doi:10.11887/j.cn.202003013　　http://journal.nudt.edu.cn

制氢过程中一氧化碳氧化反应速率控制的平滑切换方法*

张　蕾[1,2],盛　利[1]

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院,黑龙江 哈尔滨　150001;
2. 黑龙江中医药大学 药学院,黑龙江 哈尔滨　150040)

摘　要:铂族金属催化剂 CO 氧化过程呈现较为复杂的本质非线性属性,如反应速率突变、双稳定性和迟滞,这些本质非线性属性取决于化学反应内在的稳定性和自组织机制,所产生的一个外在结果是 CO 氧化反应速率与控制参数之间呈现出路径依赖的输入输出关系。对这类系统采用传统的线性控制方法具有固有的不稳定机制,可以导致化学反应速率的震荡以及控制系统的失稳;而采用常规非线性切换控制则面临在切换初始时刻所具有的大干扰问题,较大地影响控制系统的动态性能甚至稳定性。针对研究所面临的这种大干扰问题,提出基于积分初值重置的平滑切换控制方法予以解决。结果表明,所提出的方法能够从原理上解决 CO 氧化反应控制过程的平滑切换问题,较好地提高控制系统的动态性能。

关键词:一氧化碳氧化;非线性;切换控制

中图分类号:TQ11　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1001-2486(2020)03-102-04

Smooth switching scheme for the control of CO oxidation reaction rate in hydrogen production

ZHANG Lei[1,2], *SHENG Li*[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Pharmaceutical College, Heilongjiang University of Chinese Medicine Institution, Harbin 150040, China)

Abstract: The catalytic CO oxidation on platinum group metals exhibits complex intrinsic nonlinear properties, such as reaction rate catastrophe, bistability, and hysteresis. These intrinsic nonlinear properties depend on the inherent stability and self-organization mechanism of the chemical reaction. A corresponding phenomenon is a path-dependent input-output relationship between the CO oxidation reaction rate and the control parameters. The traditional linear control method for these systems has an inherently unstable mechanism that can give rise to the oscillation of the chemical reaction rate and the instability of the control system. However, the previous application of ordinary nonlinear switching control faces a large disturbance at the initial moment of switching, which will affect the dynamic performance and stability of the control system. For this reason, a smooth switching control method based on the integral initial value reset was proposed. The results show that the proposed method can provide a smooth switching control of CO oxidation reaction rate, and thus the dynamic performance of the control system is improved.

Keywords: CO oxidation; nonlinear; switching control

与许多传统能源相比,氢能具有不少优点:燃料清洁、唯一的燃烧产物是水、能源利用的效率也比较高[1-3]。然而,氢的存放和运输存在一定安全问题,因此在线制取氢气成为一个重要的研究方向。在线制氢是通过燃料重整或氧化等制得氢气的过程。在氢气中包含少量的 CO 会造成催化剂的中毒,所以需要对 CO 进行氧化处理,因此一个研究的方向就是 CO 的催化氧化问题[4-5]。

近几年,CO 的催化氧化研究比较关注其一些本质非线性现象和行为。Hua 等[6]对 CO 催化氧化的分岔与滞后现象进行了蒙特卡洛模拟和分析;Bär 等[7]根据 LH 机制的假设分析了 CO 催化氧化的动态失稳行为;Wehner 等[8]对 Ir(111)金属表面的 CO 催化氧化的迟滞现象和行为进行了分析;Liu 等[9]也理论分析了在特定条件下钯族金属表面催化所具有的分岔行为;Mousa 等[10]实验调查了 CO 在 PdCu(110)的金属表面上的氧化过程,并根据实验观测到 CO 催化氧化的多稳定性行为;Pavlenko 等[11]理论分析了钯族金属吸附中,CO 的扩散是造成不稳定的条件;Karpitschka 等[12]利用 Pd(111)催化反应实验报道了 CO 催化氧化过程中的分岔和迟滞现象;Cui 等[13]报道了

* **收稿日期**:2019-08-14
作者简介:张蕾(1977—),女,辽宁营口人,博士研究生,E-mail:zhanglei7769@163.com;
盛利(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail:shengli@hit.edu.cn

CO 氧化反应的分岔集具有特定的拓扑性质。在工业制氢过程,需要对 CO 氧化反应的反应速率进行有效控制提高生产效率,通过反馈控制改变反应组分、温度等来保证化学反应的高效进行。但是,CO 氧化反应过程所具有的突变和滞后属性使得工业控制系统设计面临比较大的困难。因为从理论角度来分析,这类本质非线性系统的输入输出之间存在非单值关系,而这些是用经典控制理论无法有效控制的。

在文献[14]中,借鉴突变系统切换控制的概念,针对 CO 氧化反应过程定义出了切换系统控制问题,分别针对不同的 CO 氧化反应模式来构造子控制回路,并设定子控制回路的裕度值来作为切换条件,组成了 CO 氧化反应速率控制系统。通过切换控制来使得系统能够始终处于稳定状态。但是采用这种切换控制策略面临在切换初始时刻所具有的大干扰问题,也较大地影响控制系统动态性能,为此本文提出了基于积分初值重置的平滑切换控制方法。

1　CO 氧化反应速率控制中存在的问题

对于 CO 在铂金属催化下的反应机理已经开展了较多的研究,其中 Langmuir-Hinshelwood 机理属于较为经典的分析基础。文献[12]基于 Langmuir-Hinshelwood 机理,利用平均场方法描述 CO 在 Pd(111)催化下的反应过程,可用如下方程来描述[12]:

$$s_{co}\Phi Y(1-n_{co})-k_{des}n_{co}-k_{rea}n_{co}n_{o}=0 \quad (1)$$

$$2s_{o}\Phi(1-Y)(1-n_{co}-n_{o})^{2}-k_{rea}n_{co}n_{o}=0 \quad (2)$$

式中:n_{co}和 n_{o} 分别为 CO 和 O 的表面浓度;s_{co}和 s_{o} 分别表示 CO 和 O 在催化剂表面的黏着概率;k_{rea}和 k_{des}分别表示 CO 催化氧化反应的反应速率常数和解吸速率常数。此方程描述了 CO 和 O 在催化剂钯表面的吸附、解吸和反应过程,可用来描述 CO 在催化剂钯表面的催化氧化的分岔行为。根据文献[12]提供的模型式(1)、式(2),文献[14]计算得到在流量通量 $\Phi=1$ ML/s(1 ML = 1.56×10^{15} cm^{-2})、温度 $T=410$ K 条件下的 CO 氧化反应速率随组分比例 Y 的变化曲线,并把该曲线作为常规切换控制系统设计的特性曲线(具体参见文献[14]的图 1)。根据该计算结果,在一定的温度范围内,CO 催化氧化反应速率有滞后和突变现象,意味着在此区域有多重稳态解;在滞环之外,没有 CO 催化氧化反应速率的滞后和突变现象,意味着在此区域只有一个稳态解,化学反应速率的变化为单值变化;在滞环之内,两种反应状态共存,意味着在此区域有两个稳态解。

根据控制系统理论,对于这类本质非线性系统,常规的比例、积分、微分(Proportion, Integration and Differentiation, PID)控制设计易产生不稳定问题。一种针对性处理该控制问题的方法是采用切换控制,分别针对不同的系统行为采用不同的控制律[15-16]。文献[14]的研究是基于最小规则的混杂系统切换策略,这种策略的基本想法是把不同的子控制器的控制结果进行对比,把输出的最小值作为控制量,子控制器用作在线控制器,与受控对象一起形成控制回路。然而,这种传统的设计方法通常会在初始切换时产生较大的超调问题,相应的仿真结果请参见文献[14]的图 5、图 6,从该计算结果可以看出,在切换时间 t_1,控制器输出有非常大的突跃或过调,同时也造成 CO 催化氧化速率非常大的突跃或过调,这种控制结果在实际化工控制过程中应尽量避免,否则它将对控制系统的动态性能产生很大影响,并在特定条件下有可能触发不稳定的过程。

2　基于积分初值重置的平滑切换技术

研究表明[15],基于最小规则的基本策略,其系统各子控制回路的切换时间决定于其控制量输出,而不是基于系统的实时状态。这种控制策略具有较为明显的缺点:首先,系统所具有的不确定性将使得切换发生的时间与理想的存在出入,从而改变输出的精度,并可能造成不稳定。此外,还要考虑各回路的耦合设计问题,加大分析难度。

尽管之前的有些策略可以实现切换过程中控制量变化的光滑性,然而由于需要考虑各回路的耦合设计问题,切换控制的分析和综合有不少约束。一种想法是所采用的切换策略要和各回路的工作分离开来,不依赖于各回路的状态。这种思路不需要考虑各回路的耦合设计问题,因此子回路可以实现解耦设计。基于此考虑,本研究采用积分初值重置的切换策略,能够实现上述想法,实现系统的平滑切换。这种切换策略的基本思想是将子控制器中积分器的初值复位,选择该积分器在切换时进入控制回路,以保证切换前后控制量的连续变化[15-16]。基于积分初值重置的控制策略可由图 1 示意性描述。在该控制策略中系统由子回路、切换策略和积分初值重置策略几个部分构成。

图 1 中两个子回路的控制器 1、2,分别用 C_1 和 C_2 来表示。假设某个时间控制器 C_1 处于触发状态,此时控制系统的控制输入为 u_1。在临界切

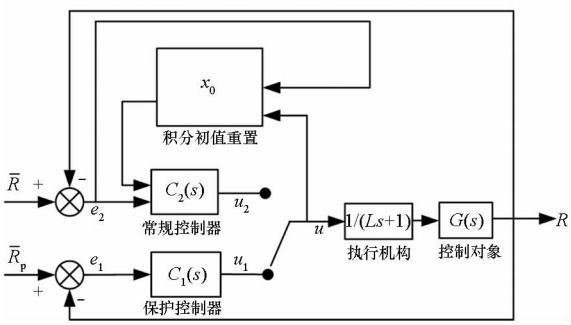


图 1 基于积分初值重置的平滑切换控制策略

Fig. 1 Diagram of smooth switching scheme based on integral initial values resetting

换时刻将触发控制器 C_2。如果采用常规的比例积分控制,则此时控制器 C_2 的控制指令为:

$$u_2(t) = K_{P,2}e(t) + K_{I,2}\int_{t_0}^{t}[x_0 + e(\tau)]\mathrm{d}\tau \tag{3}$$

其中:x_0 为重置后的控制器积分初值,它等于切换发生前一时刻的控制器输出;$K_{P,2}$ 和 $K_{I,2}$ 分别为比例常数和积分常数;$\bar{R}$ 为控制系统设定的反应速率;R 为反应系统的实际反应速率;e 为设定的反应速率和实时反馈的反应速率的差;L 为执行机构的时间常数;G 为控制对象;s 为复变量。

根据平滑切换控制的目标要求,在切换时间子控制器 C_2 的输出必须满足:

$$u_2(t_0) = K_{P,2}e(t_0) + K_{I,2}x_0 = u(t_0) \tag{4}$$

则 t_0 时刻子控制器 C_2 的积分初值可写成:

$$x_0 = \frac{u(t_0) - K_{P,2}e(t_0)}{K_{I,2}} \tag{5}$$

可以看出,t_0 时刻子控制器 C_2 的积分初值 x_0 既取决于所选择的自控制器参数,也取决于切换时刻系统所处的状态。这一控制策略是为切换控制系统设计专门的补偿系统来保证切换过程的平滑过渡。所选用的基本方法是基于积分初值重置,具体实施起来也较为可行。

3 仿真结果

上述在切换控制器中应用积分初值重置策略来试图解决切换控制过程的平滑切换问题,并给出了具体的步骤和算法。下面根据 Langmuir-Hinshelwood 机理模型来对 CO 催化氧化反应速率控制过程进行仿真。图 2 ~ 3 分别给出了 CO 催化氧化反应速率和控制量对时间 t 的响应曲线。可以看出,当在时间 t_1,给定值超过临界值时,保护控制子系统开始响应,此时,CO 催化氧化反应速率没有像文献[14]中采用常规切换控制那样出现过渡超调现象,状态变量属于平稳变化。与此对应,控制量 u 的改变没有出现跳跃变化。当在时间 t_2,给定值低于临界值时,正常的控制回路开始响应,切换控制也实现平滑切换。

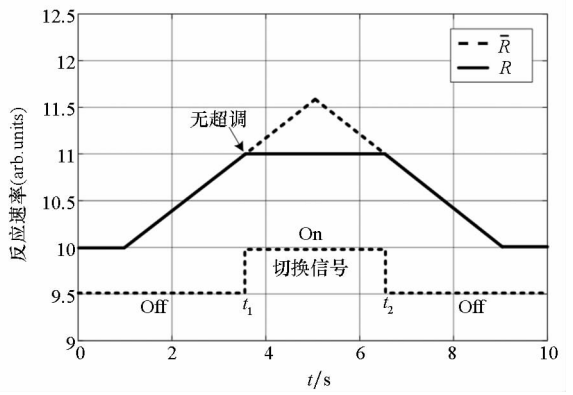


图 2 积分初值重置策略下氧化反应速率对时间的响应曲线

Fig. 2 Variation of the oxidation reaction rate against time under the strategy of integral initial values resetting

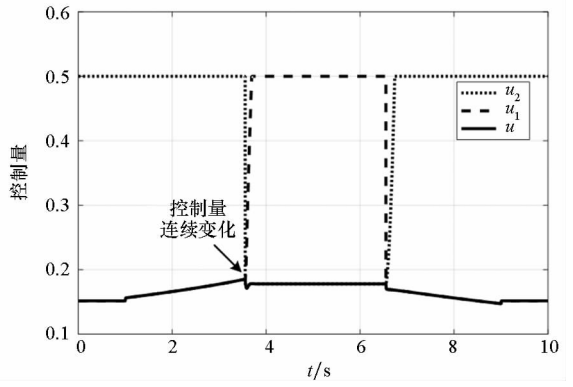


图 3 积分初值重置策略下控制变量对时间的响应曲线

Fig. 3 Variation of the control output against time under the strategy of integral initial values resetting

仿真结果表明,基于积分初值重置的平滑切换策略能够较好地解决采用突变系统切换控制所面临的在切换初始时刻所具有的大干扰问题。在上述两个子控制系统的往复切换过程中,采用积分初值重置的切换策略能够保证系统的快速精确控制,能够有效地给出控制结果以实现控制器的平滑切换。

4 结论

对 CO 氧化过程的本质非线性行为所带来的控制问题进行了讨论,针对采用常规切换控制所面临的在切换初始时刻所具有的过大超调问题,提出了一种基于积分初值重置的平滑切换控制方法。仿真结果显示所提方法能够从根本上解决

CO 氧化反应控制过程的平滑切换问题,从而能够较好地提高控制系统的动态性能。

参考文献(References)

[1] 邢春礼, 费颖, 韩俊, 等. 氢能与燃料电池能源系统[J]. 节能技术, 2009, 27(3): 287 – 290.
XING Chunli, FEI Ying, HAN Jun, et al. Hydrogen energy and fuel cell energy system [J]. Energy Conservation Technology, 2009, 27(3): 287 – 290. (in Chinese)

[2] 王建涛, 李柯, 禹静. 生物制氢和氢能发电[J]. 节能技术, 2010, 28(1): 56 – 59.
WANG Jiantao, LI Ke, YU Jing. Biological hydrogen production and hydrogen generation[J]. Energy Conservation Technology, 2010, 28(1): 56 – 59. (in Chinese)

[3] 贾同国, 王银山, 李志伟. 氢能源发展研究现状[J]. 节能技术, 2011, 29(3): 264 – 266.
JIA Tongguo, WANG Yinshan, LI Zhiwei. The research of status of hydrogen energy development [J]. Energy Conservation Technology, 2011, 29(3): 264 – 266. (in Chinese)

[4] Zhang X D, Qu Z P, Yu F L, et al. Progress in carbon monoxide oxidation over nanosized Ag catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(7): 1277 – 1290.

[5] Sun J F, Zhang L, Ge C Y, et al. Comparative study on the catalytic CO oxidation properties of CuO/CeO2 catalysts prepared by solid state and wet impregnation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1347 – 1358.

[6] Hua D Y, Ma Y Q. Hysteresis phenomena in CO catalytic oxidation system in the presence of inhomogeneities of the catalyst surface[J]. Physical Review E, 2002, 66: 066103.

[7] Bär M, Zülicke C, Eiswirth M, et al. Theoretical modeling of spatiotemporal self-organization in a surface catalyzed reaction exhibiting bistable kinetics[J]. Journal of Chemical Physics, 1992, 96: 8595 – 8604.

[8] Wehner S, Baumann F, Küppers J. Kinetic hysteresis in the CO oxidation reaction on Ir(111) surfaces[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 370(1): 126 – 131.

[9] Liu D J, Evans J W. Chemical diffusion of CO in mixed CO + O adlayers and reaction-front propagation in CO oxidation on Pd(100)[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 125: 054709.

[10] Mousa M S, Hammoudeh A, Loboda-Cackovic J, et al. The CO-oxidation on Pd-rich surfaces of PdCu(110): hysteresis in reaction rate [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1995, 96(3): 271 – 276.

[11] Pavlenko N, Evans J W, Liu D J, et al. Catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets: effect of interfacet CO diffusion on bifurcation and fluctuation behavior[J]. Physical Review E, 2001, 130: 016121.

[12] Karpitschka S, Wehner S, Küppers J. Reaction hysteresis of the CO + O→CO_2 reaction on palladium(111)[J]. Journal of Chemical Physics, 2009, 130(5): 054706.

[13] Cui T, Tang S L, Zhang L, et al. Swallowtail model for predicting the global bifurcation behavior of CO oxidation reactions[J]. Science China Chemistry, 2011, 54(7): 1072 – 1077.

[14] Zhang L, Cao R F, Sheng L. Nonlinear switching control of the CO oxidation reaction rate in hydrogen production[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2019, 55: 652 – 659.

[15] Bao W, Qi Y W, Yu D R, et al. Bumpless switching scheme design and its application to hypersonic vehicle model[J]. International Journal of Innovative Computing, Information and Control, 2012, 8(1B): 677 – 689.

[16] Cao R F, Chang J T, Tang J F, et al. Switching control of thrust regulation and inlet unstart protection for scramjet engine based on strategy of integral initial values resetting[J]. Aerospace Science and Technology, 2015, 45(2): 484 – 489.