

УДК 544.431.2, 51–73

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДА ДЕКОМПОЗИЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

© А. С. Исмагилова^{1*}, Л. Р. Пыжьянова², С. И. Спивак^{1,2}

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Институт нефтехимии и катализа РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

*Email: ismagilovaas@rambler.ru

Основным результатом настоящей работы является описание метода декомпозиции сложных химических реакций на ряд более простых составляющих, каждая из которых имеет самостоятельное физико-химическое содержание, и его программной реализации для решения обратных задач идентификации схем сложных химических реакций.

Ключевые слова: Обратная задача, сложная химическая реакция, информативность, декомпозиция, маршрут реакции.

Введение

Для понимания природы сложной химической реакции традиционно необходимо выдвинуть гипотезу о механизме химической реакции на основе некоторых начальных экспериментальных данных, записать математическую модель, определить параметры этой модели и, соответственно, оценить согласованность полученных результатов вычислений с экспериментальными данными [1–3]. Эта задача издавна привлекала внимание физхимиков. Поэтому любые научные исследования в этой области были и остаются актуальными и научно значимыми.

В цикле работ С. И. Спивака и В. Г. Горского [4–6] проклассифицированы типы неоднозначности решения обратной задачи, построены алгоритмы определения параметров модели, допускающих однозначное оценивание при заданном типе кинетической информации, в том числе и в присутствии погрешности измерений.

После проведенного анализа информативности становится ясно, какие из индивидуальных констант однозначно определяются по заданной структуре эксперимента, какие определяются только в виде функциональных комбинаций, сколько независимых комбинаций, каков их явный вид. Таким образом, появляется возможность представить модель в виде, содержащем только независимые комбинации констант. И если при этом число таких комбинаций меньше общего числа констант, то в технологических целях удобно иметь дело с моделями, содержащими меньшее число параметров. Это особенно важно для практически значимых реакций. Другими словами, решается вопрос о том, достаточно ли в совокупности данных, полученных в реальном эксперименте, для однозначного определения констант. Если же нет, то, какие из констант определяются индивидуально, а какие в виде комбинаций констант.

Следует отметить, что этот анализ необходим перед началом обработки конкретных экспериментальных данных.

Общая теория анализа информативности основана на исследовании функциональных матриц Якоби – матриц частных производных от измеряемых переменных по искомым константам [4]. Но определение независимых нелинейных параметрических функций (НПФ) кинетических констант в аналитическом виде для реальных схем – задача алгоритмически трудная. Здесь речь идет об аналитических вычислениях с нелинейными выражениями. Таким образом, разработка методов декомпозиции и их автоматизация становятся самостоятельной проблемой.

Декомпозиция позволяет заменить решение исходной задачи решением серии меньших более простых задач, в сумме полностью характеризующих исходную задачу. Развитие метода декомпозиции может основываться на теории стационарных реакций Хориути–Темкина [7–8], а именно на теоретико-графовом анализе маршрутов [9].

Декомпозиция схем сложных химических реакций по базисным маршрутам

Известно, что маршрут механизма сложной химической реакции есть циклический подграф исходного графа механизма, и объединение всех циклических подграфов образует граф исходного механизма сложной химической реакции [10].

Каждому подграфу соответствует система дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{dx'}{dt} &= f_1(x', y, k'), \\ 0 &= f_2(x', y, k'), \end{aligned}$$

с начальным условием $x'(0) = x_0'$, являющаяся частью этой системы. Для каждой такой подсистемы

можно выписать матрицу U_{M_i} ($1 \leq i \leq p$, где p – число базисных маршрутов):

$$U_{M_i} = \left(\frac{df_1}{dk'} \right) - \left(\frac{df_1}{dy} \right) \cdot \left(\frac{df_2}{dy} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{df_2}{dk'} \right)$$

Столбцам этой матрицы соответствуют кинетические параметры подсхемы. Система векторов-столбцов линейно зависима, если существуют кинетические параметры из множества параметров химической реакции, не все равные нулю, такие, что их линейная комбинация равна нулевому вектору-столбцу.

Если матрица U_{M_i} содержит μ_{M_i} линейно независимых столбцов, то существует матрица связи A_{M_i} , элементы которой есть функция от параметров модели, такая что

$$\frac{\partial p}{\partial k'} \cdot A_{M_i} \equiv 0, 1 \leq i < p. \quad (1)$$

Если при решении системы (1) находится набор независимых частных решений в явном виде, то он является набором НПФ для исследуемой подсхемы.

Линейная комбинация системы уравнений (1) есть система

$$\frac{\partial p}{\partial k'} \cdot A \equiv 0, \quad (2)$$

такая, что $U \times A(k, \varepsilon) = 0$. Следовательно, решение системы (1) является решением системы (2).

Следовательно, механизм сложной химической реакции можно разделить на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов. Базис НПФ исходной сложной системы реакций совпадает с объединением базисов НПФ подмеханизмов.

Таким образом, алгоритм определения базиса НПФ с применением метода декомпозиции можно переписать в виде [10–12]:

- 1) определение базиса маршрутов $\{M_i\}$ ($1 \leq i \leq p$) для механизма сложной химической реакции;
- 2) нахождение матрицы U_{M_i} для каждой подсистемы, соответствующей базисному маршруту;
- 3) определение независимых столбцов в U_{M_i} , нахождение матрицы связи A_{M_i} ; объединение матриц A_{M_i} исследуемых подсистем – выписывание матрицы связи A , соответствующей исходной системе;
- 4) решение дифференциальных уравнений в частных производных, соответствующих матрице связи A исходной схемы, независимые решения которой образуют базис НПФ.

Автоматизация метода декомпозиции при анализе информативности кинетических измерений

Алгоритм определения базиса НПФ с применением метода декомпозиции реализован авторами в среде MathWorks MATLAB на языке программирования Matlab [13].

Рабочая область программы (рис. 1) представляет собой окно с полями для ввода данных и вывода

результатов. Входными данными являются механизм химической реакции, исходные вещества, продукты реакции и промежуточные вещества.

В настоящей работе опишем этап «распараллеливания» по базисным маршрутам.

Для определения базиса маршрутов в Matlab удобно применить алгебраический способ. На первом этапе вычисляем вектор $V = (v_j)$, $1 \leq j \leq s$ (s – число стадий), такой, что $\Gamma_Y \times V = 0$, где Γ_Y – та часть матрицы стехиометрических коэффициентов, которая соответствует промежуточным веществам. Решение системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) $\Gamma_Y \times V = 0$ организовано в программе методом Гаусса. Фундаментальная система решений СЛАУ и есть набор базисных маршрутов M_i , $1 \leq i \leq p$, где $p = n - r$, n – число промежуточных веществ (число неизвестных в СЛАУ), r – число независимых стадий сложной химической реакции (ранг СЛАУ).

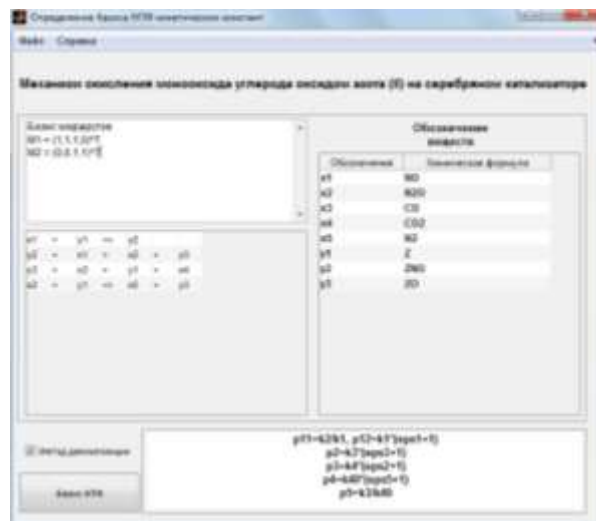


Рис. 1. Программная реализация алгоритма декомпозиции при определении базиса НПФ.

Для выписывания суммарного уравнения, соответствующего базисному маршруту M_i , организовано решение уравнения $M_i \times \Gamma_X \times X = 0$, где Γ_X – часть матрицы стехиометрических коэффициентов, соответствующая исходным веществам и продуктам реакции, X – вектор-столбец исходных веществ и продуктов реакции.

Каждая подсхема содержит те стадии исходной схемы сложной химической реакции, для которых соответствующие компоненты базисного маршрута отличны от нуля. Далее для каждой подсхемы, соответствующей базисному маршруту, определяется матрица связи A_{M_i} .

Объединение матриц связи A_{M_i} , соответствующих подсхемам, организовано в программе с учетом того, что каждой строке матрицы связи A исходной схемы соответствует определенная кинетическая константа. После чего следует решение системы

дифференциальных уравнений в частных производных, соответствующей матрице А.

Анализ работы программ [13–14] показал, что «распараллеливание» задачи по базисным маршрутам позволяет значительно сократить время расчета НПФ (табл. 1).

Пример. Рассмотрим механизм окисления монооксида углерода оксидом азота (II) на серебряном катализаторе [15]:

- 1) $\text{NO} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZNO}$,
- 2) $\text{ZNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$,
- 3) $\text{ZO} + \text{CO} \rightarrow \text{Z} + \text{CO}_2$,
- 4) $\text{N}_2\text{O} + \text{Z} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{ZO}$.

Пусть $\{x_1', x_2', x_3', x_4', x_5'\}$ – концентрации исходных веществ и продуктов реакции $\{\text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2\}$, $x_i' = x_i(1 + \varepsilon_i)$, $1 \leq i \leq 5$, где ε_i – погрешность измерения, $\{y_1, y_2, y_3\}$ – концентрации промежуточных веществ $\{\text{Z}, \text{ZNO}, \text{ZO}\}$. Базис маршрутов для рассматриваемого механизма [16]: $M_1 = (0 \ 0 \ 1 \ 1)^T$, $M_2 = (1 \ 1 \ 1 \ 0)^T$.

Подсистема, отвечающая маршруту M_1 :

- 3) $\text{ZO} + \text{CO} \rightarrow \text{Z} + \text{CO}_2$,
- 4) $\text{N}_2\text{O} + \text{Z} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{ZO}$.

Матрица связи:

$$A_{M_1} = \begin{pmatrix} k_3 & 0 & 0 & k_3 \\ 0 & k_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{40} & k_{40} \\ 0 & -(1 + \varepsilon_2) & 0 & 0 \\ -(1 + \varepsilon_3) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_5) & 0 \end{pmatrix}$$

Подсистема, отвечающая маршруту M_2 :

- 1) $\text{NO} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZNO}$,
- 2) $\text{ZNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$,
- 3) $\text{ZO} + \text{CO} \rightarrow \text{Z} + \text{CO}_2$.

Матрица связи:

$$A_{M_2} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & 0 \\ k_2 & 0 \\ 0 & k_3 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_2) \end{pmatrix}$$

Объединяем матрицы A_{M_1} и A_{M_2} , получаем:

$$A = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_3 & 0 & 0 & k_3 \\ 0 & 0 & k_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{40} & k_{40} \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_2) & 0 & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_3) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_5) & 0 \end{pmatrix}$$

Откуда

$$k_1 \frac{\partial \rho}{\partial k_1} + k_2 \frac{\partial \rho}{\partial k_2} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_1} = 0,$$

$$k_3 \frac{\partial \rho}{\partial k_3} - (1 + \varepsilon_3) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_3} = 0,$$

$$k_4 \frac{\partial \rho}{\partial k_4} - (1 + \varepsilon_2) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_2} = 0,$$

$$k_{40} \frac{\partial \rho}{\partial k_{40}} - (1 + \varepsilon_5) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_5} = 0,$$

$$k_3 \frac{\partial \rho}{\partial k_3} + k_{40} \frac{\partial \rho}{\partial k_{40}} = 0.$$

Базис НПФ кинетических параметров системы:

$$\rho_1 = \frac{k_1 + k_2}{k_1 \cdot k_2 (1 + \varepsilon_1)},$$

$$\rho_2 = k_3 (1 + \varepsilon_3),$$

$$\rho_3 = k_4 (1 + \varepsilon_2),$$

$$\rho_4 = k_{40} (1 + \varepsilon_5),$$

$$\rho_5 = \frac{k_3}{k_{40}}.$$

Заключение

В настоящей работе дано описание математического и программного обеспечения метода декомпозиции для определения базиса НПФ кинетических констант, которое позволяет анализировать реальные механизмы сложных химических реакций, в том числе промышленно значимые.

Таблица 1

Сравнительный анализ работы программ определения базиса НПФ

№	Механизм	Время расчета (ч)	
		Для исходной системы	Для декомпозированной системы
1	Паровая конверсия метана на никелевом катализаторе	0.13	0.012
2	Окисление монооксида углерода оксидом азота на серебряном катализаторе	3.5	0.75
3	Окисление сероводорода с учетом адсорбции реагентов	12.5	0.917
4	Окисление водорода на платиновом катализаторе	160	15.46
5	Реакция изотопного обмена водорода на дейтерий	184	19.5

ЛИТЕРАТУРА

1. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. С. 255.
2. Слинко М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск, 2004. С. 488.
3. Темкин О. Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. С. 918.
4. Спивак С. И., Горский В. Г. // Химическая физика. 1982. Т. 1. №2. С. 237–243.

5. Горский В. Г., Спивак С. И. Степень полноты экспериментальной информации при восстановлении кинетических или равновесных констант сложных химических реакций. В кн.: Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982. С. 139–158.
6. Спивак С. И., Горский В. Г. // Журн. структурной химии. 1988. Т. 29. №6. С. 119–125.
7. Хориути Дз. Как найти кинетическое уравнение обратной реакции? // Проблемы физ. химии. М.: Госхимиздат, 1959. С. 39–49.
8. Темкин М. И. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. С. 57–76.
9. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
10. Спивак С. И., Исмагилова А. С., Ахмеров А. А. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. №5. С. 566–576.
11. Спивак С. И., Исмагилова А. С. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. №3. С. 296–298.
12. Спивак С. И., Исмагилова А. С. Информативность кинетических измерений при идентификации механизмов сложных реакций // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. №6. С. 431–435.
13. Метод декомпозиции в анализе информативности кинетических измерений: свидетельство о государственной регистрации электронного ресурса / Пыжьянова Л. Р., Исмагилова А. С., Спивак С. И. // ФСИС (Роспатент) №2015615252, дата рег. 14.05.2015.
14. Определение базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант: свидетельство о государственной регистрации электронного ресурса / Пыжьянова Л. Р., Исмагилова А. С., Спивак С. И. // ФСИС (Роспатент) №2015615250, дата рег. 14.05.2015.
15. Богданчикова Н. Е. Боресков Г. К., Ждан П. А. и др. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. №5. С. 1275–1281.
16. Спивак С. И., Исмагилова А. С., Ахмеров А. А. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. №4. С. 247–252.

Поступила в редакцию 30.12.2015 г.

AUTOMATION OF DECOMPOSITION METHOD FOR THE ANALYSIS OF INFORMATIVITY OF KINETIC MEASUREMENTS IN THE INVERSE PROBLEM

© A. S. Ismagilova^{1*}, L. R. Pyzhyanova², S. I. Spivak^{1,2}

¹*Bashkirsky State University
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 Oktyabrya Ave., 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: ismagilovaas@rambler.ru

The subject of the research is the mathematical models of chemical kinetics. Solvable problem is the definition of mathematical models' parameters based on kinetic measurements. In chemical terms the considered problems belong to the class of inverse problems of identification complex schemes of chemical reactions. The problems of solving the identification schemes of complex chemical reactions are difficult to study because the kinetic measurements due to the state of available measurement technology are not enough informative; consequently, the results of the solution of chemical kinetics inverse problems may vary. Moreover, the process of interpreting experimental results is very complicated due to the problems with solution by conventional methods, which is extremely difficult. This work is devoted to the development of approach for studying the kinetic catalytic reactions' regularities under stationary conditions. The main result is a description of the method of decomposition of complex chemical reactions on a number of simpler components, each of which has its own physic-chemical content, and its software implementation is for solving inverse problems of identification of complex chemical reactions' schemes. The developed method is applied to the study of particular heterogeneous catalytic reaction.

Keywords: *inverse problem, difficult chemical reaction, informativity, decomposition, reaction route.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Yablonskii G. S., Bykov V. I., Gorban' A. N. Kineticheskie modeli kataliticheskikh reaktzii [Kinetic models of catalytic reactions]. Novosibirsk: Nauka, 1983. Pp. 255.
2. Slin'ko M. G. Osnovy i printsipy matematicheskogo modelirovaniya kataliticheskikh protsessov [Bases and principles of mathematical modeling of catalytic processes]. Novosibirsk, 2004. Pp. 488.
3. Temkin O. N. Gomogennyi metallokompleksnyi kataliz. Kineticheskie aspekty [Homogeneous metal-complex catalysis. Kinetic aspects]. Moscow: Akademiya, 2008. Pp. 918.
4. Spivak S. I., Gorskii V. G. Khimicheskaya fizika. 1982. Vol. 1. No. 2. Pp. 237–243.
5. Gorskii V. G., Spivak S. I. Stepen' polnoty eksperimental'noi informatsii pri vosstanovlenii kineticheskikh ili ravnovesnykh konstant slozhnykh khimicheskikh reaktzii. V kn.: Matematicheskie metody khimicheskoi termodinamiki. Novosibirsk: Nauka, 1982. Pp. 139–158.
6. Spivak S. I., Gorskii V. G. Zhurn. strukturnoi khimii. 1988. Vol. 29. No. 6. Pp. 119–125.
7. Khoruti Dz. Kak naiti kineticheskoe uravnenie obratnoi reaktzii?. Problemy fiz. khimii. Moscow: Goskhimizdat, 1959. Pp. 39–49.
8. Temkin M. I. Lektsii, pročitannye na pervom simpoziume Mezhdunarodnogo kongressa po katalizu. Moscow: Nauka, 1970. Pp. 57–76.
9. Vol'pert A. I., Khudyaev S. I. Analiz v klassakh razryvnykh funktsii i uravneniya matematicheskoi fiziki [Analysis in classes of discontinuous functions and equations of mathematical physics]. Moscow: Nauka, 1975.
10. Spivak S. I., Ismagilova A. S., Akhmerov A. A. Kinetika i kataliz. 2014. Vol. 55. No. 5. Pp. 566–576.
11. Spivak S. I., Ismagilova A. S. Doklady Akademii nauk. 2013. Vol. 451. No. 3. Pp. 296–298.
12. Spivak S. I., Ismagilova A. S. Khimiya vysokikh energii. 2014. Vol. 48. No. 6. Pp. 431–435.
13. Metod dekompozitsii v analize informativnosti kineticheskikh izmerenii: svidetel'stvo o gosudarstvennoi registratsii elektronnoho resursa / Pyzh'yanova L. R., Ismagilova A. S., Spivak S. I. FSIS (Rospatent) No. 2015615252, data reg. 14.05.2015.
14. Opredelenie bazisa nelineinykh parametricheskikh funktsii kineticheskikh konstant: svidetel'stvo o gosudarstvennoi registratsii elektronnoho resursa / Pyzh'yanova L. R., Ismagilova A. S., Spivak S. I. FSIS (Rospatent) No. 2015615250, data reg. 14.05.2015.
15. Bogdanchikova N. E. Borekov G. K., Zhdan P. A. i dr. Kinetika i kataliz. 1980. Vol. 21. No. 5. Pp. 1275–1281.
16. Spivak S. I., Ismagilova A. S., Akhmerov A. A. Khimiya vysokikh energii. 2015. Vol. 49. No. 4. Pp. 247–252.

Received 30.12.2015.