

## В СРЕДНЕВОЛЖСКОМ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

УДК 519.854

**Качественная оценка влияния неопределенности в кинетических параметрах на результаты теоретической оптимизации**© О. А. Антонова<sup>1</sup>, С. А. Мустафина<sup>2</sup>, С. И. Спивак<sup>3</sup>

**Аннотация.** В работе изучен вопрос о качественной неизменности в случае поиска оптимальных температурных условий проведения химических равновесных реакций.

**Ключевые слова:** качественная неизменность, неопределенность в кинетических параметрах.

**1. Введение**

В ходе эксперимента химические константы (константы реакции  $k_i$  и энергии активаций  $E_i$ ) определяются обычно с некоторым интервалом, ширина которого показывает степень их пригодности для практических задач, т.е. эти параметры находятся в условиях неопределенности:

$$(k_i^0)^{cp} - \Delta k_i^0 \leq k_i \leq (k_i^0)^{cp} + \Delta k_i^0, \quad (1.1)$$

$$E_i^{cp} - \Delta E_i \leq E_i \leq E_i^{cp} + \Delta E_i. \quad (1.2)$$

Рассмотрим влияние неопределенности в кинетических параметрах химических реакций на расчет оптимальной температуры. При решении задачи может возникнуть ситуация, что оптимальная температура находится внутри заданного ограничения (качество 1), либо находится только на его границах (качество 2). Если при этом в условиях неопределенности кинетических данных качество не меняется, то температура называется качественно неизменной. Местоположение оптимальной температуры определяет разные аппаратные условия ведения процесса: изотермические или неизотермические [1].

**2. Постановка задачи**

Любая сложная химическая реакция может быть представлена в виде сочетания простых реакций (обратимых, параллельных или последовательных). Рассмотрим обратимую реакцию, состоящую из  $n$  последовательных стадий:



<sup>1</sup>Ассистент кафедры математики и информатики, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; Antonova\_olga22@mail.ru

<sup>2</sup>Заведующий кафедрой математики и информатики, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; Mustafina\_SA@rambler.ru

<sup>3</sup>Заведующий лабораторией математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; S.Spivak@bashnet.ru

Разделение друг от друга последовательных стадий этой реакции определяется путем подбора такой температуры, при которой выполняется требование максимального выхода продукта  $i$ -ой стадии. С другой стороны, по технологическим условиям на температуру накладывается ограничение:  $T_{min} \leq T \leq T_{max}$ .

Построим математическую модель для данного равновесного процесса [2]. Из курса термодинамики известно, что:

$$k_1^p = \frac{x_2}{x_1}, k_2^p = \frac{x_3}{x_2}, \dots, k_n^p = \frac{x_{n+1}}{x_n}, \tag{2.2}$$

где  $k_i^p$  – константа равновесия,  $x_i$  – равновесная концентрация  $i$ -го продукта ( $i = 1, \dots, n$ ). Согласно закону материального баланса:

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1. \tag{2.3}$$

В матричном виде модель (2.2)-(2.3) примет вид:

$$\begin{pmatrix} -k_1^p & 1 & \dots & 0 \\ 0 & -k_2^p & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

Для энергий активации  $E_i^+, E_i^-$  примем во внимание дополнительное ограничение:  $Q_i = E_i^+ - E_i^- > 0$ .

Решая систему (2.2), получим:

$$x_2 = P_1 x_1, x_3 = P_2 x_2, \dots, x_{n+1} = P_n x_n, \text{ где } P_i = \prod_{s=1}^n k_s^p. \tag{2.5}$$

Запишем выражение для равновесной концентрации, зависящее только от температуры:

$$x_s = \frac{P_s}{\sum_{i=1}^n P_i}.$$

Тогда производная для  $x_s (s = 1, \dots, n)$  примет вид:

$$x_s' = \frac{P_s P_s' \left( \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{P_s} - \frac{\sum_{i=1}^n P_i'}{P_s'} \right)}{\left( \sum_{i=1}^n P_i \right)^2}.$$

Знак  $x_s'$  будет зависеть от знака выражения в числителе [3]:

$$\left( \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{P_s} - \frac{\sum_{i=1}^n P_i'}{P_s'} \right). \tag{2.6}$$

Учитывая соотношение (2.5), получим:

$$P_s = \prod_{i=1}^s k_i \exp \left( - \frac{\sum_{i=1}^s Q_i}{RT} \right)$$

или, введя обозначения,

$$\tilde{E}_s = \sum_{i=1}^s Q_i, \tilde{k}_s^0 = \prod_{i=1}^s k_i^0,$$

получим

$$P_s = \tilde{k}_s^0 \exp \left( - \frac{\tilde{E}_s}{RT} \right).$$

Отметим важное свойство коэффициентов  $E_s$  – монотонность:

$$i \leq j \Leftrightarrow \tilde{E}_i \leq \tilde{E}_j.$$

Тогда выражение (2.6) примет вид:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{k}_i}{\tilde{k}_s} \exp \left( - \frac{\tilde{E}_i - \tilde{E}_s}{RT} \right) - \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{E}_i \tilde{k}_i^0}{\tilde{E}_s \tilde{k}_s^0} \exp \left( - \frac{\tilde{E}_i - \tilde{E}_s}{RT} \right) = \\ = \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{k}_i^0}{\tilde{k}_s^0} \left( 1 - \frac{\tilde{E}_i}{\tilde{E}_s} \right) \exp \left( - \frac{\tilde{E}_i - \tilde{E}_s}{RT} \right). \end{aligned}$$

Замена

$$\begin{aligned} a_i = \frac{\tilde{k}_i^0}{\tilde{k}_s^0} \left( 1 - \frac{\tilde{E}_i}{\tilde{E}_s} \right), z = \exp \left( - \frac{1}{RT} \right), \\ r_i = \tilde{E}_s - \tilde{E}_i, i = \overline{1, l}, r_i = \tilde{E}_i - \tilde{E}_s, i = \overline{l+1, n} \end{aligned}$$

приводит к функционалу, являющемуся суммой полинома (если  $\tilde{E}_i$  - целые числа, то с целочисленными степенями) и некоторой функции обратных степеней:

$$P_s(z) = \sum_{i=1}^{s-1} a_i z^{-r_i} + \sum_{i=s+1}^n a_i z^{r_i}. \quad (2.7)$$

Проанализируем (2.7).

1.  $a_i > 0$  при  $i = \overline{1, s-1}$ ;  $a_s = 0$ ;  $a_i > 0$  при  $i = \overline{s+1, n}$ . В силу монотонности одинакового типа функций  $-z^{r_i}$  ( $n > 0$ )  $P_s(z)$  – есть монотонно убывающая функция.

2. Исследуем поведение функции в граничных точках:  $z = 0$ ,  $z = +\infty$ ,  $s \in \{2, \dots, n-1\}$ , т.е. существуют коэффициенты разных знаков:

а)  $\lim_{z \rightarrow +0} P_s(z) = +\infty$ , т.к.  $a_i$ , соответствующие мономам с отрицательными степенями,

положительны;

б)  $\lim_{z \rightarrow +\infty} P_s(z) = -\infty$ , т.к.  $a_i$ , соответствующие мономам с положительными степенями,

отрицательны.

$$s = 1$$

$$P_s(z) = \sum_{s=2}^n a_i z^{r_i} < 0 \quad (z \geq 0),$$

$$s = n$$

$$P_s(z) = \sum_{s=1}^{n-1} a_i z^{-r_i} > 0 \quad (z \geq 0).$$

3. Выкладки пунктов 1 и 2 позволяют сделать выводы:

а)  $s \in \{2, \dots, n - 1\}$ , в силу непрерывности  $P_s(z)$  на  $D(P_s) = [-\infty; +\infty]$  существует  $z^* : P_s(z^*) = 0$ ,

б)  $s = 1$ ,  $P_s(z) < 0$ , для любого  $z > 0$ ,

в)  $s = n$ ,  $P_s(z) > 0$ , для любого  $z > 0$ .

4. Т.к.  $P_s(z)$  – монотонно убывающая функция, следовательно,

а)  $s \in \{2, \dots, n - 1\}$ , из того, что  $P_s(z) > 0$ , для любого  $z \leq z^*$  и  $P_s(z) < 0$ , для любого  $z \geq z^*$ , получим точку максимума  $z^*$ .

б)  $s = 1$ ,  $P_s(z) < 0$ , для любого  $z > 0$ , имеем  $x_s(T)$  – убывающая функция, т.е. максимальный выход продукта получим при минимальной температуре.

в)  $s = n$ ,  $P_s(z) > 0$ , для любого  $z > 0$ , имеем  $x_s(T)$  – возрастающая функция, т.е. максимальный выход продукта получим при максимальной температуре.

Таким образом показано, что существует как промежуточная точка оптимума, так и граничная точка как точка максимума. Иными словами,  $U_s = Z$ .

### 3. Вычислительный эксперимент

Изучим вопрос влияния неопределенности в термодинамических параметрах на результаты теоретической оптимизации и как следствие из этого - требование к точности определения параметров, необходимых для гарантированного прогноза условий проведения реакции.

В качестве исходных данных были выбраны параметры пассивации никелевых катализаторов ( $n = 6$ ):

$$E_1 = 4,1 \quad \text{Ккал/моль}, \quad E_2 = 45,7 \quad \text{Ккал/моль}, \quad E_3 = 47,9 \quad \text{Ккал/моль},$$

$$E_4 = 48,25 \quad \text{Ккал/моль}, \quad E_5 = 48,4 \quad \text{Ккал/моль}, \quad E_6 = 48,5 \quad \text{Ккал/моль}.$$

Уровень ошибки составляет ( $\sim 10\%$  относит.):

$$E_i(1 - \alpha) < E_i < E_i(1 + \alpha), \quad \overline{i = 1, 6}.$$

Температурный интервал  $T^I = [293^\circ K, 473^\circ K]$ . Результаты расчета показали, что подобная точность дает основания утверждать о наличии внутреннего максимума и выделения его границы  $U_s = [293^\circ K, 313^\circ K]$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонова О.А., Мустафина С.А. Чувствительность оптимального температурного режима для параллельной реакции к вариациям кинетических констант. // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13, №3(1). – С.847-848.
2. Круглов А.В. Двухсторонние оценки оптимальных решений при математическом моделировании химических процессов: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. / Уфа – 1990. – 159 с.

3. Мустафина С.А. Оптимизация равновесных процессов в условиях неопределенности по константам равновесия. // Труды Средневолжского математического общества. – 2006. – Т. 8, № 1. – С. 282-287.
4. Боресков Г.К. Катализ в производстве. – М.: Госхиммздат, 1954. – 348 с.
5. Шокин Ю.И. Интервальный анализ. – Новосибирск: Наука, 1981. – 112 с.

# Qualitative valuation of uncertainty influence in kinetic parameters on results of the theoretical optimization.

© O. A. Antonova<sup>4</sup>, S. A. Mustafina<sup>5</sup>, S. I. Spivak<sup>6</sup>

**Abstract.** In the work the question of a qualitative invariance in the case of searching optimum temperature conditions for carrying out chemical equilibrium reactions is studied.

**Key Words:** qualitative invariance, uncertainty in kinetic parameters.

## REFERENCES

1. Antonova O.A., Mustafina S.A. Relation an optimum temperature mode for parallel reaction to variations of kinetic constants. // Bulletin Bashkir University. – 2008. – V.13, №3(I). – P.847-848.
2. Kruglov A.V. Bilateral estimations of optimum decisions at mathematical modeling of chemical processes: Diss.... kand.fiz.-mat.nauk./ Ufa – 1990. – 159 p.
3. Mustafina S.A. Optimization of equilibrium processes in the conditions of uncertainty on balance constants. // Trudy Srednevolzskogo Matematicheskogo Obshchestva. – 2006. – V. 8, № 1. – P. 282-287.
4. Boreskov G.K. Catalysis in manufacture. – M.: Goschimizdat, 1954. – 348 p.
5. Shokin U.I. Lectures on a mathematical stability theory. – Novosibirsk: Nauka, 1981. – 112 p.

---

<sup>4</sup>Assistant of Mathematics and Computer science Chair, Sterlitamaksky branch of the Bashkir State University, Sterlitamak; Antonova\_olga22@mail.ru

<sup>5</sup>Head of Mathematics and Computer science Chair, Sterlitamaksky branch of the Bashkir State University, Sterlitamak; Mustafina\_SA@rambler.ru

<sup>6</sup>Head of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa; S.Spivak@bashnet.ru