

### ЛІТЕРАТУРА

1. El-Halwagi M. M. Pollution Prevention through Process Integration. Alabama – Academic press, 1997. 318 p.
2. El-Halwagi M. M., Manousiouthakis V. Synthesis of mass-exchange networks. *AIChE J*, 1989. Vol. 35, № 8. P. 1233–1244.
3. Основы интеграции тепловых процессов // Смит Р., Клемеш Й., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л. Л. и др. Харьков: НТУ "ХПИ", 2000. 456 с.
4. Статюха Г. О., Жезовський Я., Безносик Ю. О. Використання методу Пінч-аналізу і модульної декомпозиції для синтезу теплообмінних систем. *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*, 2002. № 3. С.24–31.
5. Бугаєва Л. М., Бойко Т. В., Безносик Ю. О. Системний аналіз хіміко-технологічних комплексів: Підручник. Київ, Інтерсервіс, 2017. 254 с.
6. Papalexandri K. P., Pistikopoulos E. N., Floudas A. Mass Exchange Networks for waste minimization: A Simultaneous Approach. *Trans I Chem. E.*, 1994. Vol. 72, № 5A. P.279–294.
7. Безносик Ю. О., Статюха Г. О., Гриненко А. Ю. Синтез оптимальних схем газоочищення. *Вісник Технологічного університету Поділля*, 2003. С. 245–249.
8. Безносик Ю., Бугаєва Л., Статюха Г. Синтез реактивних масообмінних мереж. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, 2005. № 6. С. 30–35.

### АВТОМАТИЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ СТВОРЕННЯ КІНЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ: ЗАСОБИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Бугаєва Л. М., Вільбой М. О.

### АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ИНСТРУМЕНТЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Бугаева Л. Н., Вильбой М. А.

### AUTOMATION OF THE PROCESS OF CREATING KINETIC MODELS FOR CHEMICAL PROCESSES: TOOLS AND APPLICATIONS

Bugaieva L., Vilboi M.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Київ, Україна,  
[bugaeva\\_l@ukr.net](mailto:bugaeva_l@ukr.net)

*В статті представлено сучасний підхід до створення кінетичних моделей хімічних процесів. Актуальність задачі випливає з багатоваріантності можливих реакцій та речовин, що можуть бути залучені в процес. Тому було розроблено ряд програмних засобів, що мають змогу генерувати та досліджувати кінетичні моделі складних хімічних процесів. В поєднанні із широкою інформаційною базою з хімічної проблематики такі програми дають можливість досліджувати процеси в умовах, коли проведення експерименту є дуже витратним.*

**Ключові слова:** генерація моделей, кінетика, програмне забезпечення, крекінг метанолу

*В статье представлен современный подход к созданию кинетических моделей химических процессов. Актуальность задачи следует из многовариантности возможных реакций и веществ, которые могут быть вовлечены в процесс. Поэтому был разработан ряд программных средств, которые могут генерировать и исследовать кинетические модели сложных химических процессов. В сочетании с широкой информационной базой по химической проблематике такие программы дают возможность исследовать процессы в условиях, когда проведение эксперимента является весьма затратным.*

**Ключевые слова:** генерация моделей, кинетика, программное обеспечение, крекинг метанола

*The article presents a modern approach to the creation of kinetic models for chemical processes. The relevance of the problem follows from the multivariance of possible reactions and substances that can be involved in the process. Therefore, a number of software tools have been developed that can generate and investigate kinetic models of complex chemical processes. In combination with a wide information base on chemical problems, such programs make it possible to study processes in conditions when conducting an experiment is very costly.*

**Keywords:** model generation, kinetics, software, methanol cracking

У сучасних хімічних процесах використовуються сотні тисяч компонентів. Офіційно зареєстровано понад 56 мільйонів речовин, хоча багато з них представляють лише науковий інтерес [1]. Створення кінетичних моделей процесів в деяких випадках стає надскладною задачею. Тому в наш час набуває популярності підхід на основі комп'ютерної генерації моделей, який вже має місце в різних галузях досліджень.

Основні принципи автоматичного створення (генерації) моделей хімічної кінетики та комп'ютерних досліджень цих моделей для різних хімічних процесів досить повно розглянуто у роботах [1–12].

Прагнучи побудувати адекватну хімічну кінетичну модель, здатну описати систему в різних умовах, дослідники часто покладаються на автоматичне формування цих моделей з ряду причин. Перша причина – це розмір та складність цих моделей. Сотні речовин можуть реагувати тисячами реакцій, так що практично неможливо побудувати модель вручну. Крім того, при розгляді більших молекул, в принципі, очікується експоненціальне збільшення кількості речовин та реакцій. Друга причина полягає в тому, що вчені будують моделі на основі кількох сімейств реакцій, в яких усі реакції демонструють однакову або дуже подібну структурну зміну між реагентами та продуктами. Таким чином, можливо розробити структуру, що допоможе дослідити, які реакції є ймовірними в системі, що заснована на обмеженій кількості правил реакції. Завдяки таким задачам, як визначення правил реакції та сімейств реакцій, однозначне представлення речовин та вибір різних критеріїв припинення, створити хороший механізм реакції все ще не так просто. Незважаючи на те, що більшість релевантних сімейств реакцій вже були визначені розробниками програмного забезпечення і, як правило, вони включені в код, важливо, щоб користувач щонайменше розумів хімію системи, над якою працює. Створення однозначного представлення речовин є важливим і не завжди тривіальним:

представлення використовується для пошуку функціональних груп або реактивних компонентів, для певного сімейства реакцій, і важливо, щоб у кінетичній моделі не було дублікатів реакцій та речовин. Нарешті, критерії припинення обмежують механізм лише наявністю кінетично значущих реакцій та речовин. Критерії, що базуються на правилах і швидкостях, мають як переваги, так і недоліки, оскільки генерація на основі швидкості стає перевагою, якщо доступні точна кінетика та термодинаміка.

Експериментальне дослідження часто буває занадто дорогим. Прогнозні методи можуть замінити вимірювання, якщо вони дають достатньо хороші оцінки. Звичайно, оцінювані властивості не можуть бути такими точними, як добре зроблені вимірювання, але для багатьох цілей точність оцінюваних властивостей буває достатньою. В таких випадках натурні дослідження можуть бути замінені комп'ютерними. Зрозуміло, що для цього необхідно надійне програмне забезпечення.

В роботі [1] представлено один з таких програмних засобів, розроблений у Університеті м. Гент, для автоматичної генерації кінетичних моделей під назвою *Genesys*. Методологія генерації моделей в цій програмі заснована на правилах. З її допомогою створюються кінетичні моделі процесів на основі хімічних знань користувача шляхом ітерацій з усіма сімействами реакцій, визначеними користувачем. Останні мають бути максимально обмежені, щоб уникнути створення неважливих речовин та незначущих реакцій. Завдяки інтеграції з існуючими бібліотеками з хімічної інформатики, що мають відкритий код, процес генерації не обмежується конкретними хімічними елементами або конкретними хімічними напрямками. Відокремлення всіх хімічних даних від коду генерації моделі здійснюється шляхом прийняття мови субмолекулярного типу, що називається *SMARTS*, і дозволяє використовувати відносини властивостей кількісної структури. Програму *Genesys* було успішно застосовано до моделювання процесів піролізу, горіння та окислення [2, 3, 5, 6, 9]. Іншим прикладом такого програмного середовища, що використовувалось в магістерському дослідженні одного з авторів цієї статті, може бути програма *Ansys Chemkin-Pro* [13].

Під час стажування магістра кафедри ТПЗА ІХФ Вільбоя М.О. в лабораторії хімічної технології (*LCT*) за програмою двосторонньої угоди про співпрацю між КПІ та університетом м. Гент (Бельгія) вирішувалась задача генерації кінетичної моделі процесу крекінгу метанолу. Було розглянуто сімейства реакцій, використані для генерації моделі оксигенатів *Genesys*. Моделювання проводилося із використанням моделі згенерованої програмою *Genesys* та із врахуванням конфігурації існуючого реактора на дослідному стенді *LCT*. При моделюванні розглядалися випадки розкладання метанолу, який в процесі парового крекінгу етану був домішкою, та розкладання метанолу в парі без присутності етану. Було проведено серію комп'ютерних моделювань в програмному середовищі *Ansys Chemkin-Pro* для процесу крекінгу метанолу.

Для основних продуктів розкладу були визначені показники продуктивності та проведений аналіз чутливості, результати якого представлено на рис.1. На рис.1 та 2 наведений порівняльний аналіз експериментальних даних та даних, отриманих в результаті комп'ютерного експерименту на моделі.

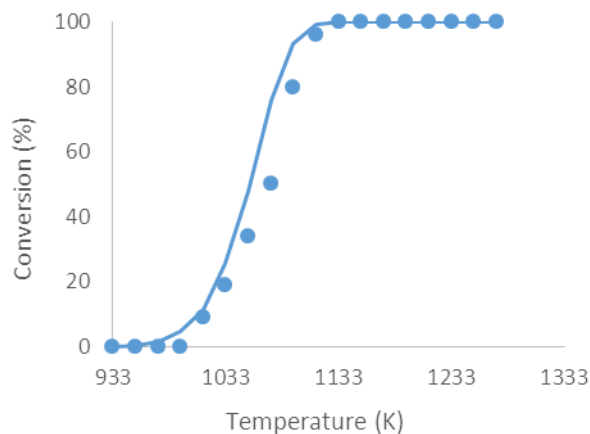


Рис. 1. Експериментальні дані (точки) та змодельоване значення (лінія) конверсії метанолу у трубчастому реакторі

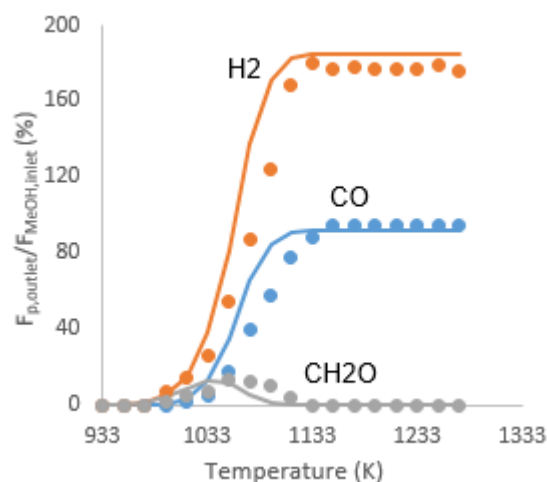


Рис. 2. Порівняння експериментальних та змодельованих даних для виходу продукту

Треба зазначити, що експериментальні дані, отримані з літературних джерел [12], містили значення виходу, виражені у відсотках від початкового входу метанолу, отже деякі значення перевищують 100 % (наприклад, водень).

Як можна бачити, моделювання процесу продемонструвало хорошу узгодженість по всіх основних продуктах з даними експерименту.

## ВИСНОВКИ

Повністю автоматизований механізм генерації детальних кінетичних моделей може бути досягнутий в найближче десятиліття. Останні розробки в галузі інженерії хімічних реакцій показали, що в майбутньому цей напрямок призведе до деяких новаторських відкриттів, що поширять наше фундаментальне розуміння та дадуть імпульс для вирішення багатьох проблем сучасного суспільства, таких як енергетика, виробництво та конверсія, скорочення викидів, екологічні процеси хімічного виробництва тощо.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Vandewiele NM, Van Geem KM, Reyniers MF, Marin GB. Genesys: Kinetic model construction using chemo-informatics. *Chem Eng J* 2012;207:526–538 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.014>
2. Experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of diethylamine Cato Pappijn, N Vin, FH Vermeire, R Van de Vijver... - *Fuel*, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117744>
3. Frédérique Battin-Leclerc, Edward Blurock, Roda Bounaceur, Rene' Fournet, Pierre-Alexandre Glaude, Olivier Herbinet, Baptiste Sirjeana and V. Wartha, "Towards cleaner combustion engines through groundbreaking detailed chemical kinetic models", *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 4762–4782
4. Vernuccio S, Broadbelt LJ. "Discerning complex reaction networks using automated generators", *AIChE J.* 2019;65:e16663. <https://doi.org/10.1002/aic.16663>
5. Cato A.R. Pappijn, Nicolas Vin, Florence H. Vermeire, Ruben Van de Vijver, Olivier Herbinet, Frédérique Battin-Leclerc, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin, Kevin M. Van Geem, "Experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of diethylamine", *Fuel* 275 (2020) 117744
6. Van de Vijver, R., Vandewiele, N. M., Bhoorasingh, P. L., Slakman, B. L., Seyedzadeh Khanshan, F., Carstensen, H.-H., Reyniers, M.-F., Marin, G. B., West, R. H., & Van Geem, K. M. (2015). Automatic Mechanism and Kinetic Model Generation for Gas- and Solution-Phase Processes: A Perspective on Best Practices, Recent Advances, and Future Challenges. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47(4), 199–231. <https://doi.org/10.1002/kin.20902>
7. Van de Vijver, R., Devocht, B. R., Van Geem, K. M., Thybaut, J. W., & Marin, G. B. (2016). Challenges and opportunities for molecule-based management of chemical processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.006>
8. Van de Vijver, R., Van Geem, K. M., & Marin, G. B. (2019). On-the-fly ab initio calculations toward accurate rate coefficients. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1), 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.056>
9. Vermeire, F. H., De Bruycker, R., Herbinet, O., Carstensen, H.-H., Battin-Leclerc, F., Marin, G. B., & Van Geem, K. M. (2017). Experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of 1,5-hexadiene: The reactivity of allylic radicals and their role in the formation of aromatics. *Fuel*, 208, 779–790. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.042>
10. Vermeire, F. H., Carstensen, H.-H., Herbinet, O., Battin-Leclerc, F., Marin, G. B., & Van Geem, K. M. (2018). Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of dimethoxymethane. *Combustion and Flame*, 190, 270–283. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.12.001>
11. Jun Shi, Hui Yan, Qi Huang, Jingyu Ran. (2020). Inhibition effect of methanol addition on carbon deposition in propane pyrolysis. *Fuel*, 10.1016/j.fuel.2020.119717
12. Ran, M., Shi, J., Niu, J., Qin, C., & Ran, J. (2017). Investigation and improvement of the kinetic mechanism for methanol pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16345–16354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.042>
13. <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro>.