

# ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ В ЗАДАЧЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИОННОГО ОБМЕНА НА ЦЕОЛИТАХ

А.Р. Еникеев, А.Н. Хазипова, И.М. Губайдуллин, А.С. Кудряшова

## Введение.

Успешное решение задачи интенсифицированных химико-технологических процессов связано с разработкой новых, более эффективных катализаторов. Применение цеолитов и цеолитосодержащих катализаторов вместо аморфных алюмосиликатов и других окисных катализаторов дало возможность резко улучшить основные показатели технологических процессов и, что очень важно, увеличить производство высококачественных моторных топлив [1]. В связи с этим важное значение имеет изучение поведения обменных катионов с привлечением различных физических, физико-химических методов, применение математического описания в процессе ионного обмена.

Целью данного исследования является моделирование ионного обмена на цеолитах. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- привести математическое описание процесса
- на основе реализованных моделей провести численные исследования характеристик процесса ионного обмена от значений основных параметров процесса.

## Постановка задачи.

В Институте нефтехимии и катализа РАН проводятся фундаментальные исследования в области нефтехимии по изучению кинетики и механизмов химических реакций, по разработке новейших химических технологий для научного обеспечения развития химической и нефтехимической отраслей промышленности. В том числе в лаборатории приготовления катализаторов накоплено большое количество экспериментальных данных, проведено много опытов в области гетерогенного катализа, научных основ приготовления и технологий производства металлоксидных и цеолитосодержащих катализаторов. На основе накопленных знаний о процессе ионного обмена на цеолитах была предложена следующая методика обработки данных эксперимент:

1.  $\Pi = (M_1 - M_2) / M_1 * 100$
2.  $(G_{ц})_0 = G_1 (1 - \Pi / 100)$
3.  $(M_{Na}^T)_0 = (\% Na)_0 * (G_{ц})_0 / 100$
4.  $(\text{мг-экв. Na})_0 = 1000 * (M_{Na}^T)_0 / 22,99$
5.  $(C_{Na}^T)_0 = (\text{мг-экв. Na})_0 / (G_{ц})_0$
6.  $B_0 = (M_{Na}^P)_0 = (C_{Na}^T)_0 = 0$
7.  $B_i = 740 * A_i * K_i$
8.  $(M_{Na}^P)_i = B_i * V$
9.  $(C_{Na}^P)_i = 1000 * B_i / 22,99$
10.  $(M_{Na}^T)_i = (M_{Na}^T)_0 - (M_{Na}^P)_i$
11.  $(G_{ц})_i = (G_{ц})_0 - (M_{Na}^P)_i + ((M_{Na}^P)_i * A_{Me}) / (22,99 * n)$
12.  $(C_{Na}^T)_i = 103 * (M_{Na}^T)_i / 22,99 / (G_{ц})_i$
13.  $(C_{Me}^T)_0 = 0;$
14.  $(C_{Me}^T)_i = ((\text{мг-экв. Na})_0 - (C_{Na}^T)_i * (G_{ц})_i) / (G_{ц})_i$
15.  $(C_{Me}^P)_i = (C_{Me}^P)_0 - (C_{Na}^P)_i / n$
16.  $(\alpha_{Na})_0 = 0;$
17.  $(\alpha_{Na})_i = 1 - (M_{Na}^T)_i / (M_{Na}^T)_0$
18.  $(\alpha_{Me})_0 = 0;$
19.  $(\alpha_{Me})_i = 1 - (C_{Me}^P)_i / (C_{Me}^P)_0$
20.  $(\text{мг-экв. Me}^{n+})_0 = (C_{Me}^P)_0 * V$

где:

$K_i$  – коэффициент разбавления раствора при определении Na;

$A_i$  – текущая концентрация  $Na_2O$  в обменном растворе, г/мл;

$T_i$  – время определения концентрации  $A_i$ , мин;

$M_1, M_2$  – масса образца цеолита до и после прокалки при определении потерь при прокаливании (ППП), г;

$(C_{Me}^p)_0$  – начальная концентрация  $Me^{n+}$  в растворе мг-экв./л;

$(\%Na)_0$  – концентрация Na в цеолите, взятом для обмена, % мас.;

$A_{Me}$  – атомная масса металла одного г-экв. Me (для Ca - 40);

$n$  – валентность второго обменного катиона (для Ca - 2);

$G_1$  – масса исходной навески цеолита, г;

$\Pi$  – потери при прокаливании навески цеолита, % масс;

$(G_{ц})_0$  – масса исходной навески цеолита с учетом  $\Pi$ , г;

$(M_{Na}^T)_0$  – исходная масса Na, содержащегося в навеске цеолита, взятого для обмена, г;

$(мг-экв.Na)_0$  – начальное количество Na в цеолите, мг-экв.

$(мг-экв.Me)_0$  – начальное количество Me в растворе, мг-экв.

$(C_{Na}^T)_0$  – концентрация Na в цеолите, взятом для обмена, мг-экв./л;

$V_i$  – текущая концентрация Na в растворе мг./л;

$(M_{Na}^p)_i$  – текущая масса Na в растворе, г;

$(C_{Na}^p)_i$  – текущая концентрация Na в растворе мг-экв./л;

$(M_{Na}^T)_i$  – текущая масса Na в навеске цеолита, г;

$(G_{ц})_i$  – текущая масса навески цеолита, г;

$(C_{Na}^T)_i$  – текущая концентрация Na в навеске цеолита, мг-экв./г.

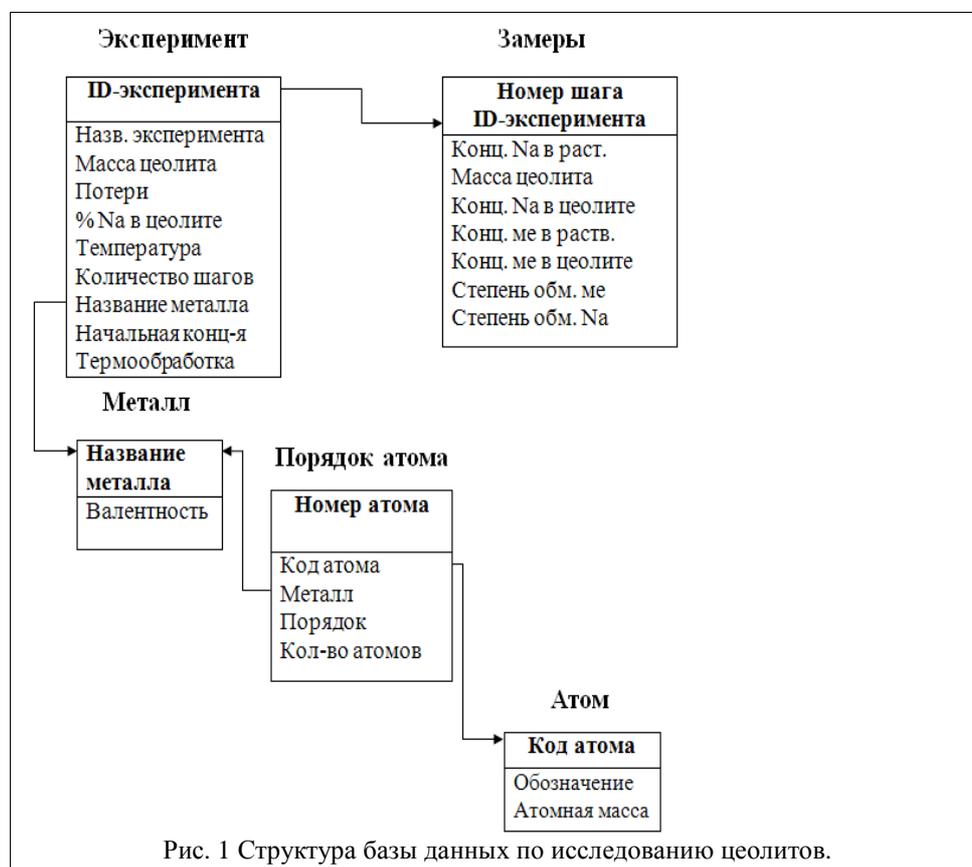
$(C_{Me}^T)_i$  – текущая концентрация Me в навеске цеолита, мг-экв./г;

$(C_{Me}^p)_i$  – текущая концентрация Me в растворе, мг-экв./г;

$(\alpha_{Na})_i$  – степень обмена Na в навеске цеолита, доли единицы;

$(\alpha_{me})_i$  – степень обмена Me в навеске цеолита, доли единицы;

Данная методика является универсальной для различных типов цеолитов и катионов. Накопленные экспериментальные данные позволили приступить к формированию базы данных по исследованию цеолитов и разработке приложения для описания закономерностей их поведения при различных технических режимах. На рис.1 приведена структура базы данных по исследованию цеолитов.



При анализе экспериментальных данных и на основе методов математического моделирования была предложена модель, описывающая ионный обмен.

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = bs(y_1 - x_1) \\ \frac{dy_1}{dt} = bs(x_1 - y_1) + kc_1y_2 \\ \frac{dy_2}{dt} = bs(x_2 - y_2) - kc_1y_2 \\ \frac{dc_1}{dt} = -kc_1y_2 \\ \frac{dc_2}{dt} = kc_1y_2 \end{cases}$$

Где  $x_1, x_2$ - концентрации Na и металла в растворе,  $y_1, y_2$ - концентрации Na и металла в макропорах,  $c_1, c_2$ - концентрации Na и металла в цеолите, и  $b$  – коэффициент массообмена,  $s$  – удельная поверхность зерна в цеолите.

### Структура вычислительного эксперимента.

Прямая задача была решена полуявным итерационным методом Эйлера. Полученные уравнения адекватно описывают результаты эксперимента и могут в дальнейшем использоваться для определения показателей процесса ионного обмена в зависимости от его условий без проведения новых экспериментальных исследований. Для поиска параметров системы (обратная задача) был использован генетический алгоритм [2]. В вычислительном эксперименте использовался генетический алгоритм, так как в отличие от градиентных методов минимизации, является универсальным методом для поиска оптимума независимо от сложности функций [3].

Вычисления происходят следующим образом:

- 1) Генерация начальной популяции - случайно создаются наборы параметров  $k, b, s$ . Для них решается прямая задача химической кинетики.
- 2) Для выбора родительской пары был использован элитный отбор, то есть используем  $K$  особей с минимальными значениями функции минимизации и составляем из них все возможные пары.
- 3) Кроссинговер. Скрещиваем хромосомы «одного вида» со случайными коэффициентами, но так, чтобы не выйти за рамки ограничений.
- 4) Мутация. Вероятность мутации полагаем 3%.
- 5) Полученные особи-потомки добавляются в популяцию после переоценки. Новую особь добавляем взамен самой плохой старой особи, при условии, что значение функции на новой особи меньше значения функции на старой особи.
- 6) Если самое лучшее решение в популяции нас не удовлетворяет, то снова переходим на шаг 2.

Возможность распараллеливания алгоритма основана на том, что вычисление функции соответствия, вычисляется независимо для особей в популяции на каждом шаге эволюционного процесса. Решение задачи строится по схеме «мастер-рабочий». За составление начальной популяции отвечает «мастер», а за выполнение генетических операций и поиск в новом поколении наиболее жизнеспособных особей – рабочие. Каждый рабочий по истечении лимита итераций передаёт информацию о найденной наиболее жизнеспособной особи мастеру. Мастер анализирует все полученные особи и выбирает среди них наиболее приспособленные. Кроме распараллеливания метода решения системы, можно использовать параллелизм по экспериментальной базе. В этом случае по схеме «мастер - подчиненные» один процессор распределяет эксперименты по отдельным узлам. Потом на каждом узле ПГА рассчитываются параметры системы, пока не будет найдено решение, после чего на узел поступает следующий эксперимент.

### Результаты

На основе полученной модели, был проведен вычислительный эксперимент. На основе найденных параметров ( $k, s, b$ ) проведено сравнение экспериментальных и вычисленных результатов влияния продолжительности обработки на степень обмена  $Na^+$  на  $La^{3+}$  в цеолитах типа Y. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Время	Степень обмена		
	2ч	12ч	24ч
Экспериментальные данные	70	74	76
Вычислительный	72.1	75.6	77

эксперимент			
-------------	--	--	--

В достоинства модели можно отнести её универсальность, так как описывает процесс для любого типа цеолита. Полученная модель адекватно описывают результаты эксперимента и может в дальнейшем использоваться для определения показателей процесса ионного обмена в зависимости от его условий без проведения новых экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг Активность и физикохимические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов–М.: "Издательство Московского университета". 1976. 165 с.
2. Л.А. Гладков, В.В. Курейчик, В.М. Курейчик Генетические алгоритмы: Учебное пособие. 2-е изд.. М: Физматлит, 2006. С. 320.
3. Чернышев О., Борисов А.. Сравнительный анализ решения задач оптимизации генетическими и градиентными методами // Transport and Telecommunication. – 2007. – V. 8. – № 1. – P. 40-52.