

УДК 519.688

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ
ОПТИМИЗАЦИИ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ
РЕАГИРУЮЩИХ СРЕД****О. А. Засыпкина¹, О. П. Стояновская¹, И. Г. Черных²**

Предложена новая технология построения модели физико-химических процессов в реагирующей среде, позволяющая оптимизировать поиск и адаптацию кинетической схемы химической реакции. Для реализации этой технологии создана новая версия программного пакета ChemPAK, предназначенного для решения прямых задач химической кинетики. Предложенное технологическое решение показало свою эффективность в ряде исследований. Для процессов газофазного пиролиза метана и этана, а также для реакции Бутлерова органического синтеза сахаров были изучены представленные в литературе схемы и ряд их модификаций. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 07-03-12149-ОФИ), программы президиума РАН "Происхождение и эволюция биосферы" № 18-2 (2006), программы Рособразования "Развитие научного потенциала ВШ" (проект РНП.2.1.1.1969) и интеграционного проекта СО РАН № 44.

1. Введение. При построении математической модели реагирующей среды важным этапом является нахождение кинетической схемы химического процесса, которая включает в себя предполагаемый механизм реакции и значения констант скоростей отдельных стадий. В ряде работ, например в [1], показано, что применение разных кинетических схем для описания одного и того же реагирующего потока с использованием одинаковых газодинамических параметров приводит к принципиально разным результатам моделирования. Причиной того, что в литературе представлены альтернативные схемы для описания одного и того же процесса, является широкая распространенность полуэмпирических моделей химической кинетики, в которых вместо элементарных стадий используются стехиометрические уравнения реакций. Несмотря на то что полуэмпирические представления имеют ограниченную область применимости, разработка таких кинетических схем является актуальной задачей, поскольку их использование позволяет получить адекватную в определенном диапазоне условий модель реагирующей среды. Основой для построения полуэмпирических моделей и определения констант скоростей отдельных стадий является натурный и вычислительный эксперименты.

Методика проведения вычислительного эксперимента по нахождению кинетической схемы представляет собой итерационный процесс, включающий в себя следующие этапы: выдвижение гипотетической схемы реакций; генерация и решение жесткой нелинейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), которая описывает химические превращения веществ по предложенной схеме; сопоставление численных и экспериментальных данных по кинетике реакции.

Анализ и подбор кинетических схем может производиться с помощью любого программного пакета, решающего прямую задачу химической кинетики, т.е. определяющего изменение во времени состава реагирующей смеси. В работе [2] представлен краткий обзор таких программных решений. Однако большинство из них не ориентированы на решение задачи поиска схем. Кроме того, зачастую оценка предполагаемой схемы не может быть проведена без учета ее энергетических эффектов или особенностей конструкции реактора, в котором проводятся эксперименты. Для такого анализа необходимо использовать пространственные модели реагирующей среды. Поэтому в настоящее время предложен ряд программных пакетов для оптимизации реакторов и построения кинетических моделей (ReactOp [3], CARAT [4] и др.), ориентированных на решение исследовательских и инженерных задач. Работа с ними организована следующим образом. Существует библиотека моделей реакторов; пользователь имеет возможность проводить расчеты по этим моделям с использованием различных кинетических схем, заданных через интерфейс пакета. Например, библиотека пакета ReactOp [3] включает в себя описание 30 видов одиночных

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова, просп. акад. М.А. Лаврентьева, 5, 630090, г. Новосибирск; Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, 630090, г. Новосибирск-90; e-mail: zasypoa@catalysis.ru, stop@catalysis.ru

² Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, просп. акад. М.А. Лаврентьева, 6, 630090, Новосибирск; e-mail: chernih@mail.ru

реакторов с жидкими и газообразными реагентами и семь типов каскадных реакторов. Фортран-коды, реализующие численные модели этих реакторов, являются открытыми, что дает пользователю возможность их модификации. Этот подход удобен при работе с наиболее распространенными конструкциями реакторов, поскольку в рамках одного программного продукта можно провести все этапы моделирования и оптимизации химического процесса. Однако к числу ограничений такого подхода можно отнести следующие:

— любая библиотека нуждается в существенном расширении при разработке математических моделей реакторов нового типа;

— решение задачи поиска с использованием полной модели реактора может потребовать серьезных временных затрат.

В этой связи технология моделирования динамики реагирующих сред может быть усовершенствована следующим образом. На этапе поиска адекватной кинетической схемы предлагается использовать максимально простые (одномерные) модели реакторов и проводить моделирование для широкого диапазона температур и давлений. После этого найденную кинетическую схему можно включить в расчеты по трехмерным моделям, реализованным в коммерческих или специально созданных разработчиками CFD (Computational Fluid Dynamic) пакетах. Принципиальное сокращение времени до получения результатов моделирования достигается за счет рационального использования вычислительных ресурсов на этапе построения кинетической схемы и четкого разделения труда специалистов, работающих над созданием модели и получением результатов моделирования.

В настоящей статье обсуждается новая версия программного пакета ChemPAK [2], модернизированная для работы по рассмотренной технологии. Пакет позволяет на основе введенной схемы химических реакций генерировать систему ОДУ и автоматически включать ее и соответствующие ей кинетические и тепловые параметры в расчеты по моделям. Во втором разделе статьи дается описание новых возможностей программного пакета и методики работы с ним. В третьем разделе приводится краткое описание задач и основных результатов, полученных с использованием пакета ChemPAK.

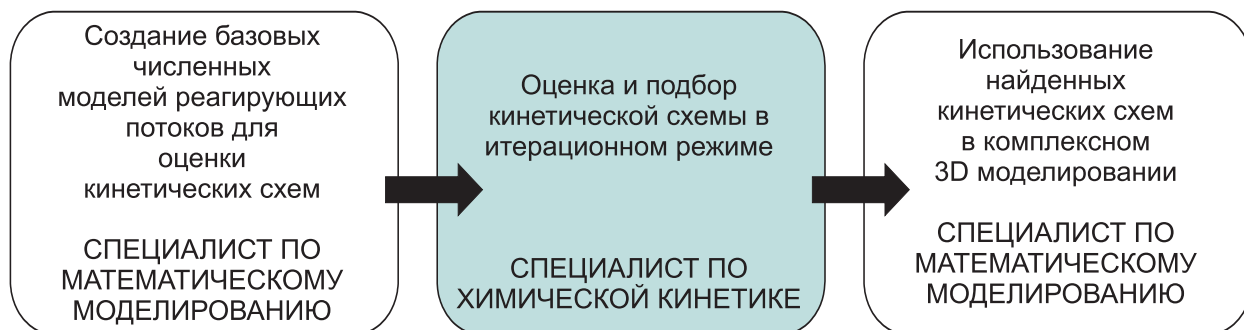


Рис. 1. Основные этапы построения численной модели реакционной среды

2. Программный пакет ChemPAK. На рис. 1 представлены три основных этапа построения численной модели реакционной среды. Первый этап подразумевает создание базовых численных моделей реагирующих потоков и кодов для оценки кинетических схем; эта часть работы выполняется специалистом по математическому моделированию. Второй этап — это оценка и подбор кинетической схемы в итерационном режиме. Наиболее эффективно такой анализ и поиск может выполнить специалист по химической кинетике при условии, что у него в руках есть простой и эффективный программный инструментарий. На третьем этапе найденная кинетическая схема передается для использования в комплексном 3D-моделировании, которое также осуществляет специалист по математическому моделированию.

Для реализации первых двух этапов этой методики предложен программный пакет ChemPAK. Работа с ним организована следующим образом. Специалист по математическому моделированию создает набор базовых Фортран-кодов, реализующих расчеты реагирующей среды. Эти коды вносятся в библиотеку пакета, после чего пакет передается пользователю. Пользователь (специалист по химической кинетике) через интерфейс пакета вводит систему химических реакций и соответствующих ей параметров среды и имеет возможность быстро получать результаты моделирования с использованием различных кинетических схем, оценивая и адаптируя модель.

Основными достоинствами пакета являются: удобный интерфейс для подбора и адаптации кинетической схемы в итерационном режиме; автоматическая генерация исполняемого кода вычислительного модуля; единая база данных химических реакций с возможностью сетевого доступа к данным; возмож-

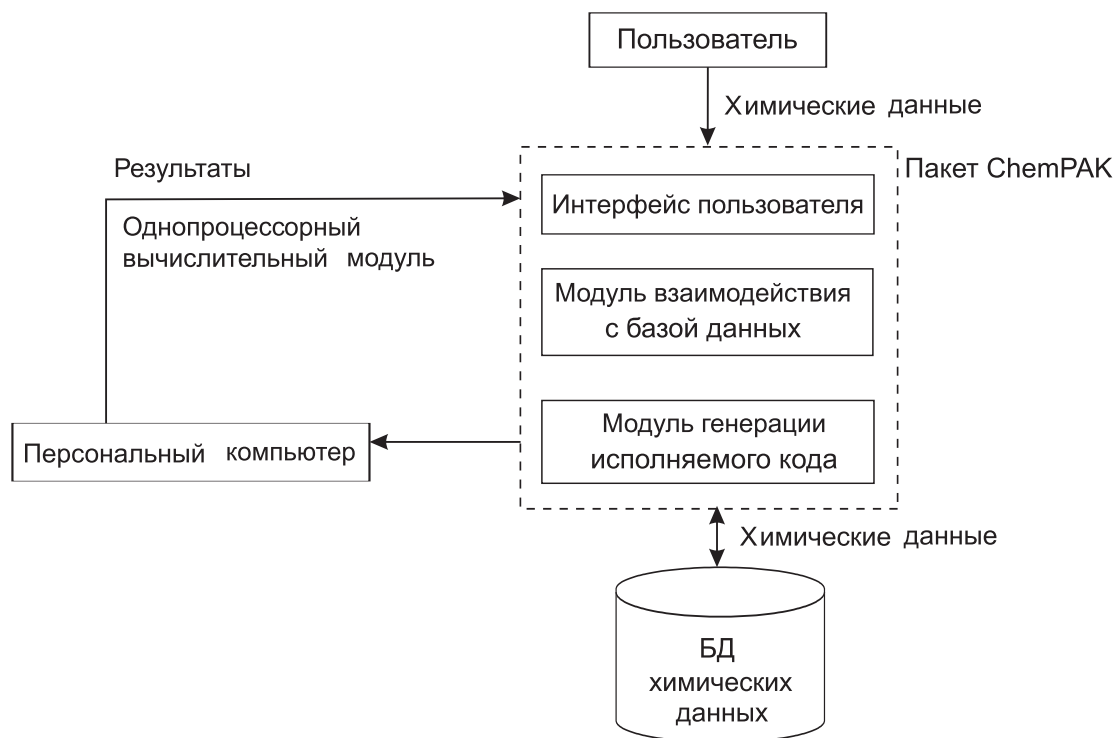


Рис. 2. Схема пакета ChemPAK

ность использования пространственных моделей реакторов для оценки кинетической схемы.

На рис. 2 схематично представлена архитектура пакета.

Программный пакет решает следующий ряд задач:

- ввода и изменения системы уравнений большого, свыше 1000, числа химических реакций в общепринятой в химии нотации;
- проверки корректности записанной системы уравнений химических реакций;
- нахождения для заданной системы уравнений химических реакций правых частей ОДУ по закону действующих масс [5], которые должны быть записаны в универсальной нотации алгоритмов;
- представления полученного блока решения системы ОДУ для химических реакций в виде программного модуля, встраиваемого в программы решения систем уравнений математической физики, моделирующих на ЭВМ изучаемые процессы.

Пользователь может самостоятельно ввести систему химических реакций либо воспользоваться уже имеющейся в базе данных. После ввода химических данных пользователь с помощью пакета ChemPAK генерирует вычислительный модуль. Более подробно описание пакета изложено в [2]. Модернизированная версия пакета реализует новый подход к решению такого класса задач. В созданный программистом (специалистом по математическому моделированию) базовый Фортран-код программы, реализующей расчеты химических реакций в среде, вводится специальная система меток. Программный пакет выполняет замену меток на изменяющиеся расчетные параметры и начальные данные, вводимые пользователем (специалистом-химиком) через интерфейс пакета. Затем пакет выполняет компиляцию кода и запуск созданного исполняемого файла. Пользователь имеет возможность проводить расчеты одного и того же режима среды, моделируемого программой, с разными наборами химических реакций. Для изменения самого режима среды необходимо изменение базового Фортран-кода программы. Преимущества использования пакета ChemPAK в связке с пакетами для трехмерного комплексного моделирования таковы: возможность проведения расчетов химиками за счет максимальной простоты использования системы; быстрое получение численных результатов, т.е. оценки кинетической схемы, с возможностью учитывать в модели специфические особенности реактора (например, форму камеры, способ ввода энергии и компонентов реагирующей смеси и др.); использование отлаженной кинетической схемы в комплексной модели реагирующего потока.

Вычислительные модули, обработка которых поддерживается пакетом, представляют собой программный код на языке Фортран. Большинство как имеющихся, так и потенциальных пользователей пакета ChemPAK являются химиками. Им привычно вводить системы химических реакций, а также все

вспомогательные данные в стандартной химической нотации. Для того чтобы избавить пользователя от различных проблем, связанных с компиляцией и сборкой программного кода вычислительного модуля, был разработан модуль автоматической генерации исполняемого файла пакета ChemPAK. На вход этого модуля подаются: вычислительный модуль на языке Фортран, оттранслированная с помощью пакета ChemPAK система химической реакции, а также начальные и вспомогательные химические данные. На следующем этапе модуль компилирует с помощью любого доступного компилятора языка Фортран все поданные на вход данные и на выходе предоставляет исполняемый файл. Затем исполняемый файл автоматически запускается и выдает набор выходных файлов с концентрациями химических веществ, которые можно визуализировать с помощью любого графического математического пакета.

Разработанный стандарт генерации входных данных для модуля генерации позволяет использовать различные вычислительные программы на языке Фортран и самостоятельно пополнять набор вычислительных модулей пакета ChemPAK.

Модуль генерации исполняемого файла интегрирован в пакет ChemPAK и имеет форму настройки параметров компиляции для случая необходимости задания параметров оптимизации компиляции и возможности выбора архитектуры процессора, под которую будет скомпилирован вычислительный модуль (эти параметры задавать необязательно, настройки по умолчанию гарантируют корректную компиляцию и сборку вычислительного модуля).

3. Применение пакета.

3.1. Пиролиз метана в реакторе с лазерным вводом энергии. Первая версия пакета была применена для моделирования пиролиза метана в газодинамическом реакторе с лазерным вводом энергии [1]. В рамках квазиодномерной стационарной модели реактора с уравнением для излучения были исследованы несколько схем пиролиза метана. После этого наиболее адекватная схема применялась для описания химических превращений смеси при моделировании реактора с помощью пакета FLUENT [6]. В результате моделирования было изучено влияние газодинамических параметров и начальных данных (расхода, мощности, излучения, состава газовой смеси) на режим работы реактора.

3.2. Пиролиз этана в бесстеночном реакторе с лазерным вводом энергии. Текущая версия пакета ChemPAK проходит опытную эксплуатацию в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. С его помощью проанализировано несколько представленных в литературе схем пиролиза этана с целью получения этилена [7, 8]. Анализ проводился на базе модели покоящейся реакционной смеси в бесконечном объеме. Эта модель представляет собой задачу Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений, записанных по закону действующих масс.

Пусть c_l — концентрация вещества l , K — количество реакций, J — количество реагентов в системе, ν_j — число частиц вещества j , участвующих в реакции k . Тогда

$$\begin{cases} \frac{dc_l}{dt} = \sum_{k=1}^K \tau_k k_k \prod_{j=1}^J (c_j)^{\nu_j}, & \text{где } \tau_k = \begin{cases} 1, & \text{если вещество } l \text{ синтезируется в реакции,} \\ -1, & \text{если вещество } l \text{ расходуется в реакции,} \\ 0, & \text{если вещество } l \text{ не участвует в реакции.} \end{cases} \\ c_l|_{t=0} = c_l^0, \end{cases}$$

Поскольку эта модель широко применяется для поиска полуэмпирических кинетических схем, для численного интегрирования такой системы в библиотеку пакета включен код, реализующий метод RADAU5, показавший себя как один из наиболее эффективных современных методов решения жестких систем [10].

На рис. 3 представлены результаты расчета изменения состава реакционной смеси при пиролизе этана с использованием радикально-цепного механизма для температуры 1000 К и константами, приведенными в [7]. Из этого рисунка следует, что характерное время реакции составляет примерно 100 секунд.

Оценки схем с теплофизической точки зрения проводились на базе моделирования температуры газовой смеси с использованием краевой задачи для одномерного уравнения теплопроводности с учетом теплового эффекта химических реакций и нагрева смеси лазерным излучением:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa \left(\frac{T}{T_0} \right)^\beta \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{T} e^{-r^2/\sigma^2} - Q = 0, \quad Q = \sum_i q_i w_i, \quad \lambda = \alpha I, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad T|_{r=r_0} = T_0.$$

Здесь T — температура газа, T_0 — температура стенки, κ — коэффициент теплоемкости газа, α — коэффициент поглощения излучения, β — показатель степени, I — мощность излучения, σ — радиус пучка излучения, q_i — теплота распада (синтеза) i -го реагента в составе смеси и w_i — скорость распада (синтеза) i -го реагента в составе смеси.

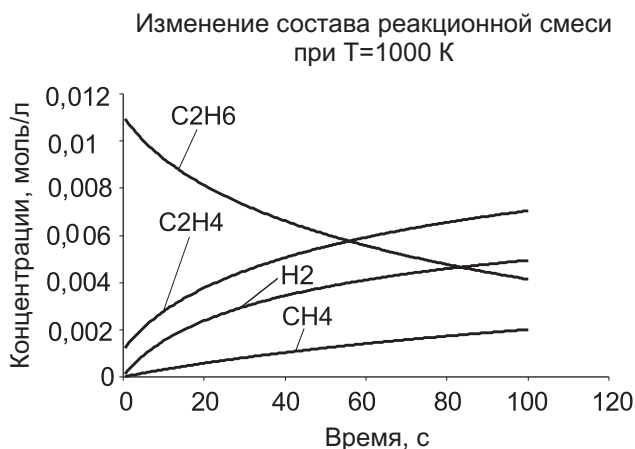


Рис. 3. Расчет изменения состава реакционной смеси при пиролизе этана

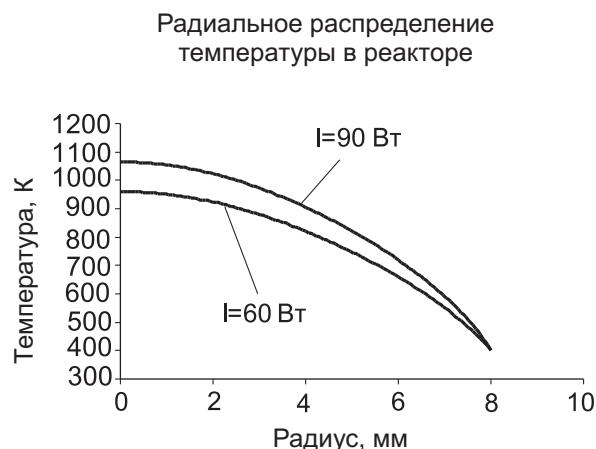


Рис. 4. Расчет распределения температуры в реакторе

На рис. 4 представлены графики радиального распределения температуры в реакторе при $\sigma = 4$ мм с учетом схемы [7] для $I = 60$ Вт и $I = 90$ Вт. Видно, что зона реакции, где температура газа больше 800 К, отделена от стенок камеры реактора. Это говорит о том, что протекающие в камере реакции являются газозащитными.

Было выполнено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по кинетике реакций, полученных сотрудниками Института катализа СО РАН и представленных в литературе [9], в первую очередь с точки зрения характерного времени реакции. Установлено, что исследуемые схемы применимы в достаточно узком температурном диапазоне при атмосферном давлении; кроме того, изучен ряд их модификаций, направленных на расширение области применимости схемы (экспериментальная часть работы и теоретические оценки схемы подробно описаны в [11]). Результаты моделирования “бесстеночного” реактора с включением найденной модификации были использованы при оценке эффективности вложения энергии в реакционную смесь и возможности управления реакцией [12].

3.3. Исследование механизма реакции Бутлерова. Построение кинетических схем является важным этапом в решении как прикладных, так и фундаментальных задач химии. В работе [13] был предложен гипотетический механизм реакции Бутлерова, представляющий собой последовательность из 65 прямых и обратных реакций. На рис. 5 приведена схема превращений веществ по указанному механизму.

На базе модели покоящейся реакционной среды и экспериментальных данных, полученных в замкнутом реакторе, были найдены соотношения между константами скоростей всех стадий, описывающих кинетику реакции при температуре, приблизительно равной 37° С. При подборе критерием правильности полученного результата служило постоянство констант скоростей в разных сериях измерений и совпадение полученных численно концентраций и экспериментальных данных с точностью 30%. Рисунок 6 иллюстрирует сопоставление численных и экспериментальных результатов по кинетике конденсации гликолевого альдегида и показывает, что разница концентраций находится в пределах указанного диапазона.

Дополнительная оценка схемы проводилась на основе сопоставления численных результатов по модели реагирующей смеси в проточном реакторе идеального перемешивания с экспериментальными данными, полученными в тех же условиях. Модель проточного реактора представляет собой систему алгебраических уравнений для определения конечных концентраций реагентов при заданных константах и начальных концентраций:

$$-\sum_{k=1}^K \tau_k k_k \prod_{j=1}^J (c_j^f)^{\nu_j} + \frac{c_l^f - c_l^0}{\tau} = 0,$$

где кроме обозначений подраздела 3.2 используются следующие: c_l^0 — начальная концентрация вещества l , c_l^f — концентрация вещества l на выходе и τ — время взаимодействия. Экспериментальные данные по проточному реактору для каждого опыта были представлены набором концентраций на входе, набором концентраций на выходе и временем взаимодействия. Относительная ошибка (невязка, отнесенная к норме вектора концентраций) при подстановке в систему экспериментальных данных и найденных констант не превосходила 30%.

Возможность для указанного механизма реакции Бутлерова подобрать константы, удовлетвори-

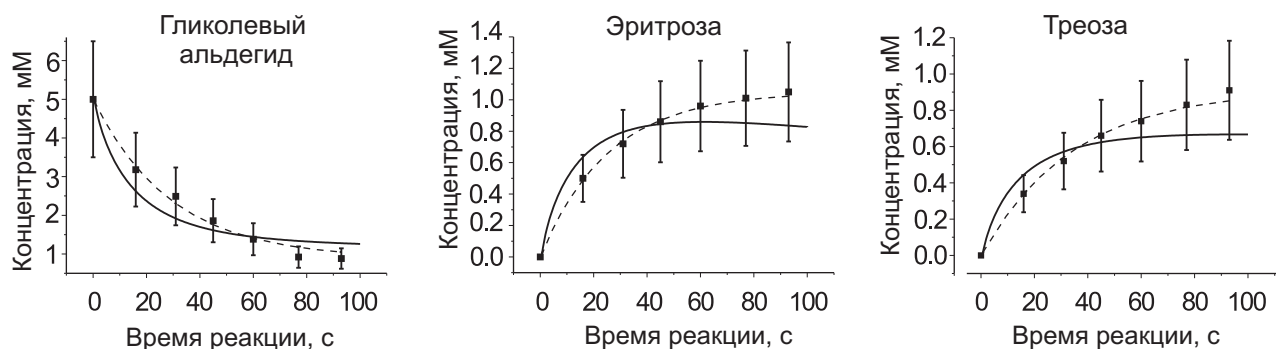


Рис. 6. Сопоставление численных и экспериментальных результатов

смеси. Пакет позволяет проводить оценки кинетических схем на базе ряда моделей реакционной смеси, в том числе и с использованием пространственных моделей реакторов, а также эффективно работать над построением модели физико-химических процессов в реакционной среде специалистам по химической кинетике и математическому моделированию.

Авторы благодарны сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Мищенко Т.И., Пестуновой О.П., Симонову А.Н., Снытникову Вл.Н. за предоставление экспериментальных данных, Мищенко Т.И. — за работу с пакетом в тестовом режиме, Вшивкову В.А. — за внимание к работе на всех ее этапах, а также Снытникову В.Н. — за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков В.А., Скляр О.П., Снытников В.Н., Черных И.Г. Применение пакета ChemPAK при моделировании газодинамического реактора // Вычислительные технологии. 2006. 11, № 1. 35–51.
2. Вшивков В.А., Черных И.Г., Снытников В.Н. Использование современных информационных технологий для численного решения прямых задач химической кинетики // Вычислительные методы и программирование. 2005. 6, № 2. 214–219.
3. <http://www.cisp.spb.ru/reactop>
4. <http://www.kintech.ru>
5. Замираев К.И. Химическая кинетика. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1994.
6. <http://www.fluent.com/>
7. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. М.: Химия, 1989.
8. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966.
9. Мухина Т.М. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.
10. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений: жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. М.: Мир, 1999.
11. Снытников В.Н., Мищенко Т.И., Снытников Вл.Н., Стояновская О.П., Пармон В.Н. Автокаталитическое газофазное дегидрирование этана в “бесстеночном” реакторе // Кинетика и катализ (в печати).
12. Snytnikov V.N., Mischenko T.I., Snytnikov Vl.N., Stoyanovskaya O.P., Parmon V.N. Dehydrogenation of C2–C3 alkanes to alkenes as an autocatalysis process // Report at the Third Int. Conf. on Catalysis: Fundamentals and Application. Новосибирск, 2007.
13. Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н. Природа возникновения автокатализа в реакции Бутлерова // Кинетика и катализ. 2007. 48, № 2. 261–270.

Поступила в редакцию
28.12.2008