

С. А. Мустафина, Е. В. Степашина

РЕДУКЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ СХЕМ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВОГО ПОДХОДА

Ключевые слова: граф реакции, редукция, диапазон условий.

В работе построены алгоритмы редукции схемы химической реакции в заданной области изменения параметров процесса. Для анализа схем используются специальные графы механизмов сложных химических реакций. Предложенные алгоритмы редукции апробированы на примере процесса получения фталевого ангидрида.

Keywords: reaction graph, reduction, range of conditions.

In this paper algorithms of chemical reactions reduction in a predetermined range of variation of the process parameters have been constructed. Special graphs of mechanisms of complex chemical reactions have been used to analyze the chemical schemes. The proposed reduction algorithms have been tested on the example of the process of phthalic anhydride preparation.

Введение

В химической промышленности широко распространены нестационарные технологические процессы, содержащие большое число реагентов. Однако экспериментальным способом измерению доступны концентрации не всех веществ, так как время их образования и расходования может быть малым по сравнению со временем, за которое происходит существенное изменение состава реагирующей смеси. При этом для анализа механизма реакции требуется, как правило, исследовать изменение концентраций лишь некоторых веществ, которые называются целевыми. В связи с этим поиск рациональных подходов к замене исходной схемы реакции на эквивалентную ей схему представляет научный и практический интерес.

За последние десятилетия предложены различные подходы редукции схем химических реакций [1-2]. Значительным достижением в развитии методов редукции стала геометрическая трактовка механизма реакции [3-4]. Графовый подход к моделированию механизма реакции применяет также метод анализа графа прямых связей, представленный в работе Т. Лу и С.К. Лоу [5]. Однако данный метод рассчитывает только прямые связи между веществами, тогда как в сложном химическом процессе вещества могут быть связаны друг с другом косвенным образом, то есть посредством промежуточных веществ. Косвенная связь между веществами при этом может превосходить прямую зависимость между ними. В работах А. Г. Хиа, Д. В. Мичелангели, Р.А. Макара [6] предложен метод анализа графа прямых связей с распространением ошибки с учетом косвенного влияния веществ друг на друга. С помощью данного метода можно сократить схему реакции только при фиксированных условиях ее протекания, в то время как исследование механизма реакции следует проводить в некоторой заданной области изменения параметров процесса.

Редукция схемы химической реакции в заданный момент времени

Сформулируем алгоритм редукции схемы химической реакции в температурном диапазоне.

Для этого построим вспомогательный алгоритм сокращения схемы химической реакции в заданный момент времени [9].

Пусть $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ – множество всех веществ, участвующих в схеме реакции. Зададим момент времени t , для которого будет проводиться сокращение схемы реакции.

Шаг 1. Выбор целевых веществ.

Выберем множество исследуемых целевых веществ $Y = \{Y_1, Y_2, \dots, Y_q\}$ (q – количество целевых веществ). Пусть l – текущий номер целевого вещества, для которого строится сокращенная схема. Зададим начальное значение $l=1$.

Шаг 2. Решение прямой задачи химической кинетики.

Строим кинетическую модель реакции. В результате решения прямой кинетической задачи рассчитаем изменения концентраций участвующих веществ во времени.

Шаг 3. Построение графа связей между веществами.

Для представления связей между веществами строим ориентированный граф. Множество вершин графа $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ соответствует множеству веществ, участвующих в реакции. Ребро, направленное от вершины X_i к вершине X_j , соответствует образованию вещества X_j из X_i , то есть стадии $X_i \rightarrow X_j$.

Шаг 4. Расчет матрицы коэффициентов зависимости между веществами.

На графе связей веществ каждой дуге, соединяющей вершины X_i и X_j , ставим в соответствие вес, численно равный r_{X_i, X_j} . Коэффициент r_{X_i, X_j} подсчитывается по формуле:

$$r_{X_i, X_j} = \frac{\sum_{k=1}^m \nu_{ik} \omega_k \delta_{jk}}{\sum_{k=1}^m \nu_{ik} \omega_k}$$

где ω_k – скорость k -й реакции в момент времени t ; ν_{ik} – стехиометрический коэффициент вещества X_i в k -й реакции ($i=1, \dots, n$); $\delta_{jk}=1$, если вещество X_j участвует в k -й реакции, $\delta_{jk}=0$, в противном случае ($j=1, \dots, n$); m – количество реакций в системе.

Коэффициент $r_{X_i X_j}$ ($0 \leq r_{X_i X_j} \leq 1$) показывает степень зависимости любых двух веществ X_i и X_j в схеме реакции. Чем выше значение $r_{X_i X_j}$, тем сильнее связаны вещества X_i и X_j в схеме реакции. При $r_{X_i X_j} = 0$ вещество X_i не участвует в реакциях образования вещества X_j (на графе связей отсутствует дуга, соединяющая вершины X_i и X_j). При $r_{X_i X_j} = 1$ вещество X_i участвует во всех реакциях получения вещества X_j (на графе вес дуги, соединяющий вершины X_i и X_j , равен 1).

Шаг 5. Поиск по графу косвенных связей между веществами.

Для текущего целевого вещества Y_i по графу связей определяем все пути от него до остальных вершин графа. По найденным путям определяем наличие косвенных взаимодействий между Y_i и другими веществами X_j ($j=1, \dots, n$), т.е. если вещество Y_i связано с веществом X_j посредством промежуточного вещества X_i (реакция вида $Y_i \rightarrow X_i \rightarrow X_j$). Тогда коэффициент зависимости между веществами Y_i и X_j вычисляется по формуле:

$$r_{Y_i X_j} = r_{Y_i X_i} \cdot r_{X_i X_j},$$

где $r_{Y_i X_i}$ – коэффициент зависимости между веществами Y_i и X_i , $r_{X_i X_j}$ – коэффициент зависимости между веществами X_i и X_j . Аналогично вычисляется коэффициент связи $r_{X_j Y_i}$.

Шаг 6. Расчет обобщенных коэффициентов связи между веществами.

Если в схеме реакций вещество Y_i связано с веществом X_j ($j=1, \dots, n$) как прямо, так и косвенно, тогда вычислим обобщенный коэффициент зависимости между веществами Y_i и X_j :

$$R_{Y_i X_j} = \max \{ r_{Y_i X_j} \}$$

где максимум определяется по всем путям графа связей, соединяющим текущее целевое вещество Y_i с остальными. Аналогично вычисляем обобщенный коэффициент связи $R_{X_j Y_i}$. Любое вещество X_j ($j=1, \dots, n$) будет выбрано в качестве вещества, связанного с целевым веществом Y_i , если выполняется условие

$$R_{Y_i X_j} \geq \varepsilon \text{ или } R_{X_j Y_i} \geq \varepsilon,$$

где ε является определенным пороговым значением ($0 < \varepsilon < 1$), задаваемым исследователем. Параметр ε определяет точность сокращения схемы реакции. Чем выше значение ε ($\varepsilon \rightarrow 1$), тем меньше веществ и стадий остается в схеме реакции. При $\varepsilon \rightarrow 0$ в сокращенной схеме реакции остается больше веществ и стадий, и сокращенная схема реакции точнее представляет исходную схему реакции.

Шаг 7. Проверка условия окончания работы алгоритма.

Если $l \leq q$, то перейдем к следующему целевому веществу (l увеличивается на 1) и к Шагу 5. В противном случае ($l > q$) перейдем к Шагу 8.

Шаг 8. Формирование сокращенной схемы реакции.

-формирование множества веществ, оставляемых в сокращенной схеме реакции, путем объединения всех веществ, связанных с целевыми веществами;

-удаление стадий, потребляющих избыточные вещества, за исключением тех стадий, в которых присутствуют целевые вещества.

Редукция схемы реакции для промежутка времени протекания реакции

Модифицируем описанный алгоритм редукции схемы реакции в заданный момент времени для сокращения схемы реакции в диапазоне времени ее протекания. Матрица коэффициентов зависимости между веществами с течением времени протекания реакции изменяется, так как концентрации веществ и скорости реакций со временем изменяются. В связи с этим процедура сокращения схемы реакции может происходить двумя возможными путями. Процедура первого подхода состоит в следующем:

1. Создание редуцированной схемы реакции в текущий момент времени.

2. Сравнение полученной схемы с результатом сокращения в предыдущий момент времени. Если обе схемы не совпадают, то создается новый механизм путем объединения множеств веществ и реакций.

3. Переход к следующему моменту времени и пункту 1.

Второй подход не требует генерирования в каждый момент времени новой схемы реакции, а основан на изменении матрицы коэффициентов зависимости веществ.

В каждой точке диапазона условий степень зависимости целевого вещества с одним и тем же веществом может быть разной как выше, так и ниже порогового значения ε . Поэтому для сохранения в сокращенной схеме вещества, значение коэффициента зависимости которого с рассматриваемым целевым веществом в какой-то момент времени превышало пороговое значение ε , находится максимальный коэффициент зависимости с данным целевым веществом и заносится в итоговую матрицу обобщенных коэффициентов. Тем самым, на основе матрицы максимальных обобщенных коэффициентов зависимости в сокращенную схему реакции переходят те вещества, которые в какой-то момент времени при определенном значении температуры оказывают влияние на изменение концентраций всех целевых веществ. Алгоритм данного подхода приведен ниже.

Пусть $[t_0, t_{kon}]$ – время протекания реакции.

Шаг 1. Зададим множество целевых веществ $Y = \{Y_1, Y_2, \dots, Y_q\}$, текущий момент времени $t=0$, k – количество точек разбиения интервала $[t_0, t_{kon}]$.

Шаг 2. Создание матрицы обобщенных коэффициентов зависимости веществ для текущего момента времени M_t , которая показывает степень зависимости целевых веществ и веществ сокращенной схемы реакции в момент времени t .

Шаг 3. Переход к следующему моменту времени ($t+1$).

Шаг 4. Расчет матрицы M_t .

Шаг 5. Формирование матрицы M_{max} из максимальных значений элементов матриц M_t и M_{t-1} . Матрица M_{max} отражает вещества, связанные с целевыми, путем объединения набора веществ сокращенной схемы, полученной в момент времени t , и веществ сокращенной схемы реакции в предыдущий момент времени ($t-1$).

Шаг 6. Если $t < k$, то переход на Шаг 3, иначе переход на Шаг 7.

Шаг 7. Формирование итоговой редуцированной схемы реакции на основе матрицы M_{max} .

Применение второго подхода к сокращению схемы реакции более целесообразно, поскольку требует меньших вычислительных затрат по сравнению с первым подходом. Точность упрощенного механизма определяется параметром ϵ . Варьируя данным параметром можно получать разные варианты сокращения исходной схемы реакции.

Редукция схемы реакции для диапазона условий ее протекания

Пусть требуется исследовать процесс при температурах от T_* до T^* , $[0, t_{kon}]$ – время протекания реакции. Сформулируем численный алгоритм редукции схемы химической реакции для диапазона начальных условий.

Шаг 1. Выбираем N точек из отрезка $[T_*, T^*]$, T_i – текущее значение температуры ($i=1, \dots, N$), для которой будет применяться процедура сокращения ($T_1=T_*$, $T_N=T^*$).

Шаг 2. Создание матрицы максимальных обобщенных коэффициентов зависимости между веществами $M_{max}^{T_i}$ для значения температуры T_i на интервале $[0, t_{kon}]$.

Шаг 3. Создание матрицы максимальных обобщенных коэффициентов зависимости между веществами $M_{max}^{T_{i+1}}$ для значения температуры T_{i+1} на интервале $[0, t_{kon}]$.

Шаг 4. Сравнение элементов матриц $M_{max}^{T_i}$, $M_{max}^{T_{i+1}}$. Формирование матрицы $M_{max}^{T_i}$ из максимальных значений коэффициентов матриц $M_{max}^{T_i}$, $M_{max}^{T_{i+1}}$.

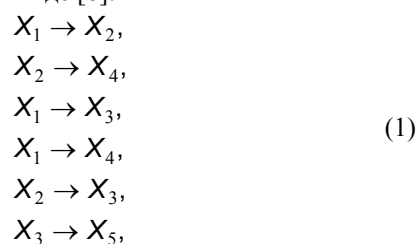
Шаг 5. Если $i < N$, то $i:=i+1$ и переход на Шаг 3, иначе переход на Шаг 6.

Шаг 6. Формирование итоговой сокращенной схемы на основе матрицы $M_{max}^{T_i}$.

Вычислительный эксперимент по редукции схемы реакции получения фталевого ангидрида

Создадим редуцированную схему реакции получения фталевого ангидрида с помощью комбинированного алгоритма для диапазона температуры. Фталевый ангидрид является одним из важнейших видов сырья для производства пластификаторов, лакокрасочных материалов, красителей, лекарственных веществ, инсектицидов, ускорителей вул-

канизации каучука, присадок к смазочным маслам, добавок к реактивным топливам и др. Схему химической реакции получения фталевого ангидрида можно записать в виде [8]:



где X_1 – исходное вещество – нафталин, X_2 – нафтохинон, X_3 – целевой продукт – фталевый ангидрид, X_4 – углекислый газ, X_5 – малеиновый ангидрид.

Математическая модель, описывающая кинетику данной реакции, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 - k_3 C_1 - k_4 C_1, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2 - k_5 C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_3 C_1 + k_5 C_2 - k_6 C_3, \\ \frac{dC_4}{dt} = k_2 C_2 + k_4 C_1, \\ \frac{dC_5}{dt} = k_6 C_3, \end{cases} \quad (2)$$

где C_i – концентрация i -го вещества ($i=1, \dots, 5$) (мольная доля), k_j – константа скорости j -й стадии реакции ($j=1, \dots, 6$) (рассчитывается согласно уравнению Аррениуса $k_j(T) = k_{0j} \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right)$, где E_j –

энергия активации j -й стадии (кДж/моль), T – температура протекания реакции (К), R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)).

Начальные концентрации веществ были приняты

$$C_1(0) = 1, C_j(0) = 0, j = 1, \dots, 5. \quad (3)$$

Пусть на температуру накладываются ограничения $620K \leq T \leq 644K$. Точность сокращения $\epsilon=0,1$, время протекания реакции $t=0,6$ ч. В качестве целевого вещества было выбрано вещество X_3 . На рис. 1 представлен граф связей между веществами данной реакции. В результате редуцированная схема реакции получения фталевого ангидрида, полученная на основе комбинированного алгоритма, имеет вид:

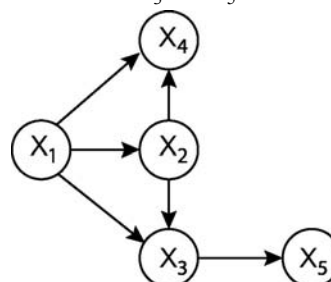
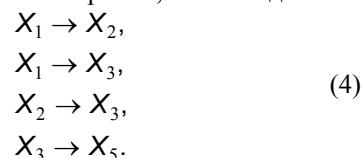


Рис. 1 – Граф связей между веществами реакции получения фталевого ангидрида

Результаты и их обсуждение

Для полученной сокращенной схемы реакции (4) решена прямая кинетическая задача. Вычисленные относительные погрешности векторов концентраций веществ X_1, X_2, X_3, X_5 сокращенной схемы реакции (4) составили:

- при $T=620\text{K}$: $\delta(C_1) = 6,43\%$, $\delta(C_2) = 21,2\%$,
 $\delta(C_3) = 10,8\%$, $\delta(C_5) = 8\%$;

- при $T=644\text{K}$: $\delta(C_1) = 6,97\%$, $\delta(C_2) = 23,4\%$,
 $\delta(C_3) = 14,6\%$, $\delta(C_5) = 11,2\%$.

На рис. 2 представлено решение прямой кинетической задачи для схем реакции (1) и (4) при температуре $T=644\text{ K}$. Из представленных зависимостей видно, что точность описания динамики концентраций веществ сокращенной схемой реакции получения фталевого ангидрида находится в пределах погрешности количественного анализа. Поэтому редуцированная схема реакции получения фталевого ангидрида (4) является эквивалентной схеме реакции (1) меньшей размерности, что позволяет использовать ее при решении других задач, основанных на анализе кинетической модели схемы реакции.

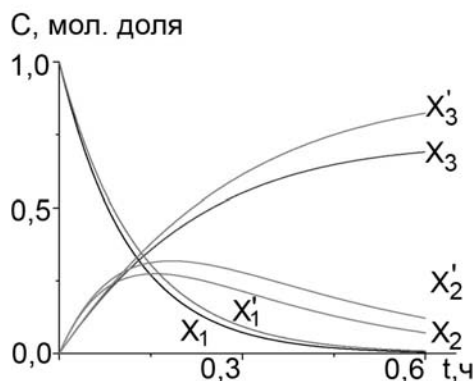


Рис. 2 – Динамика концентраций веществ при температуре $T=644\text{ K}$ (X_i – вещества исходной схемы реакции, X'_i – вещества сокращенной схемы реакции, $i=1,2,3$)

Таким образом, разработанные алгоритмы редукции и созданный на их основе программный комплекс позволяют редуцировать схемы реакции высокой размерности. Полученные сокращенные схемы химических реакций адекватно воспроизводят исходный механизм в области изменения параметров протекания химических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности.

Литература

1. Nancy J. Brown, Guoping Li, *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 393-414 (1997).
2. Robert P. Dickinson, Robert J. Gelinis, *Journal of Computational Physics*, 21, 123-143 (1976).
3. М.И. Темкин, Докл. АН СССР, **165**, 3, 615 (1965).
4. А.И. Вольперт, С.И. Худяев. *Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики*. Наука, Москва, 1975. 395 с.
5. T. Lu and C.K. Law, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 1333-1341 (2005).
6. A. G. Xia, D. V. Michelangeli, P. A. Makar, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4341-4362 (2009).
7. Е.В. Степашина, С.А. Мустафина, *Системы управления и информационные технологии*, **1**, 47, 14-18 (2012).
8. Е.В. Степашина, С.А. Мустафина, *Журнал Средневолжского математического общества*, **12**, 3, 122-128 (2011).

© С. А. Мустафина – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. математического моделирования, декан физико-математического факультета, Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Mustafina_SA@rambler.ru;
Е. В. Степашина – канд. физ.-мат. наук, ст. преп. каф. математического моделирования, Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», stepashinaev@ya.ru.