

УДК 681.5

## Методология системного подхода в изучении непрерывных проточных реакций

Л.Г. Евсевлева<sup>1</sup>, О.В. Кузьмин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ангарская государственная техническая академия, ул. Чайковского 60, Ангарск, Россия. E-mail: cpk@agta.ru  
Статья поступила 13.06.2012, принята 12.11.2012

*Показано, что применение методологии системного анализа к непрерывным проточным реакторам позволяет связать их химические, конфигурационные и информационные особенности. Методика синтеза многоуровневых систем управления непрерывными проточными реакциями на основе декомпозиции его модели по уровням позволяет анализировать системы без особых затруднений. По предложенной методике первоначально на основе процесса, происходящего в системе, определяются показатели – входной, выходной и другие параметры непрерывных проточных реакций. Рассматриваемый непрерывный проточный реактор расчленяется на составляющие элементы, уточняются процесс и его параметры для выбранного элемента. Расчленение на последующие элементы может быть неограничено. Оно осуществляется по степени необходимости исследования для принятия решения. В работе предлагается системный анализ процессов химической технологии непрерывных проточных реакций, принимая шестиступеневую физико-химическую систему. Разделение на подсистемы продолжается до возможного глубинного уровня – это атомно-молекулярные строения. Используемый при этом математический формализм и основной постулат линейной неравновесной термодинамики позволили создать базу данных по гомогенным реакциям комплексообразования и лигандного обмена, реализующимся в условиях стационарного потока. База данных в свою очередь позволяет априори выбирать оптимальную химическую конфигурацию непрерывной проточной реакции. Для реакций комплексообразования целесообразно использовать системы с наибольшими константами равновесия и степенями завершения реакции. Совокупность обсуждаемых моментов приводит к выводу о необходимости использования совмещенных потоков «носитель + реагент», что особенно привлекательно при наиболее простых конфигурациях проточных систем. Приведены примеры расчетов условных констант равновесия гомогенных реакций, реализующихся в условиях стационарного потока. Показано, что наименьшее разумное значение константы равновесия не должно быть менее  $10^3$ - $10^4$ , только в этом случае возможно формирование достаточно интенсивного сигнала аналитического прибора, интегрированного с непрерывным проточным реактором, отвечающего минимальным концентрациям продуктов реакции.*

**Ключевые слова:** система, многоступенчатый системный анализ, база данных, иерархические уровни, непрерывные проточные реакции.

## Methodology of system approach to the continuous flow reactions study

L.G. Evsevleva<sup>1</sup>, O.V. Kuz'min<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Angarsk State Technical Academy, 60, Chaykovsky str., Angarsk, Russia. E-mail: cpk@agta.ru  
The article received 13.06.2012, accepted 12.11.2012

*The article reveals that application of the system analysis methodology to the continuous flow-type reactors allows correlating their chemical, configuration and information features. The methods of multilevel system synthesis of the continuous flow-type reactors control on the basis of its model decomposition allow systems analyzing without extra difficulties. According to this method, at first such indicators as input, output and other parameters depending on the processes involved in continuous flowing reactions are determined. The continuous flow-type reactor under consideration is divided into constituent elements. It is necessary to specify the process and its parameters for the chosen element. The separation into successors can be unlimited depending on the research necessity for decision-making. The authors suggest the system analysis of the applied chemistry processes of the continuous flow-type reactors for a six-level physicochemical system. The division into subsystems goes on up to the deepest level possible, i.e. to the atom-molecule structures. Thus, mathematical formalism used and the basic postulate of linear non-equilibrium thermodynamics have allowed creating a database of homogeneous reactions of metal complexes and ligand exchange implemented in a stationary flow. The database, in turn, allows choosing a priori an optimum chemical configuration of the continuous flowing reaction. For complexing reactions, it is expedient to use the systems with the largest equilibrium constants and reaction completion degrees. The set of the discussed issues leads us to a conclusion on the requirement to use the "carrier + reagent" combined streams that is especially attractive in the case of the flowing systems simplest configurations. The authors have given the calculation examples of the conventional homogeneous reaction equilibrium constants implemented in a stationary flow. It has been shown that the least reasonable equilibrium constant value should not be less than  $10^3$  -  $10^4$ , and only in this case it is possible to form an intensive signal in the analytical instrument integrated with the continuous flow-type reactor strong enough to register minimal concentrations of reaction products.*

**Keywords:** system, multistage system analysis, database, hierarchy levels, continuous flow reactions.

Понятие «система» используется и изучается во всех сферах деятельности людей уже давно [1]. Однако многие авторы отмечают, что до сих пор нет методик не только синтеза, но и анализа систем, которые можно было бы применить в любой отрасли деятельности [2].

Системному мышлению присуща внутренняя противоречивость, которая проявляется в парадоксе целостности и парадоксе иерархичности. Парадокс целостности подразумевает, что при анализе системы ее необходимо расчленить, но при этом исчезают свойства целой системы. Парадокс иерархичности заключается в необходимости описания системы как элемента подсистемы. С одной стороны, системный анализ способствует выбору и принятию правильных решений, если имеется выборка, то есть множество предложений для принятия решений [3]. С другой стороны, желание рассмотреть одновременно все процессы и анализировать все варианты приводит к сложным ситуациям.

Несмотря на эти трудности, идеи системного анализа широко используются в социально-экономической, политической, военной сферах, в биологии, психологии, вычислительной технике, химической технологии, и в частности, данная работа посвящена использованию методов системного анализа в изучении гомогенных реакций комплексообразования, реализующихся в условиях стационарного потока.

Реакции, реализующиеся в условиях потока, как правило, не доходят до конца – система находится в так называемом стационарном состоянии, причем, чем ближе это состояние к равновесному, тем полнее протекает и эффективнее используется реакция. Проточная система – система реального времени. Поэтому принципиально важными являются время достижения стационарного состояния и степень его совершенства, о котором можно объективно судить по скорости производства энтропии  $\sigma_S$  в непрерывной проточной системе. Известно, что в каждом стационарном состоянии эта величина минимальна, но не равна нулю. Следовательно, становятся возможными численные оценки этой скорости в различных проточных системах, что позволяет в цифрах оценивать качество стационарного состояния и, следовательно, управлять реакцией для обеспечения наибольшей эффективности ее использования [4, 5]. Полноту реакции в условиях потока легко оценить степенью протекания реакции  $\xi$ , имеющей смысл приближения стационарного состояния к равновесному [6]. В работе [4] была фактически установлена связь степени протекания реакции  $\xi$  и скорости производства энтропии  $\sigma_S$ , эта связь вполне может служить основой для разработки критерия оптимальности реальной проточной системы.

Методология исследования стационарного состояния вблизи равновесия, которому отвечает момент регистрации максимума выходного пика детектора, позволяет оценить химическое сродство  $A$  по отношению текущей высоты пика  $h$  к достигаемой в условиях равновесия  $h_{равн}$  [4]. Последнее, исходя из представлений де Донде о скорости реакции всей системы, оказывается напрямую связанным с производной высоты пика  $h$  по времени  $t$ :  $dh/dt$  [4]. Эта определяемая экспериментально величина также учитывает роль неравновесных факторов в развитии восходящей ветви регистрируемо-

го пика. Выполненные теоретические исследования позволяют подойти к практической оценке степени совершенства (по величине скорости производства энтропии) гомогенных реакций в проточных системах, что составляет новую актуальную задачу современной химической термодинамики.

При решении этой задачи необходимо учитывать, что непрерывные проточные реакторы являются сложной системой и включают большое многообразие элементов, находящихся в развитых связях. Определение оптимальных параметров проточной системы требует совершенствования существующих и разработки новых методов системного анализа с учетом их специфических особенностей, заключающихся в наличии большого количества управляющих воздействий, многосвязности объектов моделирования, широком диапазоне изменения переменных, участвующих в процессе моделирования.

В работе использовался метод последовательного углубления в систему. Многоступенчатый системный анализ выполняется вглубь рассматриваемой системы, то есть сверху вниз. Иногда может осуществляться движение вверх из рассматриваемой системы к более крупным системам. Необходимо отметить, что процесс происходит в системе. Взаимодействие между системами происходит по их параметрам, на основе процессов, происходящих в каждой системе (элементе). В каждой системе может происходить множество процессов: физические, химические, технологические и т. д.

Многоступенчатый анализ системы заключается в следующем.

1. Исследуемый объект (аппарат или элемент аппарата, или линия, состоящая из нескольких аппаратов, и т. д.) принимается за основную технологическую систему (первый иерархический уровень). В основной системе протекает совокупный процесс.

2. Основная система расчленяется на элементы. Каждый ее элемент называется системой второго иерархического уровня. В каждом элементе второго иерархического уровня рассматривается конкретный процесс и определяются параметры системы.

3. Система третьего иерархического уровня также расчленяется на составляющие элементы. Каждый элемент системы второго уровня назовем системой третьего уровня. В каждом элементе системы третьего иерархического уровня протекают конкретные свои процессы, определяющие параметры системы данного иерархического уровня.

Разделение на подсистемы продолжается до самого глубинного уровня. Иногда это атомно-молекулярное строение. В работе осуществлен анализ и приняты оптимальные решения по непрерывным проточным химическим системам: гомогенного вытеснения (лигандного обмена) и комплексообразования.

Была использована следующая последовательность построения модели.

1. Анализ математических описаний начинается с системы и процессов выбранного глубинного иерархического уровня.

2. Создается модель процесса данного подуровня. Балансовые уравнения формализуются из простых дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum G_i = 0 - \text{материальный баланс} \\ \sum Q = 0 - \text{тепловой баланс} \\ \frac{dx_i}{dt} = kc_A^m c_B^n - \text{кинетика химических реакций} \\ \frac{\partial Y_i}{\partial z} = f(\text{Re}, \text{Pr}...) - \text{гидродинамика} \\ T\sigma_s = \sum A_i \mu_i \geq 0 - \text{баланс энтропии} \end{array} \right.$$

Коэффициенты, характеризующие скорость реакции, физико-химические показатели определяются экспериментально, с включением элементов теории графов.

3. Формализуются математические описания и модели процессов следующего вышестоящего уровня с учетом взаимосвязей и полученных моделей процессов нижестоящего уровня.

В конечном итоге операция завершается объединением всех трех шагов. Это позволяет выполнить формализацию модели процессов рассматриваемой основной системы.

При многоступенчатом анализе непрерывный проточный реактор представлен как основная система, где определены ее входные и выходные параметры (рис. 1).



Рис. 1. Схема учета воздействия параметров на непрерывную проточную систему

Основная выбранная система расчленяется на отдельные подсистемы-элементы. Это система подвода реагентов, система инъекции, зона смешивания, система детектирования полученного продукта, система отвода продуктов реакции. В свою очередь, зона смешивания расчленена на системы, ими являются термодинамические состояния химического процесса. Каждое термодинамическое состояние расчленяется на класс стационарных и не стационарных состояний. Каждому состоянию соответствуют свои более или менее устойчивые химические формы комплексного соединения. Так, например, равновесие реакции комплексообразования в общем случае включает стадию внешнесферного взаимодействия акваионов металлов с лигандами и последующее вытеснение молекулы воды из вернеровской координационной сферы иона металла с образованием внутрисферного комплекса [7]. При образовании полилигандных комплексов присоединение каждого последующего лиганда также будет включать стадию образования соответствующего внешнесферного комплекса с его дальнейшим превращением во внутрисферный [8]. В соответствии с теорией [9], систему сосуществующих комплексов можно отобразить как объект с иерархической структурой. На рис. 2 в

качестве примера приведена иерархия подсистем для комплексного соединения типа  $ML_n$ ,  $n = 3$ . Стрелки на рисунке отвечают предписываемым правилами перехода от одного уровня к другому, чему в растворах соответствует направление протекания реакций, то есть превращение одного комплекса в другой.

Таким образом, непрерывный проточный реактор рассмотрен на шести-девяти уровнях. После этого построены математические модели процессов, протекающих в каждом иерархическом уровне. Путем алгоритмического объединения отдельных блоков формализована полная математическая модель технологического процесса непрерывных проточных гомогенных реакций.

Схема автоматизированного расчета непрерывного проточного процесса представлена на рис. 3 [10].

Для расчетов в компьютер вводятся исходные данные процесса непрерывных гомогенных реакций (расход базового раствора и раствора носителя, концентрации реагентов), и компьютер за считанные секунды вычисляет закономерности изменения технологических параметров, промежуточные и выходные показатели процесса и системы. В частности, таких параметров, как скорость производства энтропии, степень завершения реакции и др.

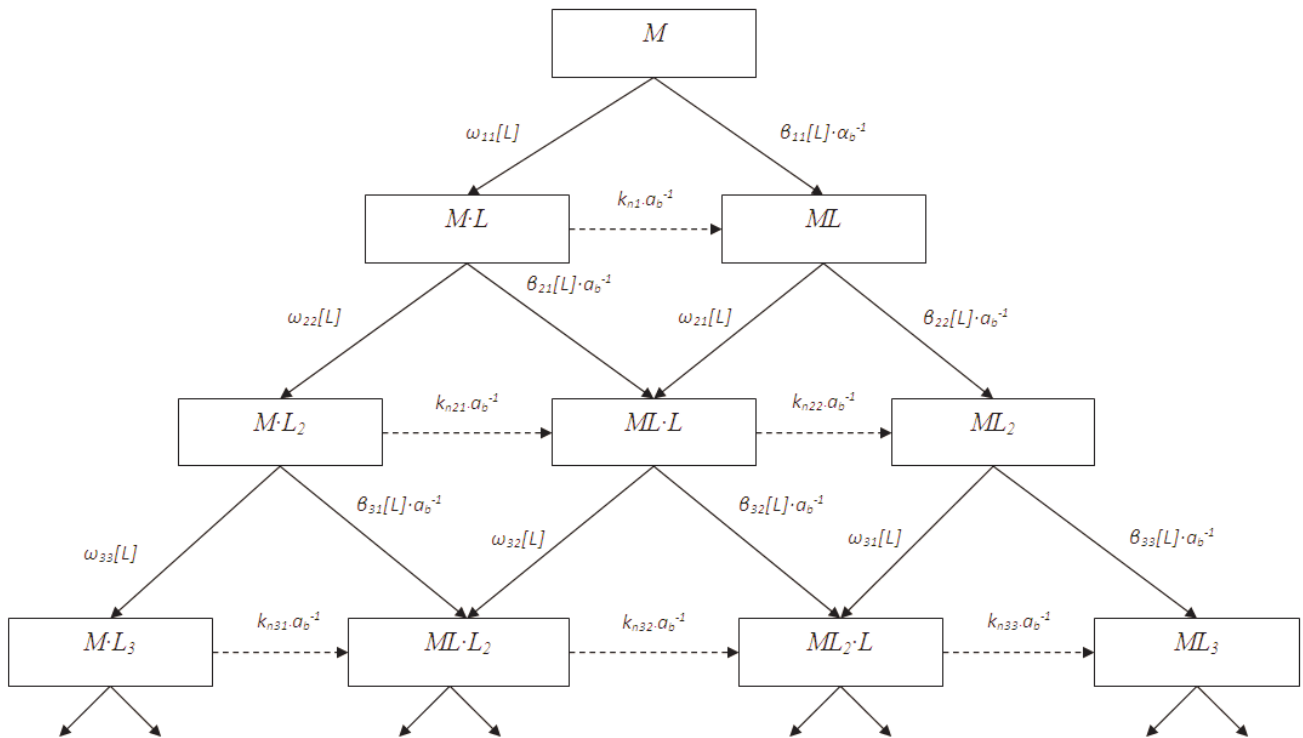
Во всей математической модели принципиально существенна роль условной константы равновесия  $K'$ . Используя материал по устойчивости комплексов и по коэффициентам побочных реакций ионов металла и различных комплексонов (протонированных  $MLH$  и гидроксокомплексом  $MOHL$ ) и разработанный ранее математический формализм [11], величину  $K'$  можно рассчитать и, следовательно, априори определить круг металлов, способных участвовать в реакциях гомогенного комплексообразования и лигандного обмена, реализующихся в условиях потока

Решая обратную задачу, для выбранного металла можно подобрать оптимальную химическую конфигурацию тестируемой системы. В качестве ограничений для решения обратной задачи вводятся оптимальные значения условных констант равновесия, при которых возможно формирование достаточно интенсивного сигнала детектора ( $h$  – высота пика сигнала).

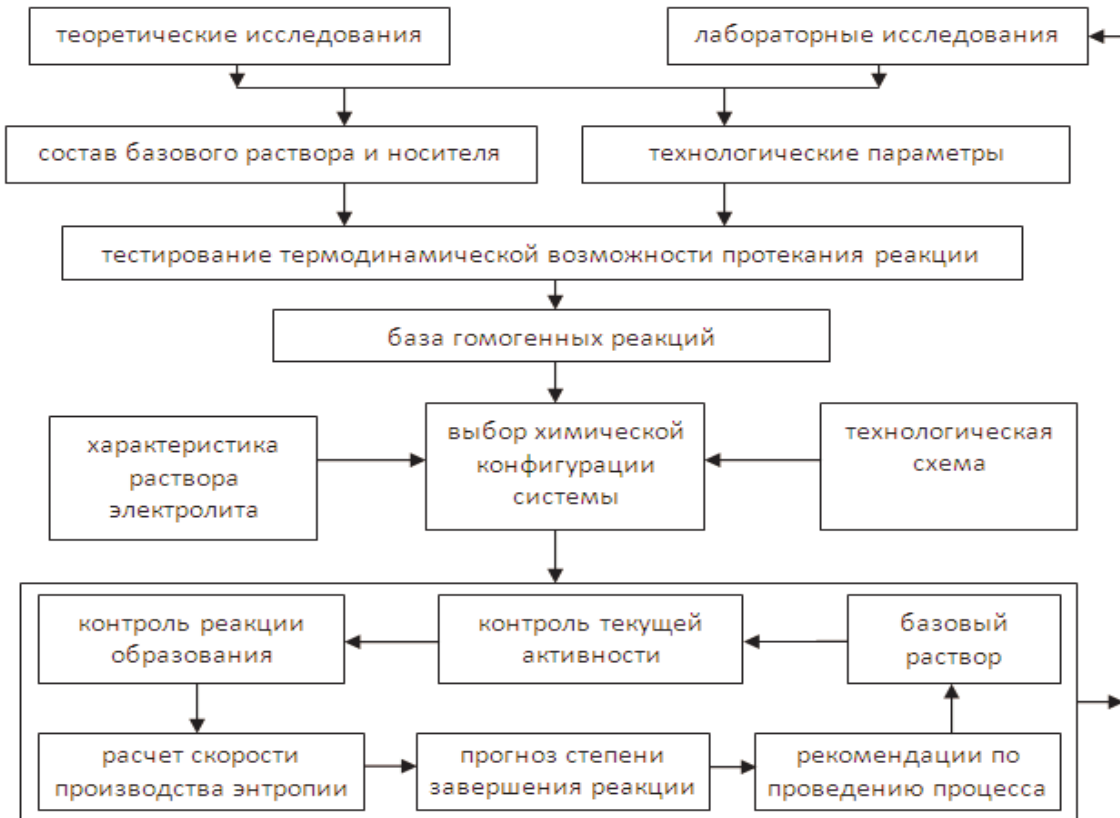
Расчет условных констант равновесия осуществлялся по алгоритму, представленному на рис. 4.

Для проведения модельных исследований на различных типах гомогенных реакций достаточно выбрать технологические параметры непрерывного проточного реактора и химическую конфигурацию проточной системы из предлагаемого списка (рис. 5), а термодинамические параметры для выбранного металла автоматически загружаются в математическую модель из базы данных.

Соответствие результатов расчета реальному процессу определено экспериментально на лабораторной установке для проведения непрерывных проточных гомогенных реакций с ионометрическим детектированием (рис. 6) Ангарской государственной технической академии.



**Рис. 2.** Иерархия подсистем комплексообразования, где  $\omega_{ij}$  и  $\beta_{ni}$  – ступенчатые константы устойчивости конкретных внешне- и внутрисферных комплексов с различными вариантами заполнения внутренней координационной сферы иона металла;  $[L]$  – равновесная концентрация лиганда;  $k_{\text{Пmi}}$  – константа перехода,  $k_{\text{Пmi}} = \beta_{ni} \cdot \omega_{ij}^{-1}$ ;  $a_b$  – равновесная активность воды в шкале молярности.



**Рис. 3.** Схема автоматизированного расчета непрерывного проточного реактора.

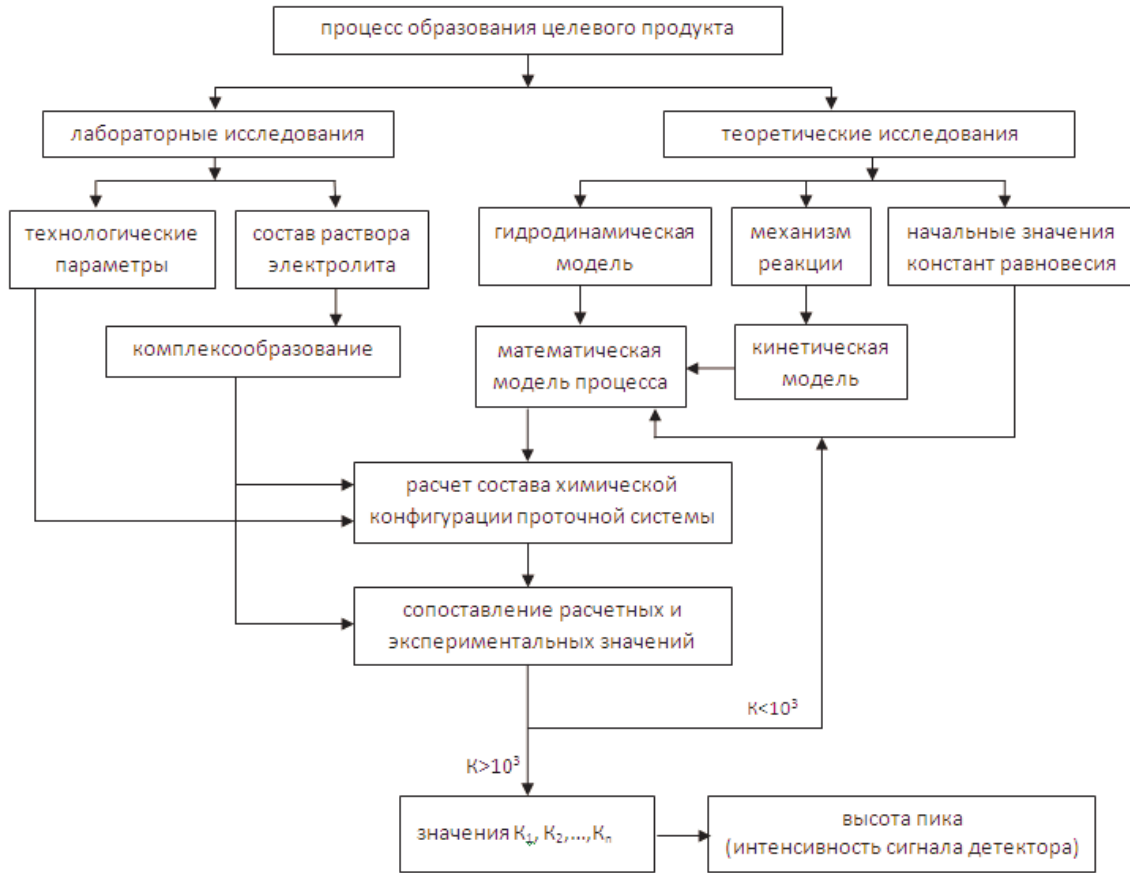


Рис. 4. Схема расчета условных констант равновесия гомогенных реакций.

Константы условного равновесия | Расчет высоты пика | Сводные данные по lg K'

Выбор системы

M: Fe (3+)  
M\*: Cu (2+)  
Y: ЭДТА (Y4-)  
L: Ails

Концентрации

M*	Y	L	M	pH
0,00001	0,0001	0,0001	0,001	

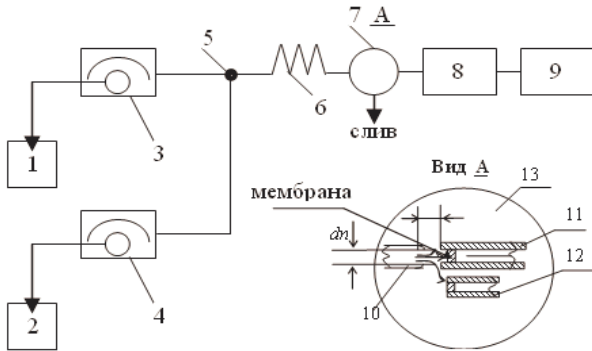
Расчет для двухосновной кислоты

pH	lg K	h
1	8,76	6,44E+00
2	10,57	4,15E+02
3	11,81	7,23E+03
4	12,33	2,38E+04
5	12,31	2,29E+04
6	11,69	5,42E+03
7	10,21	1,80E+02
8	8,29	2,15E+00
9	6,19	1,74E-02
10	3,71	5,64E-05
11	0,82	7,27E-08
12	-2,17	7,49E-11

Расчет

Y	L	M*	M	pH					
				1	2	3	4	5	6
ЭДТА (Y4-)	Ails	Cu (2+)	Al (3+)	1,06	3,06	5,05	6,98	8,04	7
				0,87	2,87	4,87	6,86	8,76	10
				3,36	5,36	7,36	9,35	11,24	12
				-1,24	0,76	2,76	4,75	6,65	8
				8,76	10,57	11,81	12,33	12,31	11
				3,18	5,18	7,18	9,17	11,07	12
				2,60	4,60	6,60	8,59	10,47	11
				9,32	8,34	7,34	6,33	5,23	3
				11,70	12,95	13,69	13,86	13,47	12
				5,05	6,96	8,38	8,74	8,15	6
				9,86	11,86	13,81	15,25	15,00	13
				-1,40	0,60	2,60	4,59	6,49	8

Рис. 5. База данных по гомогенным реакциям.



**Рис. 6.** Конфигурация проточной системы с гидродинамической инъекцией: 1, 2 – резервуары, содержащие раствор носителя и пробы соответственно; 3, 4 – насосы; 5 – гидродинамический инжектор; 6 – смеситель; 7 – ионометрическая ячейка; 8 – иономер; 9 – компьютер; 10 – соединительный штуцер; 11 – мембранный модуль; 12 – электрод сравнения; 13 – проточная ячейка.

Согласованность результатов составила 92-98 %. На основе проведенных исследований определено оптимальное решение по проведению гомогенных реакций в условиях стационарного потока.

Таблица 1

Результаты моделирования проточных систем.  
 $D=2, \zeta=0.8$

К	$\frac{c(M^*Y)}{c(Y) - c(M^*Y)}$	$c(L)$	$c(M)$	$h = \frac{[M^*L]}{c(L)}$
$10^2$	2	$10^{-4}$	$10^2$	0.0008
$10^2$	2	$10^{-4}$	$10^2$	0.008
$10^2$	2	$10^{-4}$	$10^2$	0.08
$10^2$	20	$10^{-4}$	$10^2$	0.008
$10^2$	50	$10^{-3}$	$10^2$	0.016
$10^2$	50	$10^{-4}$	$10^2$	0.0016
$10^2$	100	$10^{-4}$	$10^2$	0.04
$10^2$	100	$10^{-4}$	$10^2$	0.004
$10^4$	50	$10^{-3}$	$10^2$	0.02
$10^4$	50	$10^{-3}$	$10^2$	0.2
$10^4$	50	$10^{-4}$	$10^2$	2.0
$10^4$	50	$10^{-3}$	$10^2$	0.02
$10^4$	50	$10^{-3}$	$10^2$	0.2
$10^4$	100	$10^{-4}$	$10^2$	0.4
$10^4$	100	$10^{-3}$	$10^2$	0.04
$10^6$	50	$10^{-4}$	$10^2$	0.8
$10^6$	50	$10^{-3}$	$10^2$	0.08
$10^6$	100	$10^{-4}$	$10^2$	1.6
$10^6$	100	$10^{-3}$	$10^2$	0.16

Из приведенных в таблице 1 данных, рассчитанных на стандартную конфигурацию проточной системы, видно, что значение констант равновесия должно быть не менее  $10^3$ . Результаты могут быть использованы при расчете и проектировании непрерывных проточных аппаратов и позволяют совершенствовать процессы гомогенного комплексообразования.

В качестве заключения можно отметить, что используемая многоступенчатая методика анализа спо-

собствует развитию многих аспектов науки: фундаментального – получили более глубокое развитие вопросы неравновесной термодинамики и оптимизации непрерывных проточных реакций; методологического – на основе использования системного анализа рекомендован метод определения скорости производства энтропии; прикладного – разработаны непрерывные проточные реакторы, не имеющие в РФ аналогов.

### Литература

1. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. М.: Синтег, 2000. 528 с.
2. Клир Дж. Системология. Автоматизация решения системных задач. М.: Радио и связь, 1990. 538 с.
3. Моисеев Н.Н. Математические задачи системного анализа. М.: Наука, 1981. 490 с.
4. Евсевлева Л.Г., Добрынина Н.Н., Корчевин Н.А. Энтропийные характеристики комплексообразования на границе раздела фаз // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, № 8. С. 83-85.
5. Евсевлева Л.Г., Добрынина Н.Н. Оценка стационарного состояния в проточном ионометрическом анализе // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2007. Т. 29, №1. С. 21-32.
6. Булатов Н.Н., Лундин А.Б. Термодинамика неравновесных физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 336 с.
7. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 248 с.
8. Белеванцев В.И., Пещевский Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск.: Наука, 1978. 124 с.
9. Левич А.П. Системные исследования. М.: Сов. Радио, 1989. С. 304 - 325.
10. Гозбенко В.Е., Евсевлева Л.Г., Кирик М.С. Использование интеллектуальной компьютерной системы для прогнозирования аналитических свойств проточного анализа при косвенном определении металлов // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2012. № 2. С. 140-146.
11. Евсевлева Л.Г., Кирик М.С. База данных для реакции вытеснения, реализующихся в условиях потока с последующим ионометрическим детектированием // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология. 2011. Т. 12. С. 32 - 34.

### References

1. Prangishwily I. V. System approach and general system laws. M.: Sinteg, 2000. 528 pages.
2. Klir D. J. Systemology. Automation of system task solution. M.: Radio and Communication, 1990. 538 pages.
3. Moiseev N. N. Mathematical problems of system analyses. M.: Science, 1981. 490 pages.
4. Evsevleva L.G., Dobryнина N.N., Korchevin N.A. Entropic characteristics of interfacial metal complexes // Proceedings of higher educational establishments. Chemistry and chemical technology. 2007. Volume 50. No. 8. Pages 83-85.
5. Evsevleva L.G., Dobryнина N.N. The estimation of stationary state in ionometry flow analyses // Bulletin of Irkutsk state technical university. 2007. Volume. 29. No.1. Pages 21-32.
6. Bulatov N.N. Lundin A.B. Thermodynamics of nonequilibrium physical-chemical processes. M.: Chemistry, 1984. 336 pages.
7. Bek M. Chemistry of equilibrium of metal complexes. M.: Mir, 1973. 248 pages.
8. Belevantsev V. I., Peshevitsky B.I. The investigation of complex balances in solution. Novosibirsk.: Science, 1978. 124 pages.
9. Levitch A.P. Metabolic time of natural systems. In book: System investigation. M.: Sov. Radio, 1989. Pages 304 - 325.
10. Gozbenko V.E, Evsevleva L.G., Kirik M.S. The use of intelligence computer system for prediction of analytical properties of flow analysis for indirect detection of metals // Modern technologies. System analysis. Modeling. 2012. No. 2. Pages 140-146.
11. Evsevleva L.G., Kirik M.S. Database for flow reaction of displacement with subsequent ionometry detecting // Proceedings of higher educational establishments. Chemistry and chemical technology. 2011. Volume 12. Pages 32 - 34.