

УДК 519.6; 544.4

doi 10.26089/NumMet.v19r327

## ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ИДЕНТИФИЦИРУЕМОСТИ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Л. Ф. Нурисламова<sup>1</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>2</sup>

Авторами статьи ведутся работы, направленные на разработку численного подхода к анализу параметрической идентифицируемости модели химической реакции методами анализа чувствительности для эффективного исследования и управления процессом химической реакции. Целью настоящей работы является определение параметров, подлежащих идентификации в условиях задаваемой погрешности измерений, химической реакции на примере процесса пиролиза пропана и определение незначимых параметров модели. Выполнена редукция 157-стадийной детальной схемы пиролиза пропана к 30-стадийной схеме. Предложена кинетическая модель для анализа низкотемпературного пиролиза пропана. Модель адекватно описывает выход наблюдаемых продуктов реакции при атмосферном давлении. Идентифицированы параметры кинетической модели пиролиза пропана путем решения обратной задачи химической кинетики.

**Ключевые слова:** идентификация параметров, кинетическая модель, анализ чувствительности, математическое моделирование.

**1. Введение.** Эффективное внедрение новых процессов в промышленность и проектирование отдельных химических производств невозможно без установления структуры и динамики химического превращения. Математическая модель всегда характеризуется неким набором параметров, которые могут определяться с определенной погрешностью, связанной с неточностью измерений, отсутствием или невозможностью замеров, неполным пониманием исследуемых механизмов и многим другим. Все это ведет к неточности решения задач, которые ставятся в рамках модели. Таким образом, задача определения параметров модели имеет множество решений, параметры локально неидентифицируемы. В этой связи, проблема идентификации кинетических моделей сложных реакций имеет важное научное и практическое значение и является актуальной и в настоящее время.

Пик интереса исследователей к проблемам параметрической идентифицируемости моделей химической кинетики пришелся на 80-е годы прошлого века. Первые работы Э. Уолтера, В.Г. Горского, С.И. Спивака и др. [1–4] послужили фундаментом в этой области. В этих работах значительное внимание уделяется изучению свойств моделей, содержащих неидентифицируемые параметры. Так, согласно высказыванию Э. Уолтера [1], “для практики наиболее важным свойством модели является не идентифицируемость, а неидентифицируемость”. В работах [2–4] проведено детальное математическое исследование проблемы идентифицируемости: приведена классификация типов неединственности решения обратных задач химической кинетики в зависимости от типа эксперимента и построена методология анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, позволяющая выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей реакций, допускающих однозначное оценивание по разным типам кинетического эксперимента. В указанных работах под идентифицируемостью понимается возможность однозначного оценивания параметров математической модели по экспериментальным данным. Хотя сформирована теория и методология анализа идентифицируемости моделей химических реакций, тем не менее ряд вопросов еще остается нерешенным. Трудность состоит в том, что использование этой теории связано со сложными аналитическими вычислениями, применение которых сильно затрудняется из-за большой размерности в реальных задачах построения кинетических моделей. Развитие вычислительной техники и численных методов анализа математических моделей позволяет подойти к проблеме идентифицируемости с другой стороны.

Авторами настоящей статьи ведутся работы, направленные на разработку численного подхода к анализу параметрической идентифицируемости, включающего в себя критерии идентифицируемости модели,

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября, 141, 450075, г. Уфа; науч. сотр., e-mail: Nurislamova\_LF@mail.ru

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября, 141, 450075, г. Уфа; ст. науч. сотр., e-mail: IrekMars@mail.ru

а также процедуры для исключения неидентифицируемости и редуцирования кинетической модели [5–7]. Отметим, что в нашей статье ставится задача параметрической идентифицируемости в окрестности некоторого значения параметра, которая носит название локальной идентифицируемости. Локальная идентифицируемость обеспечивает единственность решения задачи параметрической идентификации в некоторой окрестности точки параметрического пространства, а глобальная идентифицируемость — единственность решения этой задачи во всем параметрическом пространстве.

Главной целью математизации химической кинетики должно быть повышение эффективности решения ее задач и установление механизмов реакций. При этом строгая постановка задач химической кинетики отнюдь не подразумевает учет всех факторов, определяющих тот или иной процесс. Речь идет лишь о выработке критериев достаточно строгого разделения факторов на существенные и несущественные. Модель может содержать так называемые “незначимые” параметры, изменение значений таких параметров на несколько порядков может практически не влиять на качество описания физико-химических процессов. Поэтому идентификацию параметров модели следует проводить для наиболее влияющих на описание процесса параметров, где под идентифицируемостью подразумевается возможность определения параметров исследуемой модели с заданной точностью. Таким образом, при идентификации параметров может возникнуть задача, направленная на уменьшение размерности модели путем удаления “незначимых” параметров, т.е. задача редуцирования модели. Для редуцирования кинетических моделей исследователями предложено достаточно много методов. Среди них следует отметить первые методы, относящиеся к классу методов разделения времени (Time Scale Separation Methods), которые до сих пор не утратили своей актуальности, особенно у исследователей химиков, и современные методы, такие как метод анализа графа прямых связей (нацелен на исключение веществ схемы механизма реакции) и методы анализа чувствительности [8–15]. Для устранения незначимых параметров используют метод анализа чувствительности кинетической модели реакции, который в последние годы получил большое распространение, что связано с развитием вычислительной техники и компьютерного моделирования. Эффективность и высокая точность данного метода показана во многих работах, целью которых являлось упрощение математической модели реакции [14, 15]. Однако применимость упомянутых методов ограничивается невозможностью или затруднительностью получения кинетической модели, описывающей процесс в широком диапазоне условий. Существующие подходы, как правило, основаны на анализе чувствительности температуры, концентраций всех либо одного из веществ, скорости стадий, скорости тепловыделения и др. к вариации кинетических параметров модели. Однако при таком подходе интерпретация получаемых результатов анализа не проста: требуется анализировать матрицы коэффициентов чувствительности большой размерности, построенные для различных условий проведения процесса (в частности, при различных температурах и временах контакта). Для устранения возможных затруднений с анализом полученных матриц и для улучшения качества редуцирования авторами развивается оригинальная методика проведения анализа чувствительности.

Процедура редуцирования и идентификации параметров математической модели рассмотрена ниже на примере модели процесса пиролиза пропана. Целью работы является определение параметров, подлежащих идентификации в условиях задаваемой погрешности измерений, и определение незначимых параметров модели.

**2. Математическая модель.** Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакции пиролиза пропана, представляют собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений для модели изотермической нестационарной реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе по закону действующих масс [16]. Математическая модель процесса построена при следующих допущениях:

- 1) в связи с тем, что длина реактора превышает его диаметр, используется модель “идеального вытеснения”; рассматривается статический режим работы реактора;
- 2) температура в реакторе электронагревательными элементами поддерживается постоянной по длине трубы и во времени;
- 3) теплофизические параметры процесса (теплоемкость, плотность и др.) постоянные и не зависят от состава смеси.

Уравнение, описывающее реакцию разложения/образования продуктов и промежуточных веществ реакции, движущихся по реактору, имеет вид

$$u \frac{dx_i}{dl} = \sum_{j=1}^N B_{ij} \cdot w_j, \quad i = 1, \dots, M, \quad (1)$$

Скорость  $u$  может быть выражена через массовый расход смеси в реакционной зоне:

$$u = \frac{m}{\rho S} = \frac{m}{\rho \pi D^2 / 4}. \quad (2)$$

Уравнения скоростей химических реакций:

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}, \quad j = 1, \dots, N. \quad (3)$$

Константы скоростей реакций, подчиняющиеся закону Аррениуса, связаны с температурой следующими уравнениями:

$$k = A_i (T/298)_i^n e^{-E_i/RT}. \quad (4)$$

Начальные условия:  $x_i(0) = x_i^0$  — концентрация вещества на входе в реактор.

Выше приняты следующие обозначения:  $x_i$  — концентрации участвующих в реакции веществ (моль/л);  $M$  — количество веществ;  $N$  — количество стадий,  $B_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты;  $\alpha_{ij}$  — отрицательные элементы  $B_{ij}$ ;  $\beta_{ij}$  — положительные элементы  $B_{ij}$ ;  $w_j$  — скорость  $j$ -й стадии (моль/(л · с));  $k_j, k_{-j}$  — константы скорости прямой и обратной стадии соответственно (1/с или л/(моль · с));  $u$  — скорость движения реакционной смеси по трубе (мм/с);  $\rho$  — плотность реакционной среды (кг/мм<sup>3</sup>);  $S$  — площадь сечения реактора (мм<sup>2</sup>);  $D$  — диаметр реактора (мм);  $l$  — координата по длине реакционной зоны (мм);  $L$  — длина реакционной зоны (мм);  $A_i$  — предэкспоненциальный множитель (1/с или л/(моль · с));  $E_i$  — энергия активации  $i$ -й стадии (кДж/моль);  $n_i$  — температурная экспонента;  $R$  — газовая постоянная (ккал/(моль · К));  $T$  — температура (К).

Скорость движения реакционной смеси по трубе выражена через массовый расход реакционной среды и вычислена на основе аппроксимационной зависимости расхода от температуры по экспериментальным данным. Полученная система уравнений, представляющая собой систему жестких обыкновенных дифференциальных уравнений, решалась численно методом Гира в среде Matlab R2012b.

**3. Процедура определения параметров модели, подлежащих идентификации.** Параметры модели, подлежащие идентификации, определялись путем анализа чувствительности функционала математической модели к вариации констант скоростей стадий. Анализ чувствительности математической модели к изменению ее входных параметров является важным первоначальным этапом при моделировании кинетики процесса. На основании данного анализа можно выявить ключевые параметры модели и наиболее эффективно подходить к решению обратной задачи для нахождения оптимальных значений кинетических параметров. Тем самым можно определить те стадии и вещества, которые являются ключевыми в процессе исследуемой реакции, и исключить из рассмотрения те, которые влияют незначительно.

Выделяют глобальные и локальные методы анализа чувствительности. Нормированные локальные коэффициенты чувствительности концентрации вещества  $x_i$  к константе скорости  $j$ -й стадии могут быть вычислены как частные производные от концентраций компонентов системы по константам скорости  $S_{ij} = \frac{k_j}{x_i} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial k_j}$  [17] или по формуле конечно-разностного приближения

$$S_{ij} = \frac{k_j}{x_i} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial k_j} \approx \frac{k_j}{x_i} \cdot \frac{\Delta x_i}{\Delta k_j}, \quad (5)$$

где  $\Delta k_j$  — малое приращение  $j$ -го параметра при условии, что остальные параметры не изменяются.

Одним из лучших методов глобального анализа чувствительности признан метод, разработанный российским ученым И.М. Соболевым [18]. Однако следует признать, что данный метод является вычислительно затратным и требует большого числа запусков модели. Глобальный анализ чувствительности, в отличие от локального, позволяет проанализировать поведение кинетических кривых во всей области значений параметров. Глобальный коэффициент характеризует вклад дисперсии  $D_i$  индивидуального параметра  $k_j$  к полной дисперсии  $D$  функции  $f_i = u \frac{dx_i}{dl}$ ,  $i = 1, \dots, M$ . Для полного учета влияния переменной  $x_i$  используют полные глобальные показатели чувствительности  $S_i^{\text{tot}}$ , предложенные в [15]. Расчет этого показателя может быть основан на вычислении дисперсии  $D_{-i}$ , полученной в результате изменения всех параметров за исключением параметра  $x_i$ :

$$S_i^{\text{tot}} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij} + \dots = \frac{D - D_{-i}}{D}. \quad (6)$$

Для устранения возможных затруднений с анализом полученных наборов данных при анализе чувствительности математической модели в настоящей работе предложена следующая процедура проведения анализа чувствительности. Предлагается анализировать чувствительность функционала математической модели к изменению констант скоростей стадий (либо к кинетическим параметрам Аррениуса), где функционал характеризует меру близости расчетных значений по имеющейся и измененной схемам реакции возмущением ее параметров в различные моменты времени и/или для различных температур:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^R g_i (x_{ijk}^{\text{sh1}} - x_{ijk}^{\text{sh2}})^2, \quad (7)$$

где  $x_{ij}^{\text{sh1}}$  — расчетные значения концентраций веществ, полученные по исходной схеме;  $x_{ij}^{\text{sh2}}$  — расчетные значения концентраций веществ, полученные изменением (возмущением) параметров в схеме;  $g_i$  — вес вещества, который вводится для того, чтобы все переменные имели одинаковую значимость;  $N$  — количество точек температур;  $M$  — количество веществ;  $R$  — количество точек по времени.

Анализ чувствительности функционала типа (7) позволяет выявить те параметры, которые обеспечивают наибольший (или наименьший) вклад в погрешность при моделировании реакции. Математическая модель может содержать параметры, изменение значений которых не влияет на качественное и количественное описание процесса. Вклад таких параметров в значение функционала не будет иметь большого значения. Поэтому стадии, которые не служат для моделирования кинетических кривых веществ, можно исключить из рассмотрения. Параметры, которые следует идентифицировать, определяются диапазоном условий (температурой, давлением, временем реакции), для которых требуется адекватно описывать выход наблюдаемых веществ. Пусть, например, для описания процесса используется совокупность  $M$  стадий, которая позволяет решить ее некоторым методом с эффективностью  $P$ . Исключим из этой схемы одну стадию и решим снова поставленную задачу, используя тот же метод. Если окажется, что эффективность решения задачи не изменилась (относительное отклонение расчетных значений не превышает 2%), то это означает, что исключенный параметр не содержит никакой информации при описании процесса в заданных условиях. Такой параметр будем называть незначимым (не подлежащим идентификации). Если же эффективность решения задачи снизилась, то указанный параметр содержит значимую информацию, и такой параметр будем называть значимым (подлежащим идентификации).

**4. Результаты вычислительных экспериментов.** В основу расчетов была положена детальная схема пиролиза пропана, полученная на основе анализа и комбинирования схем, приведенных в работах S.D. Raseev, M. Saeys, N.M. Marinov, T.H. Мухиной [19]. Детальная схема включает в себя 157 стадий и 21 вещество. Экспериментальные данные по процессу предоставлены сотрудниками Института катализа СО РАН им. Г.К. Борескова [20].

**4.1. Результаты локального анализа чувствительности.** Были проведены исследования кинетических параметров данной реакции путем анализа чувствительности функционала математической модели реакции, построенной по детальной схеме реакции, к вариации констант скоростей стадий.

Выбор метода анализа чувствительности зависит от вида функции математической модели, вычислительной сложности задачи, количества входных параметров и особенностей конкретной задачи. Согласно исследованиям [15], для задач большой размерности (порядка 100 параметров) рекомендуется использовать методы локального анализа чувствительности из-за высокой вычислительной сложности задачи. Поэтому, вследствие высокой размерности задачи, для 157-стадийной схемы первоначально использовалась процедура локального анализа чувствительности функционала к изменению констант скорости стадий по формуле конечно-разностного приближения (5).

В качестве функционала был выбран функционал вида (7). В функционал было включено суммирование по основным и побочным веществам реакции; для побочных продуктов задавалось большее значение весовой функции ( $g_i = 3$ ), чтобы учесть их влияние.

В качестве исходных значений концентраций веществ  $x_{ijk}^{\text{sh1}}$ , с которыми проводилось сравнение, были взяты значения, полученные численным решением системы (1)–(4) со следующими начальными условиями. На вход реакционной зоны подавался чистый пропан с расходом 4,05 л/ч, нормальное атмосферное давление. В качестве температурного диапазона был выбран интервал, в котором проводились экспериментальные данные: 820–980 К. В функционал было включено суммирование квадратов отклонений расчетных значений концентраций веществ для различных температур от 820 до 980 К с шагом 20 К. Наибольший интерес для анализа представляет собой момент времени, соответствующий концу реакционной зоны, где определяется выход продуктов реакции. Поэтому анализ чувствительности проводился для одного момента времени, соответствующего концу реакционной зоны.

При проведении локального анализа для каждого анализируемого параметра модели (константа ско-

рости стадий) задача запускалась по одному разу с изменением значения параметра на 5%. На основании проведенного анализа была получена 58-стадийная схема (редуцированная схема 1) путем исключения параметров, для которых значения коэффициентов чувствительности были менее  $10^{-3}$ .

Для проверки точности описания процесса, частично редуцированной схемой 1, были проанализированы расчетные зависимости концентраций основных и побочных веществ реакции от времени при разных температурах. Максимальное отклонение с расчетами по детализированной схеме составило 0,1%.

Схема пиролиза пропана (редуцированная схема 2) с оптимизированными значениями кинетических параметров

| №  | Стадия  | $A, 1/с$ или $л/(мол \cdot с)$ | $E, кДж/моль$ | $n$   |
|----|---|--------------------------------|---------------|-------|
| 1  | $C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot$                | $2,78E + 18$                   | 376           | -1,8  |
| 2  | $C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_8$                | $2,83E + 13$                   | 0             | -0,5  |
| 3  | $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$                   | $4,31E + 12$                   | 155           | 1,19  |
| 4  | $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$                   | $4,09E + 12$                   | 4,15          | 1,49  |
| 5  | $C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7 \cdot$       | $2,98E + 08$                   | 29,93         | 3,65  |
| 6  | $C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7 \cdot$     | $5,48E + 08$                   | 22,95         | 3,46  |
| 7  | $C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7 \cdot$           | $2,55E + 12$                   | 28,27         | 2,548 |
| 8  | $C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + iso-C_3H_7 \cdot$         | $1,13E + 12$                   | 18,71         | 2,4   |
| 9  | $n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$              | $1,2E + 13$                    | 126           | 0     |
| 10 | $iso-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$               | $1,6E + 13$                    | 150           | 0     |
| 11 | $n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$                 | $1,09E + 13$                   | 149           | 0,17  |
| 12 | $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow n-C_3H_7 \cdot$                 | $1,3E + 13$                    | 13,64         | 0     |
| 13 | $C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_6 + n-C_3H_7 \cdot$   | $9,7E + 08$                    | 38,25         | 3,65  |
| 14 | $C_3H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + iso-C_3H_7 \cdot$ | $4,79E + 10$                   | 36,92         | 3,1   |
| 15 | $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow H_2 \cdot + C_3H_5 \cdot$       | $2,61E + 11$                   | 10,39         | 2,5   |
| 16 | $H_2 + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_3H_6 \cdot + H \cdot$       | $8,37E + 11$                   | 79,49         | 2,38  |
| 17 | $C_3H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_3H_6 + n-C_3H_7$         | $3,44E + 10$                   | 83,06         | 3,3   |
| 18 | $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + C_2H_3 \cdot$         | $9,45E + 09$                   | 39,74         | 3,7   |
| 19 | $CH_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$       | $1,28E + 10$                   | 22,86         | 4,02  |
| 20 | $H_2 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + H \cdot$                 | $1,52E + 10$                   | 36,42         | 3,12  |
| 21 | $C_2H_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_7$                    | $9,21E + 11$                   | 19            | 0     |
| 22 | $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_6 + C_3H_5 \cdot$     | $1,02E + 09$                   | 27,77         | 3,5   |
| 23 | $C_4H_7 \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$                         | $6,4E + 12$                    | 144,2         | 0     |
| 24 | $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$              | $2,1E + 13$                    | 149,2         | 0     |
| 25 | $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow H_2 + C_2H_5 \cdot$             | $2,48E + 12$                   | 35,34         | 1,5   |
| 26 | $C_3H_5 \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$                      | $3E + 13$                      | 151           | 0     |
| 27 | $C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 + CH_3 \cdot$                      | $1E + 16$                      | 305           | 0     |
| 28 | $CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$                  | $2,64E + 13$                   | 0             | 0     |
| 29 | $C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_8$                | $1,64E + 13$                   | -0,55         | -0,32 |
| 30 | $C_2H_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_6$                | $9,56E + 14$                   | 0,57          | -0,54 |

**4.2. Результаты глобального анализа чувствительности.** Для частично редуцированной схемы 1 проводился глобальный анализ чувствительности функционала (7) к изменению констант скоростей стадий. Для ранжирования влияния всех констант скоростей стадий на изменение значений функционала использовались полные глобальные показатели чувствительности  $S_i^{tot}$ , которые вычислялись по

формуле (6). Интегралы высокой кратности для определения дисперсий вычислялись методом квази-Монте-Карло. Генерировались различные значения констант скоростей ( $2^{14}$  различных наборов) в пределах заданного диапазона и с помощью дисперсии оценивалось, как вариация констант оказывает влияние на изменение функционала. Константа каждой стадии варьировалась в пределах 5% от своего значения. Предполагалось, что константы скорости являются независимыми друг от друга. Поскольку отсутствовала информация о распределении входных параметров, значения параметров для вычисления коэффициентов чувствительности отбирались на основе равномерного распределения. Для равномерного распределения возможных значений констант скоростей использовались точки ЛПТ-последовательности, предложенные И.М. Соболев [21].

Была получена 30-стадийная редуцированная схема 2, которая приведена в таблице с оптимизированными значениями кинетических параметров. Она описывает процесс пиролиза пропана в пристеночных температурах 820–980 К. В таблице точкой обозначен неспаренный электрон в радикалах, приставка  $n$  — используется в радикалах, у которых отнятие водорода происходит от любого из двух первичных атомов углерода, приставка  $iso$  — от вторичного атома углерода.

Глобальный метод позволяет анализировать функции, в которых есть нелинейные взаимодействия между параметрами. Поскольку в схему реакции входят стадии второго порядка, важную роль играет при моделировании учет совместного взаимодействия параметров  $k_i$  и  $k_j$ . Поэтому вычислялись полные коэффициенты чувствительности, которые включают в себя коэффициенты чувствительности первого и второго порядка:  $S_i^{tot} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij}$ .

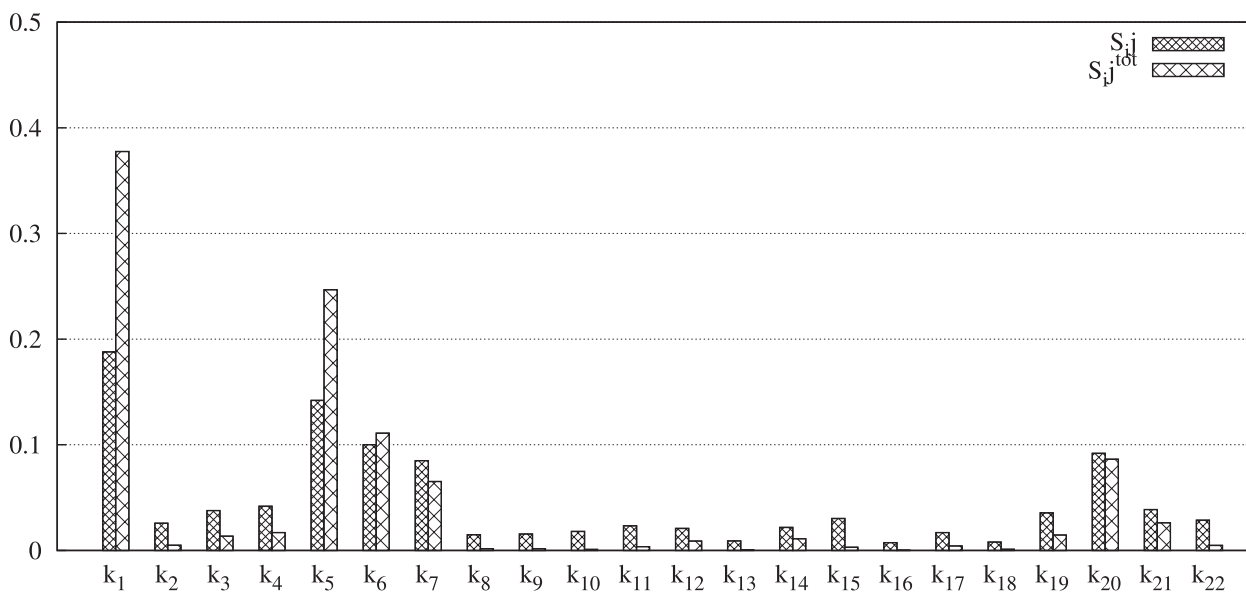


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности первого порядка и полные коэффициенты чувствительности концентрации пропана к изменению некоторых констант скоростей стадий

На рис. 1 приведен график сравнительного анализа коэффициентов чувствительности первого порядка и полных коэффициентов чувствительности концентрации пропана к изменению некоторых констант скоростей стадий.

Различие между коэффициентами чувствительности вызвано тем, что совокупное изменение двух констант скоростей стадий оказывает значительное влияние. Цветовая сетка на рис. 2 отражает значение коэффициента чувствительности второго порядка, который показывает совокупное воздействие констант  $k_i$  и  $k_j$ . Согласно рис. 2, константы скоростей следующих стадий

1.  $C_3H_8 \rightarrow C_2H_5\cdot + CH_3\cdot$
5.  $C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7\cdot$
6.  $C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7\cdot$
8.  $C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + iso-C_3H_7\cdot$
27.  $C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 + CH_3\cdot$

коррелируют со значениями констант практически всех стадий. Здесь ячейки сетки окрашены в темный цвет. Ячейка, окрашенная в белый цвет, говорит об отсутствии зависимости между стадиями.

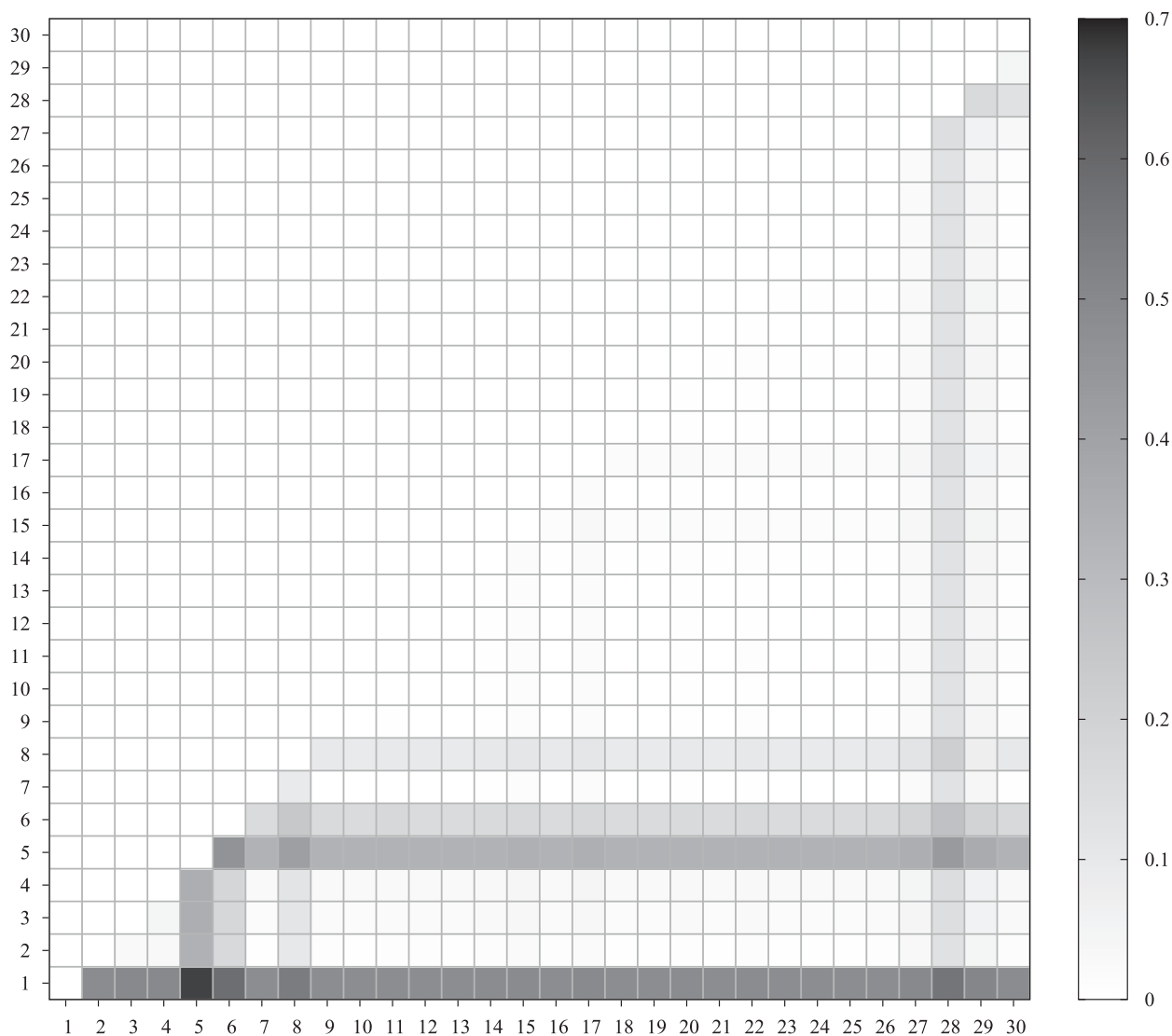


Рис. 2. Глобальные коэффициенты чувствительности второго порядка концентрации пропана к изменению констант скоростей двух стадий

**4.3. Сравнительные результаты моделирования.** Результаты редуцирования зависят от выбора критерия отбора стадий. Значения глобальных коэффициентов чувствительности нормированы и могут принимать значения от нуля до единицы. Чем больше коэффициент чувствительности, тем важнее включение этой стадии в схему процесса. В данной задаче ранжировались стадии по убыванию значений функционала, а критерий при редуцировании был следующим: относительное отклонение расчетных значений концентраций основных веществ реакции по детальной и редуцированной схемам не должно превышать 5%, для побочных продуктов реакции — 15% при пристеночных температурах 820–980 К. На рис. 3 приведены расчетные зависимости концентрации основных и побочных веществ реакции от температуры, где сплошной линией обозначены расчеты по детальной 157-стадийной схеме, штриховой — по редуцированной схеме для температурного диапазона 820–980 К. Полученная кинетическая модель эквивалентна кинетической модели, построенной по детальной схеме. Максимальное значение относительного отклонения расчетных значений концентраций веществ реакции по детальной и редуцированной схемам составило 3% для основных веществ и 15% для побочных продуктов реакции. Расчеты были продолжены до 1050 К (при этой температуре наблюдается практически полное превращение пропана согласно кинетической модели), пунктирной линией обозначены расчеты по редуцированной схеме для температурного диапазона от 980 до 1050 К. Максимальное значение относительного отклонения расчетных значений

концентраций веществ реакции по детальной и редуцированной схемам составило 25%, видимо в процесс включаются другие процессы, не учтенные в редуцированной схеме, однако сокращение схемы не изменило общую качественную динамику изменения концентраций веществ по температуре. По этой причине исследование полученной кинетической модели пиролиза пропана проводилось для расширенного температурного диапазона 820–1050 К.

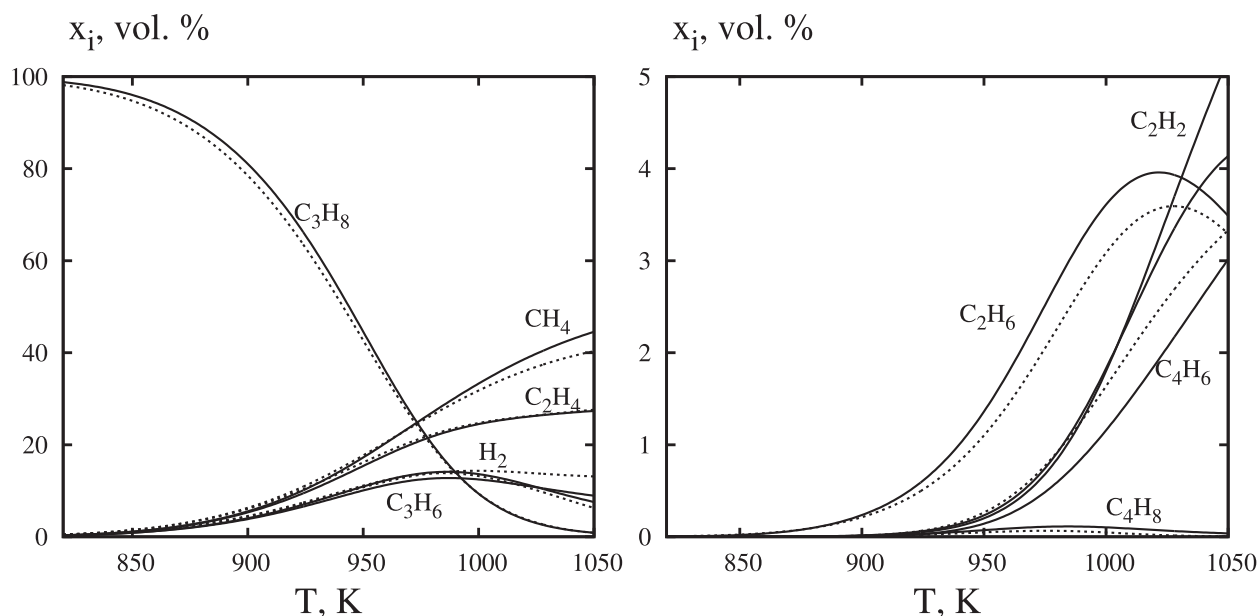


Рис. 3. Глобальные коэффициенты чувствительности второго порядка концентрации пропана к изменению констант скоростей двух стадий

Значения кинетических параметров (предэкспоненциального множителя и энергии активации), приведенные в таблице, были получены решением обратной задачи химической кинетики. Допускалось изменение значения предэкспоненциального множителя на порядок, значения энергии активации — на 20% от данных, приведенных в базе данных кинетических параметров.

Минимизация функционала осуществлялась с помощью генетического алгоритма, который наиболее часто применяется в задачах химической кинетики и который зарекомендовал себя как эффективный метод глобальной оптимизации [22, 23]. Основные параметры генетического алгоритма: размер популяции — 2000; размер элиты — 100; количество хромосом, получаемых кроссингом, — 120; коэффициент мутации — 0,05. В качестве функционала отклонения экспериментальных данных от расчетных значений концентраций веществ использовался функционал

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^R g_i \left( x_{ijk}^{\text{calc}} - x_{ijk}^{\text{exp}} \right)^2,$$

где  $x_{ijk}^{\text{calc}}$  — расчетные значения концентраций веществ;  $x_{ijk}^{\text{exp}}$  — экспериментальные данные;  $g_i$  — вес вещества, который вводится для того, чтобы все переменные имели одинаковую значимость ( $g_i=1$  для основных веществ,  $g_i=3$  — для побочных);  $N$  — количество точек температур;  $R$  — количество точек по времени;  $M$  — количество веществ.

Полученная кинетическая модель не только качественно описывает поведение процесса и выдает верное распределение продуктов реакции, но и дает вполне удовлетворительное количественное описание экспериментальных результатов. Средняя относительная ошибка не превысила 13%.

Кинетическая модель удовлетворительно описывает выход побочных продуктов реакции, относительная ошибка составила около 25%. Экспериментальные данные, полученные для соединений с высокими концентрациями — водорода, этилена, метана, этана, могут не давать нужной точности для определения путей синтеза соединений с относительно низкими концентрациями. Кроме того, это служит указанием на возможное существование и других (нескольких) механизмов синтеза побочных продуктов в этом температурном диапазоне.

**5. Заключение.** Разработана методика, позволяющая определять сокращенную схему химических превращений, обеспечивающая предсказание концентраций основных выходов реакции с требуемой точно-



стью и отличающаяся небольшими требованиями к вычислительным ресурсам компьютера. Полученная информация о чувствительности функционала может быть полезна для оптимизации решения обратной задачи химической кинетики. Эффективность применения методики продемонстрирована сравнительными результатами моделирования по детальным и сокращенной схемам для процесса пиролиза пропана. С помощью разработанной методики была выполнена редукция 157-стадийной детальной схемы пиролиза пропана к 30-стадийной схеме. Предложена кинетическая схема минимальной размерности для описания низкотемпературного пиролиза пропана, которая адекватно описывает выход наблюдаемых продуктов реакции при атмосферном давлении. Идентифицированы параметры кинетической модели пиролиза пропана, которые были определены путем решения обратной задачи химической кинетики (генетическим алгоритмом). Полученная схема может быть использована в программных комплексах 3D-моделирования при численном моделировании динамики веществ в реакторе.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 18-07-00341 и 16-29-15116.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walter E.* Identifiability of parametric models. New York: Pergamon Press, 1987.
2. *Спивак С.И., Горский В.Г.* Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук. 1981. **257**, № 2. 412–415.
3. *Горский В.Г., Спивак С.И.* Исследование идентифицируемости параметров — один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии. 1988. **29**, № 6. 119–125.
4. *Кудашев В.Р., Спивак С.И.* Информативность кинетических измерений при определении параметров математических моделей нестационарной химической кинетики // Теоретические основы химической технологии. 1992. **26**, № 6. 872–879.
5. *Нурисламова Л.Ф., Губайдуллин И.М.* Редукция детальных схем химических превращений окислительных реакций формальдегида и водорода на основании результатов анализа чувствительности математической модели // Вычислительные методы и программирование. 2014. **15**. 685–696.
6. *Нурисламова Л.Ф., Губайдуллин И.М.* Исследование и редуцирование математической модели химической реакции методом Соболя // Компьютерные исследования и моделирование. 2016. **8**, № 4. 633–646.
7. *Nurislamova L.F., Gubaydullin I.M.* Mechanism reduction of chemical reaction based on sensitivity analysis: development and testing of some new procedure // Journal of Mathematical Chemistry. 2017. **55**, N 9. 1779–1792.
8. *Brown N.J., Li G., Koszykowski M.L.* Mechanism reduction via principal component analysis // Int. J. Chem. Kinet. 1997. **29**, N 6. 393–414.
9. *Okino M.S., Mavrouniotis M.L.* Simplification of mathematical models of chemical reaction systems // Chemicals Reviews. 1998. **98**, N 2. 391–408.
10. *Tomlin A.S., Turányi T., Pilling M.J.* Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms // Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 35. New York: Elsevier, 1997, 293–437.
11. *Lu T.F., Law C.K.* A directed relation graph method for mechanism reduction // P. Combust. Inst. 2005. **30**, N 1. 1333–1341.
12. *Lu T.F., Law C.K.* Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: *n*-heptane and iso-octane // Combust Flame. 2006. **144**, N 1–2. 24–36.
13. *Tomlin A.S., Pilling M.J., Turányi T., Merkin J.H., Brindley J.* Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: sensitivity and quasi-steady-state analyses // Combustion and Flame. 1992. **91**, N 2. 107–130.
14. *Turányi T.* Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications // Journal of Mathematical Chemistry. 1990. **5**, N 3. 203–248.
15. *Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* Sensitivity analysis for chemical models // Chem. Rev. 2005. **105**, N 7. 2811–2828.
16. *Семюхин И.А.* Физическая химия. М.: Изд-во МГУ, 2001.
17. *Полак Л.С. (Ред.)* Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. М.: Наука, 1969.
18. *Соболь И.М.* Об оценке чувствительности нелинейных математических моделей // Математическое моделирование. 1990. **2**, № 1. 112–118.
19. *Нурисламова Л.Ф.* Разработка компактной кинетической модели пиролиза пропана методами анализа чувствительности: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Башк. гос. ун-т, 2015.
20. *Stadnichenko O.A., Nurislamova L.F., Masyuk N.S., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N.* Radical mechanism for the gas-phase thermal decomposition of propane // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2018. **123**, N 2. 607–624.
21. *Соболь И.М.* Равномерно распределенные последовательности с дополнительным свойством равномерности // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1976. **16**, № 5. 1332–1337.
22. *Chainikova E.M., Yusupova A.R., Khursan S.L., Teregulova A.N., Lobov A.N., Abdullin M.F., Enikeeva L.V., Gubaydullin I.M., Safullin R.L.* Interplay of conformational and chemical transformations of ortho-substituted

- aromatic nitroso oxides: experimental and theoretical study // *J. Org. Chem.* 2017. **82**, N 15. 7750–7763.
23. Коледина К.Ф., Коледин С.Н., Щаднева Н.А., Губайдуллин И.М. Кинетика и механизм каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом // *Ж. физической химии.* 2017. **91**, № 3. 422–428.

Поступила в редакцию  
16.05.2018

---

## Numerical Analysis of Parameter Identifiability for a Mathematical Model of a Chemical Reaction

L. F. Nurislamova<sup>1</sup> and I. M. Gubaydullin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences; prospekt Oktyabrya 141, Ufa, 450075, Russia; Ph.D., Associate Professor, Scientist, e-mail: Nurislamova\_LF@mail.ru*

<sup>2</sup> *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences; prospekt Oktyabrya 141, Ufa, 450075, Russia; Dr. Sci., Professor, Senior Scientist, e-mail: IrekMars@mail.ru*

Received May 16, 2018

**Abstract:** The authors of this paper develop a numerical approach to analyze the parametric identifiability of chemical reaction models by the methods of sensitivity analysis for the efficient study and management of chemical reaction processes. The primary objective of this paper is to determine the parameters to be identified for the propylene pyrolysis process and to determine the insignificant parameters of the model. The 157-step detailed pyrolysis scheme of propane is reduced to the 30-step scheme. A kinetic model is proposed to analyze the low-temperature pyrolysis of propane. This model adequately describes the yield of observed reaction products at atmospheric pressure. The parameters of the kinetic model of propane pyrolysis are identified by solving the inverse problem of chemical kinetics.

**Keywords:** identification of parameters, kinetic model, sensitivity analysis, mathematical modeling.

### References

1. E. Walter, *Identifiability of parametric models* (Pergamon Press, New York, 1987).
2. S. I. Spivak and V. G. Gorskii, "Non-Uniqueness of Problem of Kinetic Constant Reconstruction," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **257** (2), 412–415 (1981).
3. V. G. Gorskii and S. I. Spivak, "Identifiability of Parameters — One of the Most Important Steps in Constructing Mathematical Models in Chemistry," *Zh. Strukt. Khim.* **29** (6), 119–125 (1988) [*J. Struct. Chem.* **29** (6), 924–930 (1989)].
4. Kudashev V. P. and Spivak S. I., "Informativity of Kinetic Measurements under Determination of Mathematical Models Parameters of Non-Steady Chemical Kinetics," *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* **26** (6), 872–879 (1992).
5. L. F. Nurislamova and I. M. Gubaydullin, "Reduction of Detailed Schemes for Chemical Transformations of Formaldehyde and Hydrogen Oxidation Reactions Based on a Sensitivity Analysis of a Mathematical Model," *Vychisl. Metody Programm.* **15**, 685–696 (2014).
6. L. F. Nurislamova and I. M. Gubaydullin, "Research and Reduction of Mathematical Model of Chemical Reaction by Sobol' Method," *Comput. Issled. Model.* **8** (4), 633–646 (2016).
7. L. F. Nurislamova and I. M. Gubaydullin, "Mechanism Reduction of Chemical Reaction Based on Sensitivity Analysis: Development and Testing of Some New Procedure," *J. Math. Chem.* **55** (9), 1779–1792 (2017).
8. N. J. Brown, G. Li, and M. L. Koszykowski, "Mechanism Reduction Via Principal Component Analysis," *Int. J. Chem. Kinet.* **29** (6), 393–414 (1997).
9. M. S. Okino and M. L. Mavrovouniotis, "Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems," *Chem. Rev.* **98** (2), 391–408 (1998).
10. A. S. Tomlin, T. Turányi, and M. J. Pilling, "Mathematical Tools for the Construction, Investigation and Reduction of Combustion Mechanisms," in *Comprehensive Chemical Kinetics* (Elsevier, New York, 1997), Vol. 35, pp. 293–437.

11. T. F. Lu and C. K. Law, "A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction," *Proc. Combust. Inst.* **30** (1), 1333–1341 (2005).
12. T. Lu and C. K. Law, "Linear Time Reduction of Large Kinetic Mechanisms with Directed Relation Graph: *n*-Heptane and Iso-Octane," *Combust. Flame* **144** (1–2), 24–36 (2006).
13. A. S. Tomlin, M. J. Pillinc, T. Turányi, et al., "Mechanism Reduction for the Oscillatory Oxidation of Hydrogen: Sensitivity and Quasi-Steady-State Analyses," *Combust. Flame* **91** (2), 107–130 (1992).
14. T. Turányi, "Sensitivity Analysis of Complex Kinetic Systems. Tools and Applications," *J. Math. Chem.* **5** (3), 203–248 (1990).
15. A. Saltelli, M. Ratto, S. Tarantola, and F. Campolongo, "Sensitivity Analysis for Chemical Models," *Chem. Rev.* **105** (7), 2811–2828 (2005).
16. I. A. Semiokhin, *Physical Chemistry* (Mosk. Gos. Univ., Moscow, 2001) [in Russian].
17. L. S. Polak (Ed.), *Application of Computational Mathematics in Chemical and Physical Kinetics* (Nauka, Moscow, 1969) [in Russian].
18. I. M. Sobol', "On Sensitivity Estimation for Nonlinear Mathematical Models," *Mat. Model.* **2** (1), 112–118 (1990).
19. L. F. Nurislamova, *Development of a Compact Kinetic Model for Propane Pyrolysis by Sensitivity Analysis Methods*, Candidate's Dissertation in Mathematics and Physics (Bashkir State Univ., Ufa, 2015).
20. O. A. Stadnichenko, L. F. Nurislamova, N. S. Masyuk, et al., "Radical Mechanism for the Gas-Phase Thermal Decomposition of Propane," *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **123** (2), 607–624 (2018).
21. I. M. Sobol', "Uniformly Distributed Sequences with an Additional Uniform Property," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **16** (5), 1332–1337 (1976) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **16** (5), 236–242 (1976)].
22. E. M. Chainikova, A. R. Yusupova, S. L. Khursan, et al., "Interplay of Conformational and Chemical Transformations of Ortho-Substituted Aromatic Nitroso Oxides: Experimental and Theoretical Study," *J. Org. Chem.* **82** (15), 7750–7763 (2017).
23. K. F. Koledina, S. N. Koledin, N. A. Shchadneva, and I. M. Gubaidullin, "Kinetics and Mechanism of the Catalytic Reaction between Alcohols and Dimethyl Carbonate," *Zh. Fiz. Khim.* **91** (3), 422–428 (2017) [*Russ. J. Phys. Chem. A.* **91** (3), 442–447 (2017)].