

Алгоритмы прямого моделирования химической реакции в условиях неопределенности исходных данных

Д.Р. Зигангирова¹, С.А. Мустафина¹

¹Стерлитамакский филиал Башкирского Государственного Университета, пр. Ленина 49, Стерлитамак, Россия, 453103

Аннотация. При моделировании химических процессов большое значение имеет точность измерения исходных данных. Искажение исходных параметров может существенно повлиять на результат вычислений. В дополнение к этой погрешности существует также погрешность выбранного способа решения задачи. В данной статье рассматриваются методы интервальных расчетов, их использование для измерения исходных данных, а также для определения ошибок при решении задач. Алгоритмы реализованы на языке программирования Pascal в среде разработки PascalABC.NET, визуализация решения получена с помощью системы Mathcad.

1. Введение

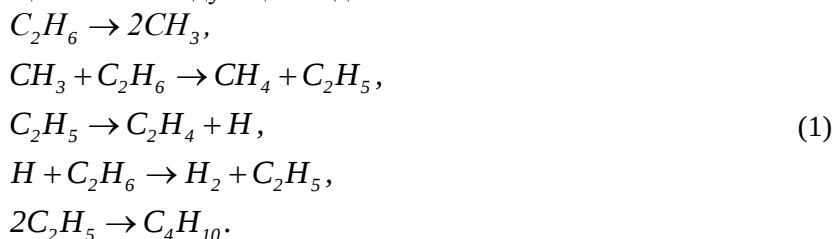
Интервальные методы расчетов находят широкое применение в области математического моделирования химических процессов. Это определяется тем, что уже при оценке исходных экспериментальных данных возникает погрешность измерений, которая может в дальнейшем сильно сказаться на результатах расчетов. Поэтому исходные кинетические данные следует записывать в виде интервалов и в дальнейшем вести расчеты, используя интервальные методы.

Под прямым моделированием химической реакции будем понимать решение кинетической задачи, как расчет концентраций веществ, участвующих в процессе реакции, а также определение скоростей реакций.

2. Описание модели и практическое применение

Построим математическую модель и покажем применение методов интервального анализа на примере реакции пиролиза этана [1]. Одним из продуктов данной реакции является этилен – горючий газ без цвета и запаха, широко использующийся в нефтеперерабатывающей отрасли промышленности. Этилен редко можно встретить в природе, поэтому его получают в основном искусственно.

Химическое уравнение реакции имеет следующий вид:



Схематично, введя соответствующие обозначения $A_1 - C_2H_6$ (этан), $A_2 - CH_3$ (метил), $A_3 - CH_4$ (метан), $A_4 - C_2H_5$ (этанол), $A_5 - C_2H_4$ (этилен), $A_6 - H$ (атом водорода), $A_7 - H_2$ (молекула водорода), $A_8 - C_4H_{10}$ (бутан), представим реакцию (1) в следующем виде:



На основании закона действующих масс [2] и учета баланса стехиометрических коэффициентов [3] выпишем математическую модель реакции в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -k_1x_1 - k_2x_1x_2 - k_4x_1x_6, & \frac{dx_5}{dt} &= k_3x_4, \\ \frac{dx_2}{dt} &= -k_2x_1x_2 + 2k_1x_1, & \frac{dx_6}{dt} &= k_3x_4 - k_4x_1x_6, \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_2x_1x_2, & \frac{dx_7}{dt} &= k_4x_1x_6, \\ \frac{dx_4}{dt} &= k_2x_1x_2 - k_3x_4 + k_4x_1x_6 - 2k_5x_4^2, & \frac{dx_8}{dt} &= k_5x_4^2. \end{aligned} \quad (3)$$

с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, i = \overline{1,8}. \quad (4)$$

Здесь x_i – концентрация i -го компонента (мольные доли), $i = \overline{1,8}$, k_j – константа скорости j -й реакции (c^{-1}), $j = \overline{1,5}$. Время реакции T составляет 0.26 с.

Решим систему дифференциальных уравнений (3) с начальными условиями (4) при следующих значениях концентраций реагентов и констант скоростей, которые представлены не действительными числами, а интервалами:

$$\begin{aligned} k_1 &= [0.114; 0.154], k_2 = [0.353; 0.393], k_3 = [0.349; 0.389], k_4 = [0.346; 0.386], \\ k_5 &= [0.142; 0.182], x_1 = [0.14; 0.14], x_2 = \dots = x_8 = [0; 0]. \end{aligned}$$

Любое решение системы дифференциальных уравнений (3)-(4) будем искать в виде интервала $[x_i^L, x_i^R]$, где x_i^L, x_i^R – левая и правая границы интервального значения концентрации i -го компонента, участвующего в реакции пиролиза этана.

Для решения этой системы воспользуемся явным методом Эйлера [4], заменяя математические операции над действительными числами на операции интервальной арифметики [5], такие как (5)-(8).

$$a + b = [\underline{a} + \underline{b}; \overline{a} + \overline{b}], \quad (5)$$

$$a - b = [\underline{a} - \overline{b}; \overline{a} - \underline{b}], \quad (6)$$

$$a * b = [\min\{\underline{a}\underline{b}, \underline{a}\overline{b}, \overline{a}\underline{b}, \overline{a}\overline{b}\}; \max\{\underline{a}\underline{b}, \underline{a}\overline{b}, \overline{a}\underline{b}, \overline{a}\overline{b}\}], \quad (7)$$

$$a / b = a * [1/\overline{b}; 1/\underline{b}], 0 \notin b. \quad (8)$$

Для реализации алгоритма метода Эйлера, модифицированного под интервальные вычисления, составлена программа на языке Pascal в среде разработки PascalABC.NET.

Полученное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений записывалось в файл и передавалось в программу Mathcad. Далее строили график решений в виде зависимостей концентраций реагирующих веществ от времени контакта и сравнивали полученное решение с решением в конкретных точках исходных интервалов (рисунок 1).

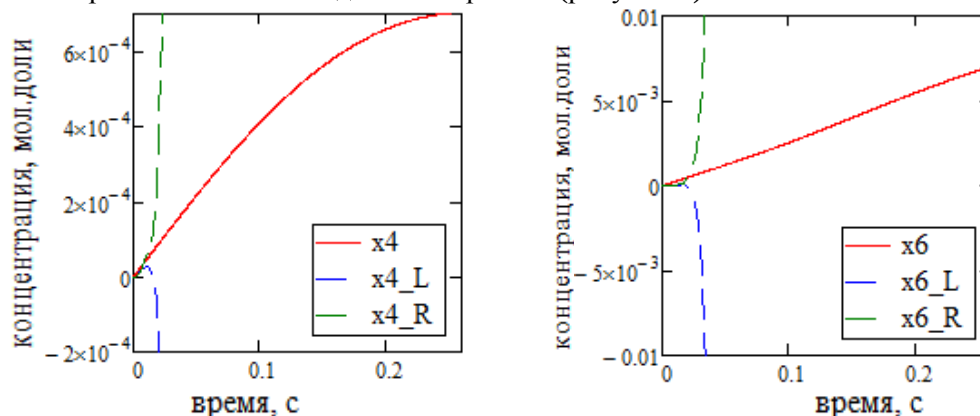


Рисунок 1. Решение прямой задачи для веществ A_4 и A_6 , где x_4, x_6 – решения, вычисленные системой Mathcad как значение функции в точке, $x_{4_L}, x_{4_R}, x_{6_L}, x_{6_R}$ – решения, найденные программой на языке Pascal путем использования интервальных операций.

Как видно из рисунка 1 при вычислении концентраций реагентов с использованием замены арифметических операций их интервальными аналогами присутствует эффект Мура [6], т.е. имеется значительное расхождение точного решения от интервального в конечной точке. И как следствие имеем недостаточно точный результат вычислений. Для того чтобы избавиться от указанного недостатка, воспользуемся алгоритмом двусторонней оценки решения, описанным в работе [7]. Пользуясь определениями изотонности, антитонности функции по переменной, протестируем правые части системы дифференциальных уравнений на монотонность по параметрам. Результаты показаны в таблице 1.

Тогда нижняя и верхняя границы двустороннего решения могут быть получены решением независимых систем вида:

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{x}'_1 = -\underline{k}_1 \underline{x}_1 - \underline{k}_2 \underline{x}_1 \underline{x}_2 - \underline{k}_4 \underline{x}_1 \underline{x}_6, \\ \underline{x}'_2 = -\underline{k}_2 \underline{x}_1 \underline{x}_2 + 2\underline{k}_1 \underline{x}_1, \\ \underline{x}'_3 = \underline{k}_2 \underline{x}_1 \underline{x}_2, \\ \underline{x}'_4 = \underline{k}_2 \underline{x}_1 \underline{x}_2 - \underline{k}_3 \underline{x}_4 + \underline{k}_4 \underline{x}_1 \underline{x}_6 - 2\underline{k}_5 \underline{x}_4^2, \\ \underline{x}'_5 = \underline{k}_3 \underline{x}_1, \\ \underline{x}'_6 = \underline{k}_3 \underline{x}_1 - \underline{k}_4 \underline{x}_1 \underline{x}_6, \\ \underline{x}'_7 = \underline{k}_4 \underline{x}_1 \underline{x}_6, \\ \underline{x}'_8 = \underline{k}_5 \underline{x}_4^2, \\ \underline{x}_i(0) = \underline{x}_i^0, \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{x}'_1 = -\overline{k}_1 \overline{x}_1 - \overline{k}_2 \overline{x}_1 \overline{x}_2 - \overline{k}_4 \overline{x}_1 \overline{x}_6, \\ \overline{x}'_2 = -\overline{k}_2 \overline{x}_1 \overline{x}_2 + 2\overline{k}_1 \overline{x}_1, \\ \overline{x}'_3 = \overline{k}_2 \overline{x}_1 \overline{x}_2, \\ \overline{x}'_4 = \overline{k}_2 \overline{x}_1 \overline{x}_2 - \overline{k}_3 \overline{x}_4 + \overline{k}_4 \overline{x}_1 \overline{x}_6 - 2\overline{k}_5 \overline{x}_4^2, \\ \overline{x}'_5 = \overline{k}_3 \overline{x}_1, \\ \overline{x}'_6 = \overline{k}_3 \overline{x}_1 - \overline{k}_4 \overline{x}_1 \overline{x}_6, \\ \overline{x}'_7 = \overline{k}_4 \overline{x}_1 \overline{x}_6, \\ \overline{x}'_8 = \overline{k}_5 \overline{x}_4^2, \\ \overline{x}_i(0) = \overline{x}_i^0. \end{array} \right.$$

В результате получим решение, приведенное на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что полученный коридор результатов вычислений по концентрациям участвующих веществ, полученный двусторонним методом, сократился в два раза.

3. Заключение

Таким образом, в работе построены алгоритмы прямого моделирования химической реакции в условиях неопределенности начальных данных, которые апробированы на реакции пиролиза

этана. Первый алгоритм основан на замене арифметических операций их интервальными аналогами, второй алгоритм – использует двусторонние оценки значений функции с использованием определения ее изотонности или антитонности.

Таблица 1. Выполнение условий монотонности по параметрам.

Параметры, по которым выполнено условие изотонности		Параметры, по которым выполнено условие антитонности	
x_1	k_3, k_5	k_1, k_2, k_4	
x_2	k_1, k_3, k_4, k_5	k_2	
x_3	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	-	
x_4	k_1, k_2, k_4	k_3, k_5	
x_5	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	-	
x_6	k_1, k_2, k_3, k_5	k_4	
x_7	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	-	
x_8	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	-	

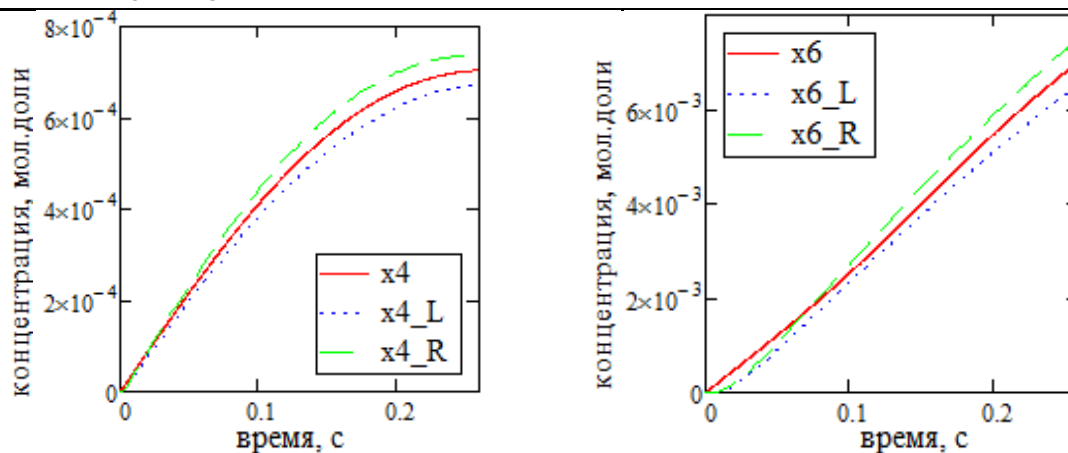


Рисунок 2. Решение прямой задачи для веществ A_4 и A_6 , где x_4, x_6 – решения, вычисленные системой Mathcad как значение функции в точке, $x_4_L, x_4_R, x_6_L, x_6_R$ – решения, найденные программой на языке Pascal двусторонним методом.

Апробация алгоритмов показала, что второй метод решения оказался более точным и находил интервалы значений искомых функций в условиях неопределенности начальных данных с высокой точностью по сравнению с первым методом.

Алгоритмы реализованы на языке программирования Pascal в среде разработки PascalABC.NET, визуализация решения получена с помощью системы Mathcad.

4. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-47-020068 и проекта, выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

5. Литература

- [1] Степановских, Е.И. Химическая кинетика: решение задач / Е.И. Степановских, Т.В. Виноградова, Л.А. Брусницына – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2019. – 139 с.

- [2] Безденежных, А.И. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант / А.И. Безденежных – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
- [3] Царева, З.М. Теоретические основы химической технологии / З.М. Царева, Е.И. Орлова – Киев, Вища школа, 1986. – 272 с.
- [4] Добронен, Б.С. Интервальная математика: учебное пособие – Красноярск: СФУ, 2007. – 287 с.
- [5] Вержбицкий, В.А. Численные методы – Москва: Высшая школа, 2001. – 382 с.
- [6] Калмыков, С.А. Методы интервального анализа / С.А. Калмыков, Ю.И. Шокин, З.Х. Юлдашев – Новосибирск: Наука, 1986. – 274 с.
- [7] Курпель, Н.С. Двусторонние неравенства и их приложения / Н.С. Курпель, Б.А. Шувар – Киев: Наук. думка, 1980. – 268 с.

Algorithms of direct simulation of chemical reaction under conditions of uncertainty of initial data

D.R. Zigangirova¹, S.A. Mustafina¹

¹Sterlitamak Branch of Bashkortostan State University, Lenin ave. 49, Sterlitamak, Russia, 453103

Abstract. In the simulation of chemical processes, the accuracy of the measurement of the initial data is of great importance. Distortion of the original parameters can significantly affect the result of calculations. In addition to this error, there is also the error of the chosen method of solving the problem. This article discusses the methods of interval calculations, their use for measurement of initial data, as well as for determination of errors in solving problems. Algorithms implemented in Pascal programming language in .NET PascalABC development environment, solution visualization obtained using Mathcad.