

Andrzej NOWAK

Instytut Techniki Ciepłej

DOBÓR PUNKTU STARTOWEGO NA PRZYKŁADZIE OBLICZANIA SKŁADU RÓWNOWAGOWEGO
PRODUKTÓW REAKCJI CHEMICZNEJ METODĄ MINIMALIZACJI POTENCJAŁU GIBBSA

Streszczenie: W pracy przedstawiono sposób znajdowania dopuszczalnego punktu startowego dla różnych metod programowania nieliniowego z liniowymi ograniczeniami funkcji celu. Zagadnienie rozpatrzone na przykładzie obliczania składu produktów reakcji chemicznych.

1. Wstęp

Obliczanie składu równowagowego produktów reakcji chemicznych można zasadniczo prowadzić dwoma metodami:

- 1) metodą opartą na pojęciu stałej równowagi chemicznej,
- 2) w oparciu o minimalizację potencjału termodynamicznego Gibbsa dla reagującego układu.

Wyczerpujący opis obu metod podają Van Zeggerem i Storey [1], zaś jedną z realizacji metody opartej na minimalizacji potencjału Gibbsa można znaleźć w [2]. Metoda druga jest ogólniejsza i nie wymaga znajomości równań stechiometrycznych zachodzących reakcji.

Potencjał termodynamiczny Gibbsa dla reagującej mieszaniny gazów półdoskonałych złożonej z N składników wyraża się następująco:

$$G(\bar{N}) = \sum_{i=1}^N n_i (C_i + \ln \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}) \quad (1)$$

gdzie:

$G(\bar{N})$ - potencjał Gibbsa układu,

n_i - ilość moli poszczególnych składników,

C_i - stałe indywidualne dla poszczególnych składników.

Ponieważ obliczenie minimum funkcji (1) jest bardzo trudne, dokonuje się jej aproksymacji formą kwadratową w otoczeniu punktu $\bar{N}_0 (n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0N})$:

$$G(\vec{N}) = G(\vec{N}_0) + \sum_{i=1}^N (C_i + \ln \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_{0i}}) (n_i - n_{0i}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{(n_i - n_{0i})^2}{n_{0i}} - \frac{(\sum_{i=1}^N n_i - \sum_{i=1}^N n_{0i})^2}{\sum_{i=1}^N n_{0i}} \quad (2)$$

i znajduje się wierzchołek uzyskanej w ten sposób paraboloidy w N wymiarowej przestrzeni zmiennych n_1, n_2, \dots, n_N .

Wokół znalezionej wierzchołka dokonuje się nowej aproksymacji funkcji celu zgodnie z zależnością (2), znajduje wierzchołek itd. aż do spełnienia kryterium dokładności.

Znalezienie punktu $\vec{N}_0(n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0N})$, wokół którego dokonujemy pierwszej aproksymacji funkcji celu (1), jest dość trudne. Szereg propozycji odnośnie jego wyboru dyskutują Van Zeggeren i Storey. Opierają się one w większości na rozpatrzeniu podobnej reakcji chemicznej i przyjęciu punktu startowego, który zbliżony jest do składu równowagowej reakcji podobnej. Dużą rolę przy takim postępowaniu odgrywa intuicja. Ponieważ jednak punkt startowy musi spełniać szereg ograniczeń, przy złożonych reakcjach trzeba niejednokrotnie wykonać kilka prób zanim uda się wybrać dopuszczalny punkt startowy. Inna droga opiera się na linearyzacji funkcji celu (np. opuszczeniu członów logarytmicznych w równaniu (1)) i poszukiwaniu jej minimum przy liniowych ograniczeniach (bilans masowy reakcji). Jeśli istnieje rozwiązanie tego pokrewnego problemu, można je uznać za punkt startowy do poszukiwania składu równowagowego.

Wszystkie jednak proponowane dotychczas metody nie mają charakteru uniwersalnego i wydaje się celowym opracowanie algorytmu wyboru punktu startowego dostatecznie ogólnego i pewnego.

2. Znajdowanie punktu startowego

Jak już zaznaczono uprzednio punkt startowy winien spełniać pewne ograniczenia. Wynikają one z bilansu masowego reakcji chemicznej zachodzących w układzie. Bilans ten można ująć następującym równaniem macierzowym:

$$[A] \cdot [Z] = [B], \quad (3)$$

gdzie:

$[A]$ - macierz stechiometryczna układu reakcyjnego, której elementy a_{ki} podają ile atomów pierwiastka k zawiera związek i ,

[Z] - kolumnowa macierz (wektor) o współrzędnych $n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0N}$ podająca ilości moli poszczególnych składników w punkcie startowym \bar{N}_0 ,

[B] - kolumnowa macierz podająca ilości moli poszczególnych pierwiastków.

Ze względu na interpretację fizykalną, składowe wektora Z muszą być liczbami nieujemnymi:

$$n_{0i} \geq 0 \quad \text{dla} \quad 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

Zagadnienie wyboru punktu startowego \bar{N}_0 , wokół którego dokonujemy pierwszej aproksymacji funkcji celu (1), sprowadza się więc do znalezienia przynajmniej jednego, nieujemnego rozwiązania układu równań (3).

Układ równań liniowych (3) jest układem J równań (J - ilość pierwiastków chemicznych w reagującym układzie) z N niewiadomymi, przy czym $J < N$. Można zatem wyrazić J zmiennych poprzez pozostałe $N - J$ zmiennych. W tym celu układ równań (3) przekształca się do następującej postaci:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{11} n_{01} + a_{12} n_{02} + \dots + a_{1J} n_{0J} = b_1 - a_{1(J+1)} n_{0(J+1)} - a_{1N} n_{0N} \\ a_{21} n_{01} + a_{22} n_{02} + \dots + a_{2J} n_{0J} = b_2 - a_{2(J+1)} n_{0(J+1)} - a_{2N} n_{0N} \quad (5) \\ \dots \\ a_{J1} n_{01} + a_{J2} n_{02} + \dots + a_{JJ} n_{0J} = b_J - a_{J(J+1)} n_{0(J+1)} - a_{JN} n_{0N} \end{array} \right.$$

Rozwiązując powyższy układ równań np. metodą eliminacji Gaussa [3] otrzymamy ostatecznie:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{01} = f_1 - \sum_{i=1}^{N-J} \xi_{1(J+i)} n_{0(J+i)} \\ n_{02} = f_2 - \sum_{i=1}^{N-J} \xi_{2(J+i)} n_{0(J+i)} \\ \dots \\ n_{0J} = f_J - \sum_{i=1}^{N-J} \xi_{J(J+i)} n_{0(J+i)} \end{array} \right. \quad (6)$$

gdzie:

f_i - elementy macierzy [B] po eliminacji Gaussa,

s_{ij} - elementy macierzy [A] po eliminacji Gaussa.

Wprowadzając następujące oznaczenia:

$$x_i = n_{0(J+1)} \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \dots, N - J \quad (7)$$

$$r_{ki} = s_{k(J+1)} \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \dots, N - J \quad (8)$$

$$k = 1, 2, \dots, J$$

układ równań (6) można zapisać następująco:

$$[Y] = [F] - [R] \cdot [X], \quad (9)$$

gdzie:

[Y] - macierz kolumnowa zmiennych $n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0J}$,

[F] - macierz kolumnowa zmiennych f_1, f_2, \dots, f_J ,

[X], [R] - macierze określone zależnościami (7) i (8).

Korzystając ze związku (4) otrzymuje się następujące dwa układy nierówności:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1 - \sum_{i=1}^{N-J} r_{1i} x_i \geq 0 \\ f_2 - \sum_{i=1}^{N-J} r_{2i} x_i \geq 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ f_J - \sum_{i=1}^{N-J} r_{Ji} x_i \geq 0 \end{array} \right. \quad (10)$$

oraz:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \geq 0 \\ x_2 \geq 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ x_{N-J} \geq 0 \end{array} \right. \quad (11)$$

Wymiarowość zagadnienia uległa zatem redukcji i można je już rozpatrywać w układzie współrzędnych x_1, x_2, \dots, x_{N-J} . Układ nierówności (11) ogranicza rozważania jedynie do pierwszej ćwiartki układu współrzędnych.

Układ nierówności (10) wyznacza w przestrzeni $N-J$ wymiarowej wypukły wielościan warunków, gdyż każda z nierówności układu (10) dopuszcza do rozważań część przestrzeni ograniczonej hiperpłaszczyzną. Problem sprowadza się zatem do wyboru punktu startowego wewnątrz wielościanu warunków.

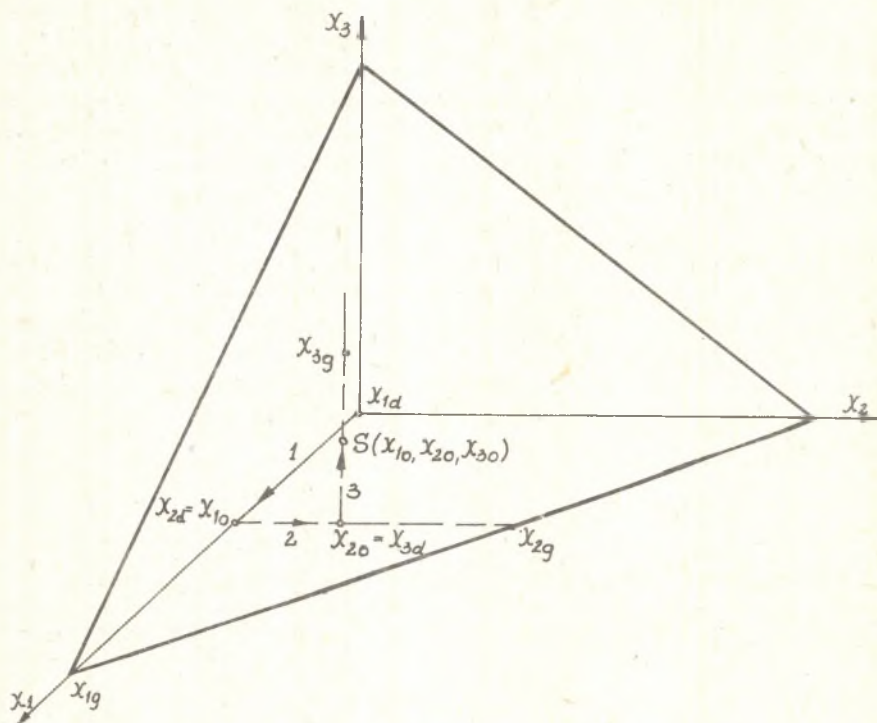
Z każdej nierówności układu (10) wyznacza się zmienną x_1 , przyjmując $x_i = 0$ dla $i = 2, 3, \dots, N-J$. Nierówności, w których współczynnik liczbowy przy x_1 jest dodatni, pozwalają uzyskać ciąg górnych ograniczeń dla x_1 (nierówności (10) są wtedy typu $x_1 \leq \dots$), zaś nierówności, w których współczynnik ten jest ujemny, prowadzą do uzyskania ciągu dolnych ograniczeń dla x_1 (nierówności (10) są wtedy typu $x_1 \geq \dots$). Wybierając największą wartość z ciągu ograniczeń dolnych x_{1d} i najmniejszą z ciągu ograniczeń górnych x_{1g} , otrzymamy dopuszczalny zakres zmienności x_1 . Przyjmuje się:

$$x_{10} = x_{1d} + \frac{1}{2}(x_{1g} - x_{1d}). \quad (12)$$

W następnym kroku z układu nierówności (10) wyznacza się zmienną x_2 , przyjmując $x_1 = x_{10}$ oraz $x_i = 0$ dla $i = 3, 4, \dots, N-J$. Na podstawie identycznego rozumowania jak poprzednio ustala się x_{2d} i x_{2g} .

$$x_{20} = x_{2d} + \frac{1}{2}(x_{2g} - x_{2d}) \quad (13)$$

Postępując analogicznie dla wszystkich zmiennych ustala się punkt $S(x_{10}, x_{20}, \dots, x_{(N-J)0})$ leżący wewnątrz wielościanu warunków. Dla lepszej ilustracji dołączono rys. 1, przedstawiający sposób znajdowania punktu startowego dla zagadnienia trójwymiarowego z jednym ograniczeniem typu (10). Wielościanem warunków jest wtedy czworościan.



Rys. 1. Znajdowanie punktu startowego w przypadku, gdy wielościan warunków jest czworościanem

3. Wnioski

Opisany algorytm doboru punktu startowego posiada szereg zalet w porównaniu z metodami dotychczas proponowanymi. Przede wszystkim nie wymaga on stosowania metody prób, a co za tym idzie zapewnia zawsze znalezienie dopuszczalnego punktu startowego (jeśli tylko wielościan warunków nie jest zbiorem pustym). Poza tym powoduje on redukcję wymiarowości zagadnienia co ma niebagatelny wpływ na czas obliczeń. Wreszcie przez prostą modyfikację (zamiast współczynnika $\frac{1}{2}$ w równaniach (12) i (13) można stosować dowolne liczby z zakresu 0-1) można tak dobrać punkt startowy dla konkretnego zagadnienia, aby czas poszukiwania składu równowagowego był minimalny.

Opisany algorytm wyboru punktu startowego spełnia ponadto wszelkie wymagania odnośnie poszukiwania punktu startowego dla dowolnej metody programowania nieliniowego z liniowymi ograniczeniami funkcji celu.

LITERATURA

- [1] Van Zeggeren F., Storey S.H.: The Computation of Chemical Equilibria, Cambridge 1970.
- [2] Gdula S.J., Kern F., Wójtowicz S.: Berechnung der Gaszusammensetzung im chemischen isobarischen Bedingungen bei Anwendung der Zustandsgleichung von Redlich-Kwong. III Sympozjum na temat zastosowania komputerów w inżynierii chemicznej - 09 - 13.08.1974 Gliwice.
- [3] Ralston A.: Wstęp do analizy numerycznej, PWN, 1971.

ВЫБОР СТАРТОВОЙ ТОЧКИ НА ПРИМЕРЕ РАСЧЁТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ МИНИМАЛИЗАЦИИ ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

Р е з ю м е

В работе представлено метод выбора стартовой точки для нелинейного программирования с линейными ограничениями функции цели. Проблему рассмотрено на примере вычисления химического состава продуктов химических реакций.

DETERMINING THE INITIAL FEASIBLE POINT IN CALCULATIONS OF EQUILIBRIUM
COMPOSITION AFTER CHEMICAL REACTION BY MINIMIZATION OF GIBBS'S POTENTIAL

S u m m a r y

In the paper the method of determining the initial feasible point for nonlinear programming methods with linear constraints of objective function is presented.

The calculation of chemical composition after reaction is considered in detail.