ГЕНЕРАЦІЯ СИСТЕМИ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ, ЩО МОДЕЛЮЮТЬ КІНЕТИКУ СКЛАДНОГО ХІМІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Концевой С.А.,
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
кандидат технічних наук, доцент
доцент хіміко-технологічного факультету
Бредихін І.В.,
приватний підприємець
магістр хімічної технології
Концева М.В.
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
PhD студентка хіміко-технологічного факультету

GENERATION OF A DIFFERENTIAL EQUATIONS SYSTEM TO SIMULATE THE KINETICS OF A COMPLEX CHEMICAL PROCESS

Kontsevoi S.,
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
Candidate of Technical Sciences (PhD), Associate Professor
Associate Professor of the Faculty of Chemical Technology
Bredykhin I.,
Private entrepreneur
Master's degree in Chemical Technology
Kontseva M.
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
PhD student of the Faculty of Chemical Technology

Анотація

Рішення зворотної кінетичної задачі на основі формальної кінетики не дуже часто реалізовувалось в минулому у зв'язку з необхідністю великого обсягу розрахунків, які навіть з появою комп'ютерів не виконувались з прийнятною швидкістю. Така ситуація пов'язана з обчислювальної природою завдань, які потребують величезної кількості переборів варіантів рішення. Поява адаптивних алгоритмів, що самонавчаються, і відповідного програмного забезпечення дозволяє сьогодні вирішувати такі завдання в розумні строки, хоча стадія навчання алгоритму може становити хвилини і навіть години на сучасних комп'ютерах. Представлена у статті програма є частиною системи, яка дозволить оцінити прийнятність запропонованих механізмів хімічних процесів практично будь-якої складності.

Abstract

The solution of the inverse kinetic task based on formal kinetics was not often implemented in the past due to the need for a large volume of calculations, which even with the advent of computers were not performed at an acceptable rate. Such a situation is related to the computational nature of the problems, which require a huge number of solution variants. The appearance of adaptive self-learning algorithms and corresponding software allows today to solve such problems in a reasonable time, although the stage of algorithm learning can take minutes and even hours on modern computers. The program presented in the article is a part of the system, which will allow evaluating the applicability of the chemical processes' proposed mechanisms of almost any complexity.

Ключові слова: зворотна кінетична задача, система диференціальних рівнянь, хімічний процес, механізм хімічних реакцій, програмування на Python.

Keywords: inverse kinetic task, differential equations system, chemical process, chemical reaction mechanism, Python programming.

Вступ. Формальна кінетика дозволяє легко моделювати складні гомогенні реакції при відомих константах швидкості прямих і зворотних реакцій, що перебігають у системі. Істотно складніше зворотне кінетичне завдання – визначення цих констант з врахуванням кінетичних даних (залежність концентрації компонентів від часу). Чим більше реакцій і, як наслідок, констант, тим складніше знаходження невідомих констант методом простого перебору. Більше того, такий перебір може зайняти неприйнятно багато часу, що призводить до необхідності використання алгоритмів машинного навчання, створених саме для таких завдань. Наше завдання справді близьке до відомого завдання комівояжера, якому необхідно визначити оптимальний маршрут відвідування певних міст для продажу своїх товарів [1].

В даний час такі завдання відмінно вирішуються методами на основі різних алгоритмів машинного навчання та штучних нейронних мереж. Слід зазначити, що час розв'язання задачі суттєво

менший, ніж час необхідний для «навчання» алгоритму вирішувати це завдання.

Раніше нами вже було запропоновано вирішення зворотної кінетичної задачі на основі штучної нейронної мережі [2]. Проте використання різноманітного програмного забезпечення робить такий метод не дуже зручним для хіміків-дослідників. Головні недоліки:

- система диференціальних рівнянь формується вручну на основі запропонованої моделі (механізму) хімічного процесу;

- набір даних для навчання алгоритму отримують при вирішенні системи диференціальних рівнянь у MathCad, варіюючи значення констант швидкості реакцій у певних діапазонах;

- форматування кінетичних даних здійснюється в електронних таблицях;

- навчання нейронної мережі та її тестування здійснюється в Matlab.

Оцінка отриманої кінетичної моделі здійснюється послідовно за двома критеріями:

- обраховані константи швидкості повинні залишатися сталими (із заданою точністю) по всьому діапазоні часу реакції. Якщо це не так – запропонована модель хімічного процесу не адекватна або обрано не адекватний діапазон значень констант;

- при виконанні попередньої умови визначається відносна похибка розрахункових значень концентрацій залежно від часу. Якщо ці значення є прийнятними (наприклад, до 5-10%), то запропонована модель хімічного процесу має право на існування.

Видається природним реалізувати все завдання в одному програмному середовищі, що дозволить суттєво прискорити та спростити вирішення зворотної кінетичної задачі. Таким середовищем був обраний Python з урахуванням можливостей його різноманітних бібліотек та їхньої безкоштовності на відміну від Matlab.

Першим завданням на Python є задача генерації системи диференціальних рівнянь на основі моделі хімічного процесу. Її реалізація та використання представлено нижче.

Теоретичні основи. Розглянемо для реакції (1) розрахунок з використанням поняття глибини проходження реакції:

$$aA + bB + ... + I \leftrightarrow rR + sS + ... + I; \quad ((1)$$

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = -\frac{\Delta n_R}{r} = ... = \Delta\xi \quad ((2)$$

,

де Δn_i — зміна кількості речовини i до моменту досягнення рівноваги, моль;

$\Delta\xi$ — глибина проходження реакції.

Труднощі зі складанням кінетичних рівнянь можуть виникати у випадку, коли не всі стехіометричні коефіцієнти *a, b, r, s* в рівняннях реакцій дорівнюють одиниці. Здавалося б ця проблема цілком вичерпується рівнянням (2) у диференціальній формі. Але, як показує практика, це не зовсім так.

Частіше за все в літературі як приклади наводяться саме «прості» реакції, в яких коефіцієнти перед усіма компонентами дорівнюють 1. Саме так представлені моделі у підручнику [3]. У фундаментальному підручнику [4] автор на цьому питанні, на жаль, взагалі не зупиняється. У підручнику [5] ці принципи та методика не є послідовними.

Більше того, у [3] представлено наступні реакції:

$$2A \xrightarrow{k_1} B; \quad (3)$$

$$B \xrightarrow{k_2} C. \quad (4)$$

Відповідні кінетичні рівняння описані як:

$$-\frac{dN_A}{d\tau} = k_1 N_A^2; \quad (5)$$

$$\frac{dN_B}{d\tau} = k_1 N_A^2 - k_2 N_B. \quad (6)$$

де *Ni* – молярні концентрації компонентів, моль/дм^3.

Але ж рівняння (6) не є вірним. Швидкість утворення речовини *B* у будь-який момент, згідно з рівнянням реакції (3), вдвічі менша за кількість речовини *A*, що у той саме момент прореагувала:

$$\frac{dN_B}{d\tau} = \frac{1}{2} k_1 N_A^2 - k_2 N_B. \quad (7)$$

Саме такі звичайні похибки і покликана попередити розроблена нами програма.

Використання розробленої програми. Для виконання програми [6] на персональному комп'ютері має бути встановлений інтерпретатор Python версії не нижче 3.4. Запуск програми може проводитися декількома способами. Ми розглянемо лише найбільш простий — за допомогою стандартного інтегрованого середовища розробки IDLE (Python 3.10.5), що входить до стандартного пакету установки Python. Після його запуску користувачу відкривається вікно, зображене на рисунку 1.

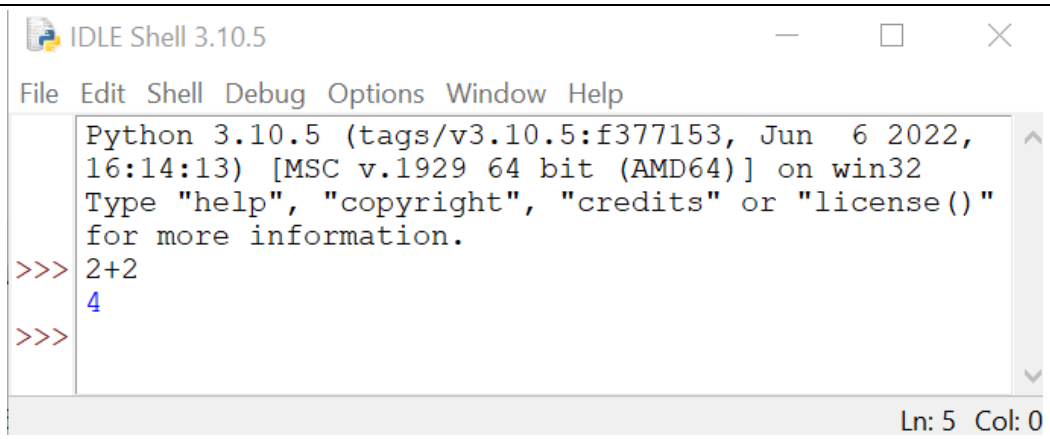

Рис. 1 - Стартове вікно Python IDLE

Наступним кроком є відкриття файлу з програмою: File → Open → Вибір файлу у вікні провідника MS Windows → Open. Відкриється нове вікно з текстом програми (рис. 2).

Для вводу рівнянь реакцій необхідно створити у каталозі з програмою файл «input.txt» та записати в нього реакції, які цікавлять користувача, дотримуючись наступних правил:

- кожна реакція має починатись з нової строчки;
- реагенти та продукти рівноважних реакцій (для яких задано дві константи швидкості - прямої та оборотної реакцій) мають бути розділені знаком «=»;
- реагенти та продукти необоротних реакцій розділяються знаком «->»;
- пробіли та регістр символів ролі не відіграють.

Приклад файлу, що задовольняє зазначеним умовам наведено на рисунку 3.

Після збереження файлу з рівняннями реакцій можна запускати програму. Для цього, перебуваючи у вікні з текстом програми (рис. 2) необхідно натиснути кнопку F5 або Run → Run Module у меню вікна.

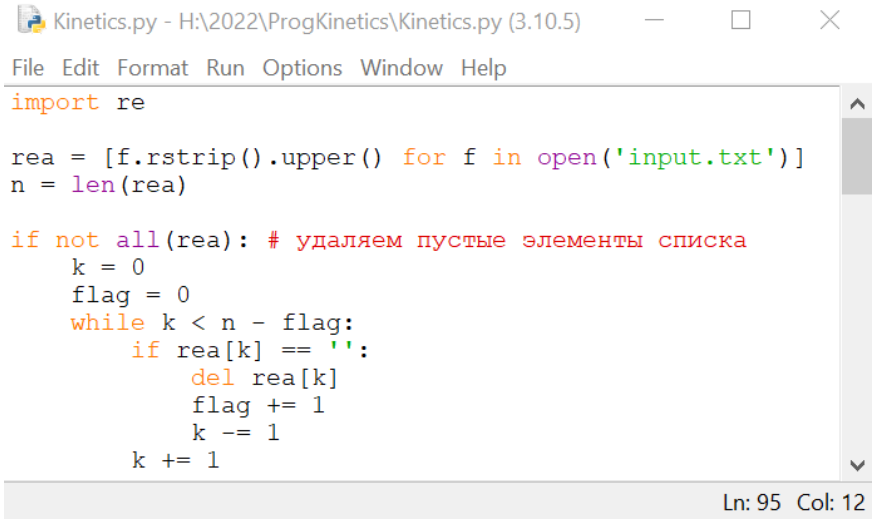

Рис. 2 - Вікно IDLE з кодом програми

Після виконання програми (Kinetics.py) в каталозі з файлами програми та вихідних даних буде виведено результат в середовищі IDLE (рис. 5) або створено html-документ (рис. 4) «output.html» (KineticsWithHTML.py), відкривши який у будь-якому Інтернет браузері можна побачити результат.

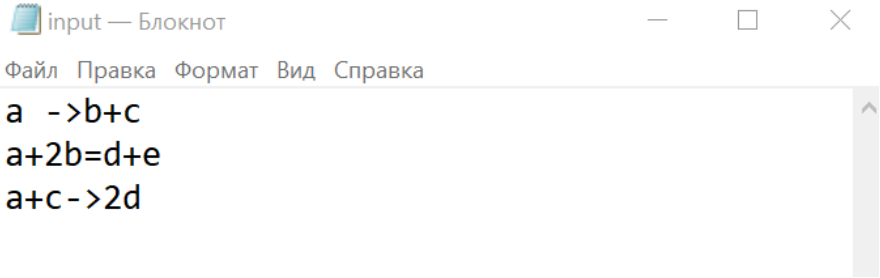

Рис. 3 - Введення механізму хімічного процесу

У випадку деяких помилок можливе виведення інформації, що їх стосується та рекомендацій для їх уникнення. Після внесення виправлень у файл з вихідними даними послідовність дій та сама. Наступну систему рівнянь сгенеровано згідно моделі рис.3.

System of differential equations:

$$dC_E/dt = k_2C_AC_B^2 - k_3C_DC_E$$

$$dC_D/dt = k_2C_AC_B^2 - k_3C_DC_E + 2k_4C_AC_C$$

$$dC_C/dt = k_1C_A - k_4C_AC_C$$

$$dC_A/dt = -k_1C_A - k_2C_AC_B^2 + k_3C_DC_E - k_4C_AC_C$$

$$dC_B/dt = k_1C_A - 2k_2C_AC_B^2 + 2k_3C_DC_E$$

Рис. 4 - Результат роботи програми KineticsWithHTML.py

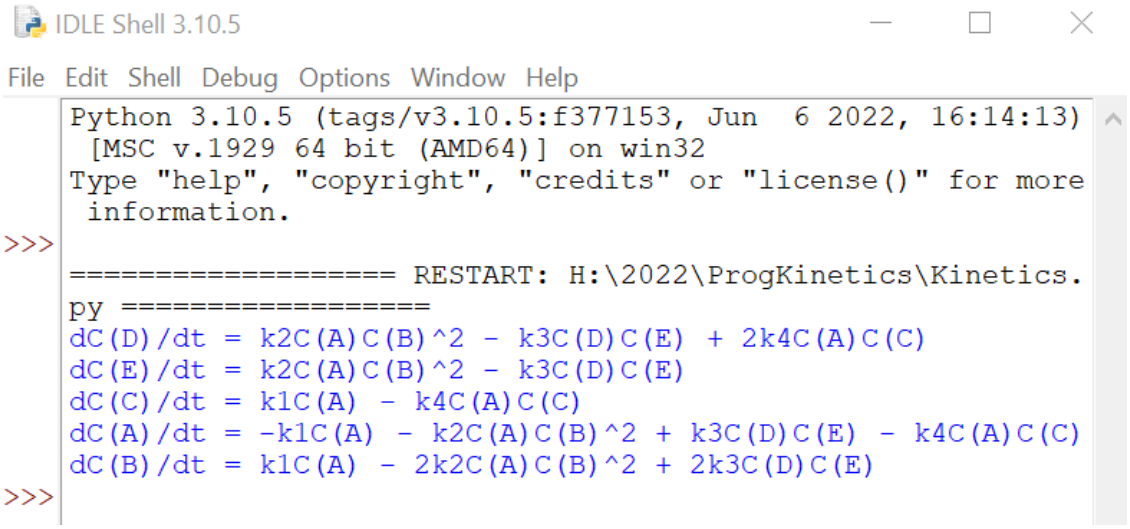

Рис. 5 - Результат роботи програми Kinetics.py

Висновки. Складання вручну системи диференціальних рівнянь, які описують швидкість будь якого хімічного процесу на основі формальної кінетики, є процесом з великою вірогідністю помилки навіть у компетентних дослідників. Подальше використання цих рівнянь для рішення зворотної кінетичної задачі робить цю стадію критично важливою для отримання надійних результатів. Представлена програма генерації системи рівнянь забезпечує відсутність помилок на цій стадії і є першим кроком у створенні програми на Python, яка зможе визначати прийнятність запропонованих механізмів реакцій на основі експериментальних кінетичних даних.

Подальший розвиток програми генерації полягає в додатковому аналізі компонентів, для яких не потрібні окремі диференціальні рівняння, а достатньо застосування простих алгебраїчних рівнянь відповідно до запропонованого механізму хімічного процесу.

Список літератури

1. Travelling salesman problem. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Travelling_salesman_problem

2. Горбунов Р. А., Концевой С. А., Кравец П. И., Астрелин И. М., Шахновский А. М. Определение констант реакций сложных химических процессов в нейросетевой среде. *Современные научные исследования и инновации.* 2017. № 5. URL: http://web.snauka.ru/issues/2017/05/82572.

3. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технологии. Ленинград: Химия, 1971. 824 с.

4. Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1. Москва: Изд-во Московского университета, 2004. 144 с.

5. Walas S. M. Chemical Reaction Engineering Handbook of Solved Problems. Gordon and Breach Publishers, 1995. 888 p.

6. Код програми генерації системи диференціальних рівнянь. URL: https://github.com/serkon157/ChemKinetics