

Комплекс программ расчета кинетических параметров процессов очистки выхлопных газов

Е.В. Худоба^а, И.В. Ахметов^а, И.М. Губайдуллин^{а,б}

^а Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия

^б Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, пр. Октября, 141, Уфа, Россия

Аннотация

В работе представлен комплекс программ, осуществляющих решение прямой и обратной задач химической кинетики для реакций очистки выхлопных газов. Приведено описание структуры программного комплекса, а также алгоритмы решения прямой и обратной задачи (основанные соответственно на методе Розенброка четвертого порядка и генетическом алгоритме). Для оценки состоятельности результатов работы комплекса произведено сравнение результатов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: комплекс программ; выхлопные газы; кинетическая модель; прямая и обратная задачи; метод Розенброка; генетический алгоритм.

1. Введение

Для снижения загрязнения атмосферы Земли выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания и стационарных энергетических установок перед выбросом газов производится их очистка от загрязнителей, оказывающих влияние на здоровье человека. Наиболее часто применяемым химическим методом очистки является использование каталитического преобразователя (катализатора).

В катализаторах для снижения концентрации токсичных компонентов выхлопных газов используются реакции окисления и восстановления, в которых может достигаться высокая степень превращения. Данные по некоторым химическим методам очистки выбросов стационарных установок приведены в табл. 1. [2].

Таблица 1. Данные по эффективности применяемых природоохранных технологий

Наименование технологии	Вещество	Степень очистки, %
Окисление в каталитическом нейтрализаторе (активная фаза)	CO	90-95
	CH	70-80
	C	30-50
	CH ₂ O	50-60
Восстановление NO _x аммиаком в сотово-блочных катализаторах	NO _x	До 80

В данной работе рассматривается комплекс программ, организующий решение задач химической кинетики в области технологий очистки выхлопных газов.

Перед этим комплексом стоят следующие задачи:

- Решение прямой кинетической задачи
- Решение обратной кинетической задачи
- Организация реляционной БД для хранения обрабатываемых данных

Программный комплекс позволяет оценивать закономерности протекания реакций во времени, что потенциально позволяет усовершенствовать использующиеся в настоящее время методы очистки выхлопных газов и добиться большей степени очистки при меньших затратах ресурсов.

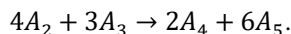
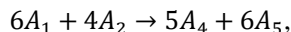
В рамках данной работы в качестве примера будет рассмотрена реализация программного комплекса для реакции восстановления оксидов азота аммиаком в присутствии кислорода.

2. Математическая модель

Для удобства записи примем для взаимодействующих реагентов следующие обозначения:

- A₁ = NO
- A₂ = NH₃
- A₃ = O₂
- A₄ = N₂
- A₅ = H₂O

Рассматриваемую реакцию можно упрощенно представить в виде 2 стадий, уравнения которых имеют следующий вид [3]:



По левым частям уравнений стадий запишем уравнения их скоростей:

$$w_1 = k_1 x_1^6 x_2^4,$$

$$w_2 = k_2 x_2^4 x_3^3,$$

где w_j – скорость j -ой стадии, моль/(л*ч);

k_j – коэффициент скорости j -ой стадии, л/(моль*ч) ($j=1,3,4$), 1/ч ($j=2$);

x_i – концентрация i -го вещества (соответствует A_i), моль/л.

По исходной системе уравнений реакции можно также составить систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, имеющую следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -6w_1, \\ \frac{dx_2}{dt} = -4(w_1 + w_2), \\ \frac{dx_3}{dt} = -3w_2, \\ \frac{dx_4}{dt} = 5w_1 + 2w_2, \\ \frac{dx_5}{dt} = 6(w_1 + w_2). \end{cases}$$

Для проверки результатов работы будут необходимы экспериментальные данные. Воспользуемся результатами проведенных в лаборатории опытов по селективной очистке отходящих газов от оксидов азота [3].

Начальными данными для системы являются исходные концентрации веществ, представленные в мольных долях (в сумме дают единицу):

$$x_1 = 0.4361; \quad x_2 = 0.3637; \quad x_3 = 0.2012; \quad x_4 = 0; \quad x_5 = 0;$$

а также коэффициенты скоростей стадий:

$$k_1 = 38; \quad k_2 = 1.$$

Проведенный в лаборатории ряд химических опытов по селективной очистке отходящих газов от оксидов азота для разных промежутков времени дал результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные данные для степени конверсии реагентов

Время, с	Степень конверсии, %	
	NO	NH ₃
0.1	89	82
0.2	94	84
0.3	96	87
0.4	98	88
0.5	98	89
0.6	99	89
0.7	99	90

Конечной задачей построения математической модели является определение кинетических параметров скоростей реакций для найденной модели на основе экспериментальных данных о скоростях химических превращений [8].

3. Структура программного комплекса

Разрабатываемый программный комплекс включает в себя четыре основные составляющие:

- входные информационные потоки;
- выходные информационные потоки;
- методы обработки информации;
- технические средства обработки информации.

Структура комплекса [7] представлена на рис. 1.

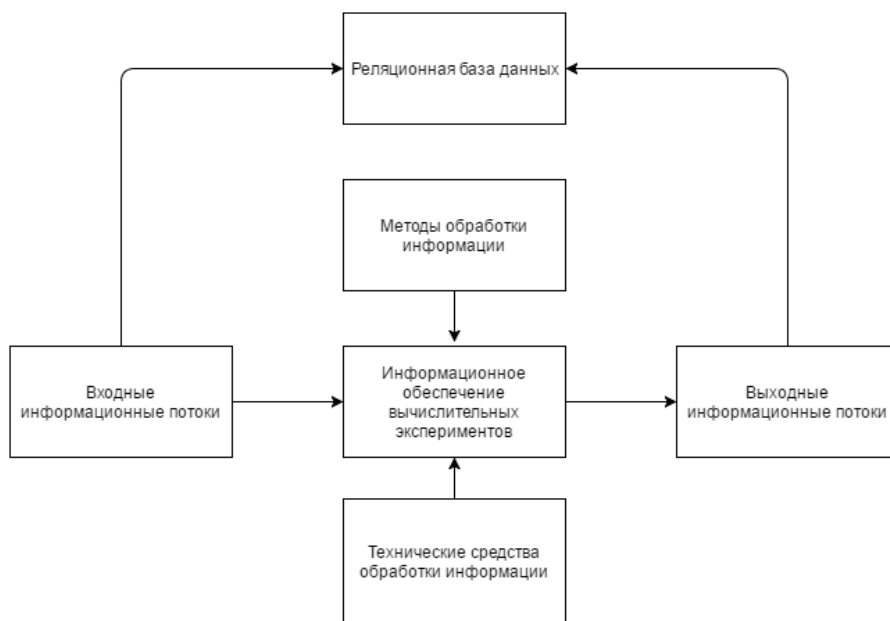


Рис. 1. Структура программного комплекса.

Входные и выходные потоки тесно связаны, т. к. решение обратной задачи представляет из себя многократное решение прямой задачи с использованием алгоритма оптимизации. Следовательно, имеет смысл объединить их в реляционную базу данных.

Методы обработки информации представлены алгоритмами решения прямой и обратной задачи, а также численными методами (для прямой задачи – метод Розенброка, для обратной задачи – генетический алгоритм).

Исследование кинетики реакции в данном программном комплексе производится путем последовательного решения следующих задач:

- 1) составление системы дифференциальных уравнений для заданной реакции;
- 2) проверка произведения атомарно-молекулярной и стехиометрической матриц в соответствии с законом действующих масс;
- 3) решение прямой задачи для известных коэффициентов скорости с последующим сравнением расчетных данных с экспериментальными данными;
- 4) решение обратной задачи для известных концентраций веществ после завершения реакции с использованием алгоритма оптимизации.

4. Численные методы решения прямой и обратной задач химической кинетики

4.1. Решение прямой задачи методом Розенброка

Прямая задача химической кинетики заключается в том, что по заданным начальным концентрациям и коэффициентам скоростей стадий необходимо определить распределение мольных долей реагирующих веществ в некоторый момент времени. В качестве исходных данных прямой задачи в данном случае рассматриваются начальные значения времени t_a и концентраций реагентов системы x_i , а также конечный момент времени t_b , для которого необходимо найти концентрации реагентов.

В рамках реализации рассматриваемого программного комплекса для решения прямой задачи был выбран метод Розенброка четвертого порядка. В этом методе приближенное значение функции в каждый последующий момент времени вычисляется по формуле:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{13}{6}p_1 + \frac{1}{6}p_2 - 2p_3 + \frac{2}{3}p_4,$$

в которой коэффициенты $p_1 - p_4$ рассчитываются по формулам:

$$p_1 = h[E - hA(x_n)]^{-1}f(x_n),$$

$$p_2 = h[E - hA(x_n)]^{-1}f(x_n - p_1),$$

$$p_3 = h[E - hA(x_n)]^{-1}f\left(x_n + \frac{1}{8}p_1 + \frac{3}{8}p_2\right),$$

$$p_4 = h[E - hA(x_n)]^{-1}f\left(x_n + \frac{3}{8}p_1 + \frac{19}{24}p_2 - \frac{1}{6}p_3\right),$$

где h – шаг интегрирования, E – единичная матрица, $A(x_n)$ – якобиан системы в момент времени $t = t_n$; $f(x_n)$ – вектор-функция правых частей системы в данный момент времени. В общем виде решением прямой задачи является пара чисел $(t_i; x_i)$, где t_i – момент времени, x_i – вектор-функция концентраций всех реагентов системы в данный момент времени.

4.2 Решение обратной задачи посредством генетического алгоритма

Решение обратной задачи химической кинетики заключается в нахождении таких коэффициентов скоростей стадий реакции, для которых концентрации реагентов в заданный момент времени совпадают с экспериментальными данными. Для этого необходимо многократно решать прямую задачу с использованием алгоритма оптимизации для постепенного приближения к искомым коэффициентам.

Задача алгоритма оптимизации заключается в минимизации целевой функции. В рассматриваемой информационной системе минимизируемая функция имеет следующий вид [8]:

$$EE = \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^Q (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{calc})^2,$$

где x_{ij}^{exp} , x_{ij}^{calc} – экспериментальные и расчетные значения концентраций реагентов (в мольных долях); P – количество моментов времени, для которых проводился эксперимент; M – количество измеряемых веществ (для которых проводится оптимизация, в данной работе это вещества A_1 и A_2).

Генетический алгоритм оптимизации основан на процессе эволюции живых организмов, в ходе которого происходит постоянное приспособление некоторой популяции к условиям среды. Это достигается за счет изменения характеристик организмов от поколения к поколению в результате скрещивания и мутации особей.

В алгоритме оптимизации данного программного комплекса в качестве особей выступают векторы параметров, а их приспособленность определяется значением минимизируемой функции. Используемая модификация генетического алгоритма включает в себя следующие этапы [6]:

- 1) Псевдослучайное заполнение векторов параметров;
- 2) Скрещивание – поиск новых векторов параметров по образцу существующих;
- 3) Мутации – отклонение с заданной вероятностью от полученных на этапе 2 векторов;
- 4) Селекция и формирование нового поколения – выбор вектров с наименьшими значениями минимизируемой функции;
- 5) Проверка нового значения функции (если решение не обладает требуемой точностью, то осуществляется возврат к шагу 2).

5. Результаты расчета и сравнение с экспериментальными данными

Результаты расчета с использованием программы решения прямой задачи приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расчетные данные для степени конверсии реагентов

Время, с	Степень конверсии, %	
	NO	NH ₃
0.1	96	77
0.2	98	81
0.3	98	84
0.4	99	86
0.5	99	88
0.6	99	89
0.7	99	90

Сравним полученные расчетные данные с литературными экспериментальными данными из таблицы 4:

Таблица 4. Сравнение расчетных и экспериментальных данных для степени конверсии реагентов

Время, с	Степень конверсии, %	
	NO	NH ₃
0.1	7	5
0.2	4	3
0.3	2	3
0.4	1	2
0.5	1	1
0.6	0	0
0.7	0	0

Как видно из таблицы 4, наибольшая абсолютная погрешность алгоритма программного комплекса составляет 7%.

Хотя более точное определение погрешности затруднено малой точностью приведенных в литературном источнике [3] экспериментальных данных, можно сказать, что разработанный программный комплекс моделирует механизм протекания рассматриваемой реакции с достаточной для данной задачи точностью.

6. Заключение

Полученные на выходе рассмотренного программного комплекса результаты с учетом незначительной погрешности можно считать совпадающими с экспериментальными данными. Это свидетельствует о том, что лежащая в его основе математическая модель дает достаточно полное представление о кинетической картине исследуемых процессов и ее можно использовать при оценке степени конверсии реагентов в различные моменты времени в процессе протекания реакции.

Данный программный комплекс может быть использован при внедрении технологий очистки выхлопных газов от оксидов азота на различных объектах в целях повышения управляемости процесса и предсказания степени очистки для заданного технологического режима.

Литература

- [1] Самойлов, Н. П. Токсичность автотранспортных двигателей и способы ее снижения / Н. П. Самойлов, В. И. Игонин, О. А. Кашеваров, Д. Н. Самойлов. – Казань: Изд.-во КГУ, 1997. – 170 с.
- [2] ГОСТ Р 56163-2014. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Метод расчета выбросов от стационарных дизельных установок. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 5 с.
- [3] Савенков, А. С. Исследование селективной очистки от оксидов азота / А. С. Савенков, В. А. Яковишин, А. В. Шапка, М. А. Сибирцева, Б.Д. Жигайло // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2005. – Т. 10, № 4.
- [4] Ахметов, И. В. Построение кинетических моделей химических реакций на основе многоядерных систем / И. В. Ахметов, И. М. Губайдуллин // Журнал Средневолжского математического общества. – 2012. – Т. 14, № 3. – С. 38–42.
- [5] Тихонова, М. В. Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишелясона для жестких систем дифференциальных уравнений / М. В. Тихонова, И. М. Губайдуллин, С. И. Спивак // Журнал Средневолжского математического общества. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 26–33.
- [6] Тихонова, М. В. Компьютерная обработка химических экспериментов при решении обратных кинетических задач на основе параллельных вычислений / М. В. Тихонова, И. М. Губайдуллин // Вестн. Ом. ун-та. – 2012. – Т. 66, № 2. – С. 194–199.
- [7] Губайдуллин, И. М. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики: учебное пособие / И. М. Губайдуллин, Л. В. Сайфуллина, М.Р. Еникеев. – Уфа: Изд-е Башкирск. Ун-та, 2011. – 89 с.
- [8] Спивак, С. И. Обратные задачи химической кинетики: учебное пособие / С. И. Спивак, И. М. Губайдуллин, Е. В. Вайман. – Уфа: РИО БашГУ, 2003. – 110 с.