
ОБЩИЕ
ВОПРОСЫ

УДК 544.4

ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

© 2019 г. А. С. Исмагилова^а, З. А. Хамидуллина^{а, б, *}, С. И. Спивак^{а, с}, Н. Д. Морозкин^а

^аБашкирский государственный университет, Уфа, 450074 Россия

^бУфимский нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

^сИнститут нефтехимии и катализа РАН, Уфа, 450075 Россия

*E-mail: shakirova111@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 20.06.2019 г.

Предметом исследования настоящей работы являются обратные задачи идентификации механизмов сложных химических реакций. Предложен теоретико-графовый метод определения базиса параметрических функций кинетических параметров математических моделей сложных каталитических реакций. На основе разработанного алгоритма реализована программа для анализа информативности математической модели механизма каталитических реакций. Работа алгоритма проиллюстрирована на реакции изотопного обмена протия на дейтерий.

Ключевые слова: механизм химической реакции, кинетическая модель, обратная задача, информативность, граф механизма реакции, базис параметрических функций

DOI: 10.1134/S0023119319060093

Основная проблема при решении обратных задач химической кинетики для сложных химических реакций — недоинформативность измерений. Непосредственному измерению доступна только часть участвующих в реакции веществ. Следствием недоинформативности становится неединственность решения обратной задачи.

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 [1–6]. При анализе кинетических моделей широкое распространение получили методы анализа матрицы чувствительности веществ к константам скоростей элементарных реакций [1] и анализа скорости производства веществ [3]. В работах [4, 5] применены комбинированные подходы для анализа кинетических параметров и упрощения кинетических механизмов. Модели, используемые на практике, в основном, являются нелинейно параметризованными и больших размерностей. Построение оценок констант для нелинейных химических реакций возможно только при линеаризации по параметрам, что влияет на точность математических моделей. Аналитические вычисления нелинейных систем больших размеров трудоемкий процесс. Следовательно, требуется со-

здание новых методов идентификации нелинейной кинетики химических реакций.

В [7, 8] построена методология анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, основанная на теории неявных функций, позволяющая выделить базис параметрических функций кинетических параметров, допускающих однозначную оценку по заданному типу кинетического эксперимента.

Использование аппарата теории графов по-новому ставит задачу анализа идентифицируемости механизмов химических реакций. Возникает задача о выделении геометрической структуры механизма сложной химической реакции, в рамках которой решение обратной задачи инвариантно относительно доступного массива измерений. Общим методом геометрического описания механизмов сложных реакций стали графы, введенные А.И. Вольпертом [9]. Взаимно однозначное соответствие между механизмом химической реакции и его графом позволяет сформулировать графические правила для исследования сложных схем химических реакций.

В [10] предложен теоретико-графовый метод нахождения независимых маршрутов. Определение базиса параметрических функций для исходной сложной системы эквивалентно анализу для нескольких систем, соответствующих независимым маршрутам. В [11] разработано и описано

программное обеспечение теоретико-графовых методов определения базисных маршрутов сложной химической реакции.

Анализ информативности кинетических параметров усложняется большой размерностью реальных механизмов реакций. Возникает необходимость создания методов упрощающих задачу идентификации механизмов сложных химических реакций.

Цель настоящей работы – разработка теоретико-графового метода анализа информативности измерений. Основной результат состоит в доказательстве соответствия характеристик решения обратных задач с геометрической структурой механизма, определяемой графом реакции.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ АНАЛИЗА ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Кинетическая модель сложной реакции в квазистационарном режиме с начальными условиями может быть представлена в виде:

$$\frac{dx}{dt} = f_1(x, y, k_p), \quad 0 = f_2(x, y, k_p), \quad x_p(0) = x_{p0}, \quad (1)$$

где x, y – вектора концентраций измеряемых и промежуточных веществ соответственно. Так как любое измерение сопровождается погрешностью: $x_p = x \cdot (1 + \varepsilon)$, где $\varepsilon = \{\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m\}$ – вектор погрешностей измерений, m – количество измеряемых веществ. Таким образом, погрешность измерений входит в множество определяемых параметров и формируется вектор $k_p = \{k_1, \dots, k_n, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m\}$, где $\{k_1, \dots, k_n\}$ – вектор кинетических параметров, n – количество констант элементарных стадий. Для концентраций промежуточных веществ в стационарном режиме выполняется равенство $(dy/dt) = 0$, означающее, что алгебраическая сумма скоростей образования и распада промежуточных веществ равна нулю. Функции f_1, f_2 выписываются в соответствии с законом действующих масс.

В работе [7] было показано, что для решения задачи определения базиса параметрических функций достаточно исследовать матрицу Якоби, явный вид которой определяется правыми частями системы (1):

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k_p} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k_p} \right).$$

Число функций, входящих в базис, определяется как число независимых столбцов в матрице U . Это число будет меньше общего числа определяемых параметров, если существует отличная от тривиальной матрица A , зависящая только от k и ε , так что

$$UA \equiv 0. \quad (2)$$

Выполнение условия (2) следует из того, что концентрации промежуточных веществ определяются из специальных условий типа условий квазистационарности, равновесия и т.п., исключение этих концентраций и подстановка их в уравнения для измеряемых концентраций существенно меняет выражение для кинетических зависимостей. Они становятся функциями не индивидуальных констант, а нелинейными параметрическими функциями, число функционально независимых среди которых меньше общего числа констант, из чего следует неединственность решения обратной задачи.

Если матрица A найдена, то система независимых параметрических функций определяется как базис независимых частных решений системы дифференциальных уравнений: $\frac{\partial p}{\partial k} A = 0$.

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАЗИСА ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Построение графа Вольперта. Граф Вольперта представляет собой ориентированный двудольный граф – граф, на котором указаны направления всех его ребер, и вершины которого можно разделить на вершины-реакции (W -вершины) и вершины-вещества (X - и Y -вершины, где X – исходные вещества и продукты реакции, Y – промежуточные вещества). Направление ребер определяется следующим образом. Если вещество расходуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-вещества к вершине-реакции. Если вещество образуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-реакции к вершине-веществу. Если вещество не участвует в реакции, то соответствующие вершины не соединены ребром.

Исключение Y - X -вершин, которые имеют только входящие ребра в графе Вольперта (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, исключаются ребра инцидентные этим вершинам.

Выписывание из преобразованного графа матрицы связей A . Строкам данной матрицы соответствуют кинетические параметры. Количество столбцов матрицы равно количеству X -вершин. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют вершины-реакции и вершины-вещества, смежные в преобразованном графе.

Определение базиса НПФ кинетических параметров

Меню

Введите название механизма реакции: Механизм реакции изотопного обмена протия на дейтерий

Введите количество элементарных стадий: 5 Введите количество участников реакции: 6

Введите количество промежуточных веществ: 3 Далее->

Введите механизм реакции: Столбцы: Обозначения веществ:

Механизм	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3
1	X 1	+	2	Y 1	<->	2
2	X 2	+	2	Y 1	<->	2
3	Y 2	+	Y 3	<->	X 3	+
4	Y 2	+	X 2	<->	X 3	+
5	Y 3	+	X 1	<->	X 3	+

Вещество: H2, D2, HD, Z, HZ, DZ

Результат программы:

Стехиометрическая матрица Константы элементарных стадий

Граф механизма реакции Матрица связей

Базис нелинейных параметрических функций

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

Значение элемента определяется ребром, соединяющим вершину-вещество с вершиной-реакцией (кинетическая константа).

Базис параметрических функций определяется как система частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка.

Из преобразованного графа Вольперта можно выписать кинетические зависимости $\rho = \rho(k, \epsilon)$, полученные в работе [12].

Пример. На основе изложенного алгоритма рассмотрим механизм реакции изотопного обмена протия на дейтерий:

- 1) $H_2 + 2Z \leftrightarrow 2HZ$,
- 2) $D_2 + 2Z \leftrightarrow 2DZ$,
- 3) $HZ + DZ \leftrightarrow HD + 2Z$,
- 4) $HZ + D_2 \leftrightarrow HD + DZ$,
- 5) $DZ + H_2 \leftrightarrow HD + HZ$.

Введем обозначения: $\{X_1, X_2, X_3\} = \{H_2, D_2, HD\}$ — исходные вещества и продукты реакции, $\{Y_1, Y_2, Y_3\} = \{Z, HZ, DZ\}$ — промежуточные веще-

ства, $\{W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_{10}, W_{20}, W_{30}, W_{40}, W_{50}\}$ — элементарные стадии.

На рис. 1 представлена главная форма программы, определяющей базис нелинейных параметрических функций. Входными данными, вводимыми пользователем, являются количество стадий в механизме, общее количество участников, количество промежуточных веществ, механизм реакции, химические формулы участников реакции. На основе входных данных программа формирует стехиометрическую матрицу, константы элементарных стадий. В программе реализована теоретико-графовая интерпретация механизма реакции. Основным результатом работы программы является определение матрицы связей, на основе анализа стехиометрической матрицы и констант элементарных стадий. И, как следствие, определение базиса нелинейных параметрических функций [13].

На рис. 2 представлен граф Вольперта механизма химической реакции. Жирными линиями выделен преобразованный подграф.

Матрица связей A выглядит следующим образом:

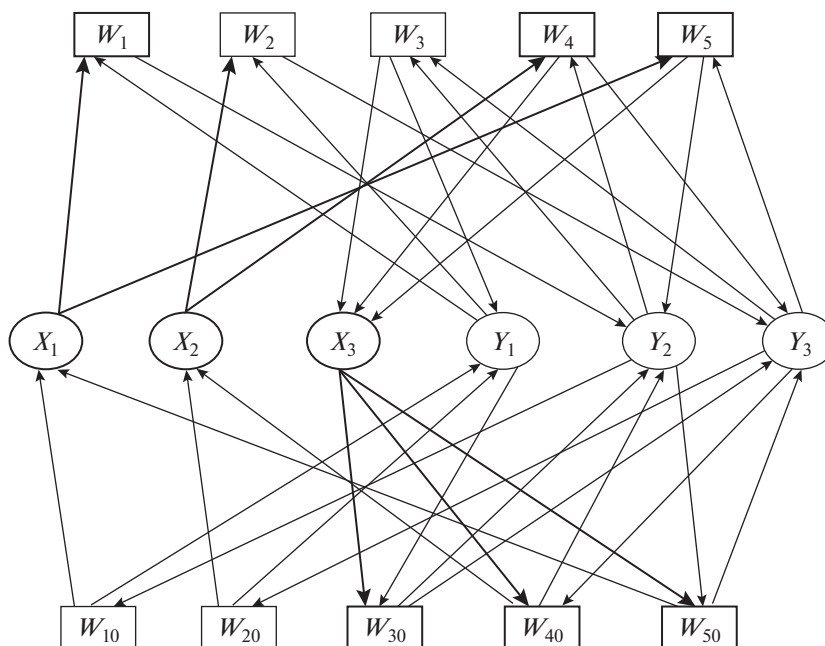


Рис. 2. Граф Вольперта реакции изотопного обмена протия на дейтерий.

$$A = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{30} \\ 0 & k_4 & 0 \\ 0 & 0 & k_{40} \\ k_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{50} \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_2) & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_3) \end{pmatrix}.$$

Построенная матрица связей аналогична матрице связей, которая получена в работе [14]. Соответствующая ей система:

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} + k_5 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_5} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} &= 0, \\ k_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} + k_4 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_4} - (1 + \varepsilon_2) \frac{\partial \rho_2}{\partial \varepsilon_2} &= 0, \\ k_{30} \frac{\partial \rho_3}{\partial k_1} + k_{40} \frac{\partial \rho_1}{\partial k_{40}} + k_{50} \frac{\partial \rho_1}{\partial k_{50}} - (1 + \varepsilon_3) \frac{\partial \rho_3}{\partial \varepsilon_3} &= 0; \end{aligned}$$

частным решением которой, могут быть параметрические функции:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{k_1}{k_5} + k_5(1 + \varepsilon_1), \\ \rho_2 &= \frac{k_2}{k_4} + k_4(1 + \varepsilon_2), \\ \rho_3 &= \frac{k_{30}}{k_{50}} + \frac{k_{40}}{k_{50}} + k_{50}(1 + \varepsilon_3). \end{aligned}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен оригинальный метод определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров с помощью теоретико-графового анализа механизма химической реакции и компьютерного моделирования. Разработанный метод позволяет связать информативность кинетических параметров с геометрической структурой механизма реакции. Данная теория существенна для идентификации кинетических параметров сложных механизмов химических реакций, нелинейных относительно промежуточных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Башкортостан (проект 17–47–020068).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nancy J. Brown, Guoping Li // Int J Chem Kinet. 1997. V. 29. P. 393.
2. Kazakov A., Chaos M. // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 7003.

3. *Pepiot P., Pitsch H.* // 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA. 2005. P. 324.
4. *Gou X., Sun W.* // Comb. and Flame. 2010. V. 157. P. 1111.
5. *Лебедев А.В., Окунь М.В., Баранов А.Е., Деминский М.А., Потапкин Б.В.* // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 1. С. 43.
6. *Шакуров И.Р., Асадуллин Р.М.* // Биофизика. 2014. Т. 59. № 2. С. 414.
7. *Горский В.Г., Спивак С.И.* // Журн. структурной химии. 1988. Т. 29. № 6. С. 119.
8. *Кудашев В.Р., Спивак С.И.* // Теоретические основы химической технологии. 1992. Т. 26. № 6. С. 872.
9. *Вольперт А.И., Худяев С.И.* Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М: Наука, 1975.
10. *Спивак С.И., Исмаилова А.С.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 431.
11. *Спивак С.И., Исмаилова А.С., Ахмеров А.А.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 4. С. 247.
12. *Асадуллин Р.М., Бахтизин Р.Н.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 755.
13. *Хамидуллина З.А., Исмаилова 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.
14. *Спивак С.И., Исмаилова А.С.* Математическое моделирование химических процессов. Уфа: РИЦ БашГУ, 2014.