

## В СРЕДНЕВОЛЖСКОМ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

УДК 544.47

**Построение двусторонних оценок решения прямой задачи химической кинетики**© В. А. Вайтiev<sup>1</sup>, С. А. Мустафина<sup>2</sup>

**Аннотация.** На основе методов интервального анализа получены границы решения прямой задачи химической кинетики, обусловленного интервальным представлением кинетических параметров.

**Ключевые слова:** кинетические параметры, интервальный анализ.

**1. Введение**

Точность решения прямой задачи химической кинетики зависит от точности кинетических параметров, входящих в описание математической модели исследуемого процесса. Как правило, кинетические параметры (константа скорости, энергия активации) определяются экспериментально либо при решении обратной задачи. Это означает, что данные параметры содержат погрешность, величина которой может достигать более 20%. Поэтому при решении прямой задачи целесообразно задавать кинетические параметры не числами, а интервалами. Отсюда возникает задача построения гарантированных оценок приближенных решений, а также разработка алгоритмов и комплекса программ, позволяющих проводить анализ чувствительности решения.

**2. Построение алгоритма анализа чувствительности решения прямой задачи к погрешности кинетических параметров**

Основная идея заключается в анализе частных производных решения по параметрам. Этот подход во многом пересекается со стандартным анализом чувствительности, и для его реализации используется аппарат интервального анализа.

Рассмотрим систему

$$x'_i = f_i(t, x, k), \quad i = 1, \dots, n, \quad t \in (0, l), \quad (2.1)$$

$$x(0) = x_0,$$

где  $x_0 \in \mathbb{R}^n$  - вектор начальных значений,  $x_0 \in \mathbf{x}_0$ ;  $k \in \mathbb{R}^n$  - вектор параметров,  $k \in \mathbf{k}$ ;  $x \in \mathbb{R}^n$  - вектор начальных значений,  $x \in \mathbf{x}$ ; причем далее будем считать, что  $x$  есть функция от  $t$ ,  $k$ ,  $x_0$ :  $x = x(t, k, x_0)$ .

<sup>1</sup> Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак; vladimirvaytiev@yandex.ru.

<sup>2</sup> Заведующий кафедрой математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак.

Будем искать решение системы (2.1) в виде  $x = (x_1, \dots, x_n)^T \in \mathbf{x}$ , где  $x_i = [x_i] = \{x_i \in \mathbb{R} | \underline{x}_i \leq x_i \leq \bar{x}_i\}$ ,  $\underline{x}_i$ ,  $\bar{x}_i$  - нижние и верхние границы компонентов вектора неизвестных соответственно. Аналогичное представление характерно для вектора параметров  $k = (k_1, \dots, k_m)^T \in \mathbf{k}$ .

В работе [1] представлены определения и теоремы, позволяющие построить алгоритм интервального решения. Приведем данные формулировки для задач химической кинетики.

**О п р е д е л е н и е 2.1.** Минимальное по ширине двустороннее решение  $x$  задачи (2.1) будем называть оптимальным.

Оценим  $\bar{x}^{(i)}$  - верхнюю границу  $\mathbf{x}(t)$  по  $i$ -й координате  $\bar{x}^{(i)} \geq x_i$ . Для оценки  $\bar{x}^{(i)}$  рассмотрим систему ОДУ

$$\begin{aligned} \tilde{x}' &= f(t, \tilde{x}, \tilde{k}), \quad \tilde{k} \in \tilde{\mathbf{k}}, \\ \tilde{x}(0) &= \tilde{x}_0 \in \tilde{\mathbf{x}}_0. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Здесь

$$\tilde{\mathbf{k}}_j = \begin{cases} \bar{k}_j, & \text{если } \mathbf{x}_{ij}^k(t) \leq 0, \\ \underline{k}_j, & \text{если } \mathbf{x}_{ij}^k(t) \geq 0, \\ \mathbf{k}_j, & \text{если } \mathbf{x}_{ij}^k(t) \ni 0, \end{cases} \tag{2.3}$$

и

$$\tilde{\mathbf{x}}_0 = \begin{cases} \bar{x}_{0j}, & \text{если } \mathbf{x}_{ij}^0(t) \leq 0, \\ \underline{x}_{0j}, & \text{если } \mathbf{x}_{ij}^0(t) \geq 0, \\ \mathbf{x}_0, & \text{если } \mathbf{x}_{ij}^0(t) \ni 0, \end{cases} \tag{2.4}$$

где  $\mathbf{x}_{ij}^k(t)$  - интервальное расширение  $\partial x_i / \partial k_j$  и  $\mathbf{x}_{ij}^0(t)$  - интервальное расширение  $\partial x_i / \partial x_{0j}$ .

Интервальные функции  $x_{ij}^k(t)$  и  $x_{ij}^0(t)$  можно определить, одновременно решая систему (2.1) и системы ОДУ

$$x_{ij}^{k'} = \sum_{l=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_l}(t, x, k) x_{lj}^k + \frac{\partial f_i}{\partial x_{k_j}}(t, x, k), \tag{2.5}$$

$$x_{ij}^k(0) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, m,$$

$$x_{ij}^{0'} = \sum_{l=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_{x_l}}(t, x, k) x_{lj}^0, \tag{2.6}$$

$$x_{ij}^0(0) = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, n,$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера.

**Т е о р е м а 2.1.** Пусть

$$0 \notin \frac{\partial f_i}{\partial x_{k_j}}(0, \mathbf{x}^0, \mathbf{k}), \tag{2.7}$$

$$0 \notin \frac{\partial f_i}{\partial x_{x_k}}(0, \mathbf{x}^0, \mathbf{k}), \tag{2.8}$$

где  $i, k = 0, \dots, n$ ,  $j = 1, \dots, m$ . Тогда существует  $t_0 > 0$  такое, что

$$0 \notin \mathbf{x}_{ij}^k(t), \quad 0 \notin \mathbf{x}_{ij}^0(t).$$

Таким образом, до момента  $t_0 > 0$  можно построить оптимальные границы множества решений системы ОДУ.

В случае, если интервалы  $\mathbf{x}_{ij}^k(t)$  и  $\mathbf{x}_{ij}^0(t)$  содержат в себе 0, то система (2.2) содержит интервальные параметры и решается, к примеру, следующим двусторонним методом.

Пусть существуют вещественные функции [2]  $G^l(t, y_1, \dots, y_n, z_1, \dots, z_n)$ ,  $l = 1, 2$ , такие что при  $\underline{y} \leq \bar{y}$  и  $\underline{z} \leq \bar{z}$  выполнены следующие неравенства

$$G_i^l(t, \underline{y}, \bar{z}) \leq G_i^l(t, \bar{y}^{[y_i]}, \underline{z}), \quad l = 1, 2, \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $y^{[z_i]} = (y_1, \dots, y_{i-1}, z, y_{i+1}, \dots, y_n)$ . Кроме того, выполнены неравенства

$$G_i^1(x, x) < f_i(x, k) < G_i^2(x, x).$$

**Т е о р е м а 2.2.** Пусть вектор-функции  $\underline{x}, \bar{x} \in \mathbb{R}^n$  удовлетворяют соотношениям

$$\underline{x}' \leq G^1(t, \underline{x}, \bar{x}), \quad (2.9)$$

$$\bar{x}' \geq G^2(t, \bar{x}, \underline{x}),$$

$$\underline{x}(0) \leq \underline{x}_0,$$

$$\bar{x}(0) \geq \bar{x}_0.$$

Тогда любое решение  $x$  системы (2.1) с начальным условием  $\underline{x}_0 \leq x(0) \leq \bar{x}_0$  удовлетворяет оценкам

$$\underline{x}_t \leq x(t) \leq \bar{x}_t.$$

Заметим, что при этом  $G_1(t, \underline{x}, \bar{x} \leq \inf f(t, x, k)$ ,  $G_2(t, \bar{x}, \underline{x} \geq \sup f(t, x, k)$ , и в качестве  $G$  можно взять границы монотонного по включению интервального расширения функции  $f$ .

**О п р е д е л е н и е 2.2.** Функция  $f$  называется изотонной, если выполняется условие  $x \leq y \Rightarrow f(x) \leq f(y)$ , и антитонной, если  $x \leq y \Rightarrow f(x) \geq f(y)$ . Функция называется монотонной, если она изотонная или монотонная.

Пусть функция  $f(x, y)$  изотонная по  $x$  и антитонная по  $y$ , тогда интервальное расширение  $f(x, y)$  имеет вид

$$\underline{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f(\underline{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}), \quad \bar{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f(\bar{\mathbf{x}}, \underline{\mathbf{y}}).$$

Систему (2.9) можно переписать таким образом:

$$\underline{x}'_i \leq \underline{f}_i(t, \mathbf{x}^{[\underline{x}_i]}, \mathbf{k}), \quad (2.10)$$

$$\bar{x}'_i \geq \bar{f}_i(t, \mathbf{x}^{[\bar{x}_i]}, \mathbf{k}),$$

$$\underline{x}(0) \leq \underline{x}_0,$$

$$\bar{x}(0) \geq \bar{x}_0.$$

Решение построенной системы дает в общем случае более широкое, чем оптимальное, двустороннее решение.

В случае возможности представления системы (2.10) в виде

$$\underline{x}' = f(t, \underline{x}, k^1), \quad (2.11)$$

$$\bar{x}' = f(t, \bar{x}, k^2),$$

$$\underline{x}(0) = \underline{x}_0,$$

$$\bar{x}(0) = \bar{x}_0,$$

где  $k^i \in \mathbf{k}$ ;  $\underline{x}$  и  $\bar{x}$  являются некоторыми частными решениями исходной системы и, следовательно, они оптимальны.

**Л е м м а 2.1.** Пусть выполнены следующие условия:

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \neq 0, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (2.12)$$

$$\text{sign} \frac{\partial f_i}{\partial k_j} = \text{const}, \quad j : \text{wid}(\mathbf{k}_j) \neq 0, \quad \forall k \subseteq \mathbf{k}, \quad \forall x \subseteq \mathbf{x}. \quad (2.13)$$

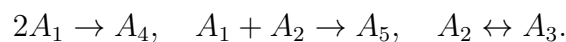
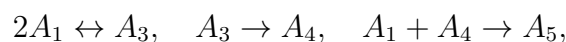
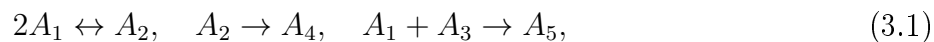
Тогда система (2.10) имеет вид (2.11).

### 3. Решение прямой задачи на примере реакции олигомеризации $\alpha$ -метилстирола

Рассмотрим этапы решения прямой задачи химической кинетики на примере реакции олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола. Введем следующие обозначения:  $A_1$  -  $\alpha$ -метилстирол,  $A_2$  - 4-метил-2,4-дифенилпентен-1,  $A_3$  - 4-метил-2,4-дифенилпентен-2,  $A_4$  - 1,1,3-триметил-3-фенилиндан,  $A_5$  - тримеры.

Реакция олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола привлекает внимание исследователей тем, что продукты реакции являются ценным нефтехимическим сырьем. Насыщенный циклический димер - 1,1,3-триметил-3-фенилиндан представляет интерес в качестве смазочного или изоляционного материала, стойкого к радиолитическому распаду теплоносителя, реактивного топлива. Фенилиндан применяют в качестве пластификатора оргстекла и склеивающих счетчиков ядерных излучений. Линейные ненасыщенные димеры - 4-метил-2,4-дифенилпентен-1 и 4-метил-2,4-дифенилпентен-2 используются как растворители для лаков, диэлектрические жидкости, основа смазочных масел, материалы для получения фрикционных жидкостей, пластификаторы каучуков.

Совокупность химических превращений, описывающих реакцию олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола, с учетом введенных выше обозначений представляется следующей схемой стадий [3]:



Согласно закону действующих масс кинетические уравнения, соответствующие схеме химических превращений (2.13), можно выразить уравнениями:

$$\omega_1 = k_1 x_1^2 - k_{10} x_2, \quad \omega_4 = k_4 x_2, \quad \omega_7 = k_7 x_1 x_3, \quad (3.2)$$

$$\omega_2 = k_2 x_1^2 - k_{11} x_3, \quad \omega_5 = k_5 x_3, \quad \omega_8 = k_8 x_1 x_4,$$

$$\omega_3 = k_3 x_1^2, \quad \omega_6 = k_6 x_2 x_1, \quad \omega_9 = k_9 x_2 - k_{12} x_3,$$

где  $\omega_i(t, x, k)$  - скорость  $i$ -й стадии (моль/л/ч),  $i = 1, \dots, 9$ ;  $t \in (0, 5)$  - время реакции (ч);  $x = (x_1, \dots, x_5)^T$  - вектор концентраций компонентов (мольные доли);  $k = (k_1, \dots, k_{12})^T$  - вектор параметров - кинетических констант скоростей  $j$ -й реакции, причем

$k_j = k_j^0 \exp(-E_j/(RT))$ ,  $j = 1, \dots, 12$ , энергии активации  $E_j$  (Дж/моль) и универсальная газовая постоянная  $R$  (Дж/мольК) - константы,  $T = T(t)$  - температура (К).

Экспериментальные данные получены в термостатируемом лабораторном реакторе с мешалкой периодического действия. Такой реактор достаточно корректно может быть описан в приближении идеального смешения. При разработке математического описания данного реактора учитывается изменение числа молей (или реакционного объема) в ходе протекания химических реакций. Это отражается матрицей стехиометрических коэффициентов.

Тогда уравнения материального баланса процесса олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола имеют вид [4]:

$$\frac{d(Nx_i)}{dt} = F_i, \quad (3.3)$$

$$F_i = \sum_{j=1}^9 \nu_{ij} \omega_j$$

с начальными условиями  $t = 0$ :  $x_i = x_i^0$ . Здесь  $N$  - относительное изменение числа молей реакционной среды,  $\nu_{ij}$  - стехиометрические коэффициенты веществ, участвующих в реакции. Систему уравнений (3.2) замыкает условие нормировки по компонентам жидкой фазы

$$\sum_{i=1}^5 x_i = 1.$$

Продифференцировав уравнение (3.2), получим

$$\frac{d(Nx_i)}{dt} = N \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dN}{dt}. \quad (3.4)$$

Отсюда, учитывая условие нормировки и выражая  $dx_i/dt$  из (3.3), получим кинетическую модель сложной (многостадийной) реакции, учитывающей изменение числа молей в ходе ее проведения

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i - x_i F_N}{N} = f_i(t, x, k), \quad (3.5)$$

$$\frac{dN}{dt} = F_N = f_N(t, x, k),$$

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = 1, \dots, 5,$$

$$x_N(0) = x_N^0 = 1.$$

Правые части уравнения (3.2) с учетом матрицы стехиометрических коэффициентов следующие:

$$F_1 = -2\omega_1 - 2\omega_2 - 2\omega_3 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8, \quad (3.6)$$

$$F_2 = \omega_1 - \omega_4 - \omega_6 - \omega_9,$$

$$F_3 = \omega_2 - \omega_5 - \omega_7 + \omega_9,$$

$$F_4 = \omega_3 + \omega_4 + \omega_5 - \omega_8,$$

$$F_5 = \omega_6 + \omega_7 + \omega_8,$$

$$F_N = -\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8.$$

При решении прямой задачи интервальным методом были использованы численные значения кинетических констант, определенные при решении обратной кинетической задачи на базе математического описания процесса олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола и экспериментальных данных, полученных в термостатируемом лабораторном реакторе с мешалкой периодического действия при температуре  $80^\circ\text{C}$  и 10 %-ной концентрации катализатора.

| $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $k_4$ | $k_5$ | $k_6$ | $k_7$ | $k_8$ | $k_9$ | $k_{10}$ | $k_{11}$ | $k_{12}$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
| 1,222 | 0,095 | 0,212 | 0,066 | 0,010 | 0,368 | 0,024 | 0,861 | 0,105 | 1E-5     | 0,000    | 0,114    |

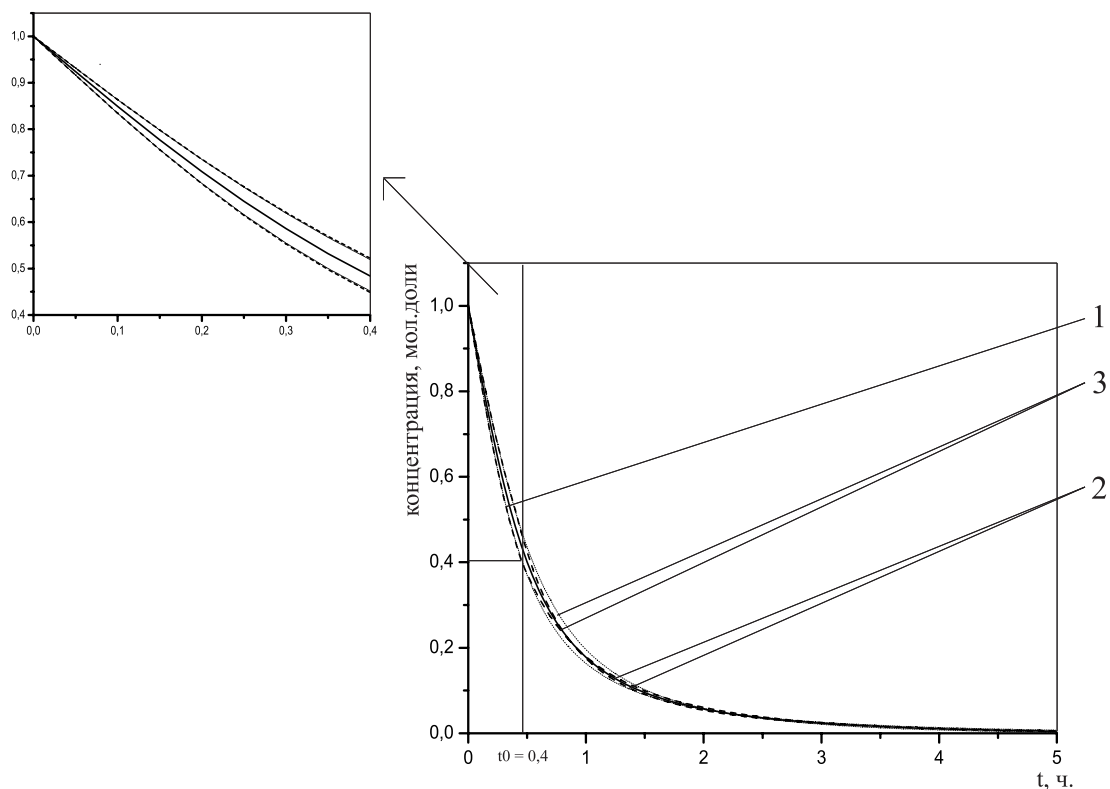
Таблица 1: Численные значения кинетических констант

Для системы уравнений, описывающей кинетическую модель реакции олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола, как и для большинства уравнений химической кинетики, выполняются условия (2.12). Условия (2.13), как правило, наоборот не выполняются, что подтверждается в том числе и в нашем случае. Следовательно, решая систему (3.5), приведенную к виду системы (2.10), неравенства в которой заменяются частным случаем равенств, обыкновенным двусторонним методом, не удастся получить оптимальное решение. Двустороннее решение получается шире истинного. Значительного уменьшения ширины решения при использовании обыкновенного двустороннего метода можно добиться за счет введения дифференциального уравнения, учитывающего дополнительную информацию о протекании химической реакции. Однако выполняются условия теоремы 2.1., согласно которой существует такой момент времени  $t_0 > 0$ , до которого возможно построить оптимальные границы множества решений системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

На рис. (3.1) - (3.3) представлено графическое решение прямой кинетической задачи для реакции олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола. В качестве кинетических констант подобраны интервалы, содержащие 10 %-процентную погрешность от экспериментальных значений.

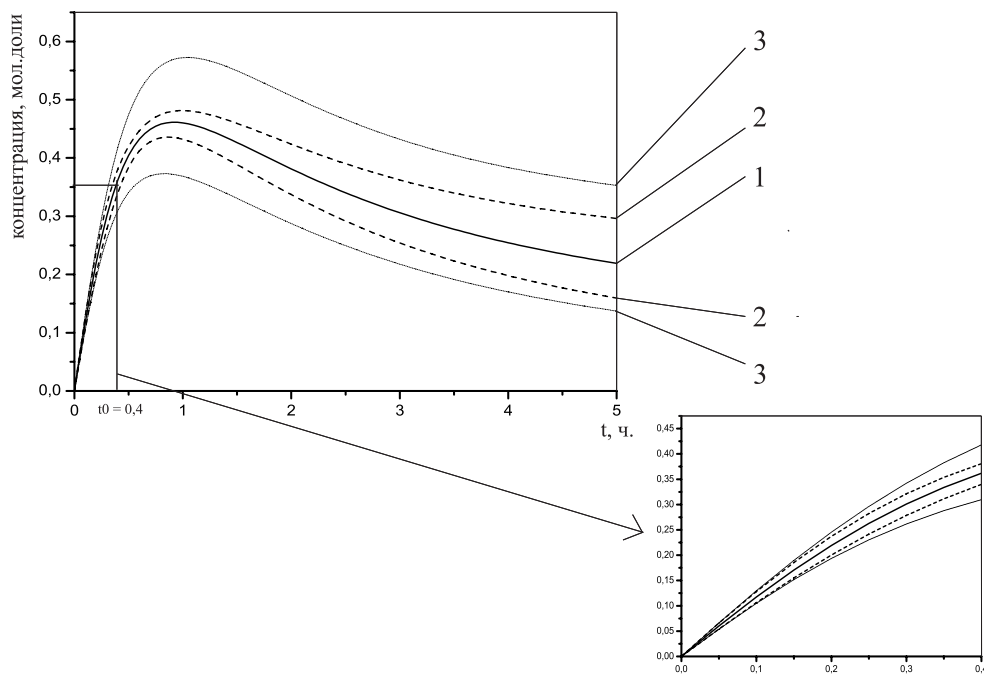
Предложенный метод интервального анализа чувствительности при 10 %-процентной погрешности от экспериментальных значений позволяет построить оптимальные границы интервального решения до момента времени  $t_0 = 0,4$  (ч).

Анализ результатов, полученных при изменении величины погрешности кинетических параметров в диапазоне от 5 % до 10 %, позволяет сделать вывод, что погрешность экспериментальных данных не изменяет динамику кривых, при этом выход основных продуктов чувствителен к погрешности не более, чем на 15% - 30%. Кроме того, при увеличении погрешности в кинетических параметрах уменьшается временной интервал, на котором возможно построение оптимальных границ множества решений прямой задачи предложенным методом.



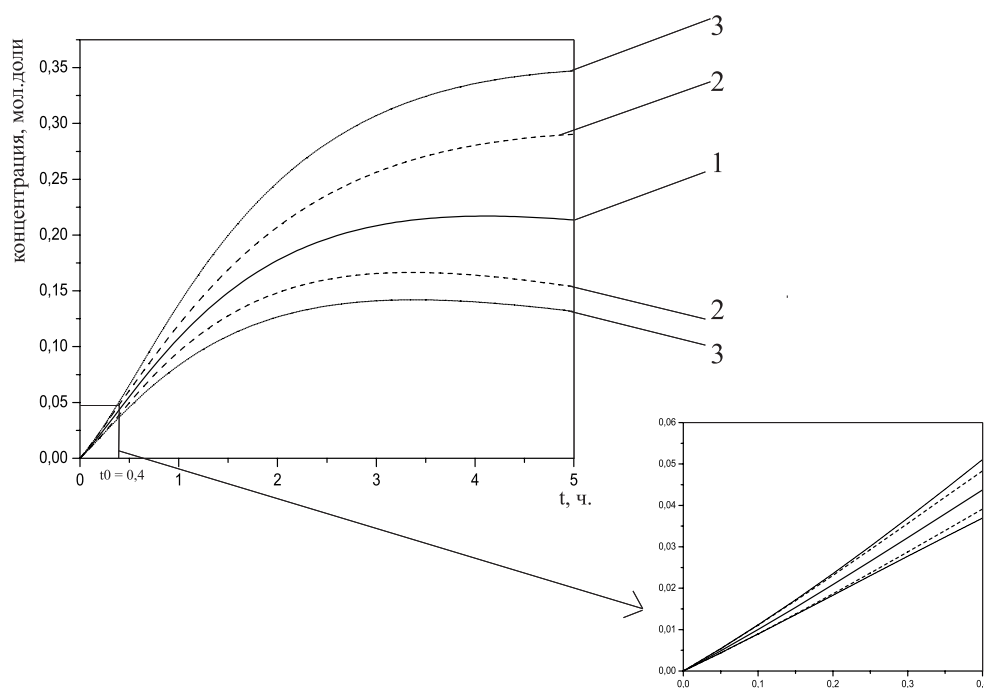
Р и с у н о к 3.1

Изменение концентрации продукта  $\alpha$ -метилстирола (в мольных долях): 1 - точное решение, 2 - двустороннее решение, 3 - решение, полученное методом интервального анализа чувствительности



Р и с у н о к 3.2

Изменение концентрации продукта 4-метил-2,4-дифенилпентен-1 (в мольных долях): 1 - точное решение, 2 - двустороннее решение, 3 - решение, полученное методом интервального анализа чувствительности



Р и с у н о к 3.3

Изменение концентрации продукта 4-метил-2,4-дифенилпентен-2 (в мольных долях): 1 - точное решение, 2 - двустороннее решение, 3 - решение, полученное методом интервального анализа чувствительности

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добронец Б. С., *Интервальная математика*, КГУ, Красноярск, 2004.
2. Курпель Н. С., Шувар Б. А., *Двусторонние неравенства и их приложения*, Наук.думка, Киев, 1980.
3. Байтимерова А. И., Мустафина С. А., Спивак С. И., "Поиск оптимального управления в каскаде реакторов для процессов с переменным реакционным объемом", *Системы управления и информационные технологии*, 2008, № 2 (32).
4. Мустафина С. А., Байтимерова А. И., Степашина Е. В., "О свойствах решения задач моделирования каталитических процессов с переменным реакционным объемом", *Труды Средневолжского математического общества*, **12:3** (2010), 145–150.

## Creation of bilateral estimates of the solution of a direct problem of chemical kinetics

© V. A. Vaytiev<sup>3</sup>, S. A. Mustafina<sup>4</sup>

**Abstract.** On the basis of methods of interval analysis the limits of the solution of a direct problem of the chemical kinetics, caused by interval representation of kinetic parameters, are received.

**Key Words:** kinetic parameters, interval analysis.

<sup>3</sup> Graduate student of mathematical modeling, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak; vaytievva@yandex.ru.

<sup>4</sup> Head of Mathematical Modelling Chair, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak.