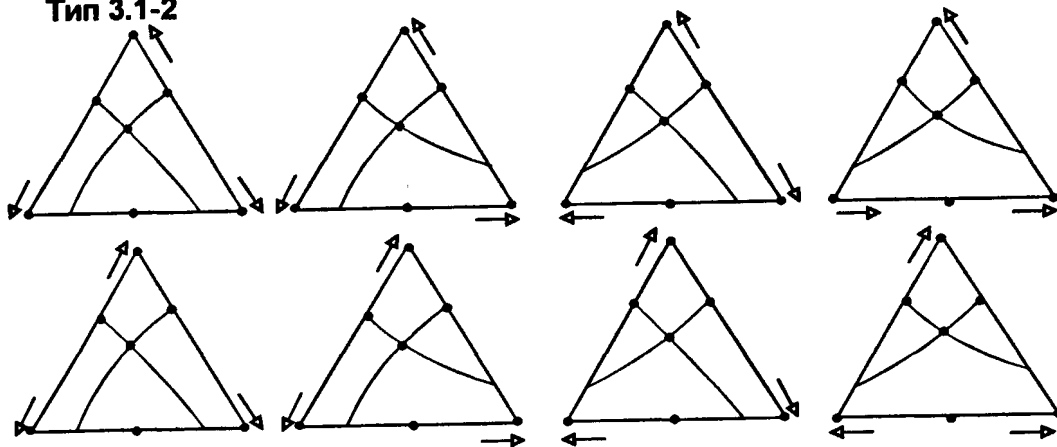


183

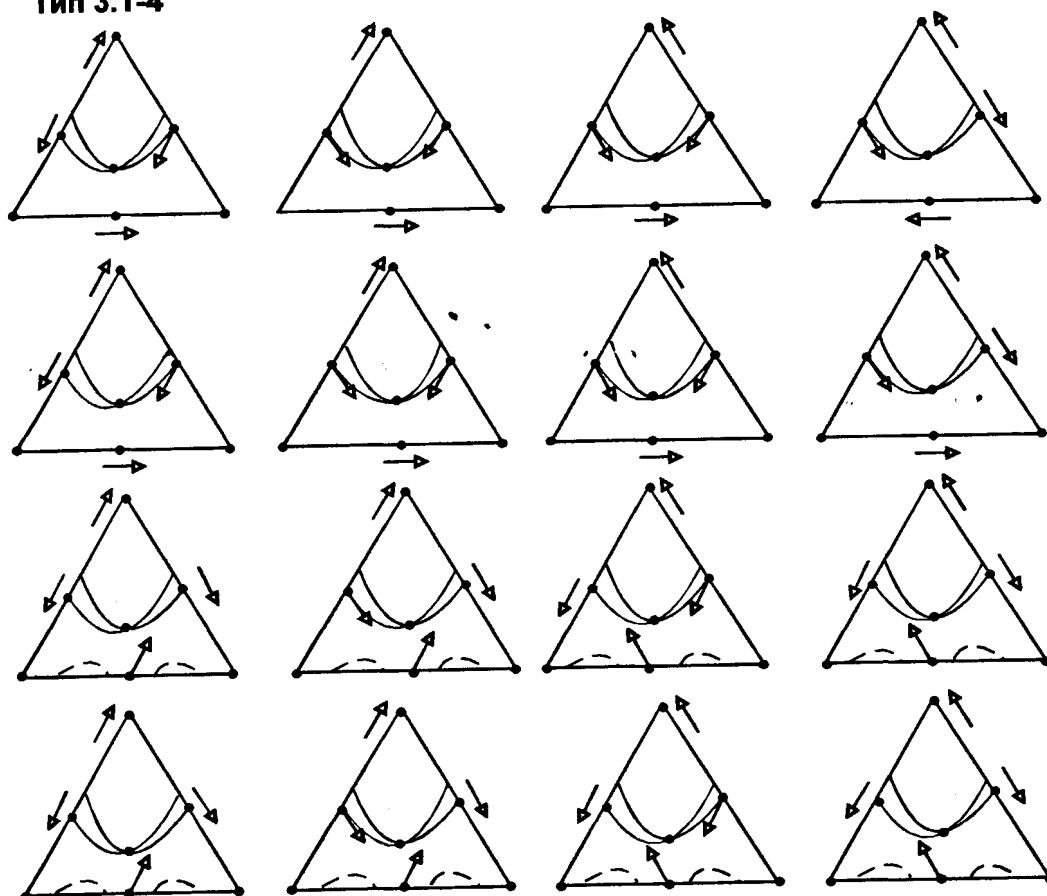
Тип 3.1-1б



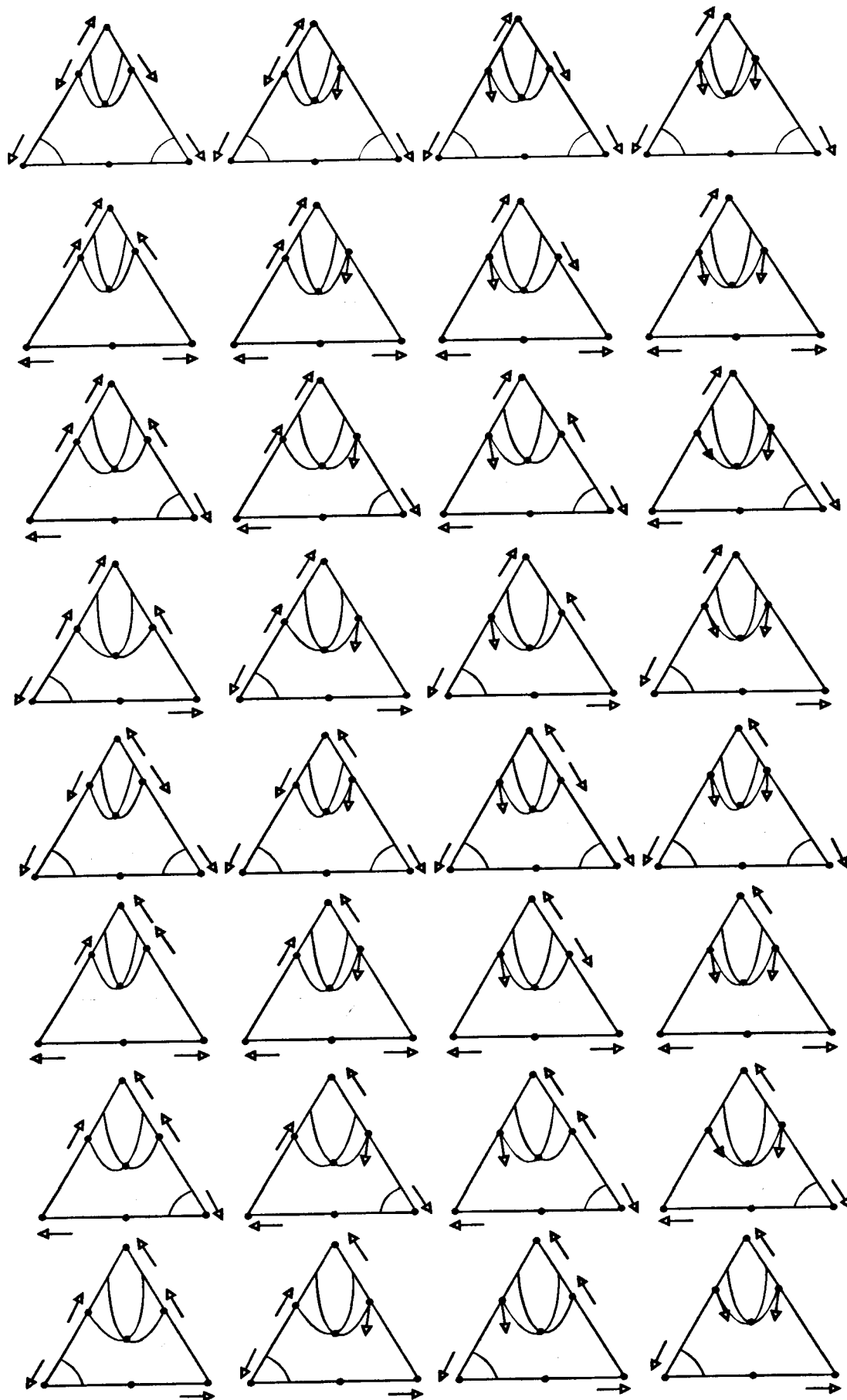
Тип 3.1-2



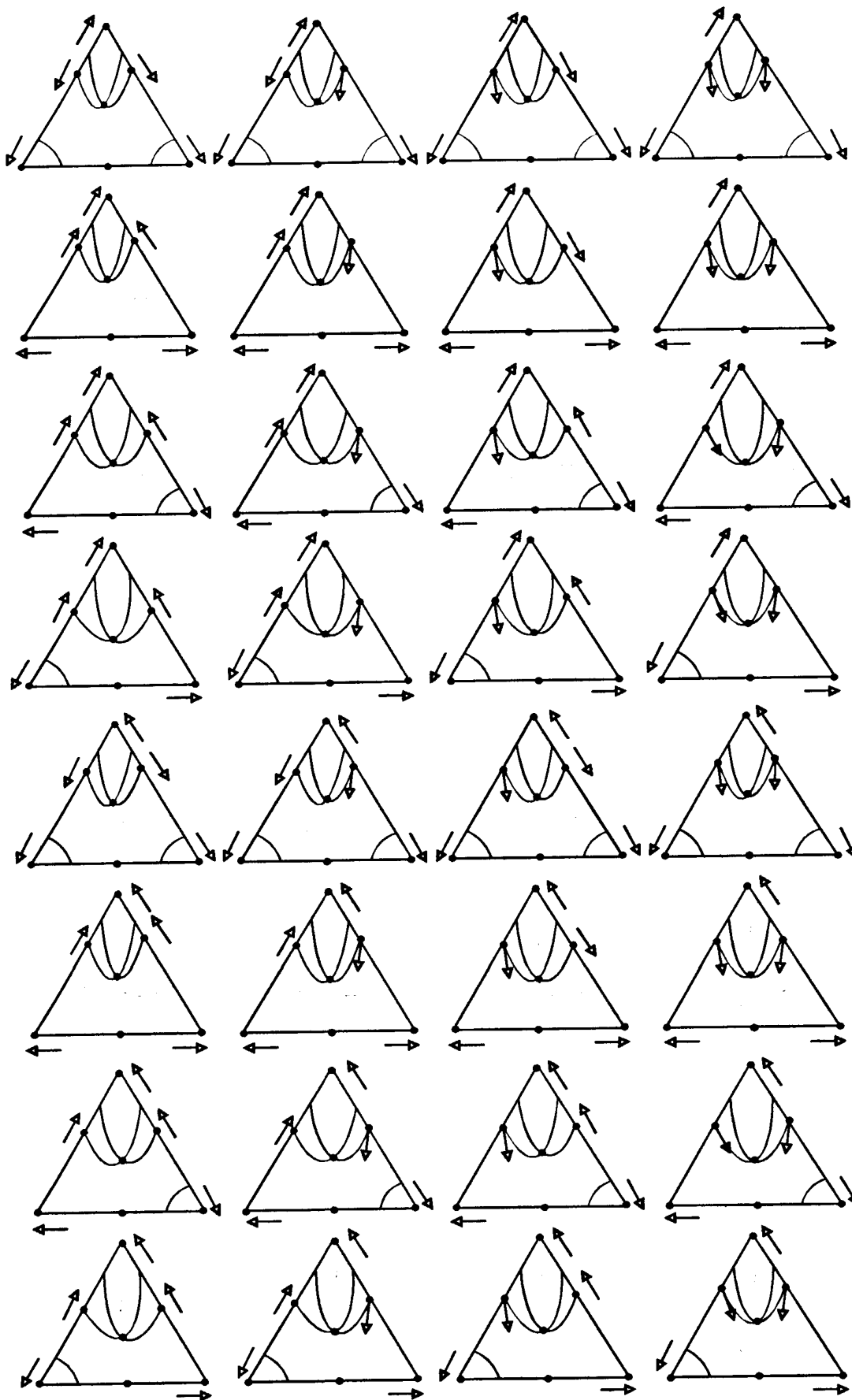
Тип 3.1-4



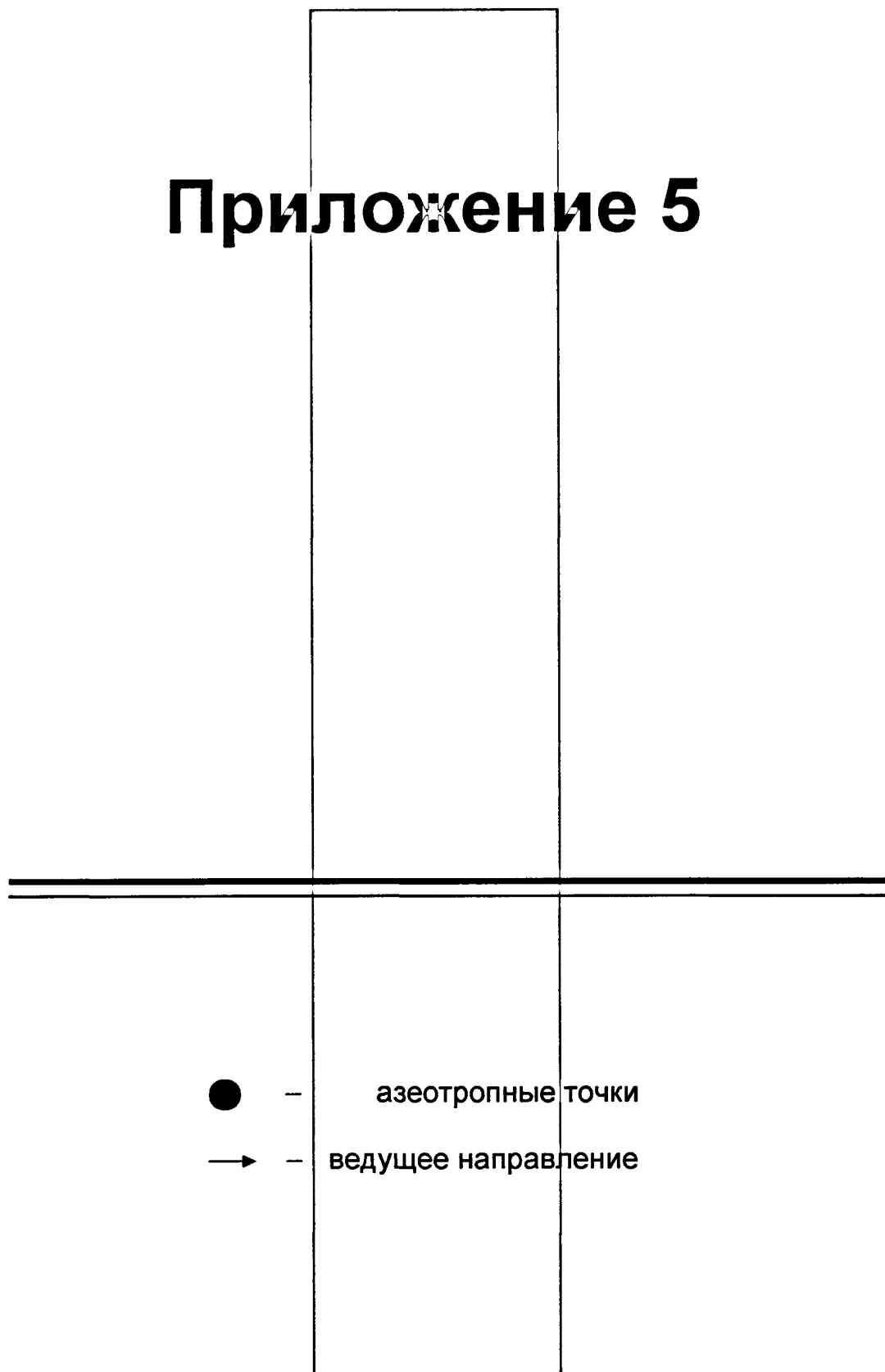
Тип 3.1-36

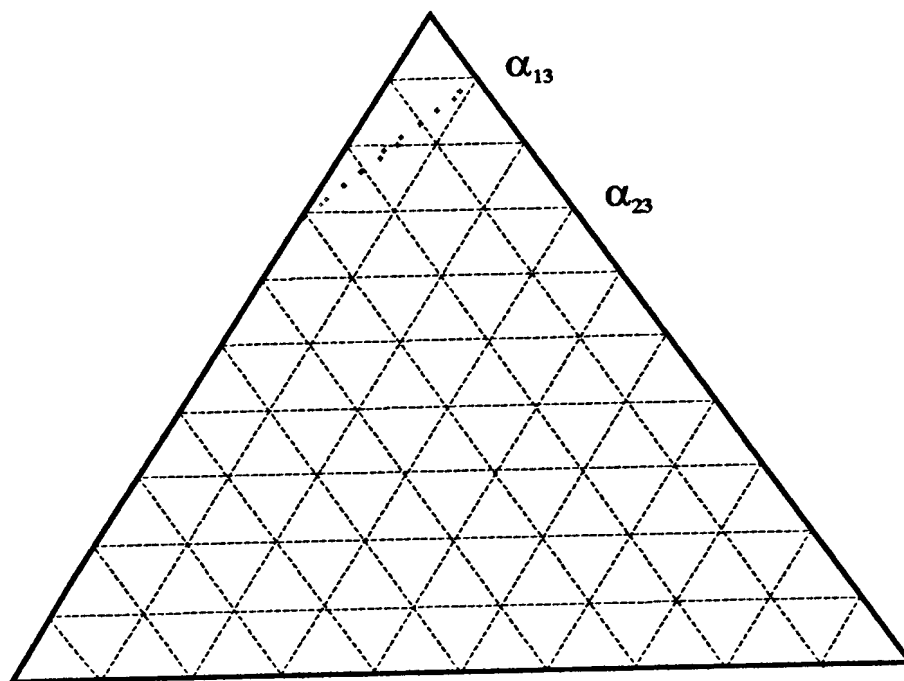
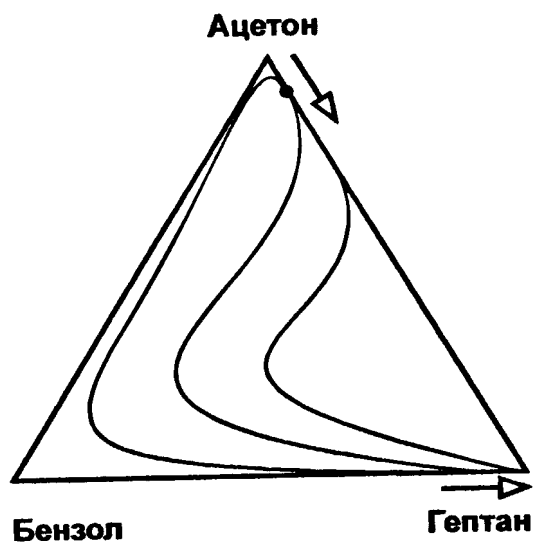


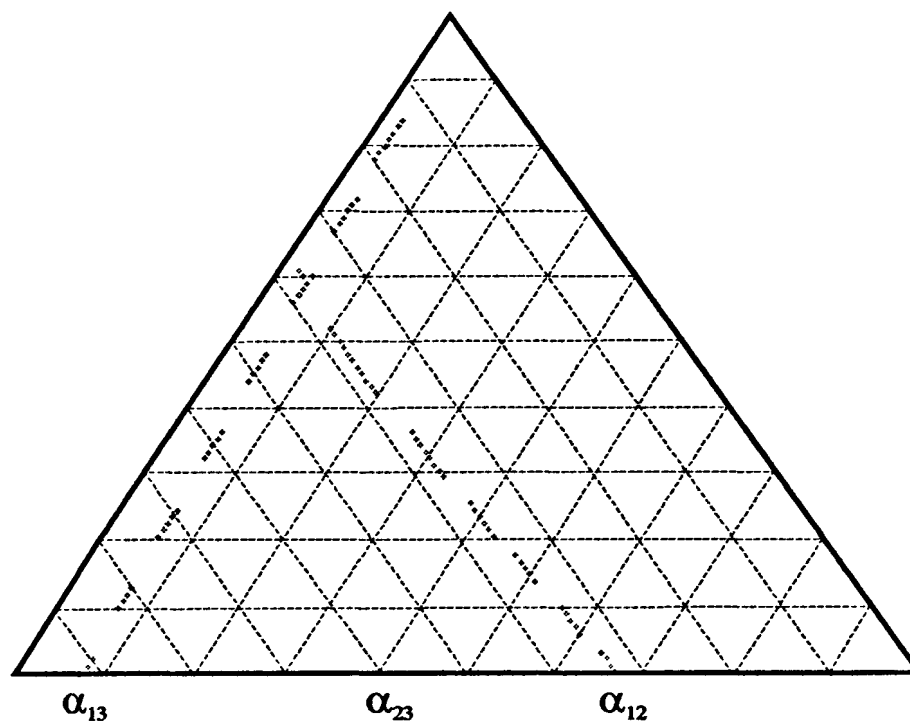
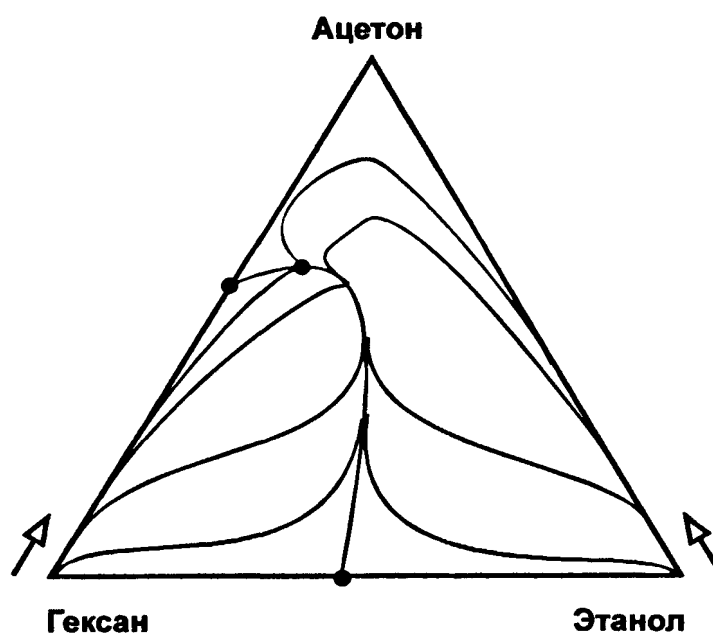
Тип 3.1-36 (продолжение)

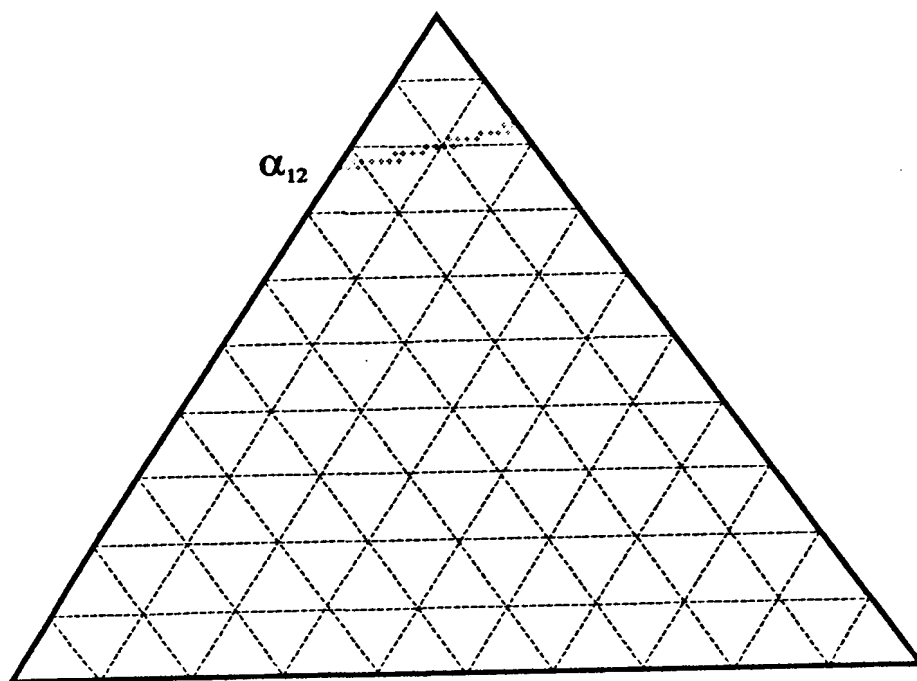
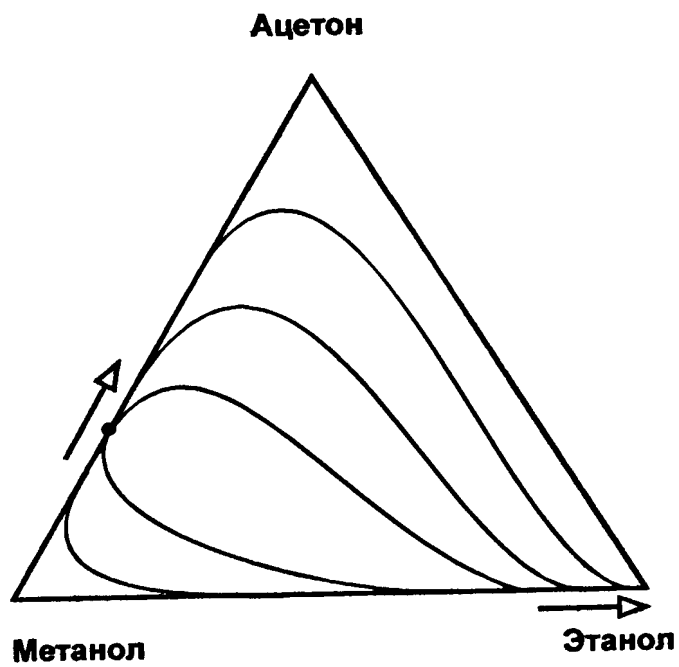


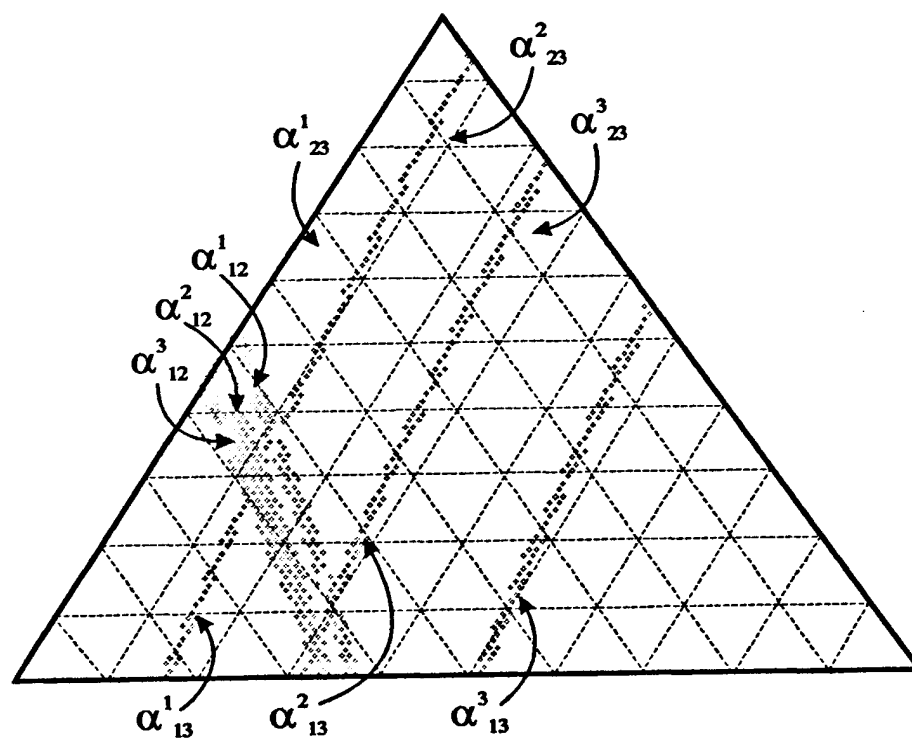
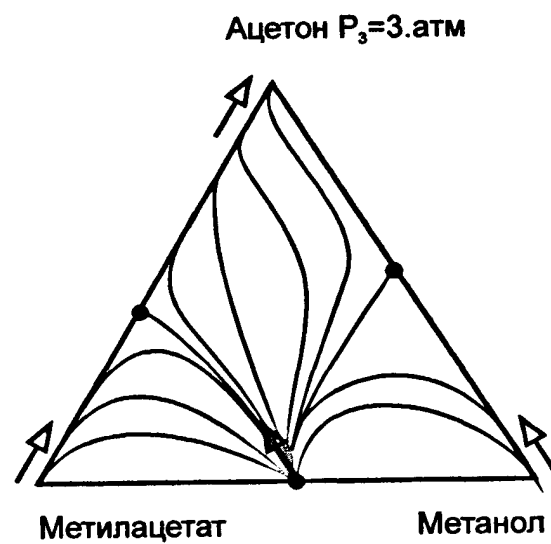
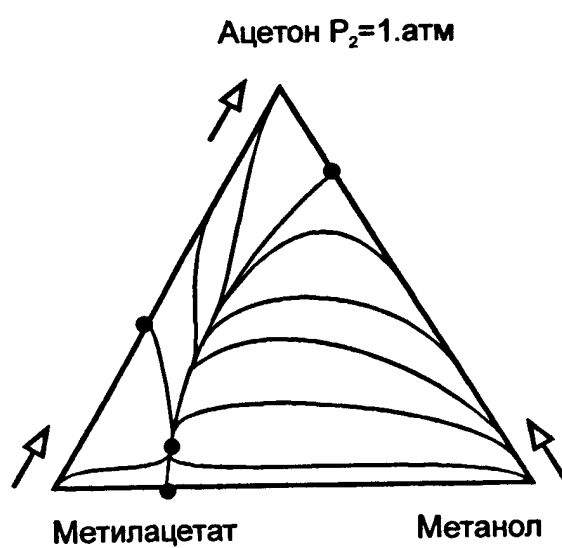
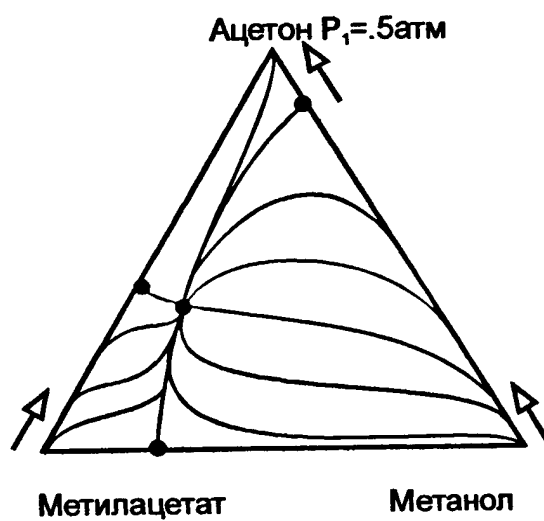
Приложение 5

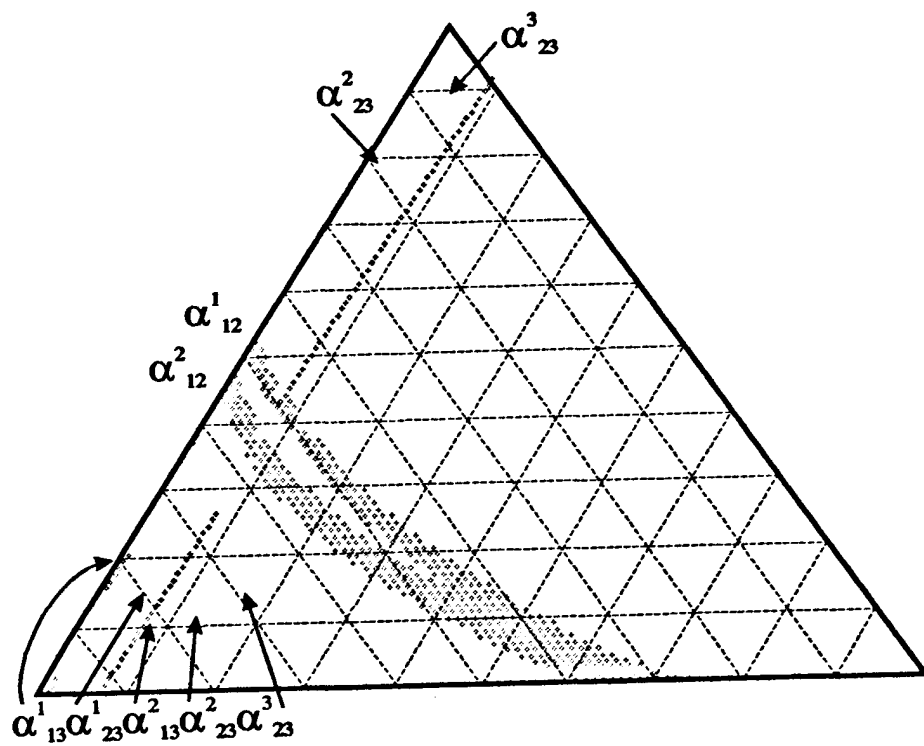
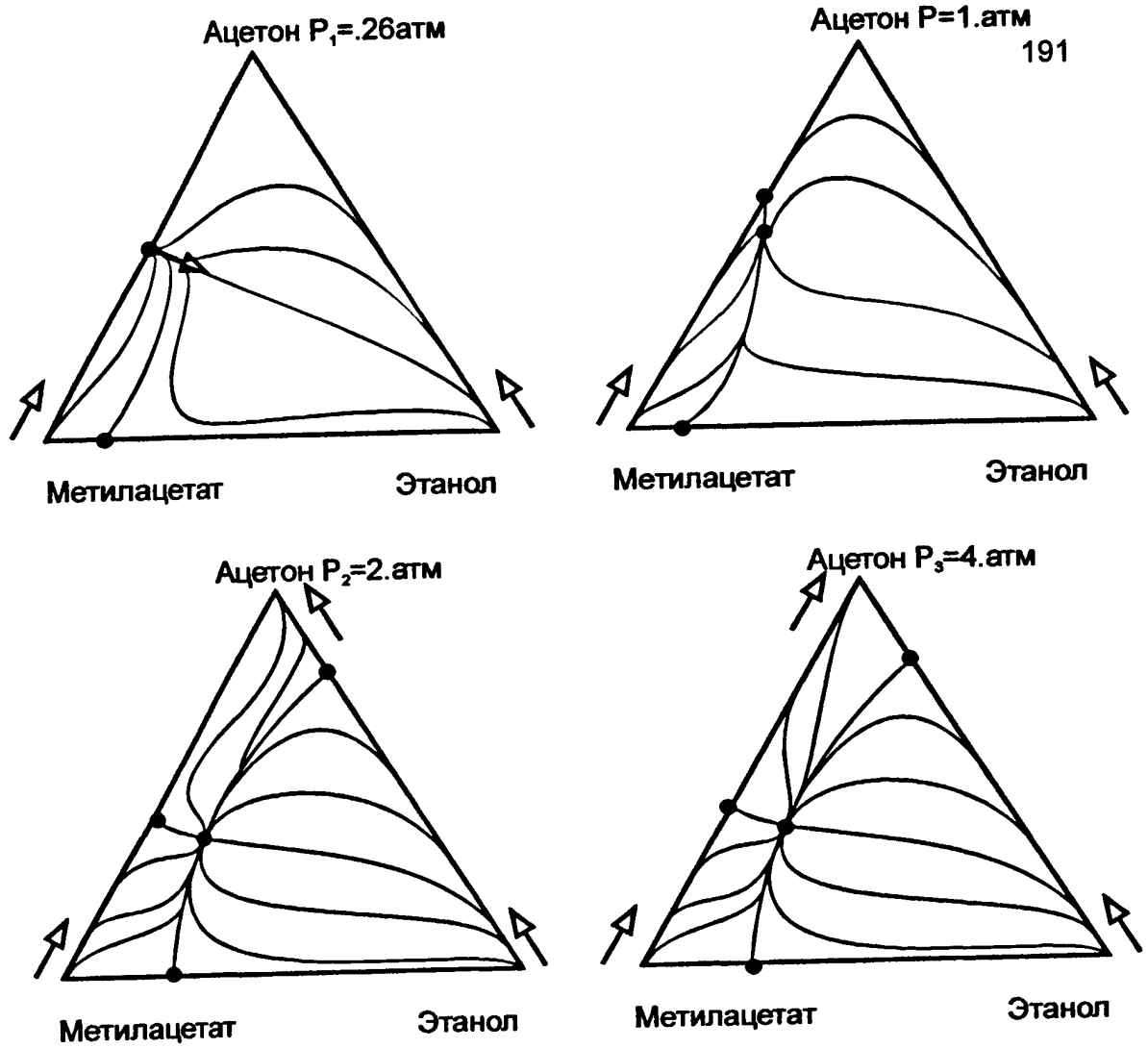


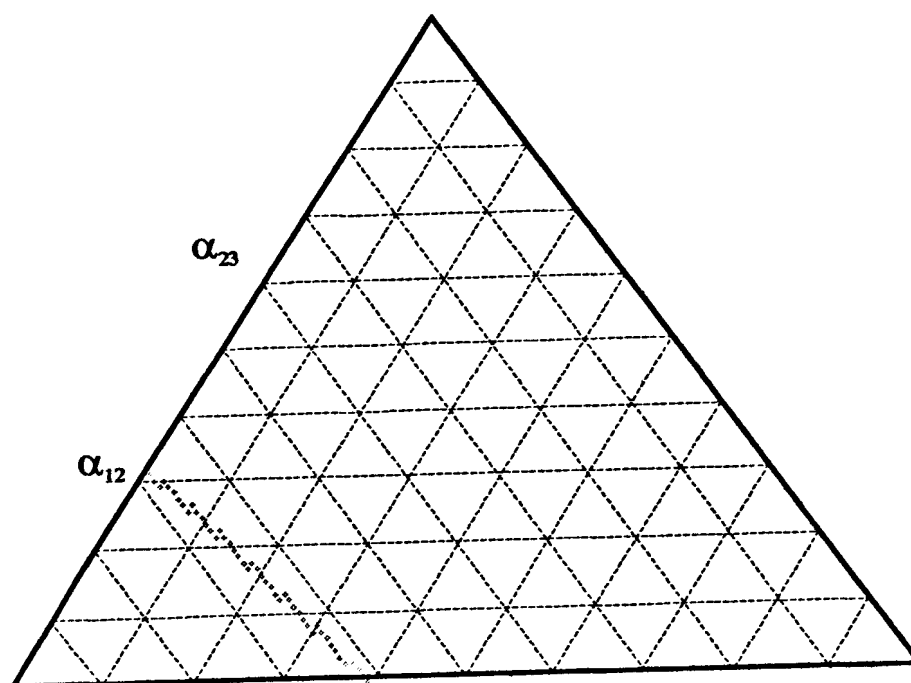
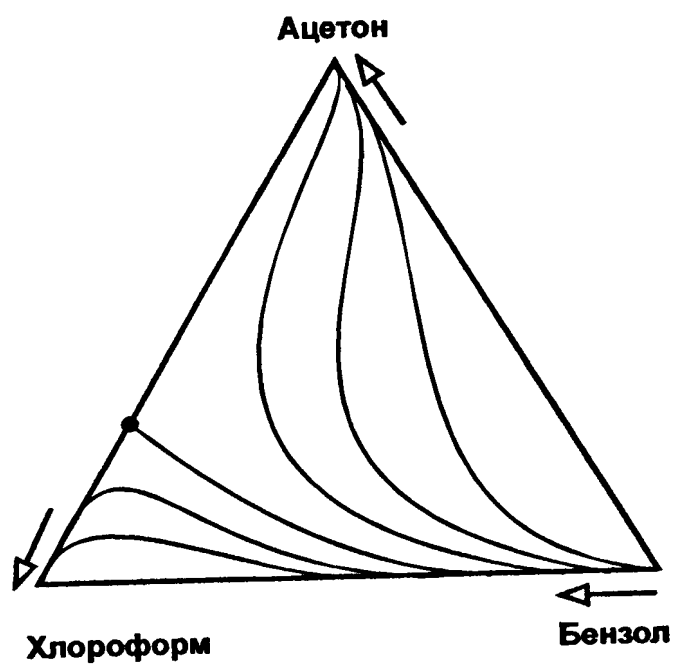


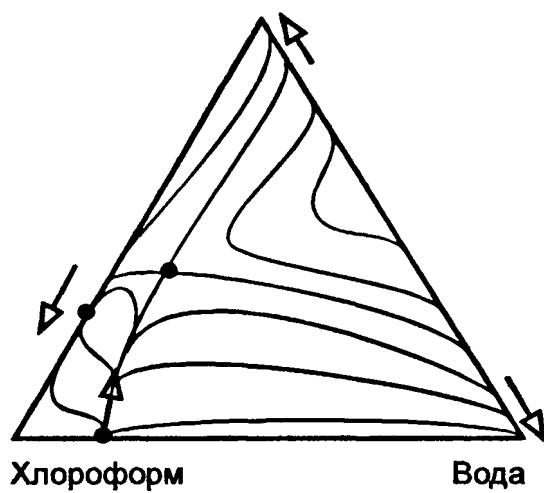
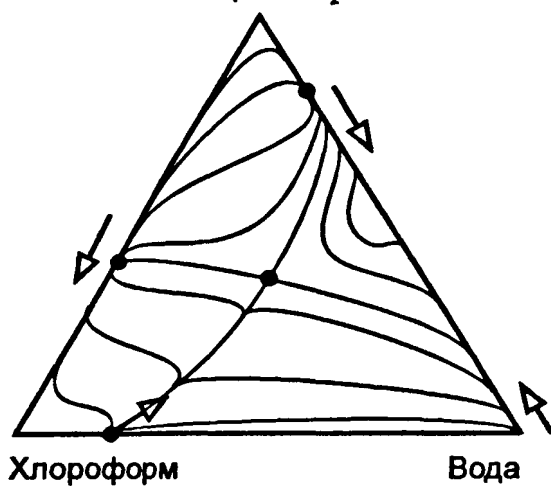
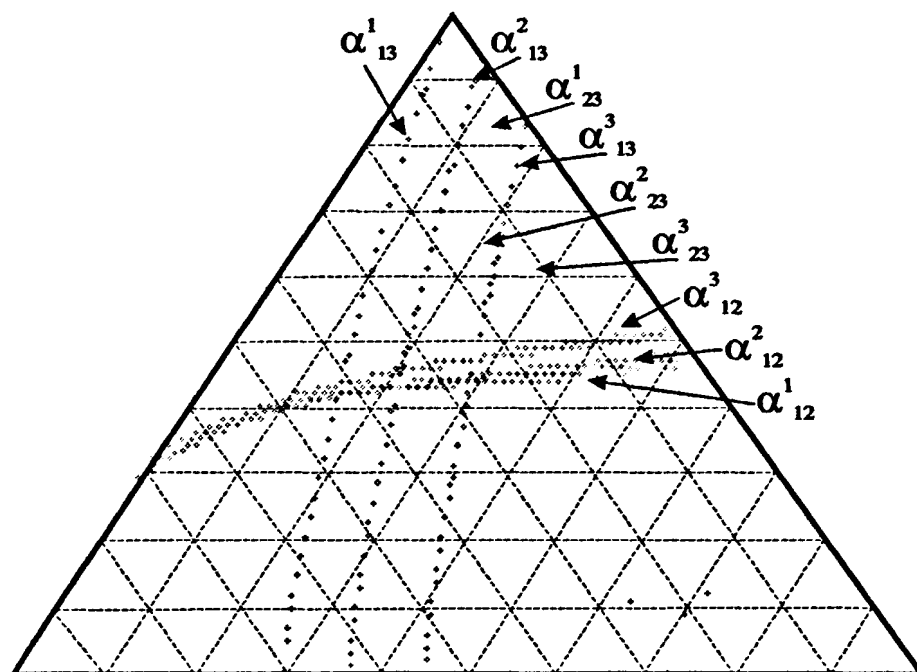
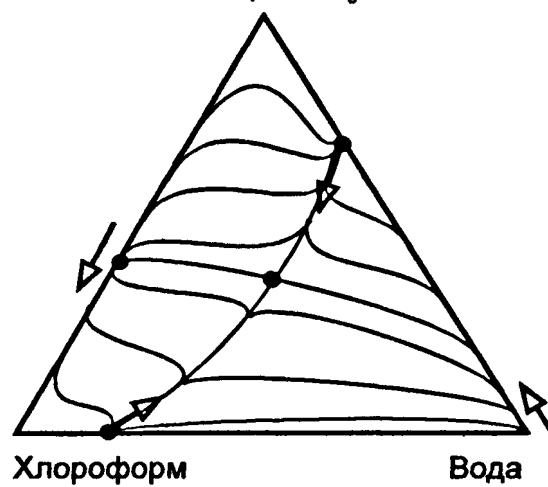


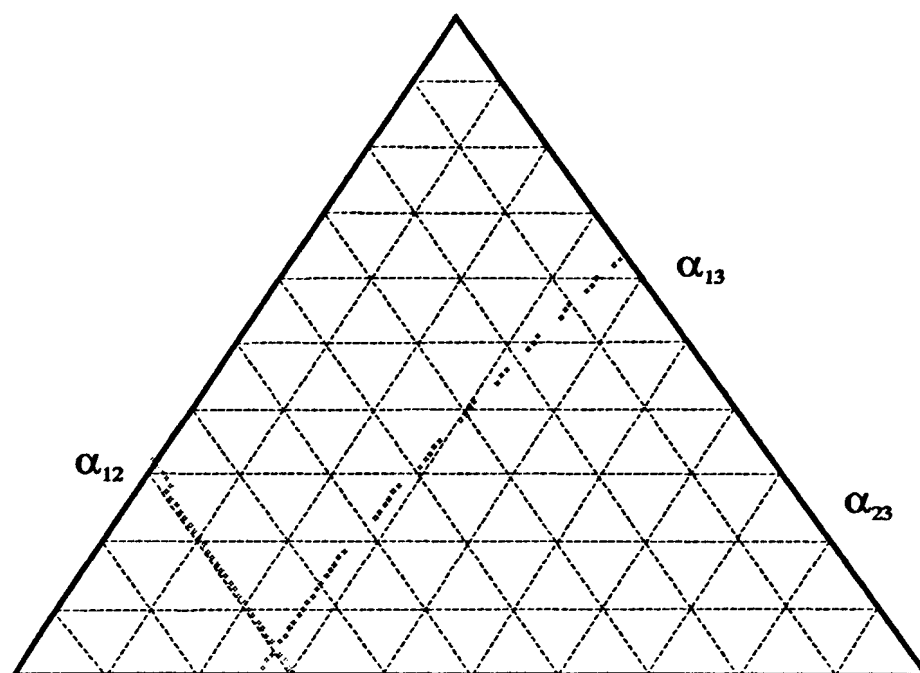
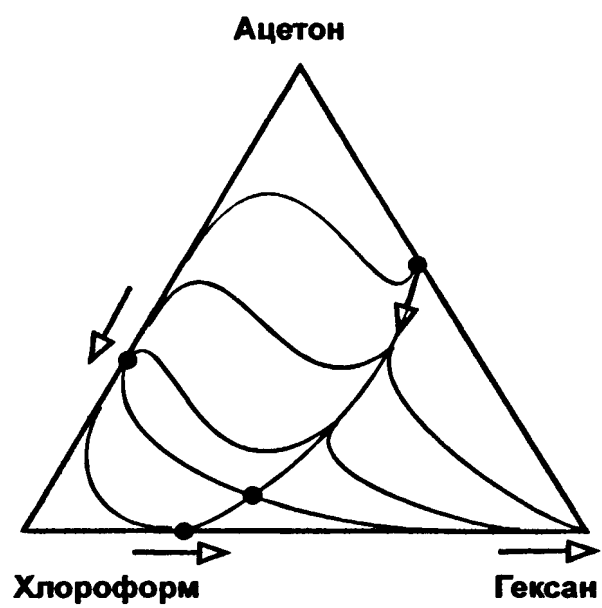








Ацетон $P_1=1.\text{атм}$ Ацетон $P_2=4.\text{атм}$ Ацетон $P_3=5.\text{атм}$ 

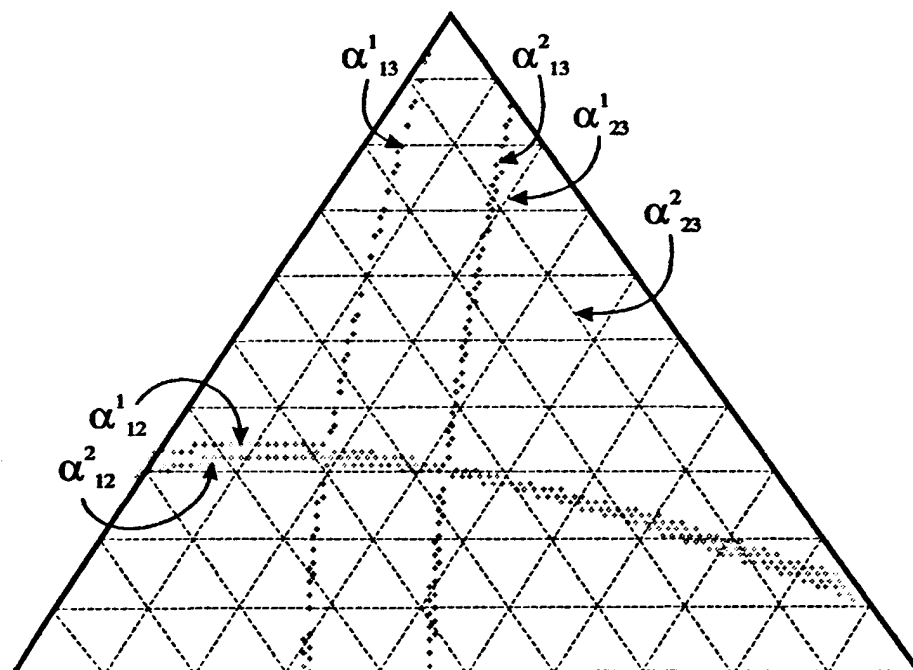
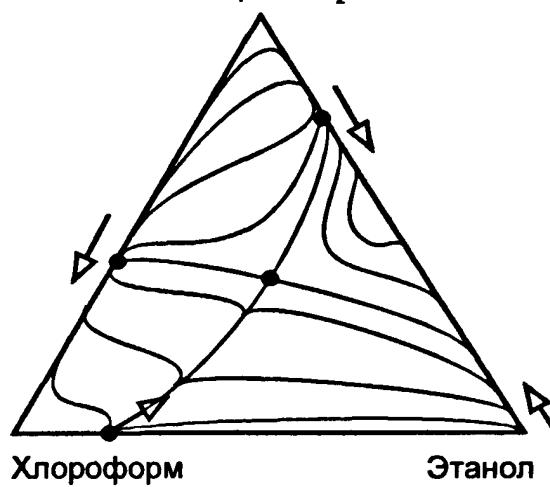


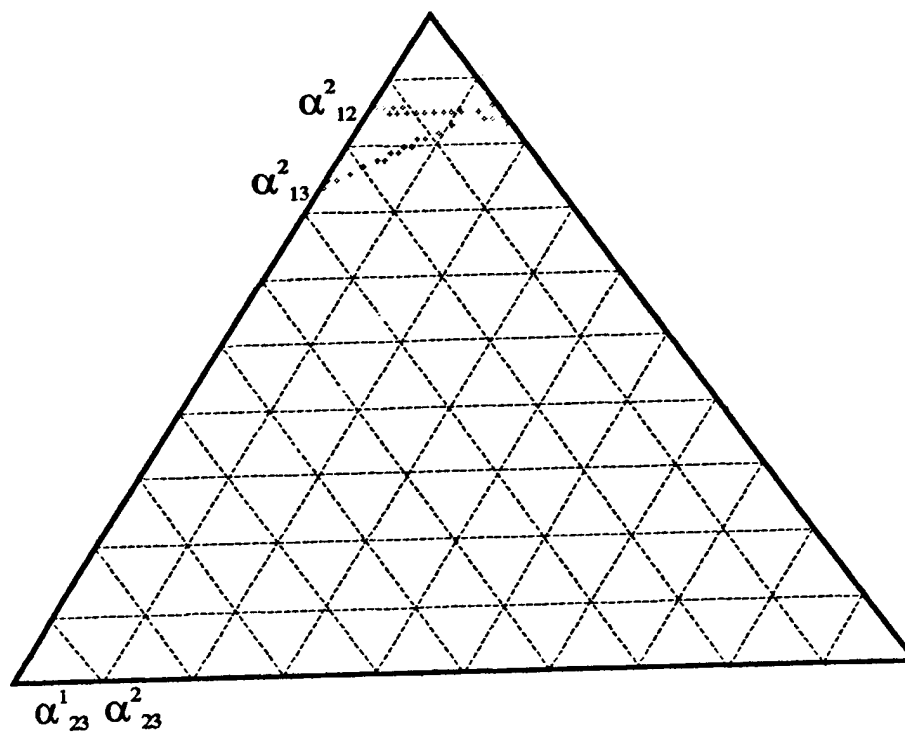
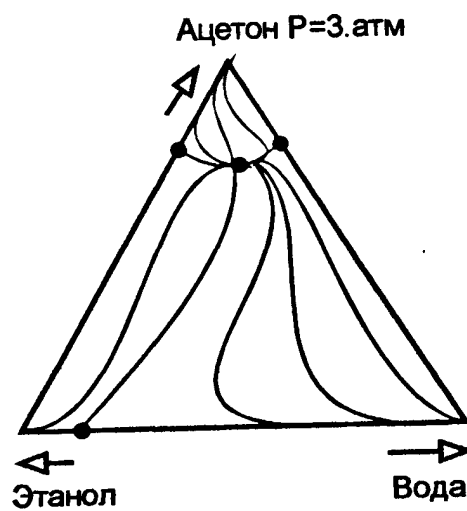
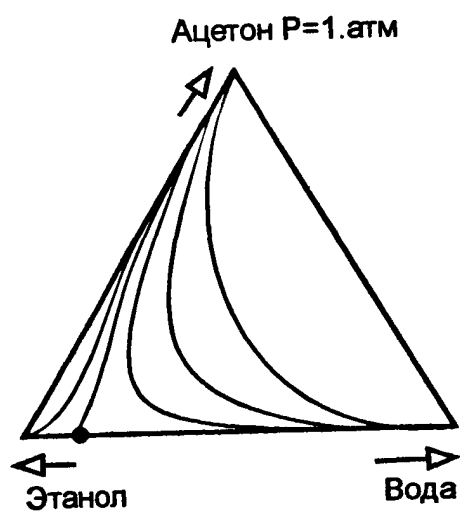


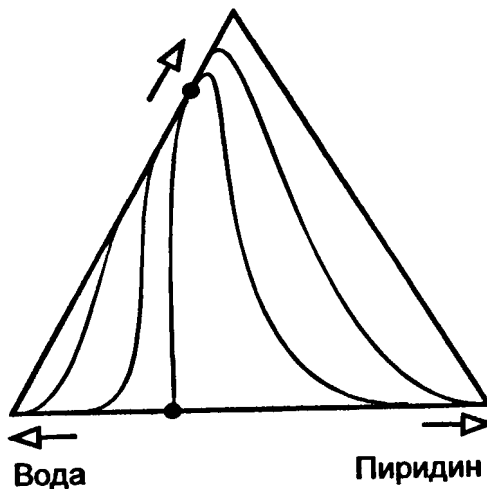
Ацетон $P_1 = 0.66 \text{ атм}$



Ацетон $P_2 = 2. \text{ атм}$



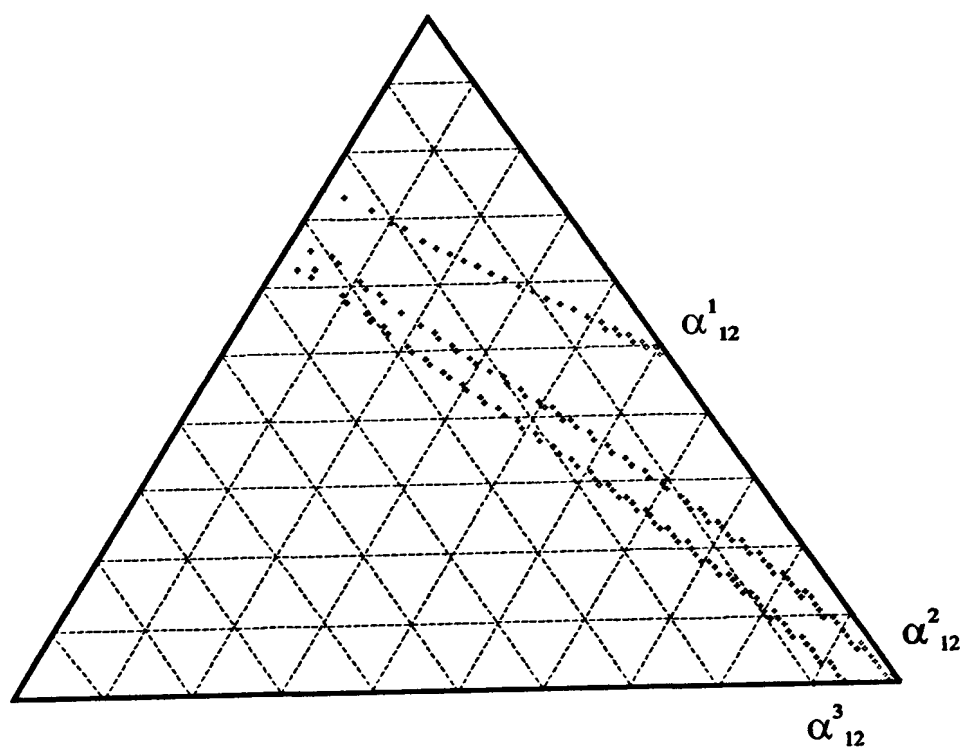
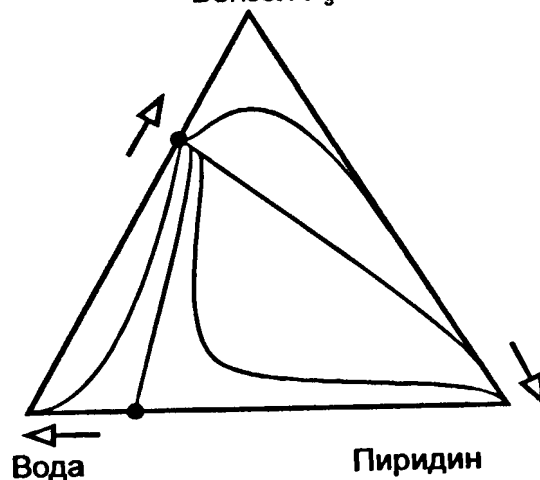


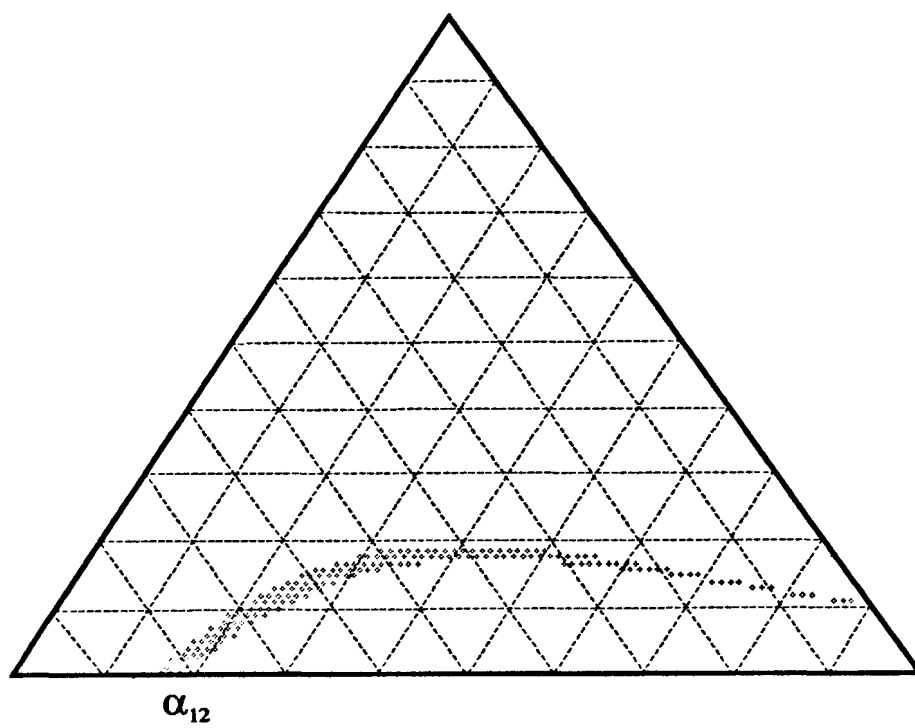
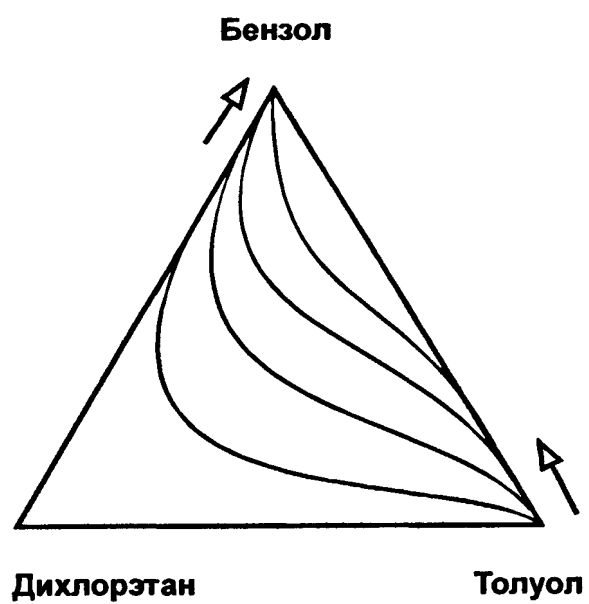


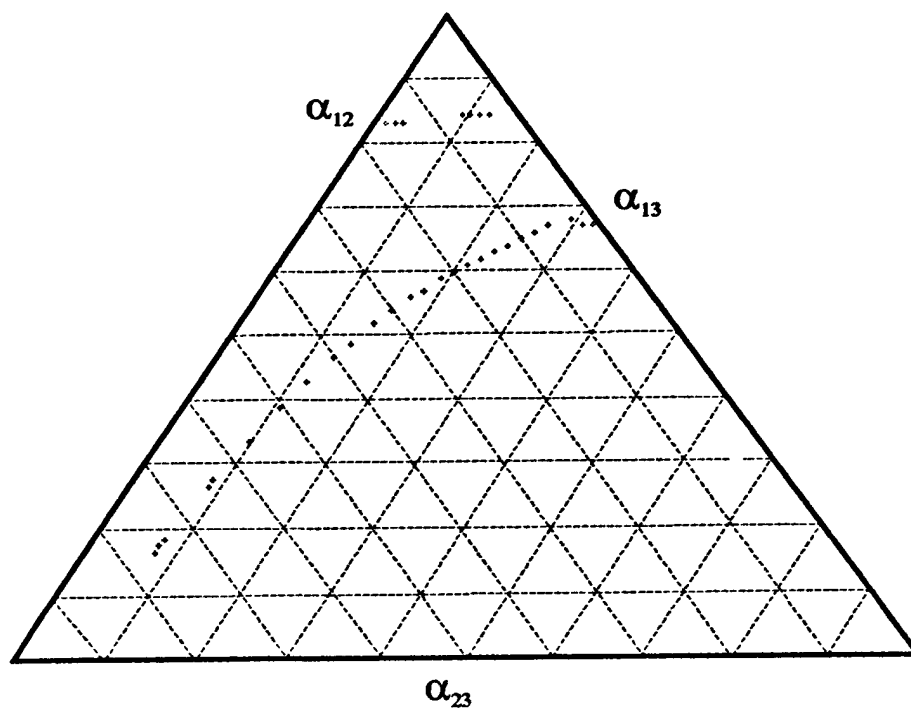
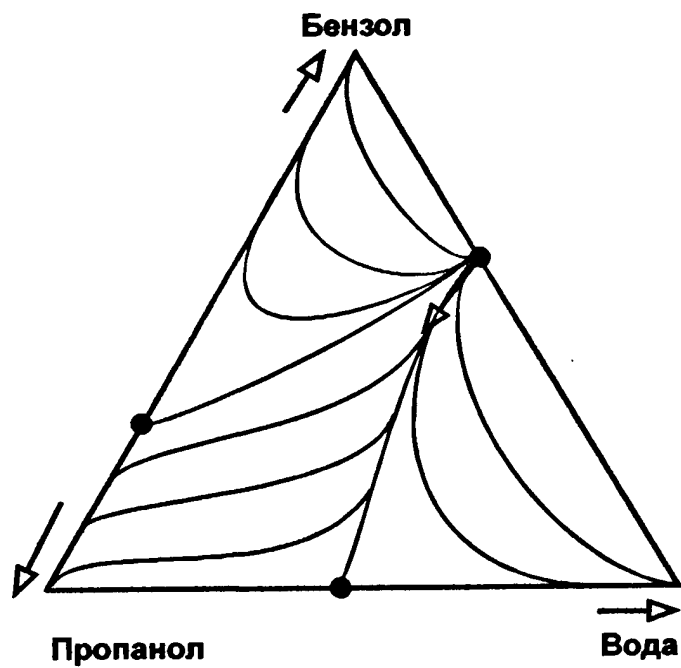
Бензол $P_2 = .72 \text{ атм}$

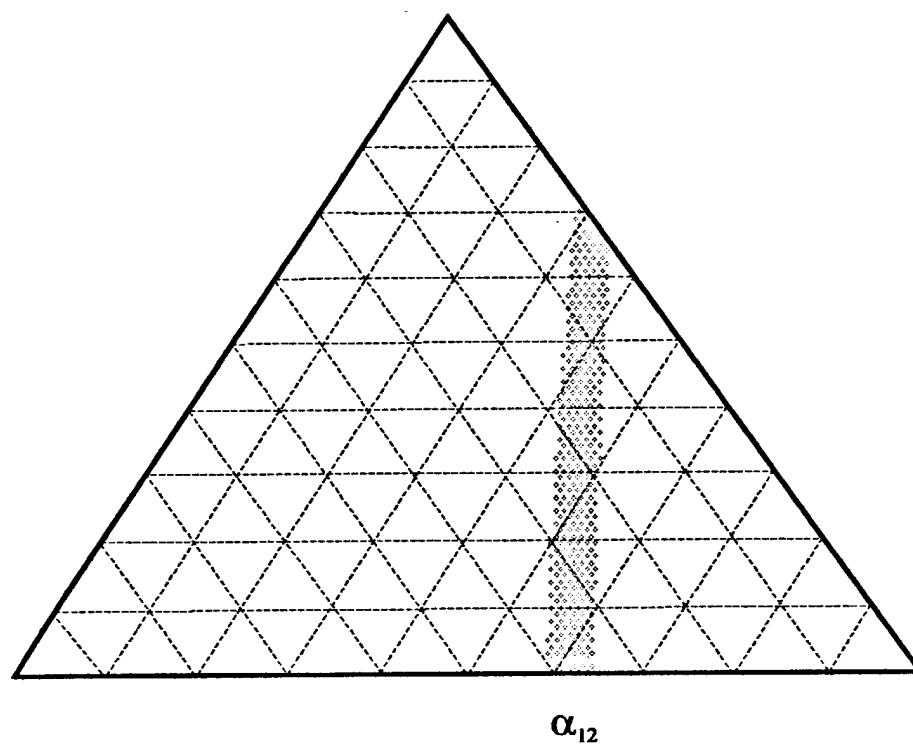
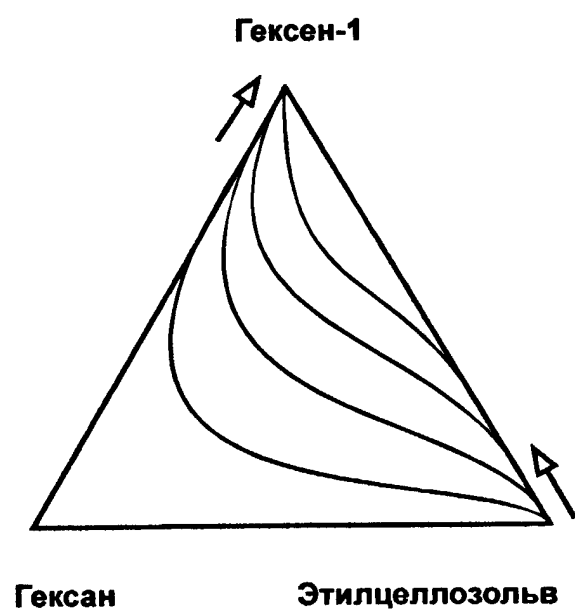


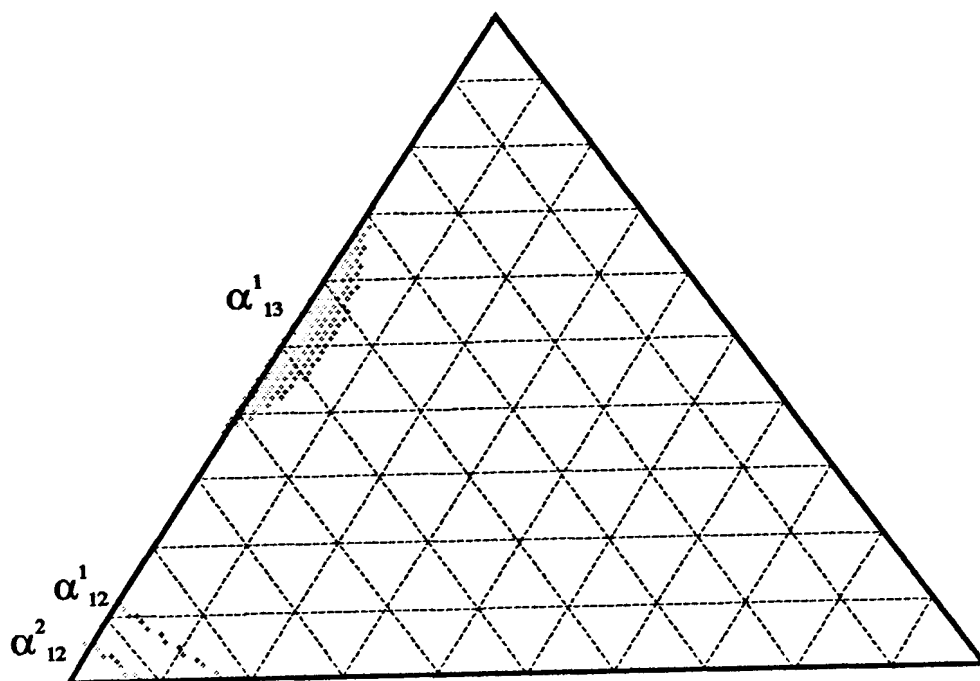
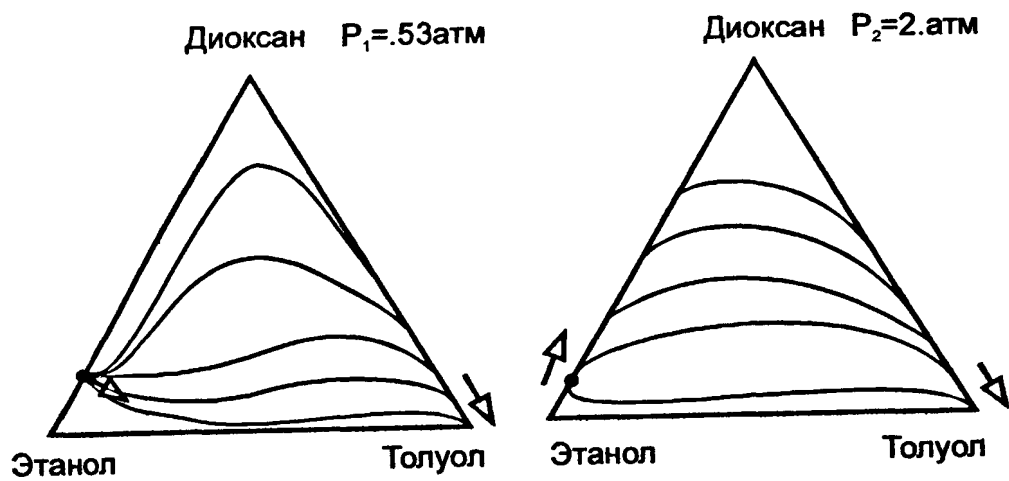
Бензол $P_3 = 1. \text{ атм}$

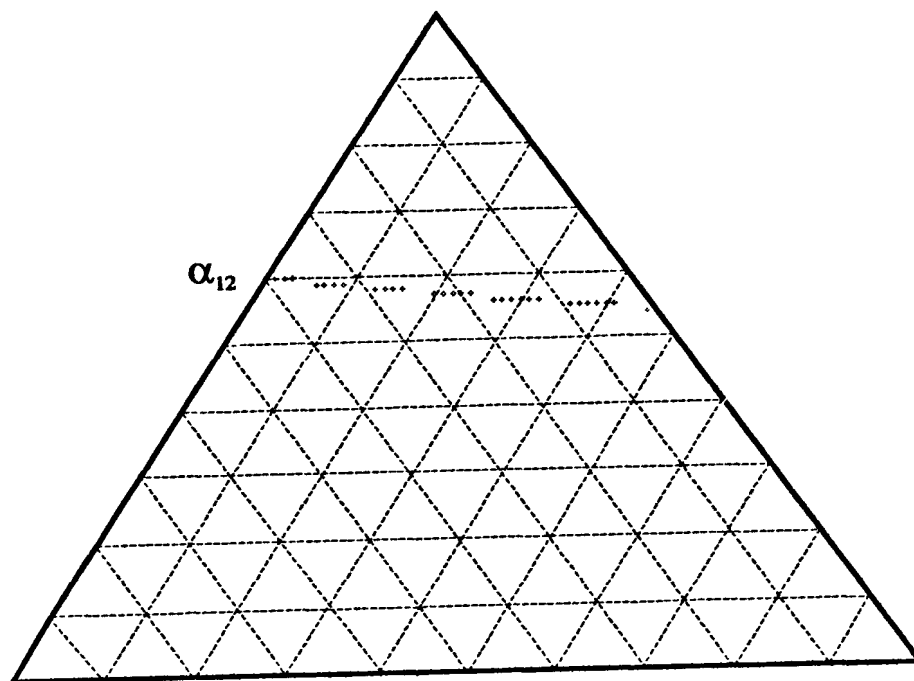
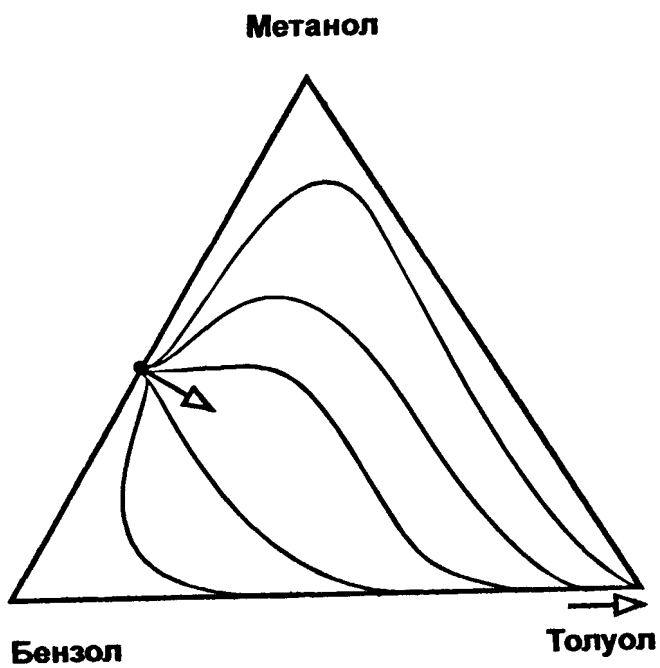


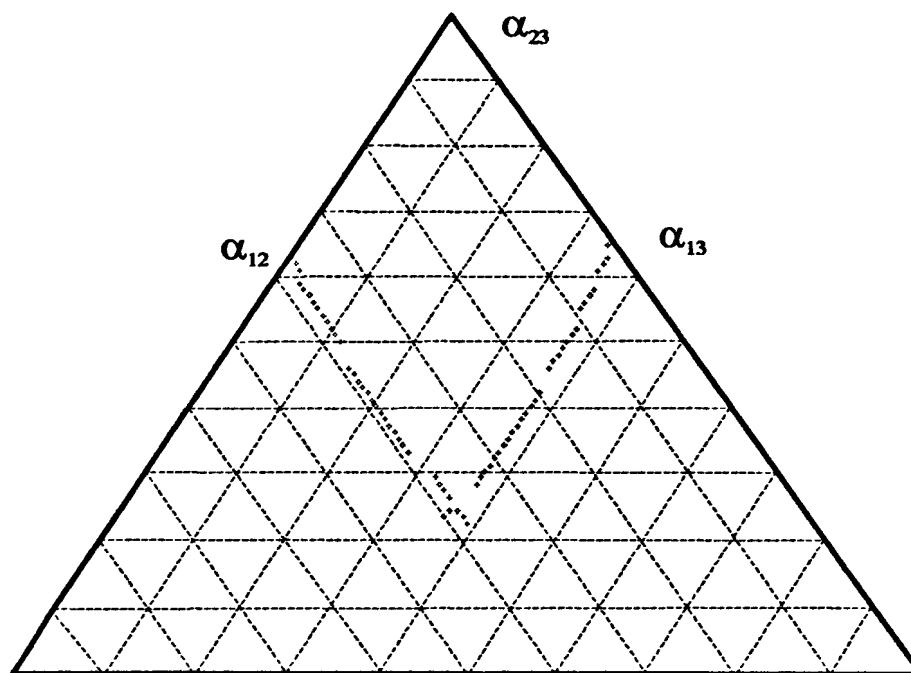
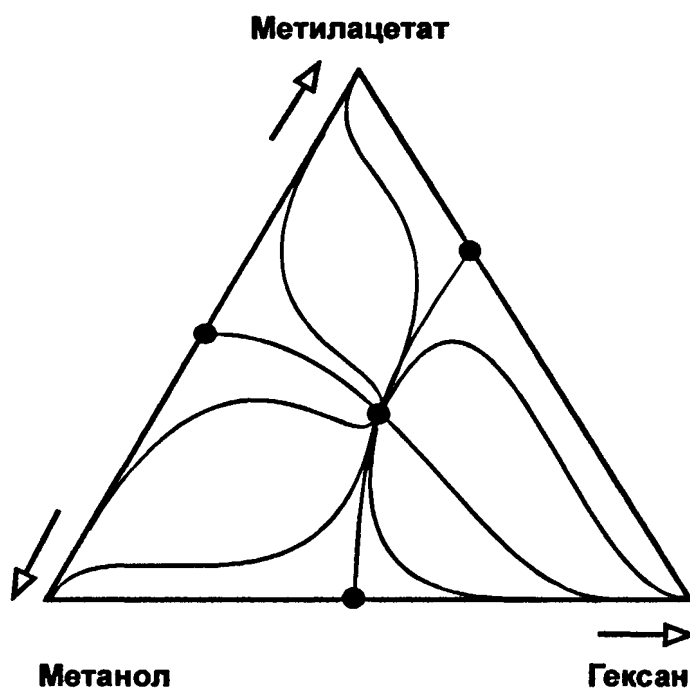


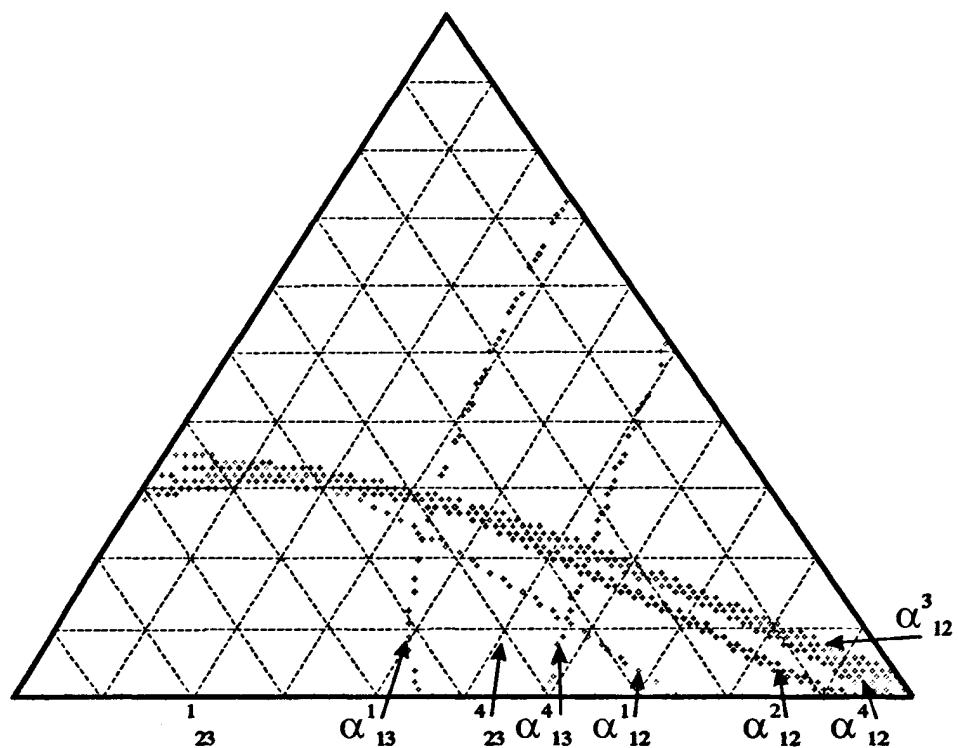
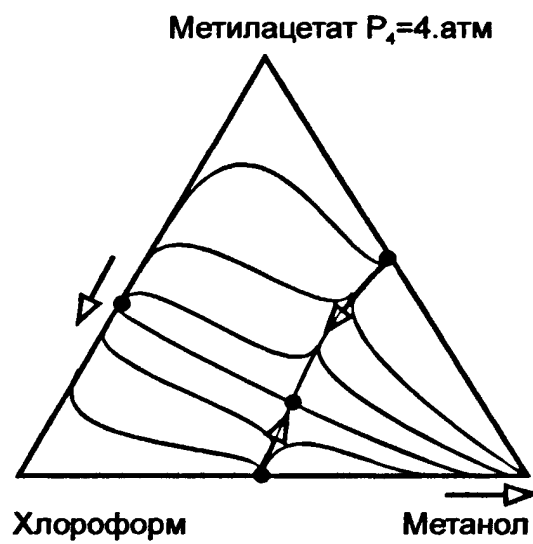
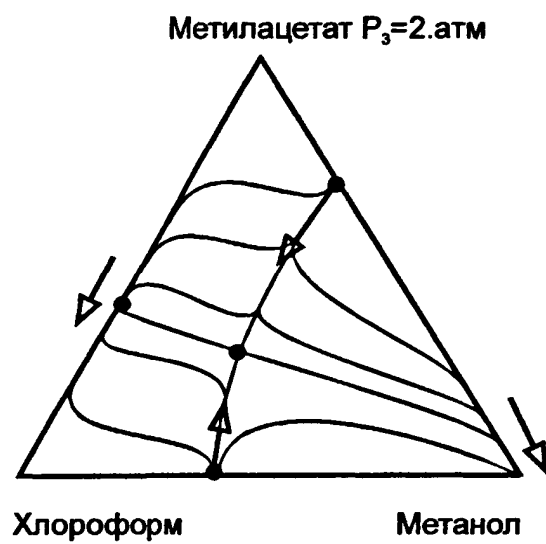
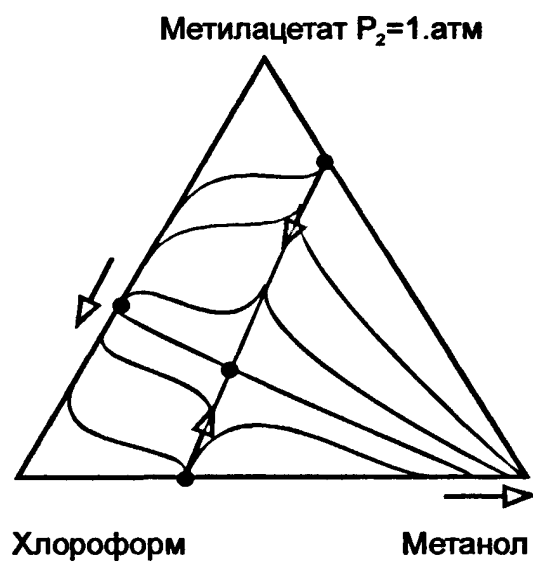
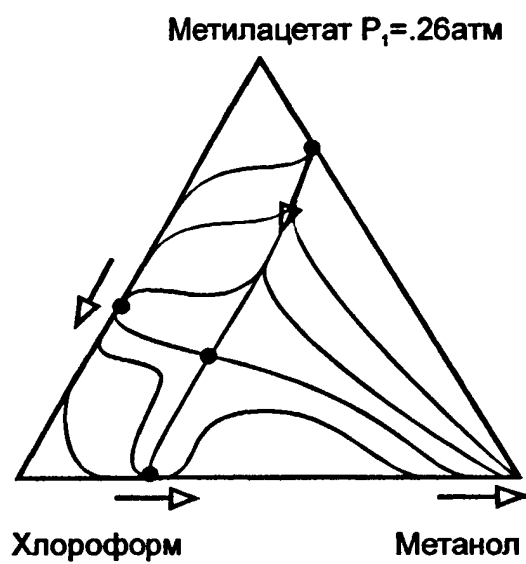


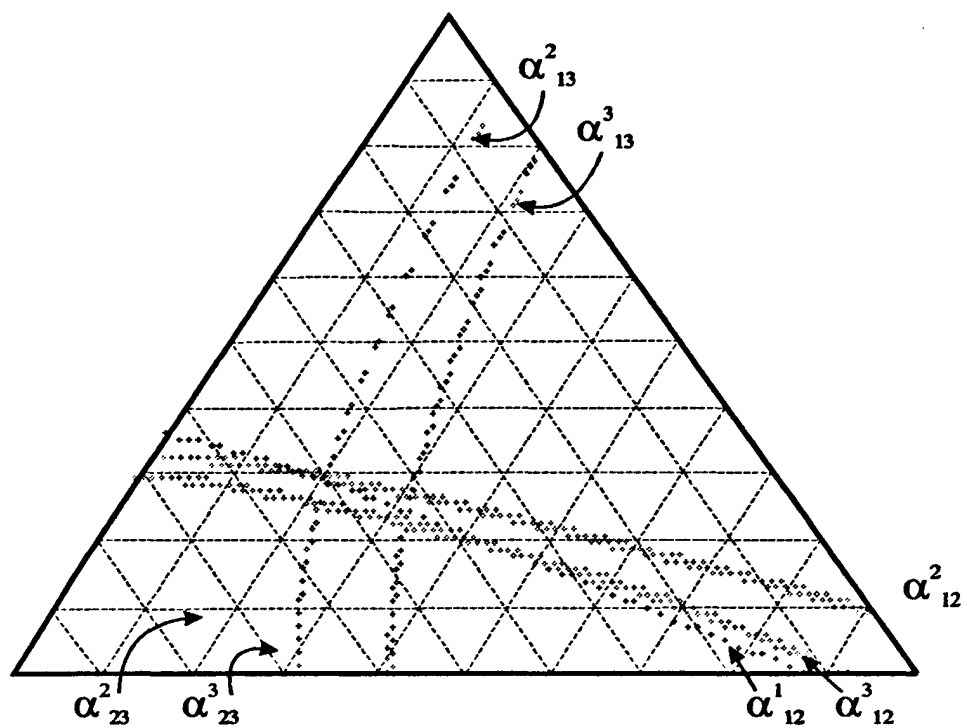
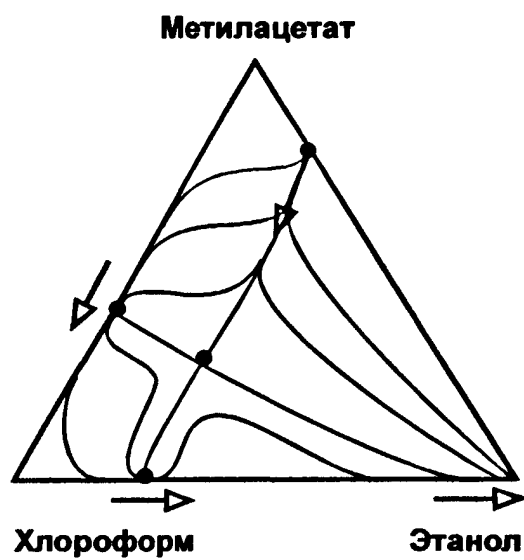


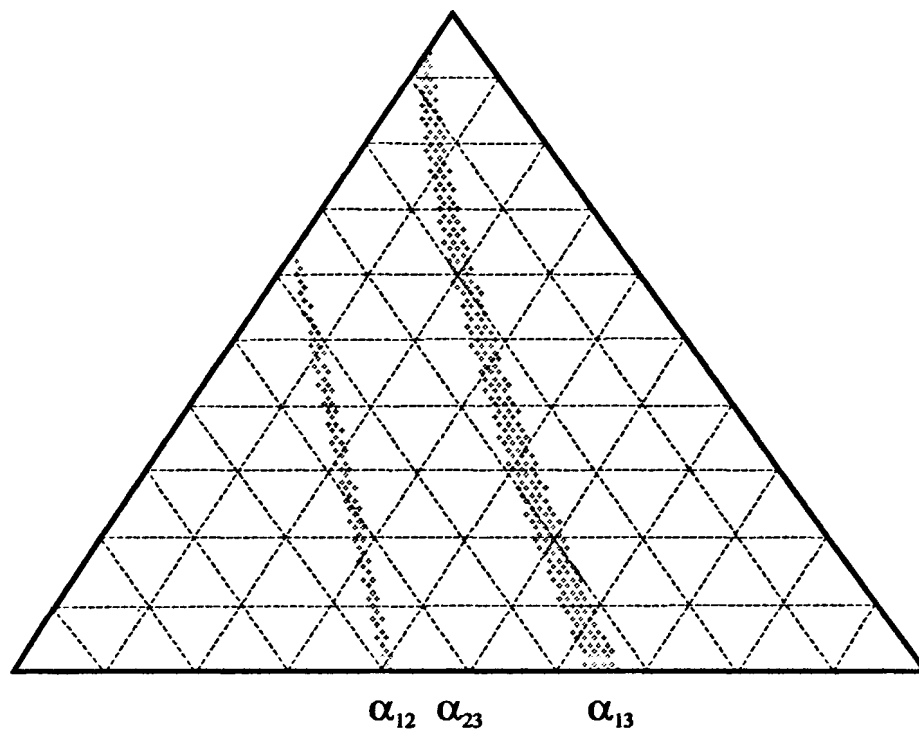
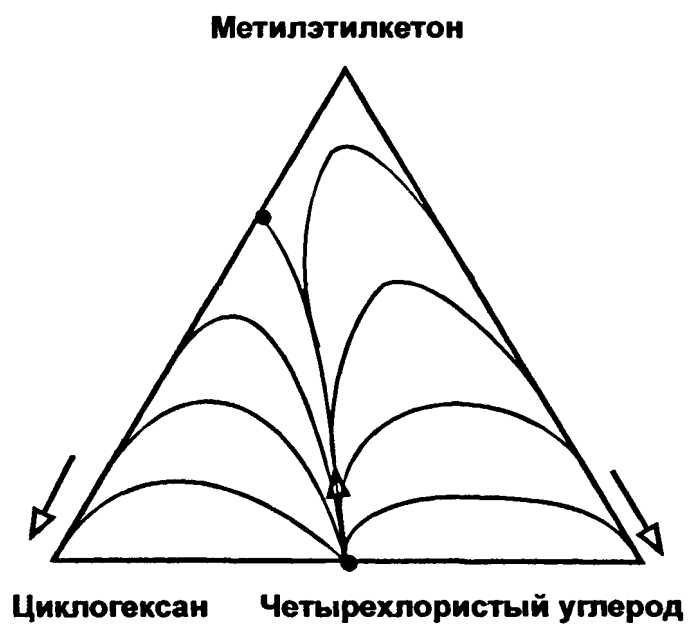


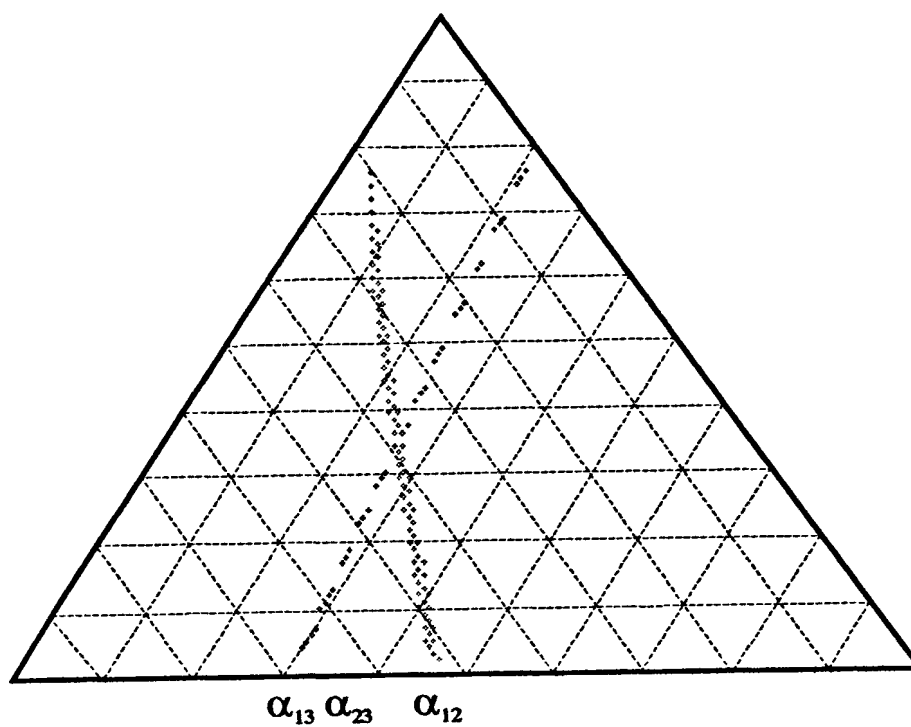
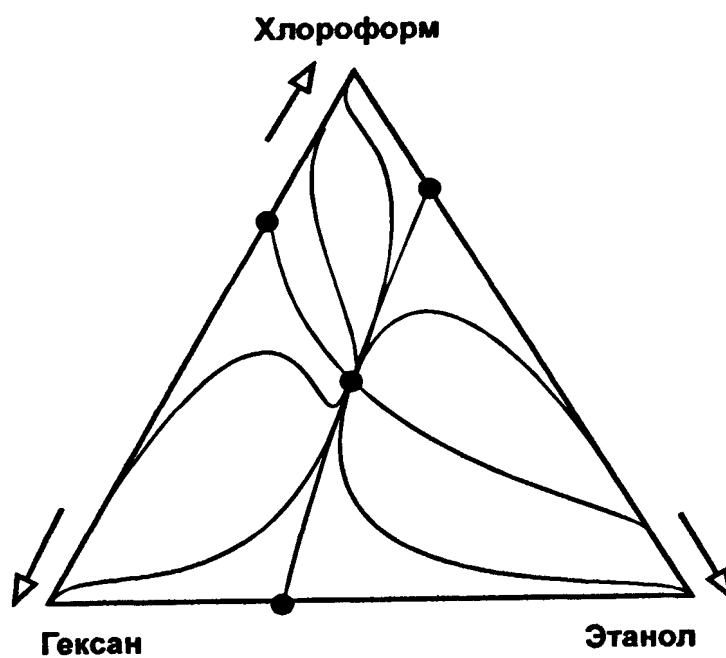


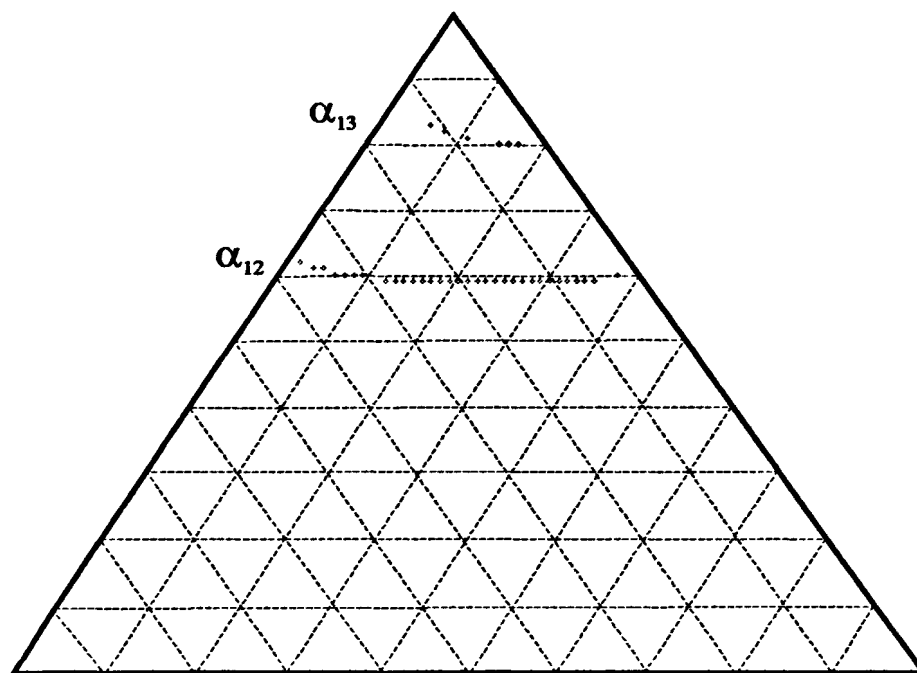
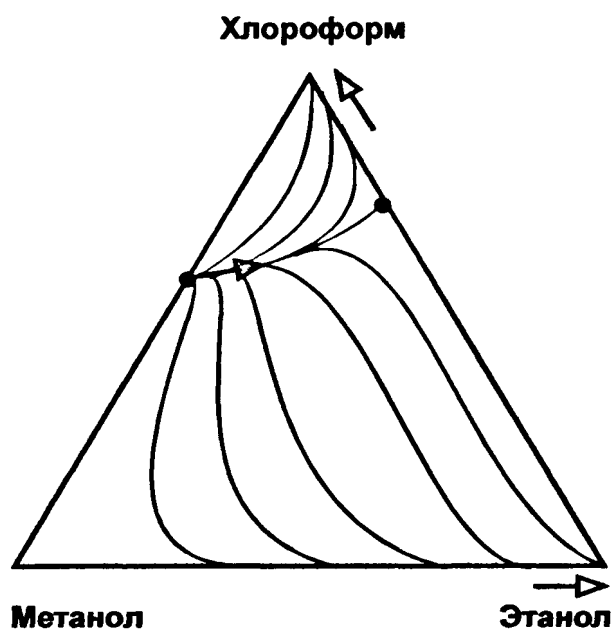


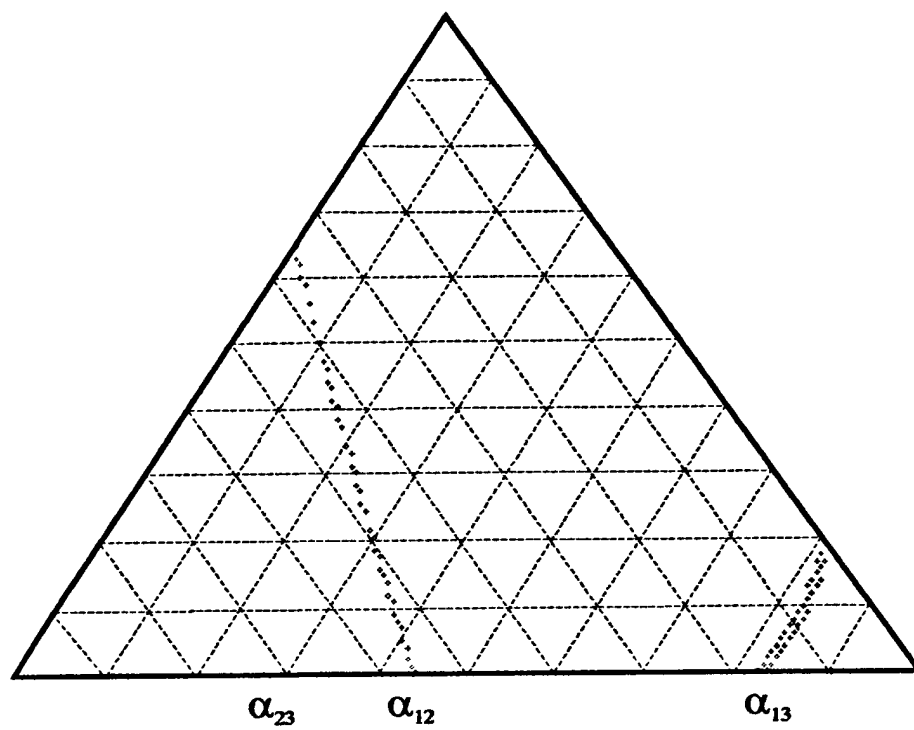


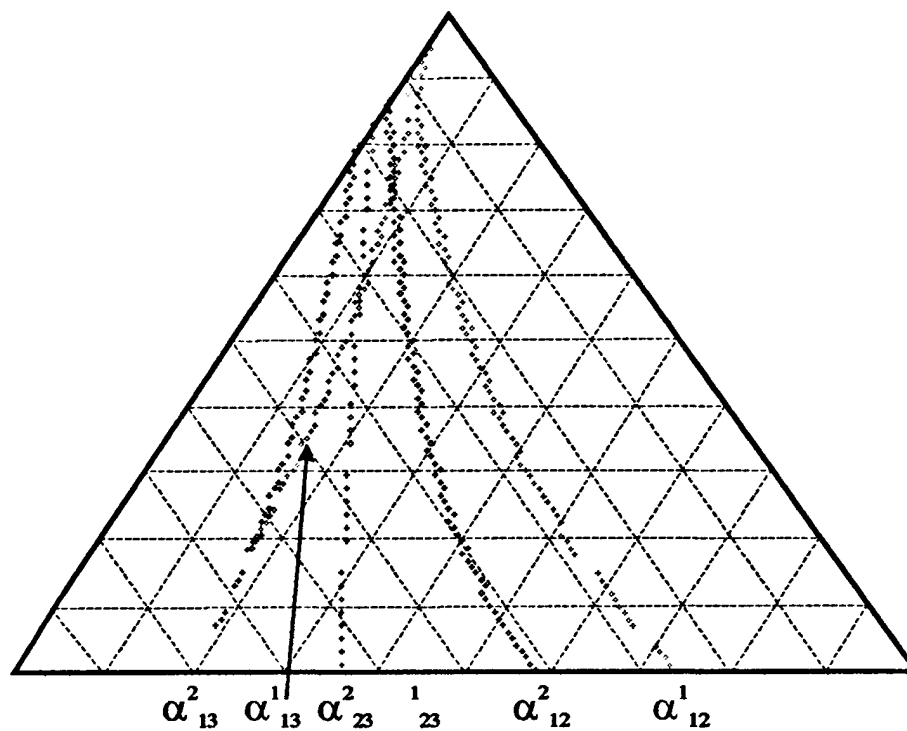
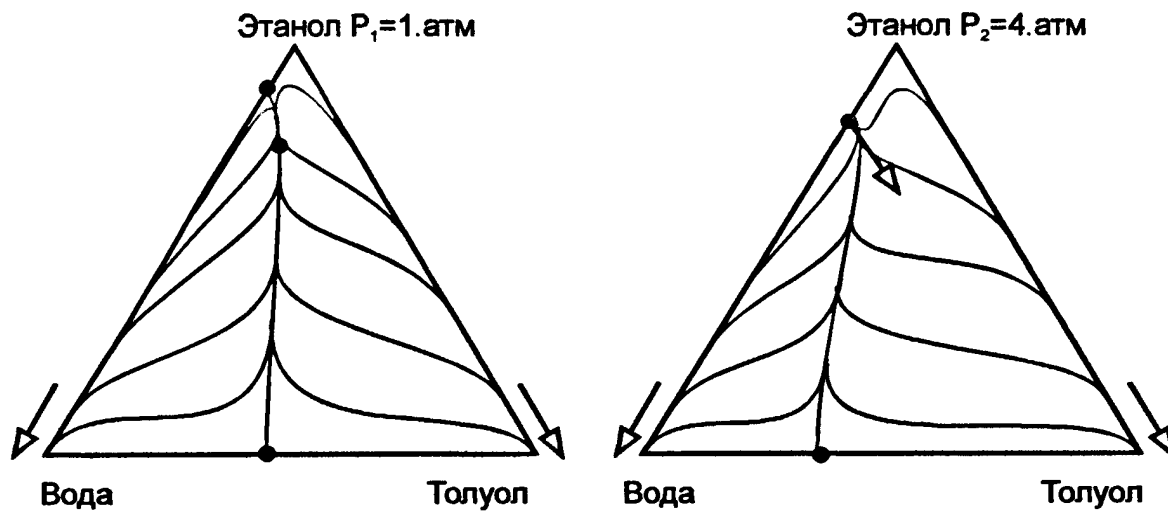


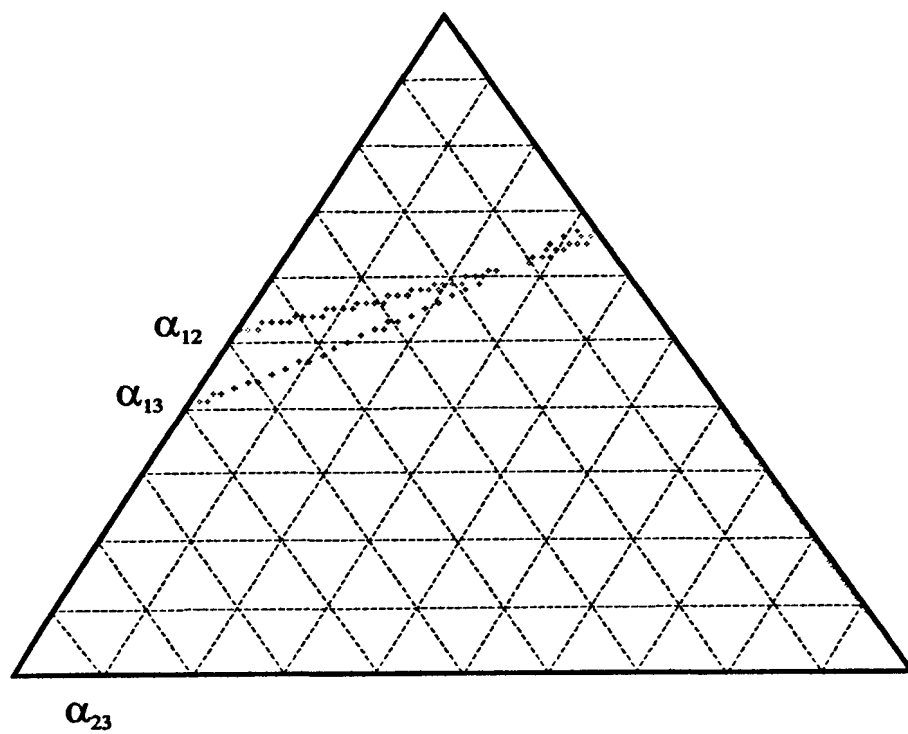
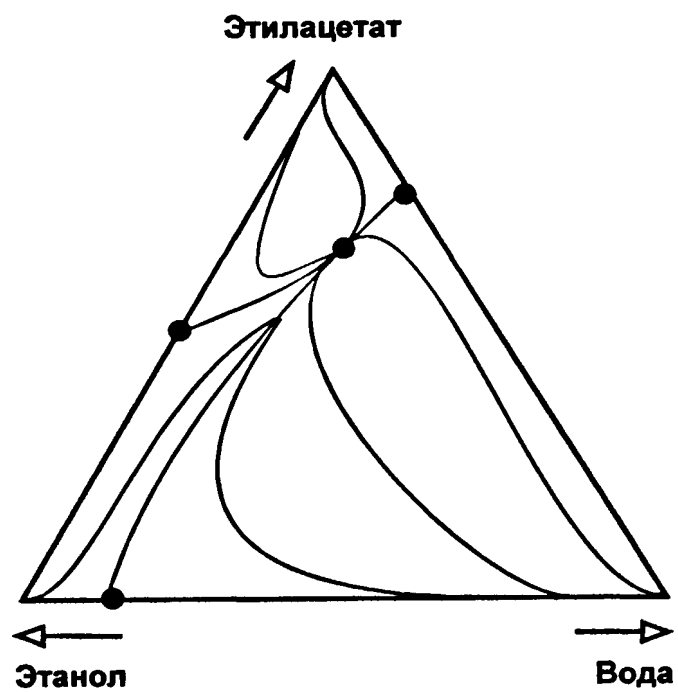




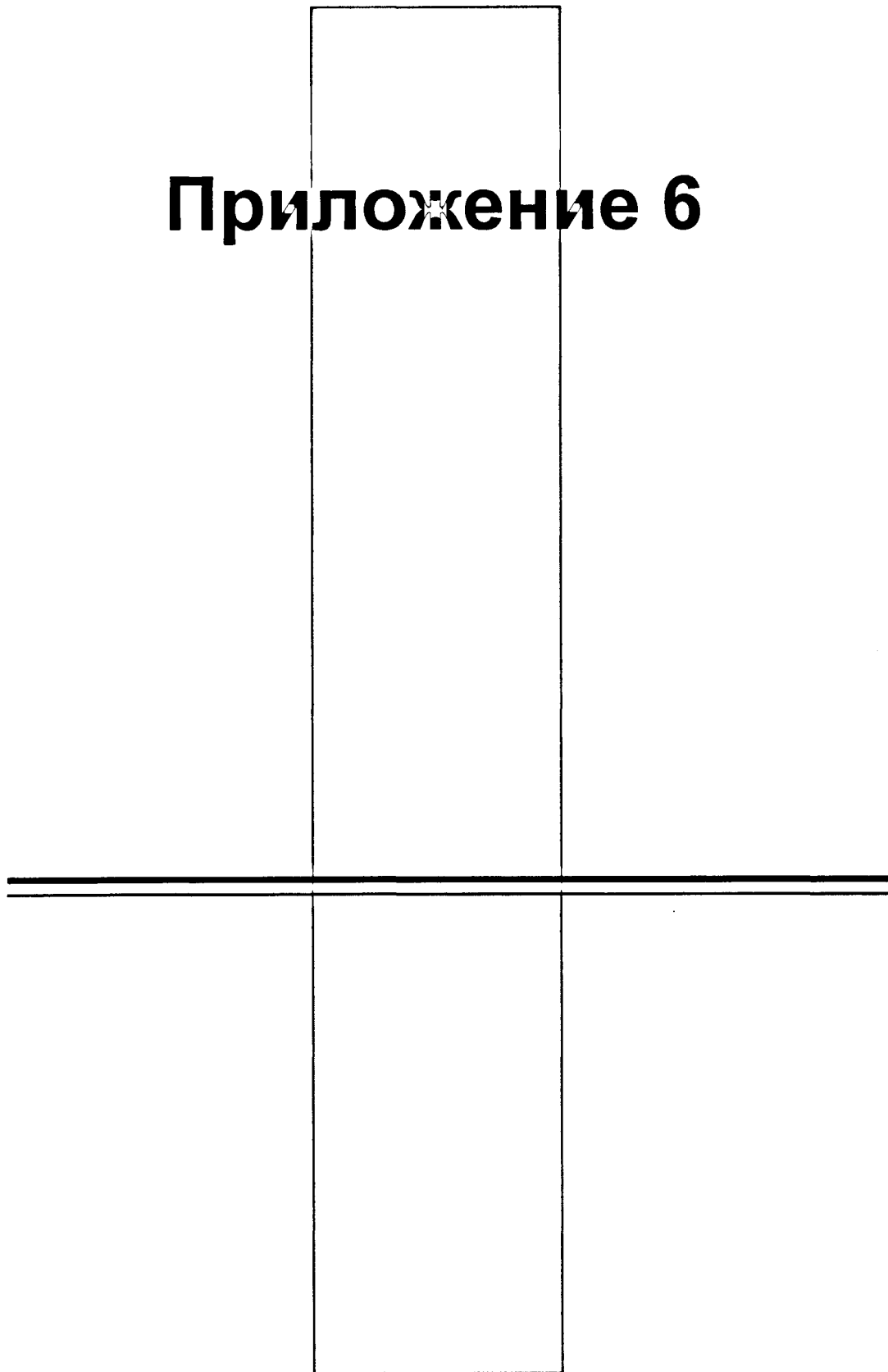








Приложение 6



C SETKA-программа вычисляет значения коэффициентов активности GAM,
 C использованием численного интегрирования методом Ньютона-Котеса.
 C зависимость ALFA(X) имеет вид:
 C $ALFA13 = A1 + B1 * X1 + C1 * X1 ** 2 + D12 * X1 * X2 + D23 * X2 * X3$
 C $ALFA23 = A2 + B2 * X2 + C2 * X2 ** 2 + D12 * X1 * X2 + D13 * X1 + X3$
 C Расчет ведется
 C по сечениям (X3).

Ввод коэффициентов качественной модели.

C COMMON A1,A2,B1,B2,C1,C2,D13,D23,D12,AL213I,AL212I,AL223,X3
 C CHARACTER*25 NAME
 C EXTERNAL PP1,PP2,PP3,PP4,PP5
 C DATA X30/0.0/,X3H/0.1/,H0/0.0/,HH/0.1/
 C WRITE(5,5)
 5 FORMAT(3X,'введите A1=',\)
 3 FORMAT(F6.2)
 C READ(5,3)A1
 C WRITE(5,10)
 10 FORMAT(3X,'введите B1=',\)
 C READ(5,3)B1
 C WRITE(5,15)
 15 FORMAT(3X,'введите C1=',\)
 C READ(5,3)C1
 C WRITE(5,20)
 20 FORMAT(3X,'введите D12=',\)
 C READ(5,3)D12
 C WRITE(5,25)
 25 FORMAT(3X,'введите D23=',\)
 C READ(5,3)D23
 C WRITE(5,30)
 30 FORMAT(3X,'введите A2=',\)
 C READ(5,3)A2
 C WRITE(5,35)
 35 FORMAT(3X,'введите B2=',\)
 C READ(5,3)B2
 C WRITE(5,40)
 40 FORMAT(3X,'введите C2=',\)
 C READ(5,3)C2
 C WRITE(5,45)
 45 FORMAT(3X,'введите D13=',\)
 C READ(5,3)D13

Оформление шапки таблицы.

C WRITE(5,55)
 55 FORMAT(10X,'ВВЕДИТЕ ИМЯ ФАЙЛА:',\)
 C READ(*,57)NAME
 57 FORMAT(A15)
 C OPEN(UNIT=1,FILE=NAME)
 50 FORMAT(3X,'X3',3X,'X2',3X,'X1',3X,'GAM3/FB',4X,'GAM2',6X,
 C *'GAM1',5X,'ALFA13/FS',4X,'ALFA23',6X,'ALFA12')
 C WRITE(1,50)

C БИНАРНАЯ СИСТЕМА
 C Расчет ALFA13-идеальное.

C CALL QUANC8(PP1,0.0,1.0,0.1E-04,0.1E-04,RES1,ERR1,NOF1,FLAG1)
 C AL213I=EXP(RES1)

C Расчет ALFA23-идеальное.

C CALL QUANC8(PP2,0.0,1.0,0.1E-04,0.1E-04,RES2,ERR2,NOF2,FLAG2)

```

C      AL223I=EXP(RES2)
C
C      Расчет ALFA12-идеальное.
C
      CALL QUANC8(PP5,0.0,1.0,0.1E-04,0.1E-04,RES5,ERR5,NOF5,FLAG5)
      AL212I=EXP(RES5)
C
C      Расчет FA.
C
      DO 200 IX3=1,11
      X3=X30+(IX3-1)*X3H
      WRITE(1,60)X3
60     FORMAT(1X,F4.2)
      CALL QUANC8(PP3,0.0,X3,0.1E-04,0.1E-04,RES3,ERR3,NOF3,FLAG3)
      PPP=ALOG((A1+B1*(1.0-X3)+C1*(1.0-X3)*(1.0-X3))/AL213I)
      RES31=X3*PPP-RES3
      RES33=RES31-PPP
      FA=X3*RES33+(1.0-X3)*RES31
C
C      ТРОЙНАЯ СИСТЕМА
C
C      Расчет FB.
C
      DO 100 IH=1,11
      H=H0+(IH-1)*HH
      X2=H*(1.0-X3)
      X1=1.0-X2-X3
      CALL QUANC8(PP4,0.0,X2,0.1E-04,0.1E-04,RES4,ERR4,NOF4,FLAG4)
      FB=RES4+FA
C
C      Расчет GAMMA1,GAMMA2,GAMMA3.
C
      AL313=A1+B1*X1+C1*X1*X1+D12*X1*X2+D23*X2*X3
      AL323=A2+B2*X2+C2*X2*X2+D12*X1*X2+D13*X1*X3
      AL312=AL313/AL323
      GAM33=EXP(FB-X1*ALOG(AL313/AL213I)-X2*ALOG(AL323/AL223I))
      GAM32=GAM33*AL323/AL223I
      GAM31=GAM33*AL313/AL213I
C
C      Расчет AKT1,AKT2,AKT3.
C
      AKT3=X3*GAM33
      AKT2=X2*GAM32
      AKT1=X1*GAM31
      WRITE(1,70)X2,X1,GAM33,GAM32,GAM31,AL313,AL323,AL312
70     FORMAT(7X,F4.2,1X,F4.2,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,
      *E9.3,1X,E9.3)
      WRITE(1,90)FB
90     FORMAT(17X,E9.3)
100    CONTINUE
200    CONTINUE
      STOP
      END
      SUBROUTINE QUANC8(FUN,A,B,ABSERR,RELERR,RESULT,
      *ERREST,NOFUN,FLAG)
      DIMENSION QRIGHT(31),F(16),X(16),FSAVE(8,30),XSAVE(8,30)
      LEVMIN=1
      LEVMAX=30
      LEVOUT=6
      NOMAX=5000
      NOFIN=NOMAX-8*(LEVMAX-LEVOUT+2** (LEVOUT+1))
      W0=3956.0/14175.0
      W1=23552.0/14175.0
      W2=-3712.0/14175.0

```

```

W3=41984.0/14175.0
W4=-18160.0/14175.0
FLAG=0.0
RESULT=0.0
COR11=0.0
ERREST=0.0
AREA=0.0
NOFUN=0
IF (A.EQ.B) RETURN
LEV=0
NIM=1
X0=A
X(16)=B
QPREV=0.0
F0=FUN(X0)
STONE=(B-A)/16.0
X(8)=(X0+X(16))/2.0
X(4)=(X0+X(8))/2.0
X(12)=(X(8)+X(16))/2.0
X(2)=(X0+X(4))/2.0
X(6)=(X(4)+X(8))/2.0
X(10)=(X(8)+X(12))/2.0
X(14)=(X(12)+X(16))/2.0
DO 25 J=2,16,2
  F(J)=FUN(X(J))
25 CONTINUE
NOFUN=9
30 X(1)=(X0+X(2))/2.0
  F(1)=FUN(X(1))
  DO 35 J=3,15,2
    X(J)=(X(J-1)+X(J+1))/2.0
    F(J)=FUN(X(J))
35 CONTINUE
NOFUN=NOFUN+8
STEP=(X(16)-X0)/16.0
QLEFT=(W0*(F0+F(8))+W1*(F(1)+F(7))+W2*
*(F(2)+F(6))+W3*(F(3)+F(5))+W4*(F(4))*STEP
QRIGHT(LEV+1)=(W0*(F(8)+F(16))+W1*(F(9)+F(15))+
*W2*(F(10)+F(14))+W3*(F(11)+F(13))+W4*(F(12))*STEP
QNOW=QLEFT+QRIGHT(LEV+1)
QDIFF=QNOW-QPREV
AREA=AREA+QDIFF
ESTERR=ABS(QDIFF)/1023.0
TOLERR=AMAX1(ABSERR,RELEERR*ABS(AREA))*(STEP/
*STONE)
IF(LEV.LT.LEVMIN) GO TO 50
IF(LEV.GE.LEVMAX) GO TO 62
IF(NOFUN.GT.NOFIN) GO TO 60
IF(ESTERR.LE.TOLERR) GO TO 70
50 NIM=2*NIM
  LEV=LEV+1
  DO 52 I=1,8
    FSAVE(I,LEV)=F(I+8)
    XSAVE(I,LEV)=X(I+8)
52 CONTINUE
  QPREV=QLEFT
  DO 55 I=1,8
    J=-I
    F(2*I+18)=F(J+9)
    X(2*I+18)=X(J+9)
55 CONTINUE
  GO TO 30
60 NOFIN=2*NOFIN
  LEVMAX=LEVOUT

```

```

        FLAG=FLAG+(B-X0)/(B-A)
        GO TO 70
62      FLAG=FLAG+1.0
70      RESULT=RESULT+QNOW
        ERREST=ERREST+ESTERR
        COR11=COR11+QDIFF/1023.0
72      IF(NIM.EQ.2*(NIM/2)) GO TO 75
        NIM=NIM/2
        LEV=LEV-1
        GO TO 72
75      NIM=NIM+1
        IF(LEV.LE.0) GO TO 80
        QPREV=QRIGHT(LEV)
        X0=X(16)
        F0=F(16)
        DO 78 I=1,8
        F(2*I)=FSAVE(I,LEV)
        X(2*I)=XSAVE(I,LEV)
78      CONTINUE
        GO TO 30
80      RESULT=RESULT+COR11
        IF(ERREST.EQ.0.0) RETURN
82      TEMP=ABS(RESULT)+ERREST
        IF(TEMP.NE.ABS(RESULT)) RETURN
        ERREST=2.0*ERREST
        GO TO 82
        END

C      FUNCTION PP1(X)
C      Подпрограмма PP1
C
COMMON  A1,A2,B1,B2,C1,C2,D13,D23,D12,AL213I
PP1=ALOG(A1+B1*X+C1*X*X)
RETURN
END

C      FUNCTION PP2(X)
C      Подпрограмма PP2
C
COMMON  A1,A2,B1,B2,C1,C2,D13,D23,D12,AL213I
PP2=ALOG(A2+B2*X+C2*X*X)
RETURN
END

C      FUNCTION PP3(X)
C      программа PP3
C
COMMON  A1,A2,B1,B2,C1,C2,D13,D23,D12,AL213I
PP3=ALOG((A1+B1*(1.0-X)+C1*(1.0-X)*(1.0-X))/AL213I)
RETURN
END

C      FUNCTION PP4(X)
C      Подпрограмма PP4
C
COMMON  A1,A2,B1,B2,C1,C2,D13,D23,D12,AL213I,AL212I,AL223I,X3
PP4=ALOG(AL212I*(A2+B2*X+C2*X*X+D12*(1.0-X-X3)*X+D13*(1.0-X-X3)
**X3)/(A1+B1*(1.0-X-X3)+C1*(1.0-X-X3)*(1.0-X-X3)+D12*(1.0-X-X3)
**X+D23*X*X3))
RETURN
END

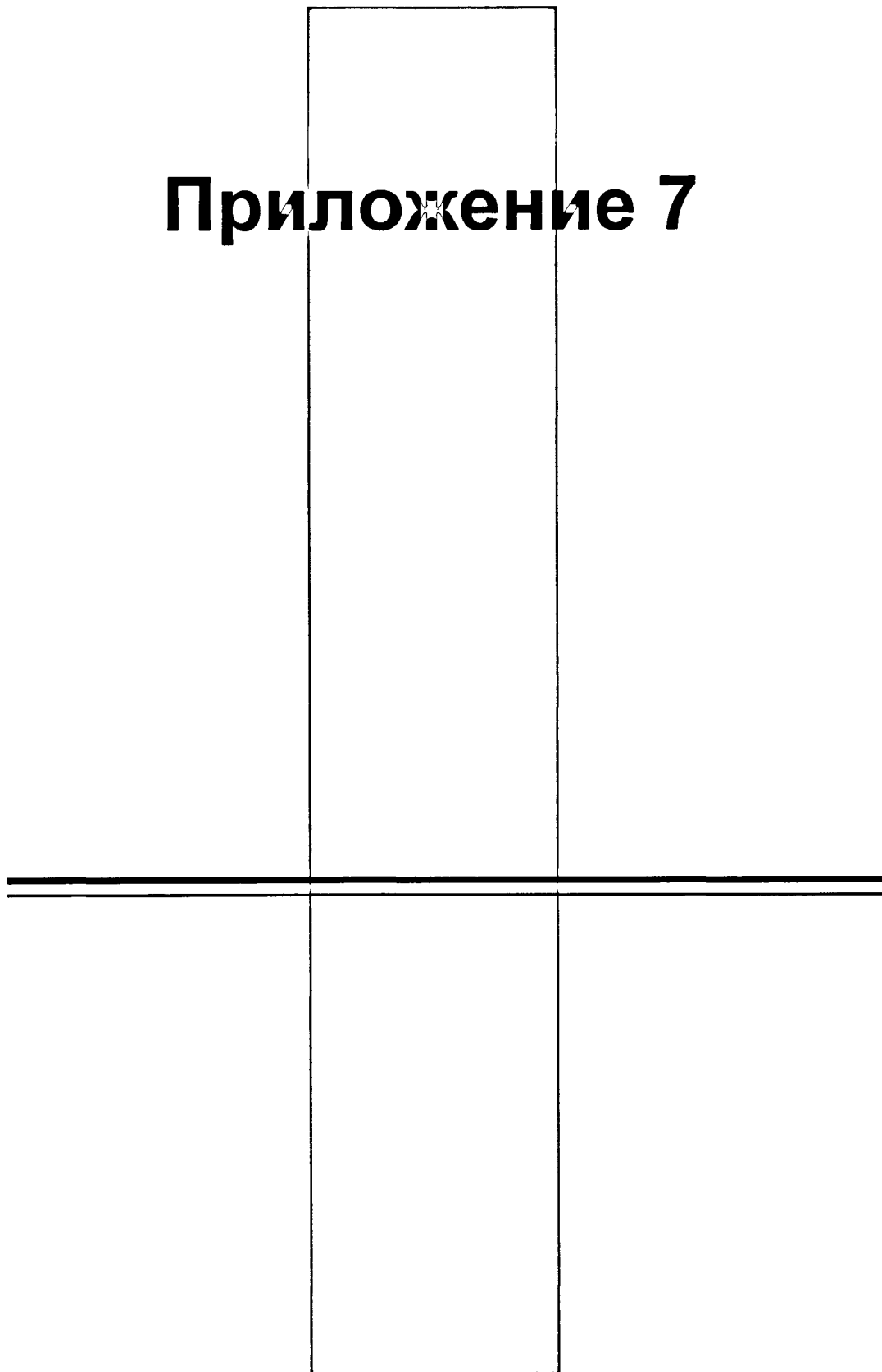
C      FUNCTION PP5(X)
C      Подпрограмма PP5

```


C

```
COMMON A1,A2,B1,B2,C1,C2,D13,D23,D12,AL213I,AL212I,AL223I,X  
PP5=ALOG((A1+B1*X+C1*X*X+D12*X*(1.0-X))/(A2+B2*(1.0-X)+  
*C2*(1.0-X)*(1.0-X)+D12*X*(1.0-X)))  
RETURN  
END
```

Приложение 7



X3	X2	X1	FB	GAM3	GAM2	GAM1	ALFA13	ALFA23	ALFA12
0,00	0,00	1,00	0,0000	0,7550	0,8500	1,0000	2,1000	1,5000	1,4000
	0,10	0,90	-0,0135	0,7830	0,9350	0,9930	2,0100	1,5900	1,2600
	0,20	0,80	-0,0179	0,8000	0,9970	0,9790	1,9400	1,6600	1,1700
	0,30	0,70	-0,0157	0,8070	1,0400	0,9630	1,8900	1,7100	1,1100
	0,40	0,60	-0,0089	0,8090	1,0600	0,9490	1,8600	1,7400	1,0700
	0,50	0,50	0,0000	0,8070	1,0600	0,9420	1,8500	1,7500	1,0600
	0,60	0,40	0,0089	0,8060	1,0500	0,9460	1,8600	1,7400	1,0700
	0,70	0,30	0,0157	0,8090	1,0400	0,9640	1,8900	1,7100	1,1100
	0,80	0,20	0,0179	0,8200	1,0200	1,0000	1,9400	1,6600	1,1700
	0,90	0,10	0,0135	0,8440	1,0100	1,0700	2,0100	1,5900	1,2600
	1,00	0,00	0,0000	0,8880	1,0000	1,1800	2,1000	1,5000	1,4000
0,10	0,00	0,90	-0,0212	0,8600	1,0300	0,9930	1,8300	1,5900	1,1500
	0,09	0,81	-0,0181	0,8680	1,0700	0,9870	1,8000	1,6400	1,1000
	0,18	0,72	-0,0114	0,8680	1,1000	0,9810	1,7900	1,6800	1,0600
	0,27	0,63	-0,0029	0,8620	1,1000	0,9760	1,7900	1,7100	1,0500
	0,36	0,54	0,0057	0,8540	1,1000	0,9780	1,8200	1,7100	1,0600
	0,45	0,45	0,0128	0,8450	1,0800	0,9880	1,8500	1,7000	1,0900
	0,54	0,36	0,0167	0,8400	1,0600	1,0100	1,9100	1,6800	1,1400
	0,63	0,27	0,0159	0,8420	1,0300	1,0500	1,9700	1,6300	1,2100
	0,72	0,18	0,0089	0,8520	1,0100	1,1100	2,0600	1,5800	1,3100
	0,81	0,09	-0,0061	0,8770	0,9890	1,2000	2,1600	1,5000	1,4400
	0,90	0,00	-0,0306	0,9210	0,9750	1,3200	2,2800	1,4100	1,6200
0,20	0,00	0,80	-0,0293	0,9540	1,1900	0,9750	1,6200	1,6600	0,9760
	0,08	0,72	-0,0152	0,9420	1,1900	0,9760	1,6400	1,6900	0,9740

	0,16	0,64	-0,0017	0,9260	1,1800	0,9800	1,6800	1,7000	0,9880
	0,24	0,56	0,0101	0,9090	1,1600	0,9890	1,7300	1,7000	1,0200
	0,32	0,48	0,0192	0,8920	1,1300	1,0100	1,7900	1,6900	1,0600
	0,40	0,40	0,0243	0,8800	1,1000	1,0300	1,8600	1,6600	1,1200
	0,48	0,32	0,0244	0,8730	1,0600	1,0700	1,9500	1,6200	1,2000
	0,56	0,24	0,0185	0,8740	1,0300	1,1300	2,0500	1,5700	1,3000
	0,64	0,16	0,0056	0,8840	1,0000	1,2000	2,1600	1,5100	1,4300
	0,72	0,08	-0,0155	0,9080	0,9760	1,3100	2,2800	1,4300	1,6000
	0,80	0,00	-0,0459	0,9500	0,9560	1,4500	2,4200	1,3400	1,8100
0,30	0,00	0,70	-0,0263	1,0300	1,3200	0,9520	1,4700	1,7100	0,8600
	0,07	0,63	-0,0067	0,9980	1,2800	0,9640	1,5300	1,7100	0,8940
	0,14	0,56	0,0099	0,9700	1,2400	0,9800	1,6000	1,7000	0,9400
	0,21	0,49	0,0226	0,9450	1,2000	1,0000	1,6800	1,6900	0,9970
	0,28	0,42	0,0309	0,9250	1,1500	1,0300	1,7700	1,6600	1,0700
	0,35	0,35	0,0341	0,9110	1,1100	1,0800	1,8700	1,6200	1,1500
	0,42	0,28	0,0315	0,9030	1,0700	1,1300	1,9800	1,5800	1,2600
	0,49	0,21	0,0225	0,9040	1,0300	1,2000	2,1000	1,5200	1,3800
	0,56	0,14	0,0066	0,9140	0,9970	1,2900	2,2300	1,4500	1,5400
	0,63	0,07	-0,0170	0,9360	0,9680	1,4000	2,3700	1,3800	1,7200
	0,70	0,00	-0,0490	0,9730	0,9430	1,5500	2,5200	1,2900	1,9500
0,40	0,00	0,60	-0,0153	1,0700	1,4000	0,9320	1,3800	1,7400	0,7930
	0,06	0,54	0,0054	1,0300	1,3400	0,9550	1,4700	1,7200	0,8510
	0,12	0,48	0,0218	0,9990	1,2800	0,9850	1,5600	1,7000	0,9180
	0,18	0,42	0,0334	0,9720	1,2200	1,0200	1,6600	1,6700	0,9960
	0,24	0,36	0,0400	0,9520	1,1700	1,0600	1,7700	1,6300	1,0900
	0,30	0,30	0,0413	0,9370	1,1200	1,1200	1,8900	1,5900	1,1900
	0,36	0,24	0,0370	0,9300	1,0700	1,1800	2,0100	1,5400	1,3100

0,70	0,00	0,30	0,0263	1,0500	1,3500	0,9740	1,4700	1,7100	0,8600
	0,03	0,27	0,0341	1,0300	1,3000	1,0200	1,5700	1,6800	0,9350
	0,06	0,24	0,0393	1,0200	1,2500	1,0700	1,6700	1,6400	1,0200
	0,09	0,21	0,0421	1,0000	1,2100	1,1200	1,7700	1,6000	1,1000
	0,12	0,18	0,0424	0,9940	1,1700	1,1700	1,8700	1,5600	1,1900
	0,15	0,15	0,0403	0,9870	1,1300	1,2300	1,9700	1,5200	1,3000
	0,18	0,12	0,0358	0,9840	1,0900	1,2900	2,0800	1,4800	1,4000
	0,21	0,09	0,0289	0,9840	1,0600	1,3600	2,1900	1,4300	1,5200
	0,24	0,06	0,0195	0,9870	1,0300	1,4300	2,3000	1,3900	1,6500
	0,27	0,03	0,0076	0,9930	1,0000	1,5100	2,4100	1,3400	1,8000
	0,30	0,00	-0,0068	1,0000	0,9720	1,5900	2,5200	1,2900	1,9500
0,80	0,00	0,20	0,0293	1,0300	1,2800	1,0500	1,6200	1,6600	0,9760
	0,02	0,18	0,0321	1,0200	1,2500	1,0900	1,7000	1,6300	1,0400
	0,04	0,16	0,0337	1,0100	1,2100	1,1300	1,7700	1,6000	1,1100
	0,06	0,14	0,0340	1,0000	1,1800	1,1700	1,8500	1,5700	1,1800
	0,08	0,12	0,0331	0,9980	1,1600	1,2200	1,9300	1,5400	1,2500
	0,10	0,10	0,0309	0,9950	1,1300	1,2600	2,0100	1,5100	1,3300
	0,12	0,08	0,0276	0,9930	1,1000	1,3100	2,0900	1,4800	1,4100
	0,14	0,06	0,0230	0,9930	1,0800	1,3600	2,1700	1,4400	1,5000
	0,16	0,04	0,0172	0,9940	1,0500	1,4100	2,2500	1,4100	1,6000
	0,18	0,02	0,0102	0,9970	1,0300	1,4700	2,3400	1,3800	1,7000
	0,20	0,00	0,0020	1,0000	1,0100	1,5300	2,4200	1,3400	1,8100
0,90	0,00	0,10	0,0212	1,0100	1,2000	1,1600	1,8300	1,5900	1,1500
	0,01	0,09	0,0211	1,0000	1,1900	1,1900	1,8700	1,5700	1,1900
	0,02	0,08	0,0206	1,0000	1,1700	1,2100	1,9200	1,5600	1,2300
	0,03	0,07	0,0198	1,0000	1,1600	1,2400	1,9600	1,5400	1,2800
	0,04	0,06	0,0187	0,9990	1,1400	1,2700	2,0100	1,5200	1,3200

