МЕТОДИ ПОБУДОВИ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

METHODS OF CONSTRUCTION OF MATHEMATICAL MODELS OF COMPLEX CHEMICAL PROCESSES

Структура математичної моделі формується на основі розтину механізмів явищ, що відбуваються. У складних реальних системах ці явища включають фізичні, хімічні процеси, геометричні зміни (перетворення) елементів, що беруть участь у роботі, в мікро- та макрообсягах простору, в якому функціонує система. Необхідно виконати передумови, на яких ґрунтується використаний метод, що забезпечує отримання кінцевих результатів із необхідними властивостями. Зі збільшенням складності імітованих систем, появою нових систем отримання структури моделі стає важким і може стати неможливим. Тому потрібно використовувати експериментальний метод статистичного моделювання. Використання теоретичного й аналітичного методів можливе, якщо ви знаєте інформацію, необхідну для отримання моделі. При моделюванні реальних складних систем необхідна інформація може бути відсутньою, а для її інтеграції використовуються абстрагування та ідеалізація, що може істотно змінити властивості імітованої системи. Застосування статистично-експериментального методу дозволяє отримати моделі з неповними знаннями необхідної інформації. Використовувані методи повинні бути стабільними (надійними): конструкція експерименту, структура моделі, ефекти моделі повинні бути ортогональними або близькими до ортогональних. Розроблений алгоритм для вирішення зворотної задачі для зменшених моделей реакцій, що дозволяє визначати кінетичні параметри структури реакцій меншого розміру, зберігаючи динаміку концентрації цільових речовин. Виявлено функцію наближення «неполіном» математичної моделі кінетичної моделі хімічної реакції, для якої були знайдені константи швидкості й енергії активації. Алгоритми, описані в цьому документі, лягли в основу математичного забезпечення для вирішення зворотних задач хімічної кінетики. Результати тестували на конкретних прикладах визначення кінетичних параметрів реакції пінолізу етану, гетерогенного механізму каталітичного дегідрування бутану, циклоалюмінації олефіну триетилалюмінієм у присутності каталізатора, окислення сірководню з урахуванням адсорбції кисню та сірководню.

Ключові слова: математична модель, імітовані системи, функція наближення «неполіноміальна», кінетична модель хімічної реакції.

The structure of the determined mathematical model is formed by the researcher based on the autopsy of the mechanisms of occurring phenomena. In complex real systems, these phenomena include physical, chemical processes, geometric changes (transformations) of the elements involved in the work in micro and macro volumes of the space in which the system operates. The prerequisites on which the method used is based must be satisfied, which ensures that the final results with the required properties are obtained. With the increasing complexity of simulated systems, the advent of new systems, obtaining the structure of the model becomes difficult and may become impossible. Then it is necessary to use the experimental statistical method of modeling. The use of the theoretical and analytical method is possible if the necessary information for obtaining the model is known. When modeling real complex systems, the necessary information may be absent and abstraction and idealization are used to supplement it, which can significantly change the properties of the simulated system. The application of the experimental-statistical method allows to obtain models with incomplete knowledge of the necessary information. The methods used must be stable (robust): the design of the experiment, the structure of the model, the effects of the model should be orthogonal or close to orthogonal. An algorithm has been developed for solving the inverse problem for reduced reaction schemes, which allows one to determine the kinetic parameters of reaction schemes of lower dimension while maintaining the dynamics of the concentrations of the target substances. The mathematical model "Non-polynomial" approximating function of the kinetic model of the chemical reaction is identified, for which the rate constants of the stages and the activation energies are found. The algorithms described in this paper formed the basis of mathematical support for solving inverse problems of chemical kinetics. The results were tested on specific examples of determining the kinetic parameters for the ethane pyrolysis reaction, the mechanism of heterogeneous catalytic dehydrogenation of butane, cycloaluminum of olefins with triethylaluminum in the presence of a catalyst, the oxidation of hydrogen sulfide taking into account the adsorption of oxygen and hydrogen sulfide.

Key words: mathematical model, simulated systems, "Non-polynomial" approximating function, kinetic model of a chemical reaction.

УДК 372.851:[519.87+004.942](075.8)
DOI <https://doi.org/10.32843/2663-6085/2020/25-1.36>

Зелінська С.А.,
канд. пед. наук,
докторант кафедри прикладної
математики та інформатики
Криворізького державного педагогічного
університету

Постановка проблеми у загальному вигляді. Моделювання хімічних процесів у реакційних системах є основою для розгляду інших процесів, таких як тепло- та масообмін і динаміка робочого середовища в реакторі. Моделювання хімічних процесів у реакторі з ідеально змішаними реагентами при наближенні термохімічної рівноваги дає також інформацію про рівень температури в реакторі, про склад продуктів реакції, про вплив умов

у реакторі та про склад реагуючих речовин. Нині розроблені та широко застосовуються фізико-хімічні та математичні основи моделювання хімічних процесів при наближенні термохімічної рівноваги до ідеальних і реальних багатокомпонентних і багатофазних систем [1].

Можна виділити два основні класи методів моделювання хімічної та фазової рівноваги: методи, засновані на використанні закону мас для заданої

сукупності хімічних реакцій і фазових перетворень, і методи, засновані на варіативних принципах термодинаміки. Порівняльні характеристики цих підходів розглянуті в [9].

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Нині широко використовуються методи, засновані на варіативних принципах термодинаміки. Наприклад, можна навести принцип мінімізації енергії Гіббса в системі (В.М. Глазов, Л.М. Павлова, Ф.Й. Зелезник, С. Гордон [3]), мінімізації потенціалу Коржинського (І.К. Карпов, Д.С. Коржинський [11]), методи на основі пошуку максимальної ентропії (Г.Б. Синярев, Н.О. Ватолін, Б.Г. Трусов, Г.К. Мойсеев [5; 9]), які відповідають стану рівноваги системи. Ці підходи універсальні та можуть застосовуватися для пошуку балансу багатоконпонентних і багатозадачних систем.

Мета статті полягає у вивченні особливостей використання методу термодинамічного моделювання, що допоможе вирішити такі проблеми: інтенсифікацію існуючих і створення нових високотемпературних процесів для отримання різноманітних цільових продуктів у металургії, хімії, технології неорганічних матеріалів; використання низькотемпературної плазми як джерела високих температур; прогнозування результатів взаємодії при високій температурі й отримання матеріалів заданого складу; різке скорочення термінів і витрат на дослідження та розробку нових технологічних процесів.

Виклад основного матеріалу. Неможливо уявити сучасну науку без використання математичного моделювання. Суть цієї методології полягає в заміні оригінального об'єкта на його «зображення» – математичну модель – і подальшому вивченні моделі за допомогою обчислювальних логічних алгоритмів, реалізованих комп'ютером. Цей «третій метод» пізнання, побудови, проектування поєднує в собі багато переваг як теорії, так і експерименту. Робота не з самим об'єктом (явищем, процесом), а з його моделлю дає можливість безболісно, відносно швидко та без значних витрат дослідити його властивості та поведінку в будь-якій можливій ситуації (переваги теорії). Водночас обчислювальні експерименти (комп'ютер, моделювання, моделювання) з об'єктними моделями дозволяють, виходячи з потужностей сучасних обчислювальних методів і технічних засобів ІТ, ретельно та точно вивчити об'єкти в достатній повноті, недоступні суто теоретичним підходам (експериментальні переваги). Не дивно, що методологія математичного моделювання швидко розвивається, охоплюючи нові сфери – від розробки технічних систем та управління ними до аналізу складних економічних і соціальних процесів.

П'ятдесят років тому слова «модель», «моделювання» знало дуже невелике коло високопрофесійних фахівців. Ці поняття були пов'язані

з вивченням складних фізичних і природних процесів і явищ або зі створенням складних технічних об'єктів. Сучасні терміни «модель» і «моделювання», також відомі школярам і студентам, вживаються у повсякденному житті й уже не сприймаються як вузькоспеціалізовані терміни. Інформаційні технології розширили навички моделювання, і сьогодні важко уявити наукові дослідження та серйозну дизайнерську діяльність без використання сучасної методології та засобів побудови та використання моделей. Можна сказати, що в останні десятиліття моделювання перетворилося на самостійну міждисциплінарну сферу пізнання з її об'єктами, законами, підходами та методами дослідження і стосується загальних методів наукового пізнання [8].

Математичні моделі складних систем – технічні, технологічні, вимірювальні – отримуються теоретико-аналітичними й експериментально-статистичними методами. Ці методи характеризуються різними навичками, заснованими на критеріях складності та точності отримання математичних моделей. Теоретико-аналітичний метод, у якому розкриваються механізми, що виникають у системі явищ, дозволяє отримати порівняно прості моделі. Для більш точних і складних моделей аналітичні рішення можна отримати порівняно рідко, тож переважно використовуються числові методи з розрахунками, виконаними на комп'ютерних системах [5].

Зараз математичне моделювання переходить до третьої фази принципового значення свого розвитку, «інтегруючись» у структури так званого інформаційного суспільства. Вражаючий прогрес засобів обробки, передачі та зберігання інформації відповідає світовим тенденціям складності та взаємного проникнення у різні сфери людської діяльності. Без володіння інформаційними «ресурсами» не можна навіть думати про вирішення постійно зростаючих проблем, що стоять перед світовою спільнотою. Однак інформація як така часто мало аналізує та прогнозує, приймає рішення та контролює їх виконання. Необхідні надійні методи для перетворення інформаційної «сировини» в готовий «продукт», тобто точні знання. Історія методології математичного моделювання переконує: вона може бути і повинна бути інтелектуальним ядром інформаційних технологій, усім процесом комп'ютеризації суспільства. Технічні, екологічні, економічні та інші системи, що вивчаються сучасною наукою, вже не піддаються дослідженню (у необхідній повноті та точності) звичайними теоретичними методами [7].

Масштабний прямий експеримент над ними довгий, дорогий, часто небезпечний або просто неможливий, оскільки багато з цих систем існують у «єдиній копії». Ціна помилок і неправильних розрахунків при їх обробці неприпустимо висока.

Тому математичне моделювання (загальніше – інформаційне) – неминуча складова частина науково-технічного прогресу. Сама постановка питання математичного моделювання будь-якого об'єкта породжує чіткий план дій. Його умовно можна розділити на три фази: модель – алгоритм – програма (див. рис. 1).

На першій фазі вибирається (або будується) «еквівалент» об'єкта, який відображає в математичній формі його найважливіші властивості: закони, яким він підпорядковується, відносини, притаманні його складовим частинам, тощо. Математична модель (або її фрагменти) вивчається теоретичними методами, що дозволяє отримати важливі попередні знання про об'єкт.

Другий етап – це вибір (або розробка) алгоритму реалізації моделі на комп'ютері. Модель представлена у зручній формі для застосування чисельних методів, визначається послідовність обчислювальних і логічних операцій, які необхідно виконати для пошуку бажаних величин із заданою точністю. Обчислювальні алгоритми не повинні спотворювати основні властивості моделі, а отже, оригінальний об'єкт буде дешевим і пристосованим до характеристик діяльності та використовуваних комп'ютерів [7; 9].

На третьому етапі створюються програми, які «перекладають» модель та алгоритм доступною для комп'ютера мовою. Вони також підпадають під вимоги щодо ефективності й адаптивності. Їх можна назвати «електронним» еквівалентом досліджуваного об'єкта, що вже підходить для прямих тестів на «експериментальну конфігурацію» – комп'ютер. Створивши триаду «модель – алгоритм – програма», дослідник має універсальний, гнучкий і дешевий інструмент, який спочатку налагоджується і перевіряється в «тестових» обчислювальних експериментах. Після перевірки адекватності (достатньої відповідності) триади вихідному об'єкту проводяться різноманітні та детальні «експерименти» з моделлю, забезпечуючи всі властивості та якісні та кількісні характеристики, необхідні об'єкту.

Процес моделювання супроводжується вдосконаленням, якщо необхідно, усіх частин триади. Будучи методологією, математичне моделювання не замінює математику, фізику, біологію та інші наукові дисципліни, не конкурує

з ними. Навпаки, важко переоцінити її синтезовану роль. Створення та застосування триади неможливе без опори на різноманітні методи та підходи – від якісного аналізу нелінійних моделей до сучасних мов програмування. Він надає нові додаткові стимули для найрізноманітніших наукових напрямів. Вирішуючи проблеми інформаційного суспільства, було б наївно покладатися лише на потужність комп'ютерів та інших засобів масової інформації. Постійне вдосконалення триади математичного моделювання та її впровадження в сучасних системах інформаційного моделювання є методологічним імперативом. Тільки його реалізація дозволяє отримати високотехнологічні, конкурентоспроможні та різноманітні інтелектуальні матеріали та продукти, які нам так потрібні [10].

Розвиток хімічної технології пов'язаний зі створенням нових високоефективних процесів і модернізацією наявних технологічних систем. Тому особлива увага приділяється розгляду детермінованих моделей, що застосовуються у разі відносно простих систем, досить детальних, які можна описати відповідними залежностями, що впливають із фізико-хімічних схем. Звичайно, сучасний фахівець повинен знати методи математичного моделювання, щоб мати найновіші інструменти для аналізу й синтезу хіміко-технологічних систем, які використовують інформаційні технології [1].

Методи математичного моделювання широко застосовуються при вивченні складних систем із хімії та хімічної технології. На основі цих методів були розроблені алгоритми для вивчення механізмів і внутрішньої структури досліджуваних об'єктів. Також перспективним є застосування цих методів в оптимізації хімічних і хіміко-технологічних процесів, які характеризуються надзвичайною складністю, оскільки хімічна взаємодія може відбуватися за багатofакторних умов, що супроводжуються електростатикою, гідродинамікою, тепловіддачею, масообміном та ін. [5]. У хімічній технології процеси широко представлені та характеризуються складним складом реакційної суміші, великою кількістю одночасних реакцій і взаємних

Рис. 1. Схематичне зображення математичного моделювання

Рис. 2. Дані по функції 1

перетворень. Ці процеси важливі в сучасному хімічному виробництві, при переробці вторинних ресурсів, при отриманні товарів шляхом термічного знищення твердого викопного палива. Математичне моделювання цих процесів пов'язане зі значними труднощами.

Розглянемо деякі підходи до побудови простих математичних моделей, що ілюструють застосування основних законів природи, варіативних принципів, аналогій, ієрархічних ланцюгів. Незважаючи на простоту, розглянутий матеріал дасть можливість розпочати дискусію щодо таких понять, як адекватність моделей, їх «обладнання», нелінійність, числова реалізація та ряд інших фундаментальних питань математичного моделювання. В основу побудови математичної моделі хімічного процесу покладено функцію «неполіноміального» наближення кінетичної моделі хімічної реакції, яка відбувається на поверхні каталізатора. Знаючи функціональну залежність швидкості хімічної реакції на поверхні каталізатора від складу реакційної суміші та від температури, можна обчислити швидкість реакції на одиницю об'єму каталізатора та вибірковість перетворення ключового компонента в цільовий продукт [2].

Кінетичні рівняння є невід'ємною частиною математичної моделі хімічного реактора, котра на етапі проектування використовується для обчислення оптимального методу управління процесом. Інша сфера застосування кінетичних моделей – це вивчення механізму хімічних реакцій. Крім поліноміальних функцій, для апроксимації функції використовуються й інші елементарні функції.

Наприклад, $asm(x+b)+c$, ax^b+c , $aln(x+b)+c$,

$$\frac{\alpha}{1+be^{-cx}}, ae^{bx}+c.$$

Для цього в MathCad використовуються спеціальні функції.

Наприклад, апроксимуємо дані експоненційної функції у вигляді $ae^{bx}+c$. Задамо табличні дані у вигляді векторів X та Y:

$$X := \begin{pmatrix} 8 \\ 8.1 \\ 8.2 \\ 8.3 \\ 8.4 \\ 8.5 \\ 8.6 \\ 8.7 \\ 8.8 \\ 8.9 \\ 9 \end{pmatrix} \quad Y := \begin{pmatrix} 30.528 \\ 34.221 \\ 34.233 \\ 34.114 \\ 33.595 \\ 34.058 \\ 34.498 \\ 35.822 \\ 35.678 \\ 37.442 \\ 35.698 \end{pmatrix}$$

Апроксимуємо табличні дані експоненційною функцією:

$$g := \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad C := \begin{pmatrix} 1.377 \times 10^4 \\ 3.121 \times 10^{-4} \\ -1.377 \times 10^4 \end{pmatrix} \quad C := \text{expfit}(X, Y, g)$$

Отримані коефіцієнти підставимо в рівняння (1):

$$f4 := c_1 * \exp(c_2 * x) + c_3. \quad (1)$$

$$f4 := 1.377 * 10^4 \exp(3.121 * 10^{-4} * x) - 1.377 * 10^4$$

Порівняємо графічно табличні дані з отриманою функцією (рис. 2):

Знайдемо суму квадратів відхилень функції з табличними даними:

$$b := \sum_{i=1}^N (f4(x_i) - Y_i)^2$$

Апроксимуємо табличні дані синусоїдальною функцією:

$$D = \begin{pmatrix} -6.349 \\ -10.843 \\ 30.209 \end{pmatrix}$$

Отримані коефіцієнти підставимо в рівняння (2):

$$f5(x) := D_1 * \sin(x + D_2) + D_3 \quad (2)$$

$$f4 := 1.377 * 10^4 \exp(3.121 * 10^{-4} * x) - 1.377 * 10^4$$

Порівняємо графічно табличні дані з отриманою функцією (рис. 3). З отриманих даних випливає, що при використанні залежності 2-го порядку досягається максимальне наближення функції до вихідних даних.

Рис. 3. Дані по функції 2

Висновки. Алгоритми, описані в цьому документі, лягли в основу математичного забезпечення для вирішення зворотних задач хімічної кінетики. Результати апробовані на конкретних прикладах визначення кінетичних параметрів реакції піролізу ефіру, механізму гетерогенного каталітичного дегідрування бутану, циклічного освітлення олефінів триетилалюмінієм у присутності каталізатора, окислення сірководню з урахуванням адсорбції кисню та сірководню.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК:

1. Гартман Т.Н., Бояринов А.И. Комплекс интеллектуальных программ для технологического проектирования химических производств. *Доклады РАН*. 1999. Т. 366. № 4. С. 503–506.
2. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. Москва : Металлургия, 1988. 560 с.
3. Введение в математическое моделирование : учебное пособие. Москва : Логос, 2015. 440 с.
4. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Москва : Металлургия, 1994. 352 с.
5. Звонарев С.В. Основы математического моделирования : учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. 112 с.
6. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Основы математического моделирования химико-технологических

процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС. Москва : МЭИ, 2016. 312 с.

7. Марков Ю.Г., Марков И.В. Математические модели химических реакций : учебник. Москва : Наука, 2013. 192 с.

8. Федоткин И.М. Математическое моделирование технологических процессов. Москва : Ленанд, 2015. 416 с.

9. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. Москва : Наука, 1982. 263 с.

10. Пономарев В.Б., Лошкарев А.Б. Математическое моделирование технологических процессов : курс лекций. Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУУПИ, 2006. 129 с.

11. Release A.P. Reference Manual: Physical Property Methods and Models. Aspen Technology Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts. Issue 2141, USA.