

УДК 544.4
DOI 10.26456/vtchem2020.1.9

АНАЛИЗ ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

З.А. Хамидуллина, А.С. Исмагилова, С.И. Спивак

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа

Настоящая работа посвящена параметрической идентификации сложных химических реакций. Сформулирована и доказана теорема о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей. Разработан и автоматизирован теоретико-графовый алгоритм для решения обратных задач химической кинетики, позволяющий выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей элементарных стадий непосредственно из графа химической реакции.

Ключевые слова: обратная задача, базис нелинейных параметрических функций, механизм реакции, граф механизма реакции.

Большинство технологических химических процессов представляют собой гетерогенно-каталитические реакции [1-4]. Гетерогенно-каталитические реакции протекают с образованием промежуточных веществ, анализ которых в ходе реакции невозможен, поэтому при исследовании кинетики каталитических процессов возникают проблемы недоинформативности кинетических измерений. Вследствие чего и возникает неоднозначность решения обратной задачи.

Обратная задача состоит в определении констант скоростей элементарных стадий, входящих в механизм сложной химической реакции, на основе экспериментальных данных о концентрациях участвующих в реакции веществ [5, 6].

Под анализом информативности понимается определение базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант, допускающих однозначное оценивание при заданной структуре кинетического эксперимента [7, 8].

Идентификация механизмов сложных химических реакций привлекает внимание многих исследователей, в том числе и за рубежом. Предложено большое количество методов идентификации кинетических параметров с использованием детальных кинетических механизмов [9-14]. При анализе кинетических моделей широкое распространение получили методы анализа матрицы чувствительности

веществ к константам скоростей элементарных реакций [9] и анализа скорости производства веществ [11]. В работах [12, 13] применены комбинированные подходы для анализа кинетических параметров и упрощения кинетических механизмов.

Приведенные методы идентификации механизмов сложных химических реакций направлены на исключение количества элементарных стадий и/или реагирующих веществ, которые по определенным критериям незначительно влияют на характеристики модели. Однако, при таком подходе могут возникнуть нарушения физико-химических основ рассматриваемых моделей.

Под параметрической идентификацией понимается определение независимых комбинаций кинетических констант. В [15, 16] детально исследованы модельные механизмы, найдены прямые соотношения (связи) между кинетическими константами, из которых следует неединственность решения.

Параметрическая идентифицируемость кинетической модели, поставленная и развитая, в работах М.Г. Слинько, С.И. Спивака, В.Г. Горского, А.Г. Погорелова [7, 8, 17-20], привлекает все большее число исследователей и разнообразны методы исследования.

Разработанная Д.Хориути и М.И.Темкиным [21-23] теория стационарных реакций стала основой методологии построения кинетических моделей самого разного типа сложных химических реакций.

В работах С.И. Спивака и А.С. Исмагиловой [24-26] разработан метод декомпозиции, позволяющий разделить механизм сложной химической реакции на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов.

Настоящая работа является продолжением общей теории анализа информативности кинетических параметров. В работах С.И. Спивака и В.Г. Горского [7, 8, 19, 20] построена общая теория анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, основанная на теории неявных функций. Выделяется базис нелинейных параметрических функций, относительно которого обеспечивается решение обратной задачи по заданному типу кинетического эксперимента.

Кинетическая модель может быть представлена в виде:

$$\frac{da}{dt} = f(a, k),$$

где a – вектор концентраций веществ, k – вектор кинетических констант, f выписываются в соответствии с законом действующих масс.

Если измеряются концентрации части веществ, то $a=(x,y)^T$, где $x=(x_1, \dots, x_n)^T$ – вектор концентраций исходных веществ и продуктов

реакции, $y=(y_1, \dots, y_n)^T$ – вектор концентраций промежуточных веществ, $n_1+n_2=n$ – число участников реакции.

Обратная задача химической кинетики сводится к определению вектора параметров $k=(k_1, \dots, k_s)$ (s – число элементарных стадий), который будучи подставлен в систему дифференциальных уравнений воспроизведет экспериментально измеренный x .

При исследовании химических реакций обычно сталкиваются со сложными схемами. Так эксперимент неизбежно сопряжен с погрешностью. Если данные получены с погрешностью, то измеряется $x'=x+F(x, \varepsilon)$, где $F(x, \varepsilon)$ включает в себе информацию о погрешности измерения. В дальнейшем будем рассматривать ситуацию, когда $x'=x+x^*\varepsilon$, где $0 \leq |\varepsilon| \leq \varepsilon_l$, ε_l – предельно допустимая погрешность эксперимента. Таким образом, $\varepsilon=(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_{n1})^T$ становится дополнительным параметром – входит в вектор определяемых параметров $k'=(k_1, \dots, k_s, \varepsilon)^T$.

Для концентраций y промежуточных веществ в стационарном режиме выполняется равенство $dy/dt=0$, означающее, что алгебраическая сумма скоростей образования и распада промежуточных веществ равна нулю. Тогда система кинетических уравнений может быть переписана в виде:

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

с начальным условием $x'(0)=x_0'$.

Для того чтобы определить базис нелинейных параметрических функций необязательно иметь явный вид зависимости x от k , достаточно исследовать матрицу:

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \cdot \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right). \quad (2)$$

явный вид которой полностью определяется правыми частями системы (1). Число нелинейных параметрических функций определяется как число независимых столбцов матрицы (2). Это число меньше общего числа определяемых параметров, если существует ненулевая матрица A , называемая матрицей связей, зависящая только от k и ε , такая, что

$$U \cdot A(k, \varepsilon) \equiv 0. \quad (3)$$

Выполнение условия (3) следует из того, что концентрации промежуточных веществ определяются из специальных условий типа условий квазистационарности, равновесия и т.п.

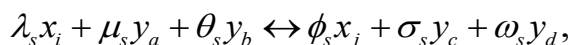
Если матрица A найдена, то система нелинейных параметрических функций определяется как базис независимых частных решений (зависящих только от k и ε) системы дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{\partial \rho}{\partial k} \cdot A = 0. \quad (3)$$

где $\rho_1(k, \varepsilon), \dots, \rho_\mu(k, \varepsilon)$ – базис нелинейных параметрических функций, μ – число линейно независимых столбцов матрицы (2).

Очевидно, что в вычислительном плане определение базиса нелинейных параметрических функций крайне трудоемкий процесс. Здесь речь идет об аналитических вычислениях с нелинейными выражениями.

Центральным результатом настоящей работы является теорема о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей. Матрица связей, вычисляемая по общей теории информативности кинетических параметров из выражений (2)-(3), однозначно определяется механизмом химической реакции. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют наблюдаемые вещества и элементарные стадии, в которых участвуют данные вещества, в качестве исходных веществ. Значение элемента определяется кинетическими параметрами (константой скорости, соответствующей элементарной стадии, и погрешностью измерений). Элементарная стадия, рассматриваемых химических реакций, имеет вид:



где x_i, x_j – концентрации наблюдаемых веществ, участвующих в s -й элементарной стадии; y_a, y_b, y_c, y_d – концентрации промежуточных веществ, участвующих в s -й элементарной стадии; $\lambda_s, \mu_s, \theta_s, \phi_s, \sigma_s, \omega_s$ – стехиометрические коэффициенты, участвующих в стадии веществ.

Теорема. Матрица связей однозначно определяется механизмом химической реакции.

Строкам матрицы связей A соответствуют кинетические параметры. Количество столбцов матрицы равно количеству наблюдаемых веществ. Доказательство теоремы следует из «специфичного» вида кинетической модели, рассматриваемых каталитических реакций. Механизмы данного типа реакций состоят из последовательно-параллельных элементарных стадий. Матрица Якоби, построенная согласно общей теории информативности кинетических параметров, будет иметь определенную структуру, характерную для рассматриваемых реакций.

В доказательстве теоремы рассмотрены три случая:

- x_i – исходное вещество только в одной элементарной стадии,
- x_i – исходное вещество в двух элементарных стадиях,
- x_i – продукт в элементарной стадии.

Установлен характер влияния вещества x_i на формирование матрицы Якоби и определена матрица связей для рассматриваемых случаев. Иные случаи могут рассматриваться как совокупность данных трех случаев, определение матрицы связей останется аналогичным.

Для химических реакций, имеющих небольшой размер, матрица связей может быть определена непосредственно из механизма реакции. Учитывая, что многие химические процессы на практике представляют собой системы большой размерности, определение матрицы связей из механизма реакции затруднительный процесс.

Взаимно однозначное соответствие между механизмом химической реакции и графом Вольперта [27, 28] позволяет сформулировать графические правила для исследования сложных схем химических реакций.

Разработан теоретико-графовый алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант:

1. Построить граф Вольперта механизма сложной химической реакции. Граф Вольперта представляет собой ориентированный двудольный граф, т.е. такой граф, на котором указаны направления всех его ребер, и вершины которого можно разделить на два непересекающихся множества (вершины-реакции и вершины-вещества) так, что вершины одного и того же множества не соединены между собой ребрами.

2. Выделить подграфы графа Вольперта путем исключения всех Y-вершин и X-вершин, имеющие только входящие ребра (вещества, которые являются продуктами в элементарных стадиях и не являются исходными веществами ни в какой другой элементарной стадии), а также W-вершин, для которых нет предшествующих X-вершин. Соответственно, исключить ребра инцидентные этим вершинам.

3. Выписать из полученного несвязного графа матрицу связей A. Строкам данной матрицы соответствуют константы скоростей элементарных стадий и члены, обусловленные погрешностью измерения исходных веществ и продуктов реакции. Количество столбцов матрицы равно количеству X-вершин. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют W-вершины и X-вершины, смежные в полученном графе. Значение элемента определяется ребром, соединяющим X-вершину с W-вершиной (кинетическая константа).

4. Базис нелинейных параметрических функций определяется как совокупность частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка (3).

Алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций реализован в среде Microsoft Visual C++ 2012 на языке программирования C++ [29].

Проиллюстрируем работу алгоритма и программы на примере нелинейного механизма окисления водорода на платиновом катализаторе [30]:

- | | |
|--|--|
| 1) $O_2 + 2Z \leftrightarrow 2OZ,$ | 1) $X_1 + 2Y_1 \leftrightarrow 2Y_2,$ |
| 2) $H_2 + 2Z \leftrightarrow 2HZ,$ | 2) $X_2 + 2Y_1 \leftrightarrow 2Y_3,$ |
| 3) $HZ + OZ \leftrightarrow ZOH + Z,$ | 3) $Y_3 + Y_2 \leftrightarrow Y_4 + Y_1,$ |
| 4) $ZOH + HZ \leftrightarrow H_2O + 2Z,$ | 4) $Y_4 + Y_3 \leftrightarrow X_3 + 2Y_1,$ |
| 5) $H_2 + OZ \leftrightarrow H_2O + Z.$ | 5) $X_2 + Y_2 \leftrightarrow X_3 + Y_1.$ |

Введем обозначения. Пусть $\{W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_{10}, W_{20}, W_{30}, W_{40}, W_{50}\}$ – элементарные стадии, $\{X_1, X_2, X_3\} = \{O_2, H_2, H_2O\}$ – исходные вещества и продукты реакции, $\{Y_1, Y_2, Y_3, Y_4\} = \{Z, OZ, HZ, ZOH\}$ – промежуточные вещества.

На рисунке 1 представлена главная форма программы для нахождения линейно-независимых комбинаций кинетических параметров.

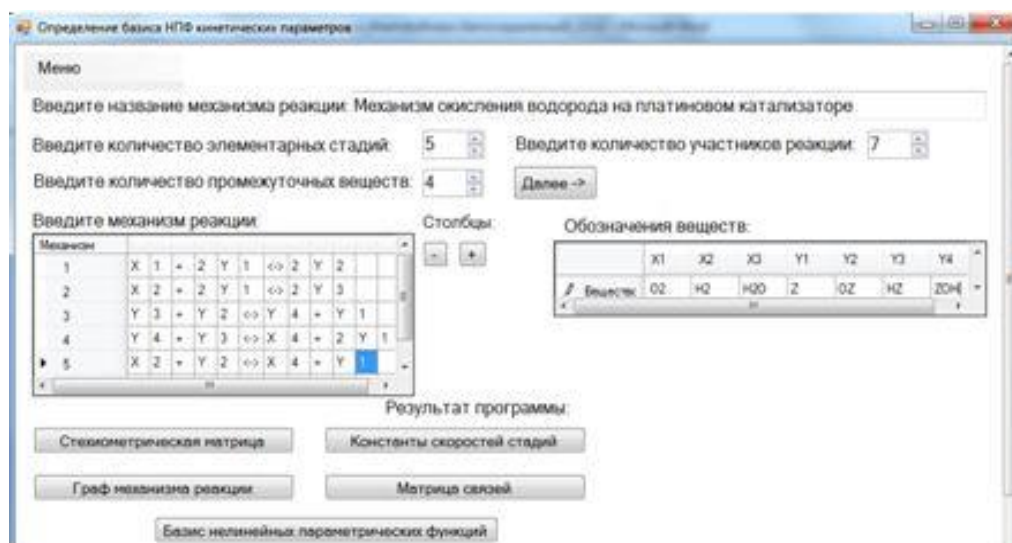


Рис. 1. Главная форма программы определения базиса нелинейных параметрических функций

На рис. 2, 3 представлены результаты формирования программой стехиометрической матрицы и констант скоростей стадий.

Стехиометрическая матрица:

Матрица	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
▶ 1	-1	0	0	-2	2	0	0
2	0	-1	0	-2	0	2	0
3	0	0	0	1	-1	-1	1
4	0	0	0	2	0	-1	-1
* 5	0	-1	0	1	-1	0	0

Рис. 2. Стехиометрическая матрица механизма окисления водорода на платиновом катализаторе

Константы скоростей стадий:

Константы стадий	1	2	3	4	5
▶ b+	k1	k2	k3	k4	k5
* b-	k10	k20	k30	k40	k50

Рис. 3. Константы скоростей стадий механизма окисления водорода на платиновом катализаторе

На рис. 4 представлена теоретико-графовая интерпретация механизма химической реакции. Жирными линиями выделен преобразованный подграф.

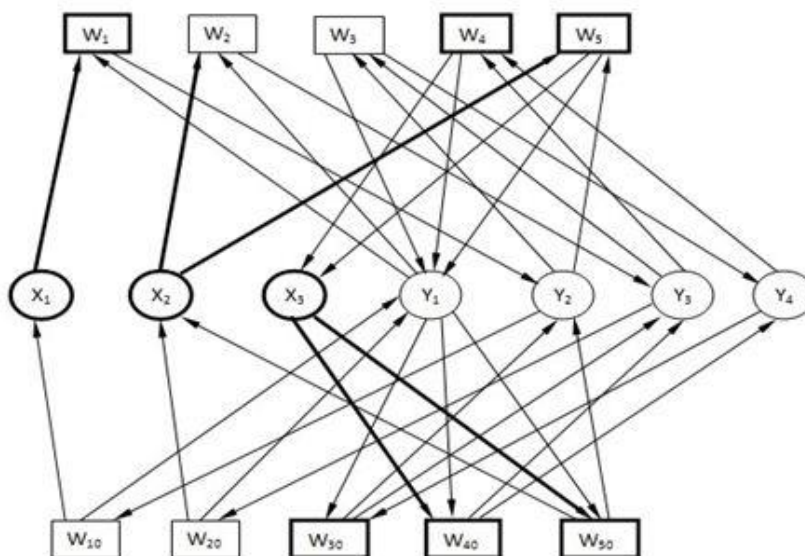


Рис. 3. Граф Вольперта реакции окисления водорода на платиновом катализаторе

Матрица связей A , определенная на основе анализа графа Вольперта, выглядит следующим образом:

$$A(k, \varepsilon) = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{40} \\ 0 & k_5 & 0 \\ 0 & 0 & k_{50} \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_2) & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_3) \end{pmatrix}$$

Построенная матрица связей аналогична матрице связей, которая получена при помощи метода декомпозиции по независимым маршрутам [31]. Соответствующая ей система:

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} &= 0, \\ k_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} + k_5 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_5} - (1 + \varepsilon_2) \frac{\partial \rho_2}{\partial \varepsilon_2} &= 0, \\ k_{40} \frac{\partial \rho_1}{\partial k_{40}} + k_{50} \frac{\partial \rho_1}{\partial k_{50}} - (1 + \varepsilon_3) \frac{\partial \rho_3}{\partial \varepsilon_3} &= 0; \end{aligned}$$

Частное решение можно представить как систему:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= k_1(1 + \varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_5} + k_5(1 + \varepsilon_2), \\ \rho_3 &= \frac{k_{40}}{k_{50}} + k_{50}(1 + \varepsilon_3). \end{aligned}$$

Эта система и есть базис независимых комбинаций кинетических параметров, однозначно определяемый на основании исходной информации об измеряемых веществах O_2 , H_2 и H_2O , обозначенных как X_1 , X_2 и X_3 соответственно.

Полученные новые параметры модели ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 , представляющие собой комбинации констант k_1 , k_2 , k_5 , k_{40} , k_{50} , ε_1 , ε_2 , ε_3 , показывают явный вид зависимости кинетических констант и приводят к уменьшению количества общего количества параметров модели.

Явный аналитический вид функциональных связей кинетических параметров упрощает процедуру оценки констант скоростей

элементарных стадий на практике. Предложенный метод становится основой для анализа информативности математических моделей сложных каталитических реакций. Разработанное программное обеспечение обеспечивает доступность использования результатов работы для широкого круга специалистов, занимающихся идентификацией параметров модели при решении обратных задач химической кинетики.

Список литературы

1. Боресков Г.К., Слинько М.Г. // Химическая промышленность. 1960. №3. С.193.
2. Слинько М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. XXII. Вып. 1. С. 5-14.
3. Слинько М. Г. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41, № 6. С. 933–946.
4. Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю. // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: «Химия». 2015. № 4. С. 52–59.
5. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977. 64 с.
6. Быков В.И. Прямые и обратные задачи в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1993. 288 с.
7. Спивак С.И., Горский В.Г. // Химическая физика. 1982. Т. 1. №2. С. 237–243.
8. Кудашев В.Р., Спивак С.И. // Теоретические основы химической технологии. 1992. Т. 26, № 6. С. 872–879.
9. Nancy J. Brown // Int J Chem Kinet. 1997. Vol. 29. P. 393–414.
10. Pepiot P., Pitsch H. // Comb. and Flame. 2008. P. 67–81.
11. Valorani M., Creta F. // Comb. and Flame. 2006. V. 146. P. 29–51.
12. Gou X., Sun W. // Comb. and Flame. 2010. V. 157. P. 1111–1121.
13. Лебедев А.В., Окунь М.В., Баранов А.Е. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 1. С. 43–52.
14. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: «Химия». 2019. № 3. С. 14–23.
15. Bock H.G. // Numerical Treatment of Inverse Problems in Chemical Reaction Kinetics. In Modelling of Chemical Reaction Systems, eds. K.Ebert, P.Deuflhard, W.Jager. Springer Series in Chemical Physics. 1981. V. 18. P. 102.
16. Damian V., Sandua A., Damian M., Potra F., Carmichael G.R. // Computers & Chemical Engineering. 2002. V. 26. P. 1567.
17. Горский, В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984. 241 с.
18. Погорелов, А.Г. Обратные задачи нестационарной химической кинетики. М.: Наука, 1988. 392 с.
19. Спивак С.И., Горский В.Г. // Доклады Академии наук СССР. 1981. Т. 257. №2. С. 412-415.
20. Спивак С.И., Горский В.Г. // Журнал структурной химии. 1988. Т. 29. – №6. С. 119-125.

21. Хориути, Дз. // Проблемы физ. химии. М.: Госхимиздат, 1959. С. 39-49.
22. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2012. Т.53. №3. С.326-357.
23. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. 918 с.
24. Спивак С.И., Исмагилова А.С., Гибяева Р.А. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т.19. №4. С.1126-1130.
25. Спивак С.И., Исмагилова А.С. // Журнал Средневолжского математического общества. 2013. Т.15. №1. С.23-27.
26. Спивак С.И., Исмагилова А.С., Хамитова И.А. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 434. № 4. С. 499-501.
27. Вольперт А. И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
28. Вольперт А.И. // Математический сборник. 1972. Т.88(130). №4(8). С.578-588.
29. Хамидуллина З.А., Исмагилова А.С. Определение базиса нелинейных параметрических функций для сложных каталитических реакций: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ // ФСИС (Роспатент) № 2018614581, дата рег. 10.04.2018.
30. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
31. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Математическое моделирование химических процессов: монография. Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. 115 с.

Об авторах:

ХАМИДУЛЛИНА Зульфия Абударовна - аспирант кафедры физической химии и химической экологии, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, shakirova111@mail.ru

ИСМАГИЛОВА Альбина Сабирьяновна – доктор физико-математических наук, доцент, зав. кафедрой управления информационной безопасностью, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, ismagilovaas@yandex.ru

СПИВАК Семен Израилевич – доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой математического моделирования, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, semen.spivak@mail.ru

ANALYSIS INFORMATIVITY OF KINETIC PARAMETERS OF COMPLEX CHEMICAL REACTIONS

Z.A. Khamidullina, A.S. Ismagilova, S.I. Spivak

Bashkir State University

In this paper parametric identification of complex chemical reactions is presented. The theorem on the correspondence of the structure of the mechanism of a complex chemical reaction with a matrix of bonds is formulated and proved. The graph and theoretic algorithm to solve of the inverse problems of the chemical kinetic allowing to show the number and type of independent combinations of the rate constants of the elementary stages directly from the graph of the chemical reactions is developed.

Keywords: *inverse problems, basis of nonlinear parametric functions, reaction mechanism, graph of the reaction mechanism.*