

УДК 544.4

О методе декомпозиции при анализе информативности кинетических параметров

Исмагилова А.С.¹, Хамидуллина З.А.², Спивак С.И.^{1,3}

Башкирский государственный университет¹, Уфимский государственный нефтяной
технический университет², Институт нефтехимии и катализа Российской академии
наук³

Кинетическая модель каталитической реакции в стационарном режиме представляет собой систему дифференциально-алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x, y, k'), \\ 0 = f_2(x, y, k'), \\ x'(0) = x_0'. \end{cases} \quad (1)$$

где x' , y – векторы концентраций измеряемых и промежуточных веществ соответственно, $k' = k'(k, \varepsilon)$ – вектор кинетических параметров, ε – вектор погрешностей измерений, k – вектор скоростей элементарных стадий, $f_{1,2}$ выписываются в соответствии с законом действующих масс.

Большинство реальных химических процессов в промышленности характеризуются нелинейными механизмами реакций. Вследствие этого возникают нелинейные дифференциально-алгебраические уравнения, аналитическое решение которых сложно, а иногда и невозможно.

В работе [1] разработана общая теория анализа системы (1), основанная на исследовании функциональных матриц Якоби – матриц частных производных от измеряемых переменных по искомым константам. Данная методика позволяет выделить комбинации констант k' , относительно которых обратная задача идентификации параметров механизмов реакций допускает однозначное оценивание по доступной кинетической информации.

В работе [2] предложен теоретико-графовый метод, упрощающий общую теорию анализа информативности кинетических параметров. Математической основой работы является теория графов. Общее описание механизмов протекания химических реакции на основе теории графов было введено А.И. Вольпертом [3].

Авторами разработан алгоритм, позволяющий непосредственно из графа Вольперта выписать матрицу связей без вычисления матриц Якоби, что значительно облегчает анализ информативности для механизмов сложных химических реакций.

Ввиду большой размерности исследуемых систем, геометрическая интерпретация механизма теряет наглядность, так как физическая область отображения имеет определенные границы. Становится невозможным корректное выявление функциональных связей кинетических параметров по графу Вольперта.

В настоящей работе предложено определение независимых комбинаций констант путем декомпозиции сложных механизмов реакций по независимым маршрутам. Декомпозиция сложных механизмов реакций позволяет перейти к задачам существенно меньшей размерности. В [4, 5] доказано, что механизм сложной химической реакции можно разделить на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов. Базис нелиней-

ных параметрических функций (НПФ) исходной сложной системы реакций совпадает с объединением базисов НПФ подмеханизмов.

Алгоритм определения базиса НПФ с применением метода декомпозиции:

1. Определение базиса маршрутов $\{M_i\}$ ($1 \leq i \leq p$) для механизма сложной химической реакции.

2. Выделение для каждой подсистемы подграфа графа Вольперта путем исключения всех вершин, отвечающих за промежуточные вещества и продукты в элементарных стадиях, не являющихся исходными веществами ни в какой другой элементарной стадии.

3. Выписывание для каждой подсистемы связей A_{M_i} , ненулевыми элементами которой являются константы скоростей элементарных стадий и члены, обусловленные погрешностью измерения исходных веществ и продуктов реакции. Строкам матрицы связей соответствуют кинетические параметры.

4. Объединение матриц A_{M_i} исследуемых подсистем — выписывание матрицы связей A , соответствующей исходной системе.

5. Решение дифференциальных уравнений в частных производных $(\partial \rho / \partial k^i) \cdot A \equiv 0$, соответствующих матрице связей A исходной схемы, независимые решения которой образуют базис НПФ.

Таким образом, в настоящей работе предложен теоретико-графовый метод определения независимых комбинаций констант путем декомпозиции механизма реакции по независимым маршрутам. Работа является теоретической основой идентификации параметров модели при решении обратных задач химической кинетики.

Литература

1. Спивак С. И., Горский В. Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук. 1981. Т. 257, № 2. С. 412-415.
2. Исмагилова А. С., Хамидуллина З. А., Спивак С. И. Теоретико-графовый метод нахождения базиса нелинейных параметрических функций // Математическое моделирование процессов и систем: материалы VII Международной научно-практической конференции. Стерлитамак, 2017. С. 365-369.
3. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М: Наука, 1975. 394 с.
4. Спивак С. И., Исмагилова А. С. Декомпозиция сложных механизмов протекания химических реакций по независимым маршрутам // Доклады Академии наук. 2014. Т. 455, № 5. С. 547-549.
5. Исмагилова А. С., Спивак С. И. Математическое моделирование химических процессов: монография. Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. 115 с.

MSC2010 68R10

On the decomposition method in the analysis of informativity of kinetic parameters

A.S. Ismagilova¹, Z.A. Khamidullina², S.I. Spivak^{1,3}

Bashkir State University¹, Ufa State Petroleum Technological University², Institute of
Petrochemistry and Catalysis of RAS³