

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. Lu и С.К. Law [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. G Xia, D. V. Michelangeli, P.A. Makar [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 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 ω_{ij} . Коэффициент подсчитывается по формуле: $\omega_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \cdot \frac{\omega_k}{\omega_l}$, где ω_k - скорость k -й реакции в момент времени t ; v_i - 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 показывает степень зависимости любых двух веществ X_i и X_j в схеме реакции. Чем выше значение ω_{ij} , тем сильнее связаны вещества X_i и X_j в схеме реакции. При $\omega_{ij}=0$ вещество X_i не участвует в реакциях образования вещества X_j (на графе связей отсутствует дуга, соединяющая вершины X_i и X_j). При $\omega_{ij}=1$ 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_l по графу связей определяем все пути от него до остальных вершин графа. По найденным путям определяем наличие косвенных взаимодействий между Y_l и другими веществами X_j ($j=1, \dots, n$), т.е. если вещество Y_l связано с веществом X_j посредством промежуточного вещества X_i (реакция вида $X_i \rightarrow X_j$). Тогда коэффициент зависимости между веществами Y_l и X_j вычисляется по формуле: $\omega_{lj} = \omega_{li} \cdot \omega_{ij}$, где ω_{li} - коэффициент зависимости между веществами Y_l и X_i , ω_{ij} - коэффициент зависимости между веществами X_i и X_j . Аналогично вычисляется коэффициент связи ω_{lj} .

Шаг 6. Расчет обобщенных коэффициентов связи между веществами. Если в схеме реакций вещество Y_l связано с веществом X_j ($j=1, \dots, n$) как прямо, так и косвенно, тогда вычислим обобщенный коэффициент зависимости между веществами Y_l и X_j : $\omega_{lj} = \max(\omega_{lj}^{\text{прямое}}, \omega_{lj}^{\text{косвенное}})$, где максимум определяется по всем путям графа связей, соединяющим текущее целевое вещество Y_l с остальными. Аналогично вычисляем обобщенный коэффициент связи ω_{lj} . Любое вещество X_j ($j=1, \dots, n$) будет выбрано в качестве вещества, связанного с целевым веществом Y_l , если выполняется условие $\omega_{lj} \geq \epsilon$, где ϵ является определенным пороговым значением ($0 < \epsilon < 1$), задаваемым исследователем. Параметр ϵ определяет точность сокращения схемы реакции. Чем выше значение ϵ ($\epsilon \rightarrow 1$), тем меньше веществ и стадий остается в схеме реакции. При $\epsilon \rightarrow 0$ 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 $l = q$, 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