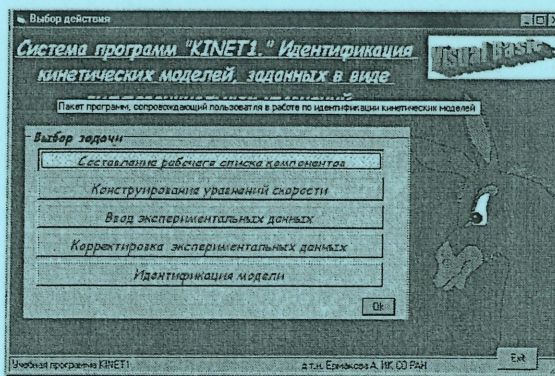
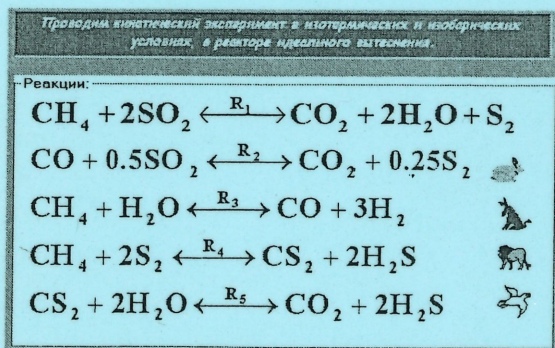


А. ЕРМАКОВА

МЕТОДЫ МАКРОКИНЕТИКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ.

Уравнение скорости

$$R = \frac{kb_1 P_A P_H^3}{1 + b_1 P_A + b_2 P_A P_H^3 + b_3 \sqrt{P_H}} \quad ?$$



Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

А. Ермакова

**МЕТОДЫ МАКРОКИНЕТИКИ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ
МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И
РЕАКТОРОВ.**

Новосибирск
2001г.

УДК 541.127:542.941:546.224

**Ермакова А.
Методы макрокинетики,
применяемые при математическом моделировании химических процессов
и реакторов.**

В пособии рассматривается круг проблем, связанных с построением макрокинетических моделей сложных реакций. Кратко излагается основной формализм макрокинетики, уравнения скорости, расчет констант равновесия обратимых реакций с учетом поправки на неидеальность реакционной смеси. Дается характеристика типовых кинетических экспериментальных реакторов и их математические описания. Приводится метод статистической корректировки экспериментальных данных, математические методы и алгоритмические средства, необходимые для идентификации и анализа кинетических моделей. Материал пособия сопровождается учебными программами для ЭВМ, с помощью которых выполняются упражнения и домашние задания.

Для студентов, аспирантов и исследователей в области математического моделирования химических процессов и реакторов.
188.стр., 8.илл., 104.библиогр.

© Ермакова А., 2001

© Институт катализа СО РАН, 2001

Введение

Настоящая книга является первой частью запланированной серии учебных пособий по тематике: *Математическое моделирование химических процессов и реакторов*. Материалы книги составляют основу курса лекций, посвященных проблемам построения макрокинетических моделей сложных химических реакций. Каждая из глав рассчитана на одну-две лекции, в зависимости от емкости материала.

Как известно, макрокинетические модели являются составной частью математических моделей химических процессов и реакторов. Математическое моделирование химико-технологических процессов в настоящее время является основой для создания новых производств, для оптимального управления ими. Достоверность макрокинетической модели существенным образом определяет предсказательную силу математической модели реактора, таким образом, эту модель можно назвать наиболее ответственной частью математической модели реактора в целом.

Широкое распространение персональных ЭВМ, бурное развитие прикладной математической статистики, вычислительной техники привели к разработке современной методологии построения макрокинетических моделей. В связи с этим, по мнению автора, данная тема актуальна и должна найти свое место в учебной литературе. Основной задачей при этом является подготовка молодых специалистов, владеющих как общими принципами, так и методологией построения макрокинетических моделей сложных химических реакций.

Курс рассчитан на студентов 4-5 курсов и аспирантов - будущих специалистов по химической технологии и математического моделирования химических реакторов. Построение макрокинетических моделей является прикладной задачей в области химической кинетики и катализа. Оно требует не только знания персональных ЭВМ, но и умение грамотно формулировать математическое описание исследуемой задачи, критически анализировать экспериментальные данные, составляющие основу построения макрокинетической модели. Специфика макрокинетического эксперимента определяет математическое описание экспериментальной установки,

следовательно, и необходимый набор инструментальных средств, используемых в процессе построения макрокинетической модели. К таким средствам относятся специфичные вычислительные методы и алгоритмы, реализуемые на персональных ЭВМ.

При изложении материала предполагалось, что читатель обладает знаниями высшей математики, математической статистики вычислительных технологий на таком уровне, на котором эти предметы преподаются в университетах технического профиля. Материал излагается с использованием матричной алгебры, позволяющей в максимально компактном виде представить общие закономерности, формулировать задачу и анализировать полученные результаты.

Первая глава книги служит общим обзором, введением в проблему. Дано определение понятий “макрокинетика”, “идентификация”, приводятся основные этапы построения макрокинетических моделей.

В Главе 2 излагается известный, общепринятый формализм макрокинетики, развитый в работах Р. Ариса, Вея и Претера, В.Г. Горского, Г.С. Яблонского и других ученых, стоявших у истоков развития математического моделирования макрокинетики как научной дисциплины. Формализм – в правильном понимании этого термина - означает соблюдение строгости и однозначности в определениях и в записи уравнений. Приводятся такие определения как компонент, фаза, стехиометрические реакции, простые и сложные, макроскопический механизм реакции, синтез механизмов.

Глава 3 посвящена записи уравнений скорости стехиометрической реакции с учетом ее обратимости. Приводится краткая информация о термодинамической константе равновесия, даются формы ее выражения через парциальные давления, парциальные фугитивности, мольные доли и других интенсивных величин. Затрагивается вопрос об отклонении свойств реакционной среды от свойств идеального газа или раствора. Однако детальное освещение проблем, связанных с химическим равновесием, является предметом второй части настоящей книги, посвященной задачам прикладной термодинамики.

Глава 4 содержит описание методов экспериментального исследования макрокинетики. Даются такие понятия как макрокинетический эксперимент, рассматриваются наиболее часто применяемые лабораторные кинетические

установки. Речь идет не о технических деталях осуществления эксперимента, а о составлении правильных математических описаний (либо в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, либо в виде системы нелинейных алгебраических уравнений), корректно отражающих все балансовые связи для конкретной разновидности экспериментального реактора.

В Главе 5 освещается проблема первичного оценивания качества полученного экспериментального материала. Качество экспериментальных данных зависит от уровня и распределения ошибок измерения, от соблюдения в них законов сохранения. На практике давно существуют строгие статистические методы анализа и коррекции результатов измерений. Указанные методы, к сожалению, до сих пор не находят широкого применения среди химиков-исследователей. Хотелось бы надеяться, что материалы настоящей книги делают их привлекательными и доступными. В кинетических данных используемых в основу построения кинетических моделей, прежде всего, должны соблюдаться балансы химических элементов в системе. Предлагаемый для сведения баланса метод корректировки данных имеет строгое статистическое обоснование.

В Главе 6 кратко излагаются широко известные общие принципы параметрической идентификации моделей с использованием экспериментальных данных. К ним относятся классические методы множественной линейной и нелинейной регрессии. Под термином *идентификация* подразумевается определение численных значений неизвестных параметров модели, сопоставление модели с экспериментальными данными, анализ качества (достоверности) модели. Материалы Главы 6 рассматриваются как введение в проблему.

Глава 7 посвящается идентификации кинетических моделей, сформулированных в виде системы дифференциальных уравнений. Такие модели характерны для описания экспериментальных данных, полученных на кинетических установках проточного типа, либо в безградиентном реакторе закрытого типа периодического действия. Среди множества существующих методов решения поставленной задачи основное внимание в книге уделено разработке автора, т.н. *явному интегральному методу*, прошедшему широкую апробацию именно в области химической кинетики.

Глава 8 содержит описание нового метода идентификации кинетических моделей, сформулированных в виде системы нелинейных алгебраических уравнений. Спецификой этих моделей является их неявная форма относительно измеряемых переменных, и эта специфика определяет постановку задачи и выбор численных методов идентификации. Обсуждается принципиально новый в химической практике подход к решению проблемы. Иллюстрируется корректность подхода в отличие от традиционно применяемого метода наименьших квадратов, использование которого для решения указанных задач является некорректным.

Главы 9 и 10 посвящаются исследованию свойств кинетических моделей. Под термином *свойства* модели подразумеваем не только адекватное описание экспериментальных данных, но и однозначность, и статистическую достоверность оценок ее параметров. Только при выполнении этих условий можем дать определенную физическую интерпретацию создаваемой кинетической модели. Для апостериорной диагностики результатов оценивания предлагается два метода, известные в литературе как *Метод шкалированных главных компонент* и *Гребневая регрессия*. Оба метода впервые используются автором книги для решения задач химической кинетики.

В каждой из перечисленных Глав приводятся численные примеры, иллюстрирующие материал главы.

В Главе 11, на примере селективного гидрирования псевдоионона в жидкой фазе, затрагиваются вопросы т.н. “диффузионной кинетики”, специфичной для двухфазных газо-жидкостных реакций, протекающих в присутствии высокоактивных катализаторов. Дается метод решения задачи с использованием экспериментальных данных, полученных на катализаторах с различными размерами зерен. Другие конкретные примеры построения макрокинетических моделей иллюстрируются с помощью учебных программ.

В течение теоретического курса предполагается изложить материал, достаточный для освоения принципов и методологии построения макрокинетических моделей. Теоретический курс предполагается сопровождать практическими занятиями. Для практического освоения теории, для иллюстрации методик построения макрокинетических моделей сложных реакций, для выполнения домашних заданий и курсовых работ предлагается серия учебных компьютерных программ. Они инсталлированы на персональных

ЭВМ Компьютерного класса Учебного Центра в Институте катализа СО РАН. Каждая из программ рассчитана на определенную тематику курса, и решает типовые задачи по заданной теме. Перечень программ, их описание, и типовые задачи составляют предмет части III настоящего Учебника.

Автор книги выражает надежду, что предлагаемый материал заинтересует будущих молодых специалистов, желающих начинать свою трудовую деятельность в области химической технологии, математического моделирования, и других смежных дисциплин. Дополнительной возможностью курса является углубление своих знаний в области вычислительных технологий. Кроме того, в Компьютерном классе имеются все возможности для освоения основ т.н. визуального программирования с целью создания собственных приложений под Windows. Для этой цели язык **Visual Basic** – благодаря своей прозрачности, естественности и другим интеллектуальным возможностям – сегодня является бесспорным лидирующим средством среди других языков визуального программирования. Автор книги планирует провести факультативные занятия для освоения упомянутого языка.



Автор глубоко благодарен своим коллегам и соавторам многих работ в области кинетики: Петеру Валко, Шандору Вайда, – преподавателям Кафедры химической кибернетики Будапештского научного университета им. Этвеш Лоранд. Я глубоко благодарна также академику Пал Бенедек, заведующему Кафедрой химической кибернетики вышеназванного Университета, предоставившему мне возможность ознакомиться с учебным процессом кафедры. Автор благодарен также своему коллеге Бибину В.Н. за живой интерес к обсуждаемой проблеме. Хотелось бы поблагодарить также профессора Пермского Политехнического Университета Сульман Э.М., в течение многих лет предоставивший в мое распоряжение ценный экспериментальный материал по кинетике реакций, используемых в процессах тонкого органического синтеза, и активно использующий разработки Автора в своей научной и педагогической деятельности.

Глава 1

Макрокинетические модели сложных реакций

Макрокинетическая модель сложной химической реакции является наиболее важной составной частью общей математической модели химического реактора. Корректность и информативность этой модели предопределяет возможность адекватного описания работы каталитического реактора и технологического процесса в целом.

Согласно классическому определению [1]- химическая кинетика - это учение о закономерностях (механизме, скоростях) протекания процессов, связанных с изменением состава реагирующей системы, независимо от причин, вызывающих эти изменения. Успех описания сложных реагирующих систем в равной мере зависит от знания существа процессов, идущих на микроскопическом уровне, и от умения обобщать микроскопические законы на макроскопический уровень.

В настоящее время существует два основных подхода к решению проблем химической кинетики [2,3]:

1. Физико-химический или микроскопический,
2. Формально-кинетический или макроскопический.

Физико-химический подход основан на изучении элементарного акта химического превращения. Объектами исследования являются элементарные частицы (атомы, молекулы, радикалы, поверхностные соединения, и.т.д.). Их взаимодействие определяет отдельные элементарные стадии реакции. В результате исследований элементарных стадий выявляется "детальный" механизм реакции, даются характеристики промежуточных продуктов, состояния поверхности катализатора, динамики изменения свойств поверхности. В целом, физико-химический подход дает глубокое понимание сути элементарных процессов, происходящих в реагирующей системе.

В то же время, физико-химический подход практически не позволяет получить такие кинетические зависимости, которые содержали бы экспериментально наблюдаемые макроскопические величины и позволили бы быстро и обоснованно строить математическую модель кинетики изучаемого сложного процесса, вычислить константы кинетических уравнений, определить

наблюдаемые порядки реакций. Дело в том, что квантово-химические расчеты элементарных актов проводятся с большими допущениями, а физико-химический эксперимент обычно выполняют в "стерильных" условиях, для простых смесей, при низких давлениях и температурах, далеко не соответствующих условиям протекания сложного многокомпонентного химического процесса в реакторе. В макроскопическом эксперименте мы наблюдаем суммарное влияние элементарных процессов и всех реальных факторов на наблюдаемые скорости превращения.

Требования практики быстро и надежно освоить новые процессы и технологии методами математического моделирования породили необходимость формирования т.н. "макрокинетического" подхода к исследованию кинетики сложных химических реакций. Этот подход опирается главным образом на кинетический эксперимент, проводимый со смесью сложного состава в области температур и давлений, характерных для технологического процесса. Основное внимание концентрируется на корректную постановку этих экспериментов и на последующую, корректную математическую обработку данных. По возможности при выводе макроскопических уравнений скорости обычно учитываются имеющиеся теоретические предпосылки о механизме реакции. В этом отношении макрокинетические модели нельзя считать чисто феноменологическими. В то же время, не исключены ситуации чисто феноменологического подхода, когда вид уравнений макрокинетики отвечает только требованиям адекватного описания экспериментальных данных и однозначности оценок констант. Феноменологические модели, в области рабочих условий, для которых они построены, как правило, хорошо работают в составе математической модели реактора.

Согласно вышеизложенному, макрокинетический подход к исследованию кинетики сложных реакций можно было бы назвать чисто эмпирической наукой, обвинить его в формализме и отрыве от реальных физико-химических основ процесса. Однако конструктивность и практичность макрокинетического подхода вполне компенсируют этот недостаток, поскольку он использует непосредственно экспериментальную информацию, а корректная математическая обработка данных позволяет не только выявить адекватную

макрокинетическую модель сложного процесса, но в некоторых случаях может стать отправной точкой к раскрытию сложного механизма реакции. Поставленная задача решается с использованием достижений в области математической статистики, качественного анализа дифференциальных уравнений, линейной алгебры, термодинамики неидеальных смесей, с привлечением современных достижений в области вычислительной техники.

История формирования и развития моделирования макрокинетики как научного направления совпадает с историей формирования и развития математического моделирования химических реакторов. Неслучайно, что школы макрокинетиков в течение последних 40 лет возглавляются таким учеными как Р. Арис, Дж. Фромент, Дж. Вей, С.Д. Претер, Й. Бард, М.Г. Слинько, и др., имена которых связаны с созданием и развитием математического моделирования как научного направления. Благодаря поддержке Слинько М.Г. Институт катализа был общепризнанным центром в России (и в СССР) по развитию идей и методов макрокинетики, по применению этих методов на практике. Об этом свидетельствует география научно-исследовательских организаций, с которыми в течение 30-и лет выполнялись совместные работы в области моделирования макрокинетики.

Определение понятия "макрокинетика"

Элементы макрокинетической модели схематично можно представить следующим образом

1. Набор (наборы) стехиометрических реакций, отвечающих за изменение состава исходной реакционной смеси в данных условиях,
2. Математические выражения для скоростей стехиометрических реакций в виде функций от *экспериментально наблюдаемых и измеряемых переменных состояния* и кинетических констант. Структура кинетических уравнений в максимально возможной степени отражают микроскопический механизм реакции. В случае отсутствия сведений о детальном механизме, допускаются элементы феноменологии.
3. Численные значения кинетических констант, информация об их статистической достоверности (однозначность, доверительные интервалы).

Очевидно, что макрокинетические уравнения скорости не должны содержать неизмеряемые в макроскопическом эксперименте концентрации ионов, радикалов, поверхностных соединений, активных центров и других, неконтролируемых в ходе протекания процесса в реакторе величин. Обычно эти величины выражаются через измеряемые параметры состояния на этапе формирования макроскопического уравнения скорости. Для этого используются имеющиеся знания о детальном механизме реакции (принятие обоснованных допущений о квазистационарности, выделение лимитирующих и равновесных стадий, и др.). Примером прекрасной согласованности макрокинетического уравнения скорости и элементарных процессов, протекающих на поверхности катализатора, является реакция гидрирования бензола [4-6]. Такую гармонию удалось достичь в результате целенаправленных физико-химических исследований каждой элементарной реакции, проводимых параллельно с макроскопическими экспериментами. В результате получена структура макрокинетического уравнения скорости, общая для газо-фазного и жидкофазного процесса, и фазовое состояние реакционной среды влияет только на численные значения констант.

Однако в большинстве случаев, когда мы имеем дело со сложными многокомпонентными реакциями, обычно не приходится питать особых надежд на расшифровку детального механизма реакции. В этих случаях используется феноменологический подход к построению макроскопического уравнения скорости. Таким образом, появление феноменологических элементов в макроскопической модели может оказаться неизбежным.

Часто встречаемая в монографиях по кинетике [3,7] цитата для определения понятия макрокинетики:



"Сплошная неразбериха.....Мы боремся не столько с первичными стадиями, сколько с задачей их взаимной увязки для того, чтобы объяснить наблюдаемые факты и сделать практические предсказания" [*Daniels F. Chem Eng. News 1955. v.3 №5 p. 2370.*].

По-видимому, определение “*сплошная неразбериха*” сегодня уже неактуальна, благодаря отработанным экспериментальным методам получения макрокинетических данных, а также благодаря существованию стройного, строгого математического и статистического аппарата с помощью которых проводится обработка данных. Тем не менее, разнообразие химических реакций и каталитических систем, с которыми приходится иметь дело на практике, различная глубина наших знаний об интересующих нас реакционной системе, в каждом конкретном случае требует индивидуального подхода к достижению конечной цели.

Основные этапы построения макрокинетических моделей.

Сложившаяся в течение длительной практической деятельности макрокинетиков последовательность (иерархию) этапов построения макрокинетической модели можно представить следующим образом [8]:

1. Априорный анализ
2. Эксперимент
3. Математическая обработка данных
4. Апостериорный анализ:
 Адекватная модель и Конец
5. Возврат к п. 2, или к п. 3
6. Конец

Конечной целью является построение адекватной кинетической модели сложного процесса.

Следует обратить внимание на итеративность этого процесса. Апостериорный анализ модели позволяет выявить необходимость (неоднократного) возврата к процедуре обработки данных (выбрана неподходящая модель, выявлена неоднозначность констант), либо необходимо получить дополнительные, более информативные экспериментальные данные. Очевидно, что эксперимент и обработка данных, проводимых, как правило, разными специалистами, не должны проводиться в отрыве друг от друга. Порочной является практика, когда экспериментатор, после проведения

большой серии экспериментов закрывает, демонтирует свою установку, и только после этого передает свои данные специалисту по их обработке. Автору лично приходилось иметь дело с такой ситуацией, когда 70-80 % данных не содержали никакой новой информации относительно предполагаемой кинетической модели, а получить дополнительные эксперименты было уже невозможно.

Рассмотрим далее несколько подробнее отдельные этапы приведенного выше последовательного анализа

Априорный анализ (формулировка цели)

1. Выбор области параметров (температуры, давления), интересных для исследуемого процесса.
2. Задание списка компонентов исходной смеси и ожидаемых продуктов реакции.
3. Синтез механизмов. Под этим термином понимаем составление вероятных наборов стехиометрических реакций, отвечающих за состав продуктов реакции.
4. Термодинамический анализ, расчет констант равновесия.
5. Первичная гипотеза о виде уравнения скорости для каждой стехиометрической реакции
6. Определение оптимального плана эксперимента (например, методами численного моделирования).

Априорный анализ предполагает четкую формулировку цели. Система определена списком химических компонентов, содержащихся в исходной смеси и ожидаемых в результате реакции, областью температуры, давления и начальных составов, в которой предполагается проводить промышленный процесс. Из всех брутто-реакций, протекание которых возможно в рассматриваемой системе (их числа может измеряться десятками), необходимо составить частные, наиболее вероятные для конкретных условий наборы. Каждый из выбранных наборов характеризуется стехиометрической матрицей Z . В дальнейшем, каждый из наборов реакций рассматривается как самостоятельная гипотеза о брутто-механизме, и выбор между отдельными гипотезами решается в процессе идентификации модели.

Термодинамический анализ позволяет выявить ожидаемый состав продуктов реакции в состоянии равновесия, при заданном составе исходных веществ, температуры и давления. Вычисляются константы равновесия отдельных реакций, как необходимые составные части уравнений скоростей.

После того, как цели и задачи определены, оптимальный план эксперимента может быть определен методом численного моделирования. Поскольку эксперимент является дорогостоящим удовольствием, оптимальное планирование эксперимента позволяет избежать проведения лишних, малоинформативных экспериментов.

Макрокинетический эксперимент

Для экспериментального исследования макрокинетики используют различные типы лабораторных микрореакторов [9]. Выбор между ними зависит от конкретной цели исследователя, а также от специфики исследуемой реакционной системы. Выполнение макрокинетического эксперимента включает в себя следующие этапы:

1. Выбор типа кинетической установки
 - проточно-циркуляционный реактор
 - проточный реактор
 - реактор закрытого типа
 - комбинированные и другие
2. Нахождение условий протекания реакции в кинетической области
3. Балансовый эксперимент, оценка воспроизводимости экспериментов, обнаружение "неидентифицируемых" побочных продуктов
4. Сведение материальных балансов. Оценка погрешности.
5. Получение информативного массива экспериментальных данных.

Кинетические микрореакторы классифицируются по многим признакам. Признаки гидродинамического режима: "идеальное смешение" или "идеальное вытеснение" имеют наибольшее значение с точки зрения математического описания эксперимента, и соответственно, выбора идентификатора данных. В первом случае работа по идентификации проводится с системой алгебраических уравнений, а во втором - математическое описание экспериментальной

установки представляется системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Лабораторные проточно-циркуляционные реакторы или реакторы с внутренней циркуляцией (режим идеального смешения) позволяют легко обеспечить в эксперименте однородность температурного и концентрационных полей, этим самым однородность свойств поверхности катализатора по всему объему реактора. Такого типа кинетические реакторы являются почти идеальным вариантом для исследования кинетики сравнительно простых систем, содержащих небольшое число компонентов. Однако, кинетический эксперимент, направленный на исследование кинетики в сложных, многокомпонентных смесях (например, кинетика восстановления диоксида серы метаном [10]) становится совершенно неподъемным в реакторе идеального смешения. В приводимом примере исходная смесь из 4-х компонентов дает продукты, содержащие более 10-и компонентов, и при этом некоторые из них образуются в малом количестве, как промежуточные продукты последовательных реакций. Кривые зависимости состава продуктов на выходе реактора от времени контакта, получаемые в реакторе идеального смешения, малоинформативны к последовательным реакциям. Образование компонентов, концентрации которых проходят через максимум по мере развития реакции, можно просто не заметить. Совместно с вариацией времени контакта в эксперименте желательно использовать вариацию начальных составов реакционной смеси. Оптимальное планирование начальных составов в принципе осуществимо, но реализация такого плана связана с необходимостью проведения чрезмерно большого количества опытов. Каждый такой опыт требует приготовления новой исходной (многокомпонентной) смеси, в которой содержатся как исходные вещества, так и предполагаемые продукты реакции. Эти продукты могут быть весьма неприятными, например, COS , CS_2 в упомянутой выше реакции восстановления диоксида серы. Приготовленную смесь заданного состава необходимо длительное время пропускать через реактор с целью достижения стационарного режима.

В связи с упомянутыми трудностями в последнее время кинетику сложных реакций, протекающих в многокомпонентных системах, исследуют преимущественно в реакторах проточного типа, на неподвижном слое мелкозернистого катализатора, в режиме идеального вытеснения. Здесь могут

возникать другие методические трудности, как, например, обеспечение изотермичности слоя катализатора и соблюдение гидродинамических условий, обеспечивающих режим идеального вытеснения. Однако эти трудности на практике преодолеваются. На вход реактора подают исходные смеси, состав которых моделирует реальное промышленное сырье, например, SO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 для рассматриваемого примера, варьируя лишь соотношение этих компонентов. По мере развития реакции по длине слоя катализатора легко отслеживаются все многообразие продуктов - это есть свойство режима идеального вытеснения. Результирующие кинетические кривые "состав-время контакта" являются в достаточной степени информативными относительно возможных последовательно- параллельных реакций. Кинетический реактор проточного типа был использован, например, Фроментом и его учениками для исследования кинетики газо-фазной реакции Фишера-Тропша [11,12]. Исходная смесь состоит из CO и H_2 , подаваемых в разных соотношениях, а число анализируемых продуктов - предельных, непредельных углеводородов, CO_2 , H_2O , может достигь сотни. Современная техника анализа обычно позволяет определить полный покомпонентный состав смеси. Благодаря информативности полученных результатов авторы [11,12] впервые могли проводить дискриминацию между разными чрезвычайно сложными кинетическими моделями в широкой области температуры давления и соотношения CO/H_2 в исходной смеси. Наш опыт работы с данными, полученными на реакторе проточного типа относится к исследованию кинетики упомянутой выше реакции восстановления диоксида серы метаном при наличии кислорода в исходной смеси (модельные смеси выбросных газов цветной металлургии) [10], а также к обработке экспериментальных данных Фроamenta по кинетике реакции ФТ [13]. При этом удалось идентифицировать скорости всех значимых для процесса брутто-реакций.

Для исследования кинетики жидкофазных реакций, которые обычно проводят в трехфазных системах газ-жидкость-твердый катализатор, (например, реакции гидрирования) чаще всего используют реакторы закрытого типа по жидкости. Реакция в фазе суспензии при этом развивается во времени, и по математическому описанию и информативности данных этот реактор идентичен реактору проточного типа. Примеры построения макрокинетических моделей

жидкофазных реакций приводятся в публикациях [14-18]. Проблеме построения математического описания экспериментальной установки посвящена Глава 4.

Выравнивание атомарного баланса.

Качество получаемых экспериментальных данных определяется в первую очередь корректностью выполнения баланса химических элементов. Химическая реакция не создает новых химических элементов, а лишь перераспределяет их по молекулярным компонентам. Таким образом, количество г-атомов элемента X входящих в реактор с исходной смесью и выходящих в продуктах реакции должны быть равны между собой. В то же время, любой эксперимент нагружен ошибками эксперимента, следовательно, если сопоставить вход и выход, то можно обнаружить расхождение в балансе элементов, соответствующее ошибкам эксперимента. Если на это не обращать особого внимания, то на стадии идентификации модели, при анализе расхождения опытных и расчетных данных могут возникнуть достаточно серьезные трудности. Дело в том, что математическое описание эксперимента, в сущности, это балансовые уравнения - всегда сводит балансы. После решения обратной задачи о качестве модели обычно судят по рассогласованию опытных и расчетных данных. Если балансы в эксперименте не сведены, то невозможно ответить на вопрос о том, чему следует приписать рассогласование: неудовлетворительной форме кинетической модели либо невыполнению баланса в экспериментальных данных.

Выравнивание атомарного баланса недопустимо (да и невозможно) произвольными методами. Для этой цели существует строгий статистический метод [19,20], суть которого будет изложена в Главе 5.

Численные методы идентификации и анализа кинетических моделей

Построение кинетической модели и определение имеющихся в них неизвестных параметров осуществляется с использованием экспериментальных данных. Хотя исследователю обычно известна физико-химическая природа изучаемого класса химических реакций, влияние на их скорость температуры,

давления, концентрации (активности) реагирующих веществ, состава и свойств катализатора определяют экспериментальным путем. Решение т.н. "обратной" задачи с целью определения параметров модели производится с использованием экспериментальных данных и уравнений математического описания экспериментальной установки. В зависимости от типа установки математическое описание чаще всего представляется либо системой обыкновенных дифференциальных уравнений в виде задачи Коши, либо системой нелинейных алгебраических уравнений. Поскольку измеряемые переменные состояния всегда содержат экспериментальную ошибку, искомые параметры модели с точки зрения статистики являются "случайными числами". Тем не менее, вполне естественным является требование, чтобы в рамках имеющихся ограничений параметры модели "лежали в окрестности" предполагаемых истинных значений. Необходимым условием для достижения этой цели является информативность экспериментальных наблюдений относительно структуры предполагаемой кинетической модели. Тогда можно с известной вероятностью утверждать, что полученные константы являются несмещенными оценками их истинных значений.

Под терминами "идентификатор", "оцениватель" (от английского слова "estimator") подразумеваем набор статистических критериев, математических и алгоритмических средств, используемых для решения обратной задачи. Конечной целью построения кинетической модели является не только адекватное описание экспериментов, но и статистическая достоверность модели, однозначность оценок констант. Только при выполнении этих условий можем дать определенную физическую интерпретацию структуре модели и ее параметрам. Анализ достоверности является неотъемлемой частью задачи идентификации.

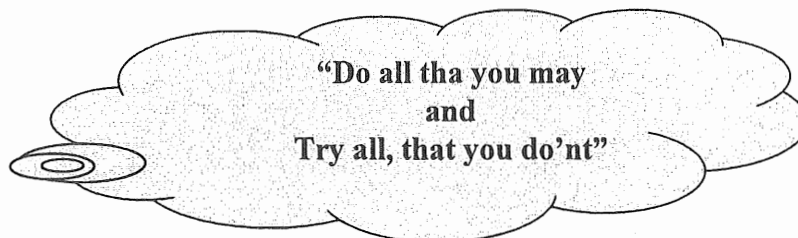
Детальное описание класса известных численных методов идентификации приводится в работах [21-22]. В книге в первую очередь обсуждаются идентификаторы нового поколения [23,29], успешно применяемые для обработки кинетических экспериментов, описываемых системой дифференциальных уравнений и системой алгебраических уравнений. Идентификаторы дополнены методами регуляризации неустойчивых оценок, методами апостериорного анализа их надежности [28]. Указанные методы

призваны улучшить структуру модели, и служат для дискриминации различных гипотез.

Освоение комплекса предлагаемых в книге методов идентификации и апостериорного анализа кинетических моделей можно особо рекомендовать для молодых специалистов, планирующих в будущем продолжить свое образование в зарубежных университетах, в аспирантуре. Это облегчит их адаптацию к высоким требованиям в указанных учебных заведениях.

Заключение

В завершение хотелось бы отметить, что предлагаемый курс может оказаться нелегкой, непривычной, и специфичной. Будьте оптимистами и уверенными в себе. Крупный американский ученый Р. Арис, один из основателей математического моделирования, ответил бы так [30]:



В переводе это звучит так: Сделай все, что умеешь, и попытайся сделать все, что не умеешь. В освоении материала вам помогут учебные программы.

Литература

1. *Слинько М.Г.* Моделирование химических реакторов. Наука, Новосибирск, 1968.
2. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: "Наука" 1984.
3. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск, "Наука", Сиб. Отд.-ние, 1982.
4. *Van Meerten R.Z.C., de Graaf T.F.M., Coenen J.W.E.* Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst III. Low-Field Magnetization Measurements on a Hydrogen, Benzene, Cyclohexene and Cyclohexane Adsorption, and Benzene Hyddrogenation. // Journal of Catalysis. 1977. v.46. №1. p. 1-12.

5. *Van Meerten R.Z.C., Coenen J.W.E.* Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst IV. Rate equations and Curve Fitting. // *Journal of Catalysis*. 1977. v.46. №1. p. 13-24.
6. *Toppien S., Rantakyla T.K., Salmi T., Aittamaa J.* Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monodistributed Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. v. 35. №6. p. 1824-1833.
7. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск, "Наука", Сиб. Отд.-ние, 1983.
8. *Ермакова А.* Макрокинетика трехфазных гетерогенных каталитических реакций (газ-жидкость-твердый катализатор). Дисс. докт. Новосибирск, 1986.
9. *E. G. Christoffel* Laboratory Reactors and Heterogeneous Catalytic Processes // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1982. V24. № 2. P. 159-232
10. *Yermakova A., Anikeev V.I., Bobrin A.S.* Kinetic Model for the Reaction of Sulfur Dioxide Catalytic Reduction to Hydrogen Sulphide. // *Applied Catalysis A: General*. 1993. v. 101. pp.25-29.
11. *E.S.Lox, G.Froment.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 1. Experimental Procedure and Results. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1993. V. 32. №1. p. 61-70.
12. *E.S.Lox, G.Froment.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling.// *Ind.Eng.Chem.Res.* 1993. v. 32. №1. p. 71-82.
13. *Ермакова А., Аникеев В.И., Дж. Ф. Фромент.* Проведение процесса Фишера-Тропша в сверхкритических условиях. (Влияние неидеальности реакционной смеси на скорости реакции) // *Теор. Основы Хим. Технологии.* 2000 г. 34. №2. С. 203-211.
14. *Ермакова А., Санников О.Б., Сульман Э.М., Попов О.С.* Диффузионная кинетика реакции гидрирования псевдоионона. // *Кинетика и катализ.* 1982. т. 23. №1. с.178-185.
15. *Yermakova A., Umbetov A.S., Bibin B.N.* Selective Hydrogenation of Fatty Oils on Alloyed Ni-Al catalysts. I. Kinetic Model. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985. v.27. №2. pp. 309-312.

16. *Ермакова А., Аншелец В.Р., Рыжих О.Н., Мирзоян Ж. А., Исмаилов Д.Т.* - Исследование кинетики реакции изомеризации 5-винилбицикло-(2,2,1)-гепт-2-ена в 5- этилиденбицикло- (2,2,1)-гепт-2-ена на трегерном железном катализаторе. // Кинетика и катализ, 1986, т.27, №6, с.1450-1456.
17. *Болдырева М.Э., Ермакова А., Шмидт Ю.В., Яблонский Г.С., Голденберг Г.И., Плаксин Г.В., Суровикин В.Ф., Семиколенов В.А.* Кинетические закономерности реакции взаимопревращения 2,6- диметилфенола в 2,6- диметилциклогексанон и 2,6 - диметилциклогексанол в атмосфере водорода на катализаторе палладий на угле. // Кинетика и катализ. 1990. №2. с.389-395.
18. *Zirka A.A., Yermakova A., Mashkina A.V.* Kinetic studies of methylthiophene hydrogenation on sulfurized aluminopalladium catalysts. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991. v. 43. №2 pp. 487-494.
19. *Valko P., Vajda S.* Muszaki Feladatok Megoldasa Szemelyi Szamitogepekkel. Muszaki Konyvkiado, Budapest, 1987.
20. *Ермакова А., Гудков А.В., Аникеев В.И., Бобрин А.С.* "Экспериментальная установка-ЭВМ" для изучения кинетики и построения кинетической модели сложных реакций. // *Теор. Основы Хим. Технологии.* 1995. №1. с. 1-10.
21. *Bard Y.* Comparison of gradient methods for the solution of nonlinear parameter estimation problems // *SIAM J. Numer. Anal.* 1970. V. 7. № 1. P.157-186.
22. *Бард Й.* Нелинейное оценивание параметров. Пер. с англ. Москва, "Статистика", 1979.
23. *Yermakova A., Valko P., Vajda S.* Direct Integral Method via Spline Approximation for Estimating Rate Constants. // *Applied Catalysis* 1982. v 2. №3. pp. 139-154.
24. *Yermakova A., Valko P., Vajda S.* Liquid Phase Reactions: Kinetic Model Discrimination via Direct Integral Method. // *Proceeding of the 4th Conference on Applied Chemistry Unit Operation and Processes.* Veszprem, (Hungary) 1983. v.1 pp. 33-40.
25. *Valko P., Yermakova A.* A Remark on Parameter Estimation in Dynamic Models. // *A.I.Ch. E. Journal.* 1985. v.31. № 7. p. 1231.

26. *Vajda S., Valko P., Yermakova A.* A Multistage Parameter Estimation Procedure for Continuous Systems. // Preprint of the 7-th IFAC Symposium on Identification and System Parameter Estimation. Pergamon Press, Oxford, 1985, pp. 1579-1584.
27. *Vajda S., Valko P., Yermakova A.* A Direct-Indirect Procedure for Estimation of Kinetic Parameters. // Computers and Chemical Engineering 1986. v.10. №1. pp. 49-58.
28. *Ермакова А.* Новый комплекс численных методов идентификации и анализа кинетических моделей. // В кн.: Математическое моделирование каталитических реакторов. Под ред. Ю.Ц. Матрос. Новосибирск "Наука" Сибирское отделение 1989. С.120-150.
29. *Ермакова А., Гудков А.В., Аникеев В.И.* Идентификация кинетических моделей. // Кинетика и катализ. 1997. т.38. № 2. с. 309-318.
30. *Aris R.* The Optimal Design of Chemical Reactors: A Study in Dynamic Programming; Bellman R., Ed.; Mathematics in Science and Engineering; Academic Press: New York, 1961;V. 3

Глава 2

Формализм макрокинетики, основные понятия и определения

В предыдущей Главе дано понятие “макрокинетика”, излагаются современные подходы и методология построения макрокинетических моделей сложных реакций. В последующих разделах курса предстоит шаг за шагом освоить детали этой методологии. Первым этапом на этом пути является изучение начального формализма макрокинетики, формулировка основных понятий и определений.

Компоненты

Компонентами V_i ($i=1,2,\dots,N_s$) реакционной системы при ее макроскопическом рассмотрении принято называть индивидуальные вещества, отличающиеся друг от друга либо химическим составом, либо строением (конфигурацией). Указанные характеристики определяют физические свойства веществ, такие как температура плавления, температура кипения, молярный объем, критические параметры, и др.

Например, перечисленные ниже вещества будем называть компонентами.

1. CH_4 - метан	V_1
2. CO - оксид углерода	V_2
3. H_2 - водород	V_3
4. CH_3OH - метанол	V_4
5. $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ - н-бутан	V_5
6. $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ - изобутан	V_6

В этом списке н-бутан и i-бутан не отличаются химическим составом, но отличаются строением молекул.

Система, состоящая из нескольких компонентов, называется сложной, многокомпонентной системой. Совокупность компонентов V_i составляет *список компонентов*.

Последовательность компонентов в списке удобно представить в виде вектора-столбца, обозначим его через V :

$$\mathbf{V} = [V_1, V_2, \dots, V_{N_S}]^T \quad (2.1)$$

где N_S - число компонентов, входящих в систему. Очевидно, что порядок нумерации компонентов в списке является произвольным.

Фазы

Физические свойства компонентов и условия реакции определяют фазовый состав реакционной смеси. Смесь называется гомогенной, если она однородна во всех точках, например, смесь газов и паров, жидкий раствор, все это гомогенные однофазные системы. Система называется гетерогенной, если состоит из нескольких фаз. Фазовый состав смеси определяется физическими свойствами компонентов и условиями реакции – температурой, давлением.

Реакции также принято делить на гомогенные и гетерогенные. Гомогенными называют реакции, протекающие в однофазной системе, к ним относятся, например, высокотемпературные газофазные реакции окисления. К классу гомогенных реакций относятся жидкофазные реакции, протекающие в присутствии гомогенного катализатора, растворяющегося в жидкой среде. Гетерогенные реакции протекают с участием двух или более фаз. Газофазные реакции, протекающие в присутствии твердого катализатора, относятся к гетерогенным реакциям, поскольку элементарные акты химического превращения протекают непосредственно на поверхности твердого катализатора. Новые фазы могут образоваться в ходе реакции. Примерами являются реакция разложения метана на твердый углерод с выделением газообразного водорода, реакция синтеза жидких углеводородов из газообразного водорода и оксида углерода. Исходные реагенты и продукты реакции могут первоначально находиться в разных фазах. Например, в реакциях жидкофазного гидрирования ненасыщенных органических соединений водород находится в газовой фазе, гидрируемое вещество и продукты – в жидкой фазе. Примеров реакций, протекающих с фазовыми превращениями, чрезвычайно много. Фазовый состав реакционной смеси, изменение фазового состава в ходе реакции необходимо учесть при построении макрокинетической модели. Обычно кинетические модели реакций, протекающих в условиях

многофазности, дополняются термодинамическими моделями, описывающими свойства фаз и условия их равновесия.

Стехиометрические реакции

В ходе химического процесса одни компоненты превращаются в другие. Например, в реакции гидрирования бензола одна молекула бензола и три молекулы водорода дают молекулу циклогексана:



или, метанол образуется из монооксида углерода и водорода по реакции:



Уравнения (2) и (3) представляют собой примеры простых стехиометрических брутто-реакций. Обычно, компоненты, стоящие в левой части равенства называют *исходными веществами*, а в правой части - *продуктами*. Числа, стоящие при компонентах в уравнениях реакции называются *стехиометрическими коэффициентами*. Эти коэффициенты удобно нормировать так, чтобы они составляли совокупность наименьших из возможных целых чисел.

Обычно реакции в той или иной степени являются обратимыми. В одних условиях обратимость может быть пренебрежимо малой, тогда говорим о необратимой реакции. Например, реакция гидрирования бензола при низких температурах (300-400 К) является практически необратимой, в то время, как в области температур $T > 600-700\text{K}$ реакция протекает в обратную сторону, т.е. происходит дегидрирование циклогексана. В сущности, реакции (2.2) и (2.3) можно назвать *простыми стехиометрическими стадиями*. Стадия объединяет простые реакции, идущие в прямом и в обратном направлении. Следует оговорить, что выбор прямого и обратного направления для обратимой стадии произволен. Условимся записывать элементарную реакцию, принятую за прямое направление стадии, слева от знака \longleftrightarrow .



Не следует путать простую стехиометрическую реакцию, рассматриваемую на макроскопическом уровне, с элементарными процессами, протекающими на атомно-молекулярном уровне.

Каждая простая стехиометрическая реакция может оказаться результатом множества элементарных реакций. Участниками таких элементарных реакций являются, например, промежуточные соединения, образующиеся при адсорбции на поверхности катализатора. Эти соединения не содержатся в исходной реакционной смеси, не выделяются в виде конечного продукта, и не могут быть измерены непосредственно в макрокинетическом эксперименте.

Для иллюстрации вышесказанного рассмотрим простой пример из области гетерогенного катализа. Предположим, что экспериментально “наблюдаемыми” компонентами являются вещества А, В, и С, и реакция между ними протекает в присутствии гетерогенного катализатора. Предположим также, что в результате исследования детального механизма реакции физико-химическими методами выявлены следующие элементарные реакции:

1. $A + S \rightleftharpoons AS$ адсорбция А на поверхности
2. $AS + B \rightleftharpoons CS$ реакция на поверхности
3. $CS \rightleftharpoons C + S$ десорбция продукта

где S – активный центр катализатора. Сумма элементарных реакций 1-3 дает наблюдаемое стехиометрическое уравнение

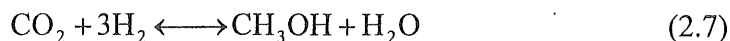


которое не отражает детального механизма реакции, только устанавливает количественную связь между исходными и конечными продуктами. При формировании стехиометрических реакций детальный механизм может быть известен, а может быть, и нет. Информацию о детальном механизме необходимо использовать при формировании *кинетической функции*, т.е. уравнения, описывающего скорость протекания простой стехиометрической реакции.

Сложная реакция как совокупность простых стехиометрических стадий.

С позиции макрокинетики сложная реакция может быть представлена как совокупность простых стехиометрических реакций, отвечающих за состав конечных продуктов реакции при заданном составе исходных реагентов. В

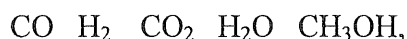
качестве примера приводим реакции, участвующие в синтезе метанола, при условии, что исходная смесь состоит из CO , H_2 , CO_2 :



Как отмечалось выше, числа, указывающие количество молей компонента, участвующего в данной стадии, называются стехиометрическими коэффициентами.

Стехиометрические коэффициенты образуют стехиометрическую матрицу \mathbf{Z} . Число строк матрицы N_R равно числу простых стехиометрических реакций (стадий), а число столбцов равно числу компонентов N_S , включенных в список. Коэффициенты исходных веществ, стоящих на левой части уравнения реакции принимаются отрицательными, а на правой части - положительными. Если поменять местами правую и левую части уравнения стадии, одновременно изменятся знаки и у стехиометрических коэффициентов.

Рассмотрим пример записи стехиометрической матрицы для реакций (2.5)-(2.7). Расположим компоненты в списке в следующем порядке:



и составим матрицу стехиометрических коэффициентов, или просто стехиометрическую матрицу \mathbf{Z} :

Стехиометрическая матрица \mathbf{Z} :

№	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₃ OH
1	-1	-2	0	0	1
2	1	-1	-1	1	0
3	0	-3	-1	1	1

Каждая i -я строка \mathbf{Z} рассматривается как вектор-строка \mathbf{z}_i , ($i=1,2,\dots,N_R$), размерностью N_S . Из линейной алгебры известно, что система векторов \mathbf{z}_i , образующих матрицу \mathbf{Z} , может быть линейно независимой, или линейно зависимой. Сложную реакцию принято называть *стехиометрически линейно независимой*, если все векторы-строки \mathbf{z}_i матрицы \mathbf{Z} линейно независимы. В

этом случае ранг стехиометрической матрицы равен числу ее строк, т.е. числу реакций:

$$\text{rg}Z = N_R \quad (2.8)$$

Сложную реакцию принято называть *стехиометрически линейно зависимой* или стехиометрически вырожденной, если ранг Z меньше N_R :

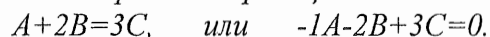
$$\text{rg}Z < N_R \quad (2.9)$$

Система реакций (2.5)-(2.7) представляет собой вырожденную систему. Теоретически все написанные реакции возможны, однако легко убедиться в том, что реакция (2.7) является суммой реакций (2.5) и (2.6). Очевидное следствие: ранг матрицы Z на единицу меньше чем число реакций.

Важное замечание.



Довольно часто в литературе стехиометрической матрицей называют матрицу, получаемую транспонированием Z , т.е. компоненты расположены по вертикали и каждой реакции соответствует один из столбцов матрицы. В принципе форма представления стехиометрической матрицы не имеет значения, и является всего лишь вопросом удобства. Мы считаем более наглядным и удобным запись в приведенной выше форме, поскольку стехиометрические реакции мы тоже пишем в строке, например,



Каждая строка матрицы Z читается непосредственно из уравнения реакции. Здесь и далее всегда будем пользоваться принятой выше формой матрицы Z .

Определив понятия стехиометрической матрицы и вектора компонентов, компактная запись уравнений сложных реакций может быть представлена в матричной форме:

$$Z \times B = 0$$

(2.10)

Баланс химических элементов.

Соотношение (2.10), представляющее собой систему стехиометрических уравнений, носит в известной степени символический характер. На самом деле стехиометрические уравнения означают не просто количественные соотношения между символами V_i , которые соответствуют компонентам реакции, а количественные связи между массами компонентов реакции. Поэтому вместо (2.10) можно записать:

$$\mathbf{Z} \times \mathbf{M} = \mathbf{0} \quad (2.11)$$

где \mathbf{M} – вектор, составляющими которого являются молекулярные массы компонентов реакции

$$\mathbf{M} = [M_1, M_2, \dots, M_{N_s}]^T \quad (2.12)$$

Уравнение (11) отражает закон сохранения массы по стадиям.

Введем теперь матрицу, отражающую элементный состав компонентов, участвующих в реакциях. Предположим, что компоненты состоят из N_A химических элементов, которые в результате химических превращений перераспределяются между компонентами. Тогда состав всех компонентов можно выразить с помощью *атомной матрицы* \mathbf{A} .

Матрица \mathbf{A} строится подобно стехиометрической матрице. Число столбцов равно числу компонентов, а число строк – числу химических элементов разного сорта (N_A). В качестве примера ниже приводится атомная матрица для компонентов, участвующих в реакциях (2.5)-(2.7):

Атомная матрица \mathbf{A} .

Атом	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₃ OH
С	1	0	1	0	1
О	1	0	2	1	1
Н	0	2	0	2	4

Каждая i -я строка \mathbf{A} рассматривается как вектор-строка \mathbf{a}_i , ($i=1,2,\dots,N_R$), размерностью N_s .

Физический смысл атомной матрицы очевиден. Каждый столбец указывает число грамм-атомов химических элементов разного сорта, входящих

в определенное вещество, а каждая строка показывает число грамм-атомов определенного элемента, входящее в каждое сложное молекулярное соединение.

При правильной записи стехиометрической реакции число одноименных элементов на правой и левой стороне равенства должны быть равными между собой. Отсюда вытекает, что произведение каждой i -ой строки матрицы A (вектор a_i) на любую j -ю строку стехиометрической матрицы Z (вектор z_j) – или, другими словами - скалярные произведения двух векторов $\langle a_i, z_j \rangle$, $i=1,2,\dots,N_A$, $j=1,2,\dots,N_R$, должны быть равными нулю. Вышесказанное выражается в матричной форме обобщенным балансовым уравнением:

$$A \times Z^T = 0 \quad (2.13)$$

где 0 означает нулевую матрицу размерностью $(N_A \times N_R)$. Уравнение (2.13) с точки зрения линейной алгебры выражает собой условие ортогональности. С физической точки зрения оно означает, что на стехиометрические коэффициенты налагаются определенные связи, выражающие закона сохранения элементов по стадиям.



Согласно стехиометрическому правилу Гиббса, максимально возможное число линейно-независимых реакций равно числу компонентов минус число независимых законов сохранения.

Если атомная матрица A не вырождена, т.е. ранг матрицы равен числу атомов N_A , то мы имеем N_A независимых балансовых связей. Следовательно, максимальное число независимых реакций определяется по формуле:

$$N_R^{\max} = N_S - N_A \quad (2.14)$$

Макроскопический механизм реакции

В отличие от понятия “детального механизма” реакции, описывающего физико-химическую сущность процесса на молекулярном уровне, в макрокинетике тоже используется понятие механизм. Совокупность стехиометрических реакций, рассматриваемых в макрокинетической модели,

называем *макроскопическим механизмом*. Например, если смесь метана, диоксида серы и кислорода пропустить через каталитический реактор при высоких температурах, то на выходе из реактора мы обнаруживаем более 10-и различных веществ: CH_4 , SO_2 , O_2 , H_2S , CO , CO_2 , S_2 , S_4 , S_6 , COS , CS_2 , H_2O , H_2 , и др. Теоретически для этой системы можно выписать сотню простых стехиометрических реакций. Выделенный исследователем представительный набор реакций, отвечающих за состав продуктов, составляет одну из гипотез о макроскопическом механизме. Таких наборов может быть несколько, таким образом, мы можем сформулировать несколько гипотез относительно макроскопического механизма. Рассмотрим теперь, как решить задачу построения стехиометрической матрицы с помощью соотношения (2.13), предполагая, что атомная матрица известна.

Построение стехиометрической матрицы

Условие (2.13) может быть рассмотрено как однородное матричное уравнение относительно матрицы Z . При известной атомной матрице A можно найти матрицу Z решением (2.13). Опуская технические детали этой процедуры, приводим конечный результат решения:

$$Z^T = \begin{bmatrix} -A_1^{-1}A_2 \\ I \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) дает транспонированную стехиометрическую матрицу. Поясним смысл формулы (2.15). Атомную матрицу A следует разделить на две подматрицы: на квадратную матрицу A_1 размерностью $(N_A \times N_A)$, и A_2 размерностью $(N_A \times (N_S - N_A))$. При этом A_1 должна быть невырожденной матрицей. Произведение $-A_1^{-1} \times A_2$ дает матрицу с числом строк, равным N_A , с числом столбцов, равным $(N_S - N_A)$. Через I обозначена единичная матрица размерностью $(N_S - N_A) \times (N_S - N_A)$.

Очевидно, что решение задачи (2.15), называемой задачей *синтеза стехиометрических уравнений* не является единственным. При составлении матрицы A_1 можно использовать любую комбинацию из столбцов матрицы A , при условии, что A_1 является невырожденной матрицей, т.е. ранг A_1 равен числу элементов N_A . Каждый из возможных вариантов решения дает соответствующую стехиометрическую матрицу, описывающую N_R независимых реакций. В результате мы будем иметь различные гипотезы Z_1, Z_2 , и т.д. относительно механизма реакции. Все они будут удовлетворять условию ортогональности. Для окончательного выбора между различными гипотезами необходимо привлечь экспериментальные данные, термодинамический анализ, и не в последнюю очередь априорные знания о реакционной системе.

Обычно в случае сложных, многокомпонентных смесей первичные экспериментальные данные являются хорошей подсказкой для выбора между возможными гипотезами о механизме реакции. Ход кривых распределения концентраций компонентов по времени (или по другой координате) показывает, что концентрации одних продуктов проходят через максимум, следовательно, эти вещества образуются в одних реакциях и расходуются в других. В то же время, концентрации других веществ монотонно возрастают, либо монотонно убывают. Окончательное ограничение числа возможных механизмов входит в предмет решения т.н. *обратных задач*. Такие задачи будут рассматриваться в последующих разделах курса.



Важный вывод:

Этап стехиометрического анализа должен предшествовать кинетическому анализу, т.е. формулировке кинетических уравнений для каждого из выделенных реакций. Стехиометрические реакции – это не только балансовые ограничения. Правильно построенный макроскопический механизм реакции в сочетании с экспериментальными данными в значительной степени помогает расшифровать истинный детальный механизм реакций.

Скорость реакции и плотность источника компонента

С целью построения макрокинетической модели сложной реакции каждая j -я стехиометрическая стадия выбранного механизма должна быть охарактеризована скоростью R_j . Она является важнейшей характеристикой

химической реакции. Физико-химический подход к исследованию кинетики определяет скорость как число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единичном реакционном объеме реакционного пространства. Наблюдаемая в кинетическом эксперименте скорость R_j является результирующей величиной, она складывается из скорости большого числа элементарных стадий, составляющих истинный механизм реакции. Для описания макрокинетических закономерностей удобнее всего использовать выражение скорости реакции через изменения количеств наблюдаемых компонентов реакции. Следует подчеркнуть, что макроскопическая скорость стехиометрической реакции является экспериментально определяемой величиной, поскольку не существуют методов, которые бы позволили непосредственно вычислить ее значения.

Таким образом, пользуясь общепринятым определением можно сказать, что скорость реакции – это количество молей вещества, реагирующего в единицу времени, отнесенное, например, к единице массы катализатора. Этим определением пользуются в гетерогенном катализе. Зная характеристику катализатора, активную поверхность, приходящую на единицу массы, число активных центров на единице поверхности, при желании всегда можно отнести скорость к единице активной поверхности катализатора, либо к одному активному центру. В гомогенном катализе часто определяют скорость как количество вещества, реагирующего в единицу времени в единице реакционного объема. При этом, очевидно, что реакционный объем должен быть охарактеризован концентрацией присутствующего гомогенного катализатора.

Приведенные выше определения требуют пояснения. При экспериментальном измерении изменения количества вещества мы всегда привязаны к конкретному типу кинетического реактора.

Рассмотрим, например, одну простую реакцию



характеризуемую скоростью R . При исследовании кинетики в реакторе закрытого типа с постоянным объемом V , и концентрацией катализатора

c_{cat} г/л, изменение числа молей А, В, С происходит во времени, и описывается дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dn_A}{dt} = -RV_{\text{cat}} \quad \frac{dn_B}{dt} = -3RV_{\text{cat}} \quad \frac{dn_C}{dt} = 2RV_{\text{cat}} \quad (2.17)$$

Соотношения между скоростями изменения числа молей отдельных компонентов определяются стехиометрией реакции:

$$\frac{1}{2} \frac{dn_C}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_B}{dt} \quad (2.18)$$

Отсюда очевидно, что скорость реакции целесообразно определить как

$$R = \frac{1}{2} \frac{dn_C}{dt} \frac{1}{V_{\text{cat}}} = -\frac{dn_A}{dt} \frac{1}{V_{\text{cat}}} = -\frac{1}{3} \frac{dn_B}{dt} \frac{1}{V_{\text{cat}}} \quad \left[\frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Г}_{\text{cat}} \text{сек}} \right] \quad (2.19)$$


или, в общем виде:

$$R = \frac{1}{z_i} \frac{dn_i}{dt} \frac{1}{V_{\text{cat}}} \quad (2.20)$$

Определяемая таким образом скорость реакции является положительной величиной, независимо от того, происходит ли накопление вещества или его исчезновение в ходе реакции. Правые части уравнений (2.17), отражающие направление превращения (приращение или убыль) будем называть не скоростями, а назовем их *плотностью источника i-го компонента* q_i :

$$q_i = z_i R \quad (2.21)$$

Размерность плотности источника совпадает с размерностью скорости.

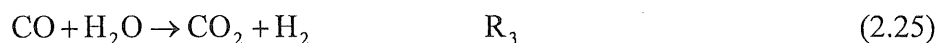
 Таким образом, если в системе протекает одна единственная реакция с участием N_S компонентов, то скорость этой реакции определяется как изменение числа молей любого i -го компонента в единицу времени, отнесенное к единице объема (массы катализатора), деленное на стехиометрический коэффициент данного компонента. При таком определении скорость является положительной величиной. Направление реакции, характеризующее количественный прирост или убыль каждого компонента в данной реакции определяется с помощью плотности источников.

Приведенные выше рассуждения остаются в силе и в том случае, если экспериментальное исследование кинетики реакции проводится в проточном реакторе идеального перемешивания в стационарном режиме. В таком случае мы наблюдаем не изменение числа молей во времени, а изменение мольного потока i -го компонента (моль/сек) $\Delta n_i = n_i - n_i^0$, где n_i и n_i^0 поток на выходе реактора и на входе. Для вычисления скорости реакции используется выражение

$$R = \frac{1}{z_i} \frac{\Delta n_i}{V c_{cat}} \quad (2.22)$$

Пока что мы рассуждали об одной единственной реакции. Если в системе одновременно протекает несколько реакций, то компоненты могут участвовать в нескольких реакциях. Очевидно, что экспериментально измеренные изменения числа молей какого либо компонента выражают суммарное изменение количества этого компонента во всех реакциях, в которых он участвует. В таком случае мы не можем получить из эксперимента непосредственно скорость той или иной реакции.

В качестве примера рассмотрим реакции



Все компоненты участвуют более чем в одной реакции. Выпишем их плотности источников:

$$q_{\text{CH}_4} = -R_1 - R_2 \quad (2.26)$$

$$q_{\text{O}_2} = -1/2R_1 - 2R_2 \quad (2.27)$$

$$q_{\text{CO}} = R_1 - R_3 \quad (2.28)$$

$$q_{\text{H}_2} = 2R_1 + R_2 \quad (2.29)$$

$$q_{\text{CO}_2} = R_2 + R_3 \quad (2.30)$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 2R_2 - R_3 \quad (2.31)$$

Нетрудно убедиться в том, что (2.26)-(2.31) могут быть представлены общей формулой:

$$q_i = \sum_{j=1}^{N_R} z_{j,i} R_j \quad i=1,2,\dots,N_S. \quad (2.32)$$

где j - индекс реакции, i -индекс компонента.

Выражения (2.32) обобщим в матричной форме. Определим вектор-столбец \mathbf{q} размерностью N_S , и вектор-столбец \mathbf{R} размерностью N_R ,

$$\bar{\mathbf{q}} = [\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_{N_S}]^T \quad \mathbf{R} = [R_1, R_2, \dots, R_{N_R}]^T \quad (2.33)$$

Тогда, общая формула для плотности источников компонентов запишется в виде:

$$\mathbf{q} = \mathbf{Z}^T \mathbf{R} \quad (2.34)$$

Как отмечалось выше, размерность плотности источника совпадает с размерностью скорости, знаки определяются знаками коэффициентов стехиометрической матрицы. Знак "-" говорит о том, что компонент расходуется, а знак "+" означает образование компонента в системе реакций.

Напомним еще раз:



В кинетическом эксперименте при протекании нескольких реакций обычно измеряем непосредственно не скорости, R_j , а суммарное изменение (исчезновение или образование) числа молей каждого из компонентов по всем реакциям, в которых они участвуют, т.е. измеряются плотности источников компонентов.

Представление q_i через составляющие его R_j согласно формуле (2.34), проводится на основе принятого макроскопического или брутто механизма реакции. Нахождение R_j для каждой реакции является предметом математической обработки экспериментальных данных, и входит в круг задач, который принято называть обратными задачами химической кинетики.

Балансовая связь между плотностями источников

Химические реакции не увеличивают суммарное количество массы системы, не генерируют новые химические элементы. Химические элементы в ходе реакции могут только перераспределяться между компонентами. Отсюда следует, что сколько Γ -атомов химических элементов разного сорта вводится в систему в

составе исходной смеси, столько и должно быть на выходе в продуктах реакции. Баланс химических элементов в матричной форме записывается следующим образом:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{q} = (\mathbf{A} \times \mathbf{Z}^T) \times \mathbf{R} = \mathbf{0} \quad (2.35)$$

Раньше мы уже убедились в том, что произведение $(\mathbf{A} \times \mathbf{Z}^T) = \mathbf{0}$. Следовательно, независимо от конкретного выражения для \mathbf{R} , уравнение (2.35) всегда должно быть выполнено.

Уравнения, составляющие систему (2.35), представляет собой систему однородных уравнений относительно неизвестных q_i , $i=1,2,\dots,N_S$. Число таких уравнений равно числу элементов N_A , следовательно, мы имеем N_A балансовых связей между источниками. Поскольку $N_A < N_S$, мы всегда можем выбрать $N_S - N_A$ источников в качестве *независимых*. Остальные N_A *зависимых* источников однозначно определяются через независимые источники с помощью уравнения баланса (2.35).

Далее, мы можем формализовать эту задачу.

Как и в случае синтеза механизмов, атомную матрицу \mathbf{A} разделим на две подматрицы \mathbf{A}_1 размерностью $(N_A \times N_A)$, и \mathbf{A}_2 размерностью $(N_A \times (N_S - N_A))$. При этом \mathbf{A}_1 должна быть невырожденной матрицей. Соответственно, вектор \mathbf{q} разделим на два вектора \mathbf{q}_1 размерностью N_A и \mathbf{q}_2 размерностью $(N_S - N_A)$. Тогда задачу (2.35) можно представить в следующем виде:

$$\mathbf{A}_1 \mathbf{q}_1 = -\mathbf{A}_2 \mathbf{q}_2 \quad (2.36)$$

Отсюда

$$\mathbf{q}_1 = -\mathbf{A}_1^{-1} \mathbf{A}_2 \mathbf{q}_2 \quad (2.37)$$

Плотности источников, расположенных в векторе q_1 , являются зависимыми или *неключевыми*, а источники, составляющие вектор q_2 - независимыми или *ключевыми*. Поскольку i -ый источник q_i характеризует i -ый компонент смеси, то соответственно компоненты также могут быть разделены на "ключевые" или независимые и "неключевые" или зависимые.

С помощью ключевых веществ и их источников можно полностью описать сложную, многокомпонентную реакцию систему. Например, если вернуться к задаче (2.16)-(2.19) и принять в качестве независимого компонента вещество А, то непосредственно из (2.16) видны балансовые связи между производными:

$$\begin{aligned} \frac{dn_B}{dt} &= 3 \frac{dn_A}{dt} \\ \frac{dn_C}{dt} &= -2 \frac{dn_A}{dt} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Интегрируя (38) с начальными условиями:

$$t=0: n_A = n_A^0, n_B = n_B^0, n_C = n_C^0 \quad (2.39)$$

получим:

$$n_B - n_B^0 = 3(n_A - n_A^0) \quad (2.40)$$

$$n_C - n_C^0 = -2(n_A - n_A^0) \quad (2.41)$$

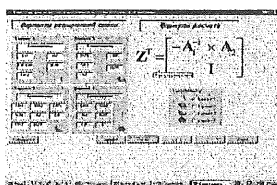
В заключении отметим, что выбор ключевых веществ в принципе произволен, однако удобно выбрать такие, которые участвуют только в одной из реакций, входящих в совокупность линейно независимых стадий.

Контрольные вопросы

1. Компоненты
2. Фазы
3. Стехиометрические реакции
4. Стехиометрическая и атомная матрица

5. Общая форма записи уравнений химических реакций
6. Закон сохранения химических элементов
7. Макроскопический механизм реакции.
8. Скорость реакции
9. Плотность источника компонента
10. Балансовая связь между плотностями источников

Упражнения



Для освоения материала настоящей Главы предлагается учебная программа **St_Matr**.

Литература

В качестве дополнительной к данной Главе литературы предлагаются монографии и статьи:

1. *Aris R.* Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. Englewood Cliffs, N.Y., Prentice-Hall, 1965.
2. *Amundson N.R.* Mathematical Methods in Chemical Engineering. Matrices and Their Application. Englewood Cliffs, N.Y., Prentice-Hall, 1966.
3. *Waller K.V., Makila P.M.* Chemical reaction invariants and variants and their use in reactor modelling, simulation, and control.// Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1981. V.20. P. 1-11.
4. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: "Наука", 1984
5. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск, "Наука", Сиб. Отд.-ние, 1982.

Глава 3

Математические модели макрокинетики Уравнения скорости

Макрокинетическая модель

Суть макрокинетической модели можно сформулировать следующим образом: Макрокинетическая модель - это явные математические выражения для скоростей стехиометрических реакций, как функции от экспериментально наблюдаемых и контролируемых переменных состояния и кинетических констант. Макрокинетическая модель позволяет рассчитать скорость реакции во всей области их изменений, охватывающей практически условия реализации химико-технологического процесса.

Известны также основные требования к кинетической модели: она должна описать “истинную” скорость химической реакции. Под истинной скоростью подразумевается скорость, зависящая только от свойств реагирующей системы, т.е. не подвергается влиянию диффузионных факторов, как, например, диффузии в порах катализатора, или торможению массопереносом на границе фаз в двух и трехфазных системах. Структура кинетических уравнений по возможности должна отражать наши знания о детальном механизме реакции. Параметры модели, определяемые, как правило с помощью экспериментальных данных, должны быть однозначными и статистически достоверными. Построение кинетической модели, удовлетворяющей указанным выше требованиям, является предметом математического моделирования кинетики.

Таким образом, математические модели макрокинетики, о которых пойдет речь в настоящем разделе курса, представляют собой уравнения, выражающие зависимость скоростей химических реакций от переменных состояния – концентрации (активности, фугитивности) реагентов, температуры, давления.

Макрокинетическая модель является основой математического моделирования химических реакторов. Существует последовательность моделей, которую необходимо пройти для расчета крупного каталитического агрегата:

- кинетическая модель
- модель зерна катализатора
- модель слоя катализатора
- модель контактного аппарата
- модель технологической схемы.

В этой иерархии моделей, предложенной и детально разработанной Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько [1], кинетическая модель представляет исходный уровень. Ни один из сколько-нибудь интересных в технологическом отношении расчетов не может быть выполнен без макрокинетической модели.

При выводе макрокинетических моделей обычно используют информацию о детальном механизме реакции, об элементарных реакциях, протекающих на атомно-молекулярном уровне. Однако такой подход далеко не всегда возможен. В реальных ситуациях, когда мы имеем дело со сложными многокомпонентными реакциями, не приходится питать особых надежд на то, что детальное описание механизма реакции будет полностью расшифровано. Вместо этого часто принимают правдоподобные гипотезы, исходя из неполных данных о процессах, происходящих на микроскопическом уровне. Обычно на исследование детального механизма уходят долгие годы, в то время как промышленный реактор необходимо моделировать уже сегодня, и специалист по математическому моделированию нуждается в достоверной макрокинетической модели.

Как разрешить это серьезное противоречие, создавшееся между стремлением придать кинетической модели содержательный физический смысл и отсутствием надежных сведений о детальном механизме? Нахождение разумного компромиссного решения в каждом конкретном случае является своеобразным искусством математического моделирования кинетики.

Достаточно часто построение формальной макрокинетической модели сводится к подбору эмпирических уравнений скорости, которые наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными, и не противоречащим фундаментальным законам химической кинетики. Впоследствии формальные кинетические модели могут оказать существенную помощь в выяснении механизма реакции.

Подводя итоги приведенных выше рассуждений, отметим основные этапы построения кинетической модели:

1. Решение стехиометрической задачи, которое детально рассматривалось в предыдущем разделе курса.
2. Построение явного вида выражений для уравнений скорости с использованием имеющихся знаний о детальном механизме реакции, и на основе сведений, полученных из экспериментальных данных.
3. Определение неизвестных параметров модели, проверка согласования модели с экспериментальными данными, или другими словами решение задачи идентификации модели (т.н. обратной задачи). Эта задача обычно формулируется либо на языке обыкновенных дифференциальных уравнений, либо в виде системы нелинейных алгебраических уравнений, в зависимости от способа экспериментального исследования кинетики.

В настоящем разделе курса остановимся главным образом на второй проблеме.

Уравнения скорости

Скорость каждой простой стехиометрической стадии, входящей в набор $Z \times V = 0$, принято определить как разность скоростей прямой и обратной реакции:

$$R_j = r_j^+ - r_j^- \quad (3.1)$$

где

$$r_j^+ = k_j^+ f_j^+(C_1, C_2, \dots, K) \quad (3.2)$$

$$r_j^- = k_j^- f_j^-(C_1, C_2, \dots, K) \quad (3.3)$$

Через C_i в формулах (3.2) и (3.3) обозначены интенсивные величины, выбранные в качестве переменных состояния. Например, для идеальных газов C_i - это парциальные давления, выраженные через общее давление P и мольные доли y_i : $p_i = P y_i$. Для жидких растворов C_i обычно выражают через концентрации, c_i г/моль/л.

Соответственно, для неидеальных газов: C_i - это парциальная фугитивность: $f_i = P y_i \Phi_i$, где Φ_i - коэффициент фугитивности, а для

неидеальных растворов C_i — это активность, $a_i = c_i \gamma_i$, где γ_i — коэффициент активности.

Через k_j^+ и k_j^- обозначены константы скорости, входящие линейно в кинетические уравнения (3.2) и (3.3). Через \mathbf{K} обозначен вектор других констант модели, входящих в функции f_j^+ и f_j^- . Константы модели не зависят от переменных состояния, они зависят от температуры, от природы катализатора.

Суммарная скорость каждой j -ой стадии представляется как разность скоростей прямой и обратной реакции:

$$R_j = r_j^+ - r_j^- \quad (3.4)$$

Задачей построения макрокинетической модели является нахождение явного выражения для R_j .

Закон действующих масс

Закон действующих масс постулирует, что при фиксированных значениях температуры и давления скорость реакции пропорциональна концентрации компонентов. Эта зависимость впервые была сформулирована Гультбергом и Вааге [2] в виде так называемого закона действующих масс (ЗДМ). Для большого числа сравнительно простых кинетик скорости реакций могут быть выражены в виде степенного уравнения:

$$r_j^+ = k_j^+ \prod_i C_i^{\alpha_{ji}} \quad r_j^- = k_j^- \prod_i C_i^{\beta_{ji}} \quad (3.5)$$

где C_i — обозначенные выше интенсивные переменные состояния. Показатели степени в формулах (3.5) выражаются через стехиометрические коэффициенты стадий:

$$\alpha_{ji} = |z_{ji}| \quad \text{если } z_{ji} < 0 \quad (3.6)$$

$$\alpha_{ji} = 0 \quad \text{если } z_{ji} \geq 0 \quad (3.7)$$

$$\beta_{ji} = z_{ji} \quad \text{если } z_{ji} > 0 \quad (3.8)$$

$$\beta_{ji} = 0 \quad \text{если } z_{ji} \leq 0 \quad (3.9)$$

где z_{ji} - элементы стехиометрической матрицы Z . Коэффициенты пропорциональности, называемые константой скорости, является характеристикой реакционной системы.

Подстановкой (3.5) в уравнение (3.4) скорость стадии запишется в виде:

$$R_j = k_j^+ \prod_i C_i^{\alpha_{ji}} \left(1 - \frac{1}{K_{Tj}} \frac{\prod_i C_i^{\beta_{ji}}}{\prod_i C_i^{\alpha_{ji}}} \right) \quad (3.10)$$

Здесь K_{Tj} - термодинамическая константа равновесия. Константы K_{Tj} определяются из условия минимума свободной энергии Гиббса в системе, находящейся в равновесии при заданной температуре и давлении. По смыслу уравнения (3.10) K_{Tj} выражает отношение констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$\frac{k_j^+}{k_j^-} \equiv K_{Tj} \quad (3.11)$$

Разность в скобках правой части (3.10) является движущей силой реакции. По мере накопления продукта эта разность уменьшается, и когда величина $\prod_i C_i^{\alpha_{ji}} / \prod_i C_i^{\beta_{ji}}$ становится равной константе равновесия K_{Tj} , скорость стадии становится равной нулю. В таком случае принято говорить, что реакция находится в состоянии равновесия.

Таким образом, в ходе наших рассуждений о скорости реакции появились такие понятия как равновесие, константа равновесия. Детальному изучению химического равновесия посвящаются соответствующие разделы Части II данного курса. В то же время, здесь уместно и необходимо дать краткую предварительную информацию о происхождении понятия константы равновесия, о способах его выражения.

Термодинамическая константа равновесия

Мерой химического сродства, т.е. "движущей силой" протекания химической реакции при постоянных T и P является изменение значения термодинамического потенциала - свободной энергии Гиббса ΔG . При продвижении системы к равновесию энергия Гиббса убывает, и достигает минимального значения в условиях равновесия. Для детерминированной

системы химических реакций, определяемых общей формулой $Z \times B = 0$, условия равновесия выражаются в виде системы уравнений [3]:

$$Z\mu = 0 \quad (3.12)$$

где $\mu = [\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N_s}]^T$ - вектор, составленный из химических потенциалов компонентов.

Химический потенциал является интенсивным свойством вещества, зависящим от температуры, давления и в общем случае от концентраций всех компонентов смеси:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, y) \quad (3.13)$$

где y - вектор концентраций, выраженных в мольных долях. В частном случае для смеси идеальных газов и идеальных жидкостей химический потенциал i -го компонента смеси зависит только от концентрации этого компонента. Следовательно, химический потенциал выражается в форме:

Для идеальных газов:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (3.14)$$

где $p_i = P y_i$ - парциальное давление, y_i - мольная доля i -го компонента смеси, P - общее давление.

Для реальных газов:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i(y) \quad (3.15)$$

где $f_i(y) = P y_i \Phi_i(y)$ - парциальная фугитивность i -го компонента, $\Phi_i(y)$ - коэффициент фугитивности. Понятия реальный газ, фугитивность, коэффициент фугитивности, способы расчета этих величин через уравнения состояния реального газа, будут освещены детально во второй части курса, посвященной прикладным задачам термодинамики. Пока что примем коэффициенты фугитивности $\Phi_i(y)$ как заданные функции состояния. Из (3.14) и (3.15) очевидно, что в случае идеального газа $f_i = P y_i$ и $\Phi_i = 1$.

Через $\mu_i^0(T)$ обозначен химический потенциал чистого вещества (газа или жидкости), определяемый в т.н. стандартных условиях, т.е. при $P=1$ атм и температуре процесса T . Значения $\mu_i^0(T)$ эквивалентны стандартной молярной свободной энергии Гиббса для чистого вещества, и даются в термохимических справочниках.

Далее рассмотрим одну из уравнений системы (3.12) справедливую для любой единственной реакции

$$F(\mathbf{y}) \equiv \sum_{i=1}^{N_S} z_i \mu_i = 0 \quad (3.16)$$

где z_i - единственная строка стехиометрической матрицы, i - индекс компонента, а второй индекс, относящийся к номеру реакции, не пишем.

В равновесном состоянии должно быть выполнено равенство

$$\sum_{i=1}^{N_S} z_i \mu_i \equiv \sum_{i=1}^{N_S} z_i (\mu_i^0 + RT \ln(P y_i) + RT \ln \Phi_i) = 0 \quad (3.17)$$

Первое слагаемое под знаком суммы в уравнении (3.17) определяет т.н. "термодинамическую" константу равновесия, выраженную через стандартные химические потенциалы чистых компонентов, по закону действующих масс.

Согласно известному определению:

$$-RT \ln K_T \equiv \sum_{i=1}^{N_S} z_i \mu_i^0 \quad (3.18)$$

или

$$K_T = \exp\left(-\sum_{i=1}^{N_S} z_i \mu_i^0 / RT\right) \quad (3.19)$$

При этом K_T зависит только от температуры и природы химических соединений.

Второе слагаемое уравнения (3.17) определяет константу равновесия, выраженную через мольные доли компонентов и общее давление

$$RT \ln K_p = RT \ln K_y + RT \ln P \sum_{i=1}^{N_S} z_i \quad (3.20)$$

где

$$RT \ln K_y = RT \sum_{i=1}^{N_S} z_i \ln y_i \quad (3.21)$$

или

$$K_p = K_y P^\sigma \quad \text{где } \sigma = \sum_{i=1}^{N_S} z_i \quad (3.22)$$

$$K_y = \prod_i y_i^{z_i} \quad (3.23)$$

Третье слагаемое в уравнении (3.17) дает поправку на неидеальность

$$RT \ln K_\phi \equiv RT \sum_{i=1}^{N_S} z_i \Phi_i(\mathbf{y}) \quad (3.24)$$

$$K_{\Phi} = \prod_i \Phi_i^{z_i} \quad (3.25)$$

Таким образом, условия равновесия (3.16) с учетом (3.20)-(3.25) могут быть представлены в экспоненциальной форме:

$$\frac{K_p K_{\Phi}}{K_T} = \frac{K_Y K_{\Phi} P^{\sigma}}{K_T} = 1 \quad (3.26)$$

Связь кинетики и равновесия

Функция (3.16) равна нулю только в состоянии равновесия, когда соответствующие переменные y_i , $\Phi_i(y)$ таковы, что выполняется равенство (3.26). В любом, отличном от равновесия состоянии функция $F(y) \neq 0$.

Рассмотрим эту функцию, подставляя в комплексы (3.23), (3.25) не равновесные, а текущие значения переменных y_i , формирующиеся в химическом реакторе в условиях отдаленности реакции от состояния равновесия:

$$F(\tilde{y}) = RT[-\ln K_T + \ln \tilde{K}_Y + \ln \tilde{K}_{\Phi} + \sigma \ln P] \neq 0 \quad (3.27)$$

Знак “~” над переменными отличает соответствующие комплексы от их равновесного значения.

Функцию $F(\tilde{y})$, взятую с обратным знаком, принято называть *химическим сродством реакции* [4]. Обозначим его через A :

$$A = -F(\tilde{y})/RT \quad (3.28)$$

Чем больше A по абсолютной величине отличается от нуля, тем в большей степени реакция удалена от состояния равновесия. В состоянии равновесия $A = 0$.

С учетом (3.28) кинетические уравнения обратимых реакций записываются в самой общей форме:

$$R = k^+ \prod_i f_i^{\alpha_i} [1 - \exp(-A)] \quad (3.29)$$

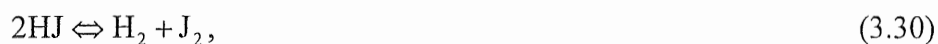
где $f_i(y)$ - фугитивность i -го компонента смеси. При $A \rightarrow \infty$ экспонента в (3.29) обращается в нуль, и $R \rightarrow k^+ \prod_i f_i^{\alpha_i}$, т.е. скорость реакции максимальна. И, наоборот, при $A \rightarrow 0$, что соответствует условию (3.26), реакция достигла своего равновесного состояния и скорость реакции равна нулю.

Выражение скорости в форме (3.29) приобретает особую важность при правильной записи уравнений кинетики в уравнениях математической модели реактора. Величина в квадратных скобках в (3.29) со всей строгостью отражает не только близость или отдаленность реакции от состояния равновесия, но и влияние неидеальности смеси на положение точки равновесия. Неидеальность учитывается коэффициентом K_{ϕ} , определяемым формулой (3.25). Для идеальных газов и растворов все значения Φ_i равны единице, следовательно, $K_{\phi} = 1$.

Термодинамическая согласованность кинетического уравнения

Продолжая обсуждение форм кинетических уравнений, следует отметить, что выражение скорости реакции в виде степенных функций, построенных с использованием закона действующих масс, далеко не всегда согласуются с экспериментальными данными.

В случае некоторых простых реакций показатели в уравнении (3.10) действительно равны стехиометрическим коэффициентам. Например, это имеет место для реакции [5]:



где в соответствии с результатами тщательно проведенных экспериментов, скорость реакции может быть очень точно описана следующим уравнением:

$$R = k^+ [\text{HJ}]^2 - k^- [\text{H}_2][\text{J}_2], \quad (3.31)$$

Однако, чаще всего показатели степени при концентрациях не соответствуют стехиометрическим коэффициентам реакции. Например, эксперименты для реакции образования фосгена



показали, что скорость описывается уравнением [5]

$$R = k^+ [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2} - k^- [\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (3.33)$$

В этой реакции исходный продукт ускоряет не только прямую, но и обратную реакцию.

Вообще, единственным ограничением, накладываемым на показатели степеней в кинетическом уравнении, является совместимость вида уравнения при равновесии с законами термодинамики. Рассмотрим реакцию



где a, b, c – стехиометрические коэффициенты. Скорость этой реакции в самом общем виде представим как степенную функцию:

$$R = k^+ [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma - k^- [A]^\alpha' [B]^\beta' [C]^\gamma' \quad (3.35)$$

При этом в уравнении (3.35) отражена возможность воздействия продуктов реакции на скорость прямой реакции (например, при автокатализе) и, аналогичным образом, возможность воздействия реагирующих веществ на скорость обратной реакции (сравните с упомянутой выше реакцией (3.33)). При равновесии, когда $R=0$, уравнение (3.35) примет вид:

$$\frac{[C]_p^{\gamma-\gamma'}}{[A]_p^{\alpha-\alpha'} [B]_p^{\beta-\beta'}} = \frac{k^+}{k^-} \quad (3.36)$$

Индексом “ p ” обозначены концентрации, которые теперь уже не являются произвольными, а удовлетворяют условию равновесия.

С другой стороны, на основании законов термодинамики имеем

$$\frac{[C]_p^c}{[A]_p^a [B]_p^b} = K_T, \quad (3.37)$$

где K_T – константа равновесия, зависящая только от температуры. Так как отношение k^+ / k^- , стоящее в правой части уравнения (3.36), тоже определяется лишь температурой, то отсюда следует, что данное отношение можно рассматривать как функцию K_T .

Различные показатели степени, наблюдаемые при концентрациях, должны быть в этом случае такими, чтобы уравнения (3.36) и (3.37) были взаимно совместимыми, что и будет иметь место, если

$$\frac{k^+}{k^-} = K_T^n \quad (3.38)$$

т.е.

$$\frac{[C]_p^{\gamma-\gamma'}}{[A]_p^{\alpha-\alpha'} [B]_p^{\beta-\beta'}} = \frac{[C]_p^{cn}}{[A]_p^{an} [B]_p^{bn}} \quad (3.39)$$

Единственное ограничение, налагаемое на n , сводится к тому, что оно должно быть положительным числом. (Отрицательное число означало бы, что при неравновесном состоянии системы реакция может протекать в направлении возрастания свободной энергии, что невозможно).

Из уравнения (3.39) следует, что $\gamma' - \gamma$, $\alpha - \alpha'$, $\beta - \beta'$ должны быть произведениями стехиометрических коэффициентов a , b , c на одно и то же число n . Таким образом,

$$\frac{\alpha - \alpha'}{a} = \frac{\beta - \beta'}{b} = \frac{\gamma - \gamma'}{c} = n \quad (3.40)$$

При выполнении (3.40) эмпирическая зависимость скорости реакции от концентраций будет термодинамически согласованной.

Безусловно, формализм ЗДМ, когда он применим, является удобным инструментом для машинных расчетов, поскольку он позволяет автоматически генерировать кинетические уравнения по заданной стехиометрической матрице.

Подводя итоги, подчеркнем еще раз: ЗДМ следует рассматривать как некоторое полезное первое приближение при записи уравнения скорости реакции, как в прямом так и в обратном направлении. Оно может впоследствии оправдаться, а может оказаться неадекватной. В таком случае конструируется иная форма модели, которая лучше соответствует экспериментальным данным. Либо эта форма модели выводится с использованием информации о детальном механизме реакции, либо она носит чисто феноменологический характер, но в любом случае необходимо соблюдать термодинамическую согласованность модели.

Построение кинетических уравнений гетерогенно-каталитических реакций с использованием представлений о детальном механизме.

В настоящее время существует два последовательных этапа исследования кинетики сложных реакций:

1. Этап физико-химических или микроскопических исследований
2. Этап макрокинетических исследований

На первом этапе изучаются элементарные акты химического превращения. Объектами исследования являются элементарные частицы (атомы, молекулы, радикалы, поверхностные соединения, и.т.д.). Основные составные части сложной гетерогенно-каталитической реакции можно сформулировать в следующем [6]:

1. Процессы на поверхности катализатора – взаимодействие в адсорбированном слое между различными поверхностными веществами, миграция атомов и молекул, изменение состояния поверхности в ходе реакции и т.д.;
2. Процессы переноса вещества в объем катализатора, растворение веществ в приповерхностном слое;
3. Фазовые и структурные превращения катализатора;
4. Энергетические процессы: обмен энергией между реагирующими веществами и катализатором.

В результате исследований элементарных стадий выявляется "детальный" механизм реакции, даются характеристики промежуточных продуктов, состояния поверхности катализатора, динамики изменения свойств поверхности. В целом, физико-химические исследования дают глубокое понимание сути элементарных процессов, происходящих в реагирующей системе.

На втором этапе исследований строится уравнение для макрокинетической модели. Получив достаточную информацию о детальном механизме реакции, макрокинетик выводит явный вид уравнения для скоростей стехиометрических брутто-реакций. Как отмечалось выше, в макрокинетические уравнения скорости не должны входить неконтролируемые в обычном кинетическом эксперименте и в промышленном реакторе промежуточные соединения.

Ниже приводим простейший пример классического подхода к выводу уравнений макрокинетики с использованием элементарных стадий, выявленных в процессе исследования детального механизма реакции. Речь идет о стационарном процессе, когда свойства реакционной системы не изменяются во времени.

Рассмотрим простую реакцию гидрирования



где А – непредельное соединение, имеющее одну двойную связь, например, этилен. Предположим, что в процессе физико-химических исследований выявлены стадии, составляющие основу детального механизма, и

идентифицированы промежуточные продукты, участвующие в этих стадиях. Они представлены в таблице 1.

Предполагается, что на основе физико-химических исследований получена качественная оценка характера протекания реакций 1-3. Например, установлено, что стадии 1 и 3 являются быстрыми обратимыми стадиями, и соответствующие адсорбированные формы AS и BS находятся в равновесии с молекулярными формами A и B, а также со свободными активными центрами S. В то же время, стадия 2 является наиболее медленной, "лимитирующей" стадией, к тому же она в условиях реакции рассматривается полностью необратимой.

Таблица 1
Стадии детального механизма реакции (3.44)

1	$A + S \leftrightarrow AS$	K_1	Адсорбция A на свободных активных центрах катализатора S
2	$AS + H_2 \rightarrow BS$	k	Взаимодействие адсорбированной формы AS с молекулярным водородом
3	$BS \leftrightarrow B + S$	K_2	Десорбция промежуточного продукта с поверхности катализатора. Освобождение активного центра
	$A + H_2 \rightarrow B$		Суммарная стехиометрическая реакция, получаемая суммированием стадий 1-3

Поскольку скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной, лимитирующей стадии, уравнение скорости запишется в виде:

$$R = k[AS]P_{H_2} \quad (3.45)$$

где $[AS]$ - концентрация адсорбированной формы вещества A на поверхности катализатора, выражаемая обычно в долях единицы, а P_{H_2} - парциальное давление водорода в газовой смеси, окружающей частицу катализатора, k - константа скорости. Для записи скоростей элементарных реакций обычно используют ЗДМ, или, применительно к элементарным процессам, протекающим с участием поверхности катализатора, применяют термин "закон действующих поверхностей" [6].

Для получения макрокинетической модели из уравнения (3.45) необходимо исключить концентрацию поверхностного соединения $[AS]$, поскольку оно не обнаруживается, не измеряется в макроскопическом

кинетическом эксперименте. Для этой цели воспользуемся условиями равновесия стадий 1 и 3:

$$K_1 = \frac{[AS]}{P_A [S]} \quad K_3 = \frac{P_B [S]}{[BS]} \quad (3.46)$$

где P_A и P_B - парциальные давления исходного вещества А и продукта В в газовой смеси. Далее, необходимо учесть, что согласно условиям нормировки в реакционной системе должен соблюдаться следующий баланс:

$$[S] + [AS] + [BS] = 1 \quad (3.47)$$

Выражаем $[AS]$ и $[BS]$ из (3.46), подставим в (3.47), и находим $[S]$:

$$[AS] = K_1 [S] P_A \quad [BS] = P_B [S] / K_3 \quad (3.48)$$

$$[Z] = 1 / (1 + K_1 P_A + (1 / K_3) P_B) \quad (3.49)$$

Уравнение скорости в окончательной форме:

$$R = \frac{k K_1 P_A P_{H_2}}{1 + K_1 P_A + (1 / K_3) P_B} \quad (3.50)$$

В конечном итоге мы получили кинетическое уравнение, дающее явное выражение скорости реакции от парциальных давлений реагентов и продукта, непосредственно измеряемых в эксперименте. Детальный механизм, свойства конкретного катализатора отражены во первых, константами равновесия адсорбции-десорбции K_1 , K_3 , во вторых, константой скорости k , характеризующей активность данного катализатора. Эти константы, как правило, являются неизвестными параметрами макрокинетической модели. Их необходимо определить путем решения задачи идентификации с использованием макрокинетических экспериментов.

Таким образом, предполагается, для рассматриваемого простого примера мы имеем вполне обоснованную гипотезу о содержательной кинетической модели. Ответственность за справедливость стадий 1-3 детального механизма, на основании которых строилась эта гипотеза, перекладывается на наших коллег – физхимиков, изучающих детальный механизм реакции. В дальнейшем уравнение (3.50) должно подвергаться экспериментальной проверке с использованием макрокинетических экспериментов.

Следует обратить внимание на структуру уравнения кинетической модели (3.50). Скорость выражена в виде дробно-линейной функции от

парциальных давлений реагентов и продуктов. Числитель имеет суммарный второй порядок реакции по реагентам, или другими словами, первый порядок реакции по водороду и первый порядок по гидрируемому веществу, что соответствует ЗДМ. В то же время, если уравнение скорости (3.50) аппроксимировать простой степенной функцией

$$R \approx P_A^a P_B^b, \quad (3.51)$$

очевидно, что наблюдаемые в эксперименте порядки a и b будут отличаться от единицы. Кроме того, a и b будут переменными величинами, зависящими от текущих значений P_A и P_B , из-за присутствия знаменателя, зависящего также от парциальных давлений реагентов. По мере расходования вещества A вклад второго члена в знаменателе будет уменьшаться, но в то же время вклад третьего слагаемого будет увеличиваться. Таким образом, данный механизм приводит к тому, что скорость реакции тормозится продуктом реакции. Очевидно, что вклад обеих слагаемых в общую сумму, составляющую знаменатель, существенно зависит от численного значения констант, K_1 и K_3 .

Предположим, что $K_3 \gg 1$, т.е. промежуточный продукт $[BS]$ легко десорбируется. Тогда вклад соответствующего члена в знаменателе будет пренебрежимо малым. Аналогичным образом можно проанализировать влияние остальных слагаемых знаменателя, и получить частные формы кинетического уравнения (3.50).

Рассмотрим теперь эту же реакцию (3.44), но в механизме, приведенном выше, делаем некоторые изменения. Предположим, что лимитирующей стадией является не стадия 2, а стадия 3, т.е. десорбция гидрированного продукта с поверхности катализатора. Стадия 2 при этом принимается обратимой быстропротекающей стадией. Этот случай может также оказаться вполне реальным. Припишем этой стадии константу равновесия K_2 , а третьей стадии константу скорости k . Тогда, используя приведенный выше формализм, получим следующее уравнение для скорости реакции:

$$R = \frac{kK_1K_2P_A P_{H_2}}{1 + K_1P_A + K_1K_2P_A P_{H_2}} \quad (3.52)$$

Нетрудно заметить разницу между уравнениями (3.50) и (3.52), хотя в обоих случаях R является дробно-линейной функцией от парциальных давлений и

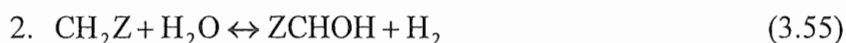
параметров. Таким образом, представление о детальном механизме существенно влияет на вид макрокинетического уравнения скорости реакции.

Рассмотренные выше механизмы являются очень простыми, и это нам позволило получить простые формы кинетического уравнения. Ситуация на практике бывает более сложной. Рассмотрим некоторые примеры, взятые из литературы.

В работах [7-9] рассматривается реакция



Механизм включает в себя следующие элементарные реакции



Суммарное стехиометрическое уравнение (3.53) получаем суммированием (3.54)-(3.57).

Все элементарные реакции обратимы, специальных допущений о лимитирующей стадии не имеются. Каждая j -я стадия слева направо характеризуется константой скорости k_j^+ , а справа налево константой скорости k_j^- . Техника раскрытия суммарного уравнения скорости, в которое не входят промежуточные соединения, использует известный формализм теории графов [6]. Формализм является достаточно громоздким, но в результате получено следующее макрокинетическое уравнение скорости

$$R = \frac{k_1^+ k_2^+ k_3^+ k_4^+ P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - k_1^- k_2^- k_3^- k_4^- P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{\text{DENOM}} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \text{DENOM} = & K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{CH}_4} + K_3 P_{\text{H}_2} + K_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} + \\ & + K_5 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} + K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} + K_7 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2} + K_8 P_{\text{H}_2}^2 + K_9 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 + \\ & + K_{10} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^2 + K_{11} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} + K_{12} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} + K_{13} P_{\text{H}_2}^3 \end{aligned} \quad (3.59)$$

В свою очередь, каждое из K_i в формуле (3.59) складывается из различных сочетаний k_j^+ , и k_j^- . Уравнение (3.59) представляет собой наиболее общую форму кинетического уравнения, при предположении о линейности стадий

детального механизма. Оно содержит восемь неизвестных параметров: k_j^+ и k_j^- , $j=1,2,3,4$. Тем не менее, автору неизвестны работы, в которых осуществляли бы поиск параметров на базе уравнения (3.58). Подобного типа задачи требуют дальнейшего анализа с целью их упрощения.

Константы скорости суммарной стехиометрической реакции в прямом и обратном направлении выражаются как

$$k^+ = k_1^+ k_2^+ k_3^+ k_4^+ \quad k^- = k_1^- k_2^- k_3^- k_4^- \quad (3.60)$$

а константа равновесия определяется соотношением:

$$K_T = \frac{k^+}{k^-} \quad (3.61)$$

С учетом (3.60) и (3.61) уравнение скорости приводится к виду

$$R = \frac{k^+ P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_T} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{\text{DENOM}} \quad (3.62)$$

Снова можем обратить внимание на то, что числитель уравнения (3.62) соответствует закону действующих масс.

Следующий пример

Темкиным [8] и Бударом [9], и многими другими исследователями рассматривалась реакция



В основе детального механизма использовались стадии



Раскрытие суммарного уравнения скорости с использованием формализма теории графов приводит к выражению

$$R = \frac{k_1^+ k_2^+ P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - k_1^- k_2^- P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{k_1^+ P_{\text{H}_2\text{O}} + k_2^+ P_{\text{CO}} + k_1^- P_{\text{H}_2} + k_2^- P_{\text{CO}_2}} \quad (3.66)$$

Числитель уравнения (3.66) отражает ЗДМ, структура знаменателя учитывает возможность торможения реакции всеми компонентами реакционной смеси. Уравнение (3.66) в такой форме также никем не проверялась экспериментально. В то же время, в литературе для этой же реакции можно встретить сколь угодно

большое число уравнений скорости, выведенных при определенных представлениях о детальном механизме реакции.

В качестве примера в таблице 2 приводим некоторые из них [10,11].

Таблица 2. Кинетические модели реакции (3.63). Литературные данные

№ пп	Т, Р	Катализатор	Уравнение скорости
1	540 К, 1 атм	Fe/Cu	$R = \frac{k(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2} / K_{eq})}{1 + K_A P_{CO_2} + K_R P_{CO}}$
2	330-500 К, 1 атм	Fe/Cr	$R = \frac{kP_{H_2}^\alpha P_{CO_2}^\alpha}{P_{CO}^\alpha P_{H_2O}^{\alpha-1} (1 + KP_{H_2O} / P_{H_2})}$
3	315-482 К, 30 атм	Fe/Cr	$R = k(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2} / K_{eq})$
4	170-280 К, 13 атм	Cu/ZnO	$R = \frac{k(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2} / K_{eq})}{(1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{CO_2} + K_4 P_{H_2})^2}$
5	172-228 К, 1 атм	Cu/ZnO	$R = \frac{kP_{CO}P_{H_2O}}{1 + K_C P_{CO}P_{H_2O} + K_D P_{CO}}$
6	523-623 К, 6-21 атм	Fe/SiO ₂	$R = \frac{k(P_{CO}P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5}) - (1 / K_{EQ})P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}}{(1 + KP_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5})^2}$

Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что разные условия реакции (катализатор, область температуры и давления) позволяют конструировать разные представления о детальном механизме реакции. Это в свою очередь приводит к совершенно разным формам кинетических уравнений. Численные значения констант, входящих в соответствующие уравнения, получают путем решения задачи идентификации с использованием экспериментальных данных. Как правило, предлагаемые уравнения хорошо описывают экспериментальные данные.

Возникает вопрос: могут ли приведенные выше уравнения служить доказательством справедливости детального механизма, заложенного в их основу? Ответ является неоднозначным. Если не приводятся аргументы относительно статистической достоверности численных значений констант, не указываются их доверительные интервалы, взаимные корреляции, то константы

следует рассматривать как “случайные числа”, с помощью которых удастся описать экспериментально наблюдаемые закономерности. Следовательно, в лучшем случае мы можем только утверждать, что экспериментальные данные *не противоречат* предлагаемому механизму. В то же время, один и тот же набор данных может *не противоречить* нескольким механизмам. Другими словами, одни и те же экспериментальные данные могут хорошо согласоваться с несколькими разновидностями кинетической модели.

В связи с этим, на сегодняшний день макрокинетика имеет дело преимущественно с феноменологической формой кинетических моделей, из которых с большой осторожностью следует делать выводы относительно детального механизма реакции.

Тем не менее, не будем делать столь категорические обобщения о возможности или невозможности использования детального механизма в качестве основы для построения макрокинетической модели. Поставим себе другую задачу: Если есть представления о детальном механизме, и имеются макрокинетические экспериментальные данные, то в процессе обработки этих данных по всей строгостью статистического анализа постараемся понять “доказательную силу” экспериментов. Если ничего не удастся доказать, то кинетическую модель примем как хорошая феноменологическая рабочая модель, вполне пригодная для расчета реактора. Необходимо при этом учесть, что каждая новая реакционная система в плане создания макрокинетики требует индивидуального подхода.

Хорошо изученный физико-химическими методами детальный механизм сложной реакции, впоследствии подтверждаемый экспериментально в макрокинетическом эксперименте, является событием в потоке микрокинетических исследований. Примером может служить реакция гидрирования бензола на никелевом катализаторе [12,13].



Реакцию (3.69) исследовали в условиях, при которых она практически необратима. Сложная цепочка элементарных реакций, составляющих основу детального механизма, приводит к сложному нелинейному кинетическому уравнению

$$R = \frac{kK_A K_H P_A P_{H_2}}{\left[1 + 3K_A P_A + (K_H P_{H_2})^{1/2} \right]^3} \quad (3.70)$$

Сложный вид этого уравнения вызывает доверие тем, что каждая из элементарных стадий детального механизма тщательно проверялась и доказывалась физическими методами исследования поверхностных соединений. Затем уравнение (3.70) подвергалось тщательной проверке в макроскопическом эксперименте. В результате оказалось, что структура уравнения (3.70) справедлива как для газо-фазного, так и для жидкофазного процесса, и фазовый состав реакционной среды влияет лишь на значения параметров модели.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов

В более простых случаях эта зависимость монотонна. С ростом концентрации скорость возрастает по закону, выраженному конкретным кинетическим уравнением.

Но бывают и исключения, как, например, кинетическое уравнение (3.70). Легко показать, что в случае (3.70) R имеет экстремум по парциальному давлению P_A при $P_{H_2} = \text{const}$, и экстремум по P_{H_2} при $P_A = \text{const}$. Условия экстремума выражаются как:

$$\frac{\partial R}{\partial P_A} = 0 \quad \text{при } P_{H_2} = \text{const} \quad (3.71)$$

$$\frac{\partial R}{\partial P_{H_2}} = 0 \quad \text{при } P_A = \text{const} \quad (3.72)$$

В качестве примера на рис. 1. приводится график зависимости скорости реакции от мольной доли бензола в реакционной смеси при трех значениях мольной доли водорода. Рассматривается вариант жидкофазного процесса, когда бензол и циклогексан находятся в жидкой фазе, водород поступает в виде газа и, растворяясь в жидкости, вступает в химическую реакцию. Мольные доли водорода в жидкости в данном случае отвечают концентрации насыщения при разных давлениях.

Графики рис. 1 иллюстрируют наличие максимума на кривых зависимости скорости реакции от концентрации бензола. Аналогично, в области малых концентраций бензола, например при $x_A = 0.1$, скорость реакции проходит через максимум в зависимости от концентрации растворенного в жидкой фазе водорода.

Нелинейная форма кинетического уравнения является причиной множественности стационарных решений при расчете реактора. Задача исследования множественности, качественный анализ свойств стационарных решений (устойчивость, неустойчивость) является предметом математического моделирования реактора.

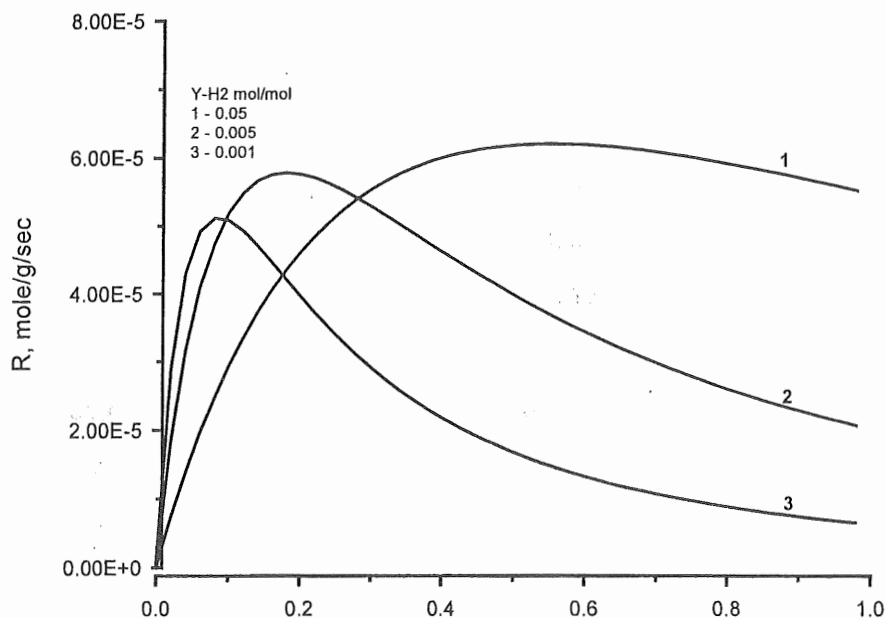


Рис. 1

Зависимость скорости реакции гидрирования бензола от мольной доли бензола в реакционной смеси при различных концентрациях водорода.

Зависимость скорости реакции от температуры

Влияние температуры на константу скорости

Из экспериментальных данных следует, что при построении графика зависимости константы скорости от обратной величины абсолютной температуры получается почти прямая линия, по крайней мере, для простых реакций и в диапазонах температур, в котором механизм реакции не меняется.

“Энергия активации” E определяется уравнением

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E}{R} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (3.73)$$

где R – газовая постоянная. Так как линейная зависимость должна наблюдаться при почти постоянном значении E , приближенное решение (73) имеет вид

$$k = Z \exp(-E/RT), \quad (3.74)$$

где Z – постоянная интегрирования. Это выражение, называемое уравнением Аррениуса, согласуется с молекулярными теориями химической кинетики, такими, как теория столкновений и теория переходного состояния. В соответствии с элементарной теорией столкновений множитель Z , известный как частотный фактор, пропорционален скорости столкновения молекул на единицу концентрации. Отсюда не следует, что Z одинаково для различных уравнений. Z представляет собой произведение частоты столкновений в единицу времени и стерического фактора, значение которого изменяется в широких пределах. Множитель $\exp(-E/RT)$ в уравнении (3.74) называется больцмановским множителем, учитывающим долю энергетически выгодных для протекания реакции столкновений.

Влияние температуры на константу равновесия

Для выражения изменения константы равновесия K_T с изменением температуры рассматривается производная

$$\frac{\partial \ln K_T}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{RT} \Delta G_R \right) = - \left[-\frac{1}{RT^2} \Delta G_R + \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G_R}{\partial T} \right] \quad (3.75)$$

Из курса химической термодинамики [1] должно быть известно, что

$$\frac{\partial \Delta G_R}{\partial T} = -\Delta S_R \quad (3.76)$$

где

$$\Delta S_R = \frac{1}{T} (\Delta H_R - \Delta G_R) \quad (3.77)$$

Следовательно, подстановкой (76) в (75) получим

$$\frac{\partial \ln K_T}{\partial T} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (3.78)$$

Интегрируем (3.78) в пределах T_1, T_2 , ($T_2 > T_1$) предполагая, что ΔH_R не зависит от T (последнее утверждение верно только приближенно):

$$\ln \frac{K_T(T_2)}{K_T(T_1)} = \frac{-\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.79)$$

где $-\Delta H_R = Q_R$ называется тепловым эффектом реакции.

В формулах (3.75)-(3.78) использованы обозначения: $\Delta G_R = \sum_i z_i G_i^0(T)$ - изменение стандартного значения энергии Гиббса в реакции, $\Delta S_R = \sum_i z_i S_i^0(T)$ -

изменение стандартного значения энтропии в реакции, $\Delta H_R = \sum_i z_i H_i^0(T)$ - изменение стандартного значения энтальпии в реакции.

Величины H_i^0 , G_i^0 , S_i^0 для каждого i -го компонента находятся по термохимическим справочникам при температуре T и давлении 1 атм.

Если $Q > 0$ т.е. реакция экзотермическая, то $\ln(K_T(T_2)/K_T(T_1)) < 0$, следовательно, с повышением температуры равновесие реакции сдвигается в сторону уменьшения выхода продуктов.

Если $Q < 0$ т.е. реакция эндотермическая, то $\ln(K_T(T_2)/K_T(T_1)) > 0$, следовательно, с повышением температуры равновесие реакции сдвигается в сторону увеличения выхода продуктов.

Влияние температуры на скорость реакции

Что касается зависимости скорости реакции от температуры, то она определяется не только зависимостью констант скоростей от температуры. Константы, находящиеся в знаменателе уравнения скорости, - в зависимости от их физического смысла - могут по разному зависеть от температуры. В результате, сложные кинетические уравнения, как, например уравнение (3.70), дают экстремальную зависимость скорости реакции от температуры, что подтверждается экспериментально [13].

Контрольные вопросы

1. Макрокинетическая модель, определение
2. Уравнения скорости обратимых реакций
3. Закон действующих масс
4. Термодинамическая константа равновесия, способы ее выражения
5. Химический потенциал, формы его выражения для идеальных и неидеальных смесей
6. Связь кинетики и равновесия
7. Уравнения скорости, построенные с использованием детального механизма реакции
8. Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов
9. Зависимость константы скорости от температуры
10. Зависимость константы равновесия от температуры

Упражнения



Calc_keq.Ink



Exper.Ink

Для освоения материала настоящей Главы предлагаются учебные программы **Calc_Keq** и **Exper**.

Литература

1. *Слинько М.Г.* Моделирование химических реакторов. Новосибирск, “Наука”, ”, Сиб. отд.-ние,. 1968.
2. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск, “Наука”, Сиб. отд.-ние,. 1982.
3. *Еремий Е.Н.* Основы химической термодинамики. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: “Высшая школа” 1978.
4. *Каранетяну М.Х.* Химическая термодинамика. Изд. 3-е, пер. доп. М.: “Химия”, 1975.
5. *Денбиг К.Д.* Теория химических реакторов. Пер. с англ. Под ред. Н.М. Жаворонкова М.: “Наука”, 1968
6. *Яблонский, В.И. Быков, А.Н. Горбань* Кинетические модели каталитических реакций. "Наука" Сибирское отделение. 1983.
7. *Темкин М.И.* Теоретические модели кинетики гетерогенных каталитических реакций. // Кинетика и катализ. 1972.Т.3. №3. С.555-565.
8. *Темкин М.И.* Кинетика реакций на поверхности твердых тел и проблема катализатора наибольшей активности. // Журн. физ. химии. 1957. т.31. №1. с. 3-26.
9. *Boudart M.* Two-step catalytic reactions. // A. I. Ch. E. Journal/ 1972. v.18. №3. p. 465-478.
10. *Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G., Pasquon I.* Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis // Ind . Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1985. V.24. №1. P/12-19.
11. *Lox E.S., Froment G.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modelling.// Ind. Eng. Chem. Res. 1993. v.32. p. 71-82.

12. *Van Meerten R.Z.C., Coenen J.W.E.* Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst IV. Rate equations and Curve Fitting. // *Journal of Catalysis*. 1977. v.46. №1. p. 1-12, 13-24.
13. *Toppien S., Rantakyla T.K., Salmi T., Aittamaa J.* Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monodistributed Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. v. 35. №6. p. 1824-1833.

Глава 4

Макрокинетический эксперимент, лабораторные установки, математическое описание.

Экспериментальное исследование кинетики является одним из наиболее важных, необходимых этапов построения макрокинетической модели. Адекватную математическую модель макрокинетики, необходимую для целей математического моделирования реактора, невозможно построить без экспериментального исследования реакционной системы.

Предположим, что в результате априорного анализа исследуемой реакционной системы нам удалось выделить наиболее значимые химические реакции, построить первичную гипотезу относительно явного вида уравнений, описывающих скорости отдельных реакций, вычислить константы равновесия. Полученная кинетическая модель требует экспериментального подтверждения, уточнения, необходимо также найти значения неизвестных параметров модели. Для этой цели проводится экспериментальное исследование кинетики в лабораторных условиях. Полученные экспериментальные данные используются для определения неизвестных параметров модели, для проверки согласования структуры кинетической модели с экспериментальными данными.

В задачу лабораторных исследований гетерогенных каталитических реакций обычно входит приготовление катализатора и его предварительное испытание на активность, селективность, ресурсные испытания с целью выяснения закономерностей изменения активности во времени. По результатам этого предварительного этапа испытаний выбирают оптимальный по свойствам образец катализатора, для которого проводят расширенное экспериментальное исследование кинетики.

Кинетический эксперимент

Экспериментальное исследование макрокинетики проводится на кинетической установке, в состав которой входит лабораторный микрореактор, соответствующее оборудование для подачи сырья, регуляторы расходов, давления, температуры, система аналитического контроля. Кинетические

установки, как правило, создаются для решения конкретной задачи исследователя с учетом специфики исследуемой реакционной системы.

Поскольку любой эксперимент связан с затратой времени и материальными затратами, необходимо его организовать так, чтобы из полученных данных можно было бы извлечь максимальное количество полезной информации. Для этой цели кинетический эксперимент необходимо тщательно продумать перед тем, как его проводить. В общих чертах стратегию экспериментального исследования кинетики можно сформулировать в следующем:

1. Выбор типа кинетической установки

- проточный реактор идеального смешения
- проточный реактор идеального вытеснения
- реактор закрытого типа периодического действия
- комбинированные и другие

2. Исследование условий протекания реакции в кинетической области

3. Балансовый эксперимент, оценка погрешности и воспроизводимости, обнаружение "неидентифицируемых" побочных продуктов, попытка их расшифровать

4. Сведение материальных балансов.

5. Составление *оптимального плана* эксперимента

6. Получение *информативного массива* экспериментальных данных.

Получив необходимый набор экспериментальных данных, можно приступить к работе по *идентификации* модели.

Суть введенных выше новых понятий:

оптимальный план эксперимента

информативный массив данных

идентификация кинетической модели

будет раскрыта в последующих разделах курса. Отметим только предварительно, что под *идентификацией* подразумевается проверка согласования экспериментальных данных с теоретическими гипотезами о модели, определение неизвестных параметров модели.

Для выполнения этой работы помимо экспериментальных данных необходимо иметь корректное математическое описание экспериментального реактора. В пределах данного курса мы не будем останавливаться на технических деталях, связанных с проведением кинетических экспериментов. Основное внимание будет уделено составлению математических описаний кинетического эксперимента. Структура математической модели зависит от типа кинетической установки. На стадии математической обработки экспериментальных данных именно структурой модели определяется выбор вычислительных средств и методов идентификации.

Лабораторные микрореакторы

Среди множества известных типов лабораторных реакторов, используемых для проведения кинетических экспериментов, наибольшее практическое значение имеют следующие:

1. Реакторы *идеального перемешивания*, проточные, проточно-циркуляционные.
2. Проточные реакторы *идеального вытеснения*
3. Реакторы *закрытого типа*, без протока
4. Реакторы *полузакрытого типа*, используемые обычно для исследования кинетики в двухфазных системах газ-жидкость. Проток обычно существует только для газовой фазы.

Перечисленные реакторы отличаются признаками гидродинамического режима: *идеальное смешение*, *идеальное вытеснение*, а также такими признаками как *открытые системы* (проточные реакторы), *закрытые системы* (непроточные реакторы). Эти признаки, а также фазовый состав реакционной смеси, определяют структуру математической модели экспериментального реактора, следовательно, и выбор математических методов и вычислительных средств, используемых для обработки экспериментальных данных.

Рассмотрим их более детально. Сначала обсудим более простые случаи, когда реакционная смесь представляет собой однофазный поток. Чаще всего это газо-фазные реакции, протекающие в присутствии твердого катализатора.

Проточные реакторы идеального смешения с гомогенным (однофазным) потоком.

Под термином "идеальное смешение" подразумевается такой гидродинамический режим, при котором концентрации и температура одинаковы по всему объему реактора.

Реактор по конструкции представляет собой емкость, в которую загружается катализатор. Емкость имеет устройство для ввода потока исходного сырья, для вывода потока продуктов реакции, и устройство для внутреннего перемешивания потока, либо для обеспечения рециркуляции. Давление в реакторе регулируется соответствующим регулятором, и поддерживается постоянным в течение опыта. Температура также поддерживается постоянной с помощью термостатирования реактора.

Фиксированными в данном эксперименте, варьируемыми от опыта к опыту *параметрами* являются температура, давление, масса катализатора загружаемого в реактор, состав и расход входящего потока. Результатами эксперимента или *откликами* являются расход выходящего потока и его покомпонентный состав. Современная техника анализа позволяет определить концентрации десятков индивидуальных продуктов, образующихся в сложных реакциях.

Реактор, после запуска в течение определенного времени работает в нестационарном режиме. За этот период формируется стационарный состав реакционной смеси в объеме реактора, стационарные свойства поверхности катализатора, определяющие его каталитическую активность. При этом предполагается, что в течение опыта после установления стационарного режима катализатор не изменяет своей активности. Особой задачей при исследовании кинетики является случай с сильно изменяющейся активностью катализатора. В таком случае стационарного режима в реакторе достичь невозможно. Пока этот случай не будем рассматривать, хотя он представляет чрезвычайно важный интерес для исследования кинетики химических реакций, протекающих с переменной активностью катализатора.

Вследствие интенсивного перемешивания реакционной смеси, внутри реактора отсутствуют градиенты температуры и концентраций. Состав потока на выходе равен составу реакционной смеси в объеме реактора.

Математическое описание реактора идеального перемешивания - как и любые математические описания - в самом общем виде состоит из уравнений материального и теплового баланса. В случае изотермического режима достаточно ограничиться уравнениями материального баланса. Принцип составления уравнений материального баланса рассмотрим на примере. Предположим, что в системе протекают химические реакции:



Обозначим через n_i^0 мольные потоки (например, гмоль/с) каждого i -го компонента на входе в реактор, а через n_i - то же на выходе.

Уравнение материального баланса: *выход=вход+источник* представляется системой алгебраических уравнений:

$$n_i = n_i^0 + q_i \times m_{\text{cat}} \quad (4.2)$$

или

$$n_i^0 - n_i + q_i \times m_{\text{cat}} = 0 \quad i=1,2,\dots,N_S, \quad (4.3)$$

где N_S - число компонентов, m_{cat} - масса катализатора в реакторе, гр., q_i - *плотность источника* i -го компонента, а произведение $q_i \times m_{\text{cat}}$ в уравнениях (4.2) и (4.3) называется *источником* i -го компонента. Понятие плотности источника было определено в Главе 2. Источник является экстенсивной величиной, а плотность источника - интенсивной величиной, получаемой отнесением источника к какому-либо параметру, в данном случае к массе катализатора. Поскольку q_i формируется через скорости реакций:

$$q_i = \sum_{j=1}^{N_R} z_{ji} R_j, \quad (4.4)$$

то плотность источника имеет размерность скорости [гмоль/гр_{кат}/сек], а источник $q_i \times m_{\text{cat}}$ имеет размерность мольного потока, [гмоль/сек]. Для данного примера, с учетом стехиометрии реакций (1), плотности источников запишутся в виде:

$$\begin{aligned}
 q_{\text{CH}_4} &= -R_1 \\
 q_{\text{H}_2\text{O}} &= -R_1 - R_2 \\
 q_{\text{CO}} &= R_1 - R_2 \\
 q_{\text{CO}_2} &= R_2 \\
 q_{\text{H}_2} &= 3R_1 + R_2
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Источник, как и плотность источника, имеет положительный знак, если данный компонент образуется в результате химических реакций ($n_i > n_i^0$), и отрицательный ($n_i < n_i^0$), при его превращении.

Вернемся к уравнениям (4.5). Вспомним, что скорости R_j являются функциями интенсивных величин, таких как концентрации или активности, парциальные давления или парциальные фугитивности, мольные доли. Предположим, что в качестве интенсивных переменных выбраны парциальные давления, выражаемые через общее давление P и мольные доли компонентов y_i : $p_i = P y_i$. Тогда $R_j = R_j(y, k, T, P)$, где y - вектор мольных долей, k - вектор кинетических констант. Мольные потоки выражаются через мольные доли и суммарный мольный поток:

$$n_i^0 = N^0 y_i^0 \quad n_i = N y_i \tag{4.6}$$

где $N^0 = \sum n_i^0$ - суммарный мольный поток, подаваемый на реактор,

$y_i^0 = n_i^0 / \sum n_i^0$ - мольная доля i -го компонента в поступающем потоке, $N = \sum n_i$,

$y_i = n_i / \sum n_i$ - мольная доля i -го компонента на выходе из реактора.

С учетом (4.6) уравнения (4.3) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 N^0 y_1^0 - N y_1 + q_1 \times m_{\text{cat}} &= 0 \\
 N^0 y_2^0 - N y_2 + q_2 \times m_{\text{cat}} &= 0 \\
 \dots\dots\dots \\
 N^0 y_{N_s}^0 - N y_{N_s} + q_{N_s} \times m_{\text{cat}} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.7}$$

Величина N в общем случае, когда реакция протекает с изменением числа молей, не совпадает с величиной N^0 . Это обстоятельство должно быть отражено в математической модели эксперимента. Значение N может быть выражено из

суммарного материального баланса в системе. Суммарный баланс получаем сложением уравнений (4.7):

$$N^0 \sum_{i=1}^N y_i^0 - N \sum_{i=1}^N y_i + m_{\text{cat}} \sum_{i=1}^N q_i = 0 \quad (4.8)$$

Поскольку $\sum_{i=1}^N y_i^0 = 1$ и $\sum_{i=1}^N y_i = 1$, то (8) можно привести к форме:

$$N^0 - N + m_{\text{cat}} \sum_{i=1}^N q_i = 0 \quad N = N^0 + m_{\text{cat}} \sum_{i=1}^N q_i \quad (4.9)$$

Уравнение (4.9) дает дополнительную балансовую связь, благодаря которой система (4.7) совместно с (4.9) образуют замкнутую систему алгебраических уравнений материального баланса.

Продолжим рассмотрение примера с реакциями (4.1), и просуммируем плотности источников, представленные уравнениями (4.5):

$$\sum_{i=1}^{N_s} q_i = 2R_1 \quad (4.10)$$

Из (4.10) видно, что данная система реакций приводят к увеличению числа молей, следовательно, согласно (4.9)

$$N = N^0 + 2m_{\text{cat}} R_1 > N^0 \quad (4.11)$$

В кинетическом эксперименте путем измерения расхода потока и анализа состава потока на выходе из реактора получаем величины $\tilde{y}_i = y_i + \varepsilon_i$, $\tilde{\gamma} = \gamma + \varepsilon_\gamma$, где ε_i , ε_γ - погрешность эксперимента.

Подведем итог вышеизложенного:

Система алгебраических уравнений

$$N^0 y_i^0 - N y_i + q_i(y, P, T) m_{\text{cat}} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N_s$$

$$N = N^0 + m_{\text{cat}} \sum_{i=1}^{N_s} q_i$$

является опорной системой уравнений материального баланса реактора идеального смешения, поскольку потоки и источники в ней выражены в "натуральном" виде, в терминах экстенсивных величин - мольных потоков. Эти уравнения являются основой математического описания рассматриваемого типа реактора в случае изотермического и изобарического режима. Дальнейшие преобразования - с целью перехода к другим, удобным для расчета переменным, должны быть произведены на базе указанных уравнений.

На практике обычно для удобства используют различного рода репараметризации, позволяющие представить уравнения модели в терминах интенсивных величин. Например, принимая обозначения

$$\tau \equiv m_{\text{cat}} / N^0, \quad \gamma \equiv N / N^0 \quad (4.12)$$

уравнения математической модели реактора можно представить в безразмерной форме:

$$\begin{aligned} y_i^0 - \gamma y_i + q_i \times \tau &= 0 \\ 1 - \gamma + \tau \sum_{i=1}^{N_s} q_i &= 0 \quad i=1,2,\dots,N_s \end{aligned} \quad (4.13)$$

Величина τ называется "условным" или "фиктивным" временем контакта, а γ - коэффициентом изменения мольного потока смеси. Размерность τ равна [гр.сек/моль].

При составлении плана кинетических экспериментов от опыта к опыту можно варьировать время контакта, начальный состав смеси, температуру и давление. Указанные величины являются независимыми переменными эксперимента. Соответствующее математическое описание эксперимента составляется в виде системы нелинейных алгебраических уравнений, заданных в неявной форме относительно экспериментально измеряемых величин y_i . Эта специфика определяет выбор идентификатора, используемого для решения обратной задачи.

Проточные реакторы идеального вытеснения с гомогенным (однофазным) потоком.

Как отмечалось выше, реакторы идеального вытеснения по конструкции представляют собой трубу диаметром d , высотой H , заполненную катализатором. При этом условие $H/d \geq 10$ обычно обеспечивает режим идеального вытеснения. Исходный поток реагентов с заданным расходом и составом поступает на вход реактора, на выходе получаем поток продуктов реакции. Заданными параметрами эксперимента являются давление, температура, загрузка катализатора, расход и состав потока на входе в реактор. Откликом является расход потока на выходе и его состав.

Поскольку в реакторе идеального вытеснения мы имеем распределение концентраций по длине реактора, материальный баланс реактора составляется в дифференциальной форме. Рассмотрим элементарный объем ΔV , содержащий Δm_{cat} массы катализатора. Изменение мольного потока (выход-вход) каждого i -го компонента в этом объеме составит:

$$\Delta n_i = q_i(\mathbf{y}) \Delta m_{\text{cat}} \quad (4.14)$$

Каждый элементарный объем ΔV в свою очередь рассматривается как малый реактор идеального смешения, следовательно, концентрации в пределах ΔV одинаковы. Устремив ΔV к бесконечно малой величине, уравнение баланса (4.14) запишется в дифференциальной форме

$$dn_i = q_i dm_{\text{cat}} \quad i=1,2,\dots,N_S \quad (4.15)$$

Далее, используя соотношения: $n_i = Ny_i$ получим:

$$\frac{d(Ny_i)}{dm_{\text{cat}}} = q_i(\mathbf{y}, \mathbf{k}, T, P), \quad (4.16)$$

Уравнения (4.16) являются базовой формой математической модели изотермического и изобарического реактора идеального вытеснения. На основе этой модели путем эквивалентных преобразований приходим к любой другой форме записи в терминах интенсивных переменных. Например, раскрывая дифференциал левой части (4.16) получим:

$$N \frac{dy_i}{dm_{\text{cat}}} + y_i \frac{dN}{dm_{\text{cat}}} = q_i(\mathbf{y}, \mathbf{k}, T, P) \quad (4.17)$$

Далее, используем обозначения $dm_{\text{cat}} = N^0 d\tau$, $\gamma = N/N^0$ и после соответствующих преобразований (4.17) получим математическую модель реактора в терминах интенсивных величин:

$$\gamma \frac{dy_i}{d\tau} + y_i \frac{d\gamma}{d\tau} = q_i \quad (4.18a)$$

или

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \left[q_i - y_i \frac{d\gamma}{d\tau} \right] \quad (4.18b)$$

Для нахождения выражения для производной $d\gamma/d\tau$ просуммируем уравнения (4.18a) по индексам i . С учетом очевидных соотношений: $\sum y_i = 1$ и $\sum dy_i/d\tau = 0$ получим:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \sum_{i=1}^N q_i \quad (4.19)$$

Уравнения (4.18b) и (4.19) составляют замкнутую систему математической модели реактора идеального вытеснения, работающего в изотермическом и изобарическом режиме. Начальные условия на входе в реактор задаются:

$$\tau = 0: y_i = y_i^0, \quad \gamma = \gamma^0 = 1 \quad (4.20)$$

Если реакция протекает без изменения числа молей, (т.е. $\sum q_i = 0$), то производная (4.19) при всех значения τ равна нулю. В других случаях знак производной (4.19) определяется знаком суммы $\sum q_i$.

В качестве примера запишем полную систему дифференциальных уравнений для реакций (4.1):

$$\begin{aligned} \frac{dy_{\text{CH}_4}}{d\tau} &= \frac{1}{\gamma} [-R_1 - y_{\text{CH}_4} \times 2R_1] \\ \frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} &= \frac{1}{\gamma} [-R_1 - R_2 - y_{\text{H}_2\text{O}} \times 2R_1] \\ \frac{dy_{\text{CO}}}{d\tau} &= \frac{1}{\gamma} [R_1 - R_2 - y_{\text{CO}} \times 2R_1] \\ \frac{dy_{\text{H}_2}}{d\tau} &= \frac{1}{\gamma} [3R_1 + R_2 - y_{\text{H}_2} \times 2R_1] \\ \frac{dy_{\text{CO}_2}}{d\tau} &= \frac{1}{\gamma} [R_2 - y_{\text{CO}_2} \times 2R_1] \\ \frac{d\gamma}{d\tau} &= 2R_1 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Интегрированием системы (4.21) при заданных начальных условиях, и при известных явных выражениях $R_1(y, k)$, $R_2(y, k)$ позволяет получить кривые распределения мольных долей компонентов y_i реакционной смеси и коэффициента γ по времени контакта τ . В кинетическом эксперименте измеряются соответствующие экспериментальные величины $\tilde{y}_i = y_i + \varepsilon_i$, $\tilde{\gamma} = \gamma + \varepsilon_\gamma$.

Подводя итоги, отметим следующее: При составлении плана кинетических экспериментов от опыта к опыту можно варьировать время контакта, начальный

состав смеси, температуру и давление. Указанные величины являются независимыми переменными эксперимента.

Соответствующее математическое описание эксперимента составляется в виде системы дифференциальных уравнений, с нелинейными относительно параметров и концентраций правыми частями. Базовой формой модели является система уравнений

$$\frac{d(Ny_i)}{dm_{\text{cat}}} = q_i(y, k, T, P)$$

$$m = 0 : y_i = y_i^0, N = N^0 \quad i = 1, 2, \dots, N_s$$

Дальнейшие преобразования – с целью перехода к другим, удобным для расчета переменным, должны быть произведены на базе указанных уравнений. Специфика записи модели в дифференциальной форме определяет выбор идентификатора, используемого для решения обратной задачи.

Коэффициент изменения числа молей в реакции

Как в случае реактора идеального смешения, так и в случае реактора идеального вытеснения для определения экспериментального значения $\tilde{\gamma}$ необходимы измерения расхода потока на выходе из реактора. Очень часто вместо непосредственного измерения расхода используют метод "меток". Суть этого метода заключается в том, что в реакционную смесь добавляется инертный компонент, например, азот или гелий. Источник инертного компонента q_{in} равен нулю, поскольку он не участвует в реакции. Следовательно, мольный поток на выходе равен мольному потоку на входе: $n_{\text{in}}(\tau) = n_{\text{in}}^0$ при всех значениях τ . Отсюда получаем экспериментальную оценку $\tilde{\gamma}$

$$N^0 y_{\text{in}}^0 = N \tilde{y}_{\text{in}}(\tau) \quad \text{или} \quad (4.22)$$

$$\tilde{\gamma} = y_{\text{in}}^0 / \tilde{y}_{\text{in}}(\tau) \quad (4.23)$$

где \tilde{y}_{in} - экспериментально измеряемая мольная доля инертного компонента на выходе из реактора, а y_{in}^0 - то же в поступающей смеси. Если концентрация инертного компонента на выходе реактора измеряется достаточно точно (ошибка анализа намного меньше ошибок анализа других компонентов), то оценку $\tilde{\gamma}$ по формуле (4.23) можно приять за его истинное значение. В противном случае $\tilde{\gamma}$

рассматривается в процессе идентификации как дополнительный, N_{S+1} – ый компонент реакционной смеси.

Лабораторные реакторы и их математические описания для исследования кинетики в многофазных системах.

Каталитические реакции, протекающие при участии газа, и жидкости в присутствии твердого катализатора, можно отнести к особому классу реагирующих систем. Наличие двух флюидных фаз, участвующих в реакции, сложность самих химических превращений усложняют технику проведения кинетических экспериментов и соответственно обработку кинетических данных. Химическая реакция обычно протекает в жидкой фазе в присутствии суспендированного в жидкости катализатора. В одних случаях исходные реагенты находятся в газовой фазе, а продукты реакции частично в газе, частично в жидкости. Примерами таких реакций является синтез метанола в жидкой фазе, синтез высших спиртов, синтез углеводов по реакции Фишера-Тропша из CO и H_2 . Катализатор обычно суспендируют в инертном растворителе. Продукты реакции отчасти конденсируются и остаются в жидкой фазе, отчасти испаряются в поток не прореагировавшего газа.

Другим типичным примером двухфазных реакций являются реакции гидрирования жидких ненасыщенных органических соединений жидкой фазе. Гидрируемое вещество и продукты реакции находятся в основном жидкой фазе, а водород поступает в виде газа. В любом случае, при наличии двух флюидных фаз в принципе все компоненты в той или иной степени присутствуют в обеих фазах, и эту специфику необходимо учесть при математическом описании кинетического эксперимента.

Для проведения кинетических экспериментов с двухфазными системами обычно используют проточные реакторы идеального перемешивания и реакторы закрытого типа, периодического действия без протока реагентов. Последний случай является наиболее простым как для проведения эксперимента, так и для дальнейшей математической обработки данных. Такой реактор обычно используется в случае, когда исходное сырье и продукты являются жидкими. Начнем рассмотрение именно с этого типа реакторов.

Двухфазные реакторы закрытого типа, периодического действия

Этот тип реакторов представляет собой сосуд с механическим перемешиванием. Исходное сырье и катализатор загружается в реактор, устанавливается температура и давление. Постоянство температуры поддерживается термостатированием реактора. Как отмечалось выше, реакторы такого типа находят чрезвычайно широкое применение для исследования кинетики жидкофазных реакций тонкого органического синтеза. Если в реакции участвует газо-фазный реагент, то газ дозируют в реактор только по мере его расходования на реакцию. Тем самым поддерживается постоянное давление в реакторе. Непрерывный проток газо-фазного реагента отсутствует.

Поскольку развитие реакции отслеживается во времени, математическое описание реактора представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение числа молей жидких компонентов:

$$\frac{dn_{i,\text{liq}}}{dt} = q_i m_{\text{cat}} \quad (4.24)$$

Здесь t – астрономическое время.

Если объем жидкой фазы V можно считать неизменным в ходе реакции, поделив (4.24) на V получим:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{i,\text{liq}}}{dt} &= q_i (c_{\text{liq}}, c_{\text{gas}}^*) c_{\text{cat}} \\ t = 0: \quad c_{i,\text{liq}} &= c_{i,\text{liq}}^0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

где $c_{i,\text{liq}} = c_{i,\text{liq}}(t)$ – изменяющаяся во времени концентрация i -го компонента жидкой фазы, выраженная в гмоль/л, $c_{i,\text{liq}}^0$ – то же в начале процесса, c_{cat} – концентрация катализатора, гр/л. Концентрации реагентов, доставляемых из газовой фазы, например, водорода, предполагается равной равновесной концентрации растворимости данного газа в жидкости (c_{gas}^*). В первом приближении $c_{\text{gas}}^*(T, P)$ принимают постоянной величиной, определяемой постоянными значениями T и P . При более строгом подходе учитывается, что

$c_{\text{gas}}^*(T, P)$ зависит также от состава жидкой реакционной смеси. Тогда уравнение (2) дополняется условием

$$c_{\text{gas}}^*(t) = f(c_{\text{liq}}, T, P) \quad (4.26)$$

Для раскрытия этой зависимости привлекаются термодинамические расчеты фазового равновесия.

Развитие реакции во времени контролируют путем анализа периодически отбираемых проб жидкой фазы. В результате строятся кривые распределения состава реакционной смеси во времени. Эти кривые являются экспериментальной оценкой интегральных кривых, получаемых решением системы уравнений модели, и непосредственно используются в процессе идентификации модели. Интегральные кривые “состав-время” обычно дают эффективный результат при идентификации модели. Они особенно наглядны, когда реакции протекают по многим последовательным и параллельным направлениям (маршрутам), и возникает проблема выбора значимых и незначимых направлений.

В ходе эксперимента варьируют температуру, давление, начальный состав реакционной смеси. При каждом наборе указанных независимых переменных получают указанную серию кривых “состав-время”, служащих основой для идентификации кинетической модели. Формально модель (4.25) не отличается от рассмотренной выше модели реактора идеального вытеснения. Следовательно, идентификация модели проводится одними и теми же математическими и алгоритмическими средствами.

Двухфазные проточные реакторы идеального перемешивания

Обычно такой реактор используется для исследования кинетики реакций, когда все исходные вещества находятся в газовой фазе, а продукты реакции распределены между газом и жидкостью. Реакционной средой служит смесь инертного растворителя и жидких продуктов реакции. Мелкозернистый катализатор суспендирован в жидкой фазе.

Наиболее яркими примерами такого типа реакций являются жидкофазный синтез метанола из CO и H₂, синтез углеводородов также из CO и H₂ по реакции Фишера-Тропша. Продуктами синтеза этой реакции являются как легкие газы, такие как метан, этан, этилен и др., так и тяжелые углеводороды C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2},

где n – число углеродных атомов в молекуле. В зависимости от условий синтеза и катализатора n меняется в широких пределах от 1 до 40-100. В качестве растворителя обычно используют высококипящий углеводород. Окончательный состав жидкой фазы в реакторе формируется в нестационарном периоде работы, и достигает стационарного значения, определяемого условиями эксперимента. Поскольку катализатор находится в жидкой фазе, реакция протекает между растворенными CO и H_2 , и скорость реакции зависит от величины их равновесных концентраций. Не прореагировавшее исходное сырье, а также летучие компоненты покидают реактор в составе потока газовой фазы, а более тяжелые, высококипящие компоненты уходят из реактора с потоком жидкой фазы. Температура и давление в реакторе поддерживаются постоянными. Поток жидкости на входе в реактор состоит из чистого растворителя и служит для возмещения потерь в результате уноса паров растворителя потоком газа.

Этот тип кинетических реакторов представляет собой либо сосуд с механическим перемешиванием, либо барботажный аппарат, работающий по принципу газлифта с внутренней рециркуляцией жидкости. Мелкодисперсный катализатор суспендирован в жидкости. В реактор непрерывным потоком поступают газ и жидкость, соответственно, потоки непрерывно выводятся из реактора. При этом поступающая жидкость состоит из чистого растворителя.

Очень важно в кинетических экспериментах обеспечить условия, при которых потоки газа и жидкости в объеме реактора, следовательно, и на выходе, находятся в состоянии фазового равновесия.

Описанный выше кинетический эксперимент с непрерывной подачей двух фаз является достаточно трудоемким для исполнения. Эксперимент усложняется тем, что исследуемые реакции протекают при повышенных давлениях и температурах. Тем не менее, специфика указанного типа реакций требует постановки именно такого кинетического эксперимента. Экспериментальный реактор в отличие от предыдущих случаев – нельзя назвать “микрореактором”. Обычно используют сосуд объемом не менее 0.5-1 л, заполненный примерно до половины объема жидкостью с заданным количеством катализатора. Такие укрупненные кинетические реакторы в сущности являются маломасштабными прототипами промышленного варианта реактора. На кинетических установках проводят предварительные исследования активности, селективности, изменение

активности и времени жизни катализатора. На таких установках получают также расширенный экспериментальный материал, необходимый для построения кинетической модели сложной реакции. Полученные кинетические данные затем подвергаются математической обработке с целью построения кинетической модели процесса.

Математическое описание эксперимента.

Рассмотрим сначала ситуацию, когда две фазы взаимодействуют между собой посредством межфазного потока J_i , выраженного в единицах моль/сек. Плотность межфазного потока, как интенсивную величину выразим как $j_i = J_i / V$, где V объем реактора. Плотность межфазного потока обычно выражают в виде произведений коэффициентов массообмена β_i , на градиент концентраций $\Delta y_i = y_i - \alpha_i x_i$, где y_i и x_i - мольная доля компонента соответственно в жидкости и в газе. Через $\alpha_i = y_i^* / x_i^*$ обозначена термодинамическая величина, называемая *константой фазового равновесия*. Знаки "*" над переменными указывают на их равновесные значения.

Запишем уравнения материального баланса для двух фаз, принимая режим идеального перемешивания в реакторе:

$$n_{ig}^0 - n_{ig} - \beta_i (y_i - \alpha_i x_i) V = 0 \quad (4.27)$$

$$n_{il}^0 - n_{il} + \beta_i (y_i - \alpha_i x_i) V + q_i(x) m_{cat} = 0 \quad (4.28)$$

Здесь n_{il} и n_{ig} означают мольные потоки, (моль/сек) компонентов на выходе из реактора, соответственно в жидкой и газовой фазе, а n_{il}^0 и n_{ig}^0 - то же на входе в реактор. Через m_{cat} обозначена масса катализатора (гр) в реакторе, q_i - плотность источника компонента, (моль/гр_{кат}/сек), V - объем реактора, л. Мольные доли x и y определены как $x_i = n_{il} / \sum n_{il}$, $y_i = n_{ig} / \sum n_{ig}$. При заданных значениях входных потоков, коэффициентов массообмена β_i , констант равновесия α_i , объема реактора V и массы катализатора m_{cat} задача полностью определена, если известны кинетические функции, определяющие плотности источников. В таком случае система алгебраических уравнений относительно неизвестных n_{il} и n_{ig} позволяет определить все интересующие нас величины, такие как суммарный и покомпонентный расходы потоков обеих фаз и их фазовый состав. Если при этом

межфазные потоки $\beta_i(y_i - \alpha x_i)V$ меньше либо соизмеримы с величинами источников q_i , то принято говорить о наличии диффузионного торможения. На самом деле, если значения x_i меньше их равновесного значения x_i^* , то скорость реакции может оказаться меньше той скорости, которую предсказывают кинетические уравнения.

Рассмотрим теперь ситуацию, которая должна быть характерной для кинетических исследований.

Коэффициенты массопереноса определяются гидродинамическим режимом в реакторе. Благодаря интенсивному перемешиванию фаз обычно удается создать такие условия, при которых величины β_i достаточно велики. Следовательно, градиенты Δy_i в уравнениях (4.27), (4.28) с точностью до малой величины ε устремляются к нулю. В таком случае можно считать, что контактирующие фазы находятся в состоянии фазового равновесия. Сложением 9а и 9б для всех индексов i массообменный член сокращается, и мы получим:

$$n_i^0 - n_i + q_i(x_i^*)m_{cat} = 0 \quad (4.29)$$

либо, с учетом фазового равновесия

$$n_i^0 - n_i + q_i(y_i^*)m_{cat} = 0 \quad (4.30)$$

где

$$n_i = n_{il} + n_{ig}, \quad (4.31)$$

$$n_i^0 = n_{il}^0 + n_{ig}^0 \quad (4.32)$$

$$y_i^* = \alpha_i x_i^* \quad i = 1, 2, \dots, N_s \quad (4.33)$$

Уравнения (4.29) и (4.30) говорят о том, что суммарный мольный поток каждого компонента изменяется только благодаря химическим превращениям.

Системы уравнений (4.29) и (4.30) не являются замкнутыми, поскольку плотности источников выражены как функции равновесных мольных долей компонентов жидкой или газовой фазы. Систему необходимо дополнить условиями фазового равновесия.

Условия фазового равновесия выражаются равенством химических потенциалов каждого компонента в обеих фазах:

$$\mu_{il} = \mu_{ig} \quad (4.34)$$

Химический потенциал в идеально-газовом приближении для компонентов газовой фазы запишется в виде:

$$\mu_{ig} = RT(\ln P + \ln y_i), \quad (4.35)$$

а для жидкой фазы:

$$\mu_{il} = RT(\ln P_i^0 + \ln x_i) \quad (4.36)$$

либо

$$\mu_{il} = RT(\ln H_{e_i} + \ln x_i). \quad (4.37)$$

Уравнение (4.36) записано для компонентов жидкой фазы, критическая температура которых выше рабочей температуры (“подкритические” компоненты), а уравнение (4.37) - для компонентов, критическая температура которых ниже рабочей температуры (“надкритические” компоненты). При этом использованы обозначения: P_i^0 - давление насыщенного пара компонента как функция температуры, H_{e_i} - константа растворимости газа в жидкости, зависящая также от температуры.

Для реальных газо-жидкостных систем химические потенциалы определяются через фугитивности, вычисляемые с использованием выбранного уравнения состояния:

$$\mu_{il} = RT \ln f_{il}(x) = RT(\ln P + \ln \Phi_{il}(x, T, P) + \ln x_i) \quad (4.38)$$

$$\mu_{ig} = RT \ln f_{ig}(y) = RT(\ln P + \ln \Phi_{ig}(y, T, P) + \ln y_i) \quad (4.39)$$

Здесь $f_{il}(x)$, $f_{ig}(y)$ - фугитивности, $\Phi_{il}(x, T, P)$, $\Phi_{ig}(y, T, P)$ - коэффициенты фугитивности, вычисленные соответственно для компонентов жидкой и газовой фазы.

С учетом вышесказанного сформулируем общие уравнения математической модели в окончательной форме:

$$n_i^0 - (n_{il} + n_{ig}) + q_i(x(y))m_{cat} = 0 \quad (4.40)$$

$$\ln n_{il} + \ln \Phi_{il}(x) - \ln S_L - \ln n_{ig} - \ln \Phi_{ig}(y) + \ln S_G = 0 \quad (4.41)$$

В уравнениях (4.40) и (4.41) учтено, что $x_i = n_{il} / S_L$, $y_i = n_{ig} / S_G$, где $S_L = \sum n_{il}$,

$$S_G = \sum n_{ig}.$$

Система уравнений (4.40)-(4.41) содержит $2 \times N_S$ неизвестных величин: n_{iL} и n_{iG} , $i=1,2,\dots,N_S$, N_S – число компонентов. Независимыми переменными задачи – помимо температуры и давления – являются мольные потоки на входе в реактор: $n_i^0 = n_{iL}^0 + n_{iG}^0$, и масса катализатора. Система полностью определена, в результате ее решения определяются равновесные покомпонентные потоки обеих фаз и их равновесный фазовый состав x , y , доля фаз в выходящем из реактора суммарного потока:

$$W_G = S_G / (S_G + S_L) \quad W_L = 1 - W_G \quad (4.42)$$

Коэффициент изменения суммарного мольного потока в результате химических превращений определяется из соотношения:

$$\gamma = S / S^0, \quad \text{где} \quad S = S_L + S_G, \quad S^0 = S_L^0 + S_G^0 \quad (4.43)$$

В принципе система уравнений (4.40)-(4.41) может быть приведена к безразмерной форме. В качестве нормы обычно выбирают суммарный поток S^0 на входе в реактор. Указанные уравнения имеют смысл до тех пор, пока потоки S_G и S_L не равны нулю. Предположим, что в результате сильного испарения жидкости в газ значение S_L может обратиться в ноль. В таком случае стационарного режима реактора не существует, поскольку жидкость будет непрерывно выноситься из реактора. Такая ситуация может возникнуть при недостаточном количестве (либо при нулевом значении) входного потока жидкости S_L^0 , и при большом расходе газа S_G^0 . Обратная ситуация, т.е. исчезновение газа на выходе – является достаточно маловероятной.

Рассмотрим теперь эксперимент. Обычно в эксперименте измеряют количество потоков S_L и S_G на выходе из реактора. В балансовых экспериментах проводится покомпонентный количественный анализ обеих фаз. Определяют экспериментальные оценки коэффициента распределения $\tilde{\alpha}_i = \tilde{y}_i / \tilde{x}_i$, и сравнивают их с теоретическими, расчетными значениями. При удовлетворительном совпадении этих величин в серийных экспериментах детальному покомпонентному анализу подвергается, как правило, только поток газа, а состав потока жидкости определяется по равновесным соотношениям: $\tilde{x}_i = \tilde{y}_i / \alpha_i$. Константы равновесия α_i являются расчетными,

термодинамическими величинами, вычисляемыми на базе выбранного уравнения состояния.

Таким образом, идентификация кинетической модели проводится с использованием уравнений (4.40), (4.41). В экспериментах варьируют температуру, общее давление, соотношение реагентов, расход входных потоков и количества катализатора. Идентификатор, используемый при этом, аналогичен идентификатору, используемому при решении обратных задач на основе данных, полученных в реакторе идеального смешения с однофазным потоком. Работа проводится с системой нелинейных алгебраических уравнений, заданных в неявной форме относительно измеряемых переменных.

На этом заканчиваем рассмотрение (далеко неполное) проблемы, связанной с проведением кинетического эксперимента, и с формулировкой соответствующего математического описания экспериментального реактора.

Контрольные вопросы

1. Кинетический эксперимент
2. Основные разновидности лабораторных микрореакторов
3. Проточный реактор идеального смешения.
 - Область применения
 - Математическое описание, пример
 - Параметры эксперимента и отклик
4. Проточный реактор идеального вытеснения.
 - Область применения
 - Математическое описание, пример
 - Параметры эксперимента и отклик
5. Реакторы закрытого типа
 - Область применения
 - Математическое описание, пример
 - Параметры эксперимента и отклик
6. Двух/трехфазные реакторы идеального перемешивания
 - Область применения
 - Математическое описание, особенности, пример

Упражнения



Предлагается внимательно поработать с учебной программой **Exper**, с помощью которой иллюстрируются многие типичные экспериментальные данные. Эта программа может стать вашей экспериментальной установкой, на которой вы получите экспериментальные данные для дальнейшей их математической обработки.

Литература

Ниже приводим список научных публикаций, в которых можно найти много дополнительных сведений о технике проведения кинетического эксперимента, о планировании опытов под конкретные кинетические модели, и многое другое, что должно быть важным и полезным для освоения материала.

1. *Christoffel E.G.* Laboratory Reactors and Heterogeneous Catalytic Processes. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1982. V.24. P. 159-232.
2. *Cybulsky A.* Liquid-Phase Methanol Synthesis: Catalysts, Mechanism, Kinetics, Chemical Equilibria, Vapour-Liquid Equilibria, and Modelling. – A Review // Catal. Rev. – Sci. Eng. 1994. V. 36. № 4. P. 557-615.
3. *Saxena S.C.* Bubble Column Reactors and Fischer-Trops Synthesis // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1995. V.37. P. 227-309.

Глава 5

Статистическая корректировка экспериментальных данных.

Выравнивание баланса химических элементов.

Качество получаемых на кинетической установке экспериментальных данных определяется в первую очередь корректностью выполнения материального баланса. Химическая реакция не создает новых химических элементов, а лишь перераспределяет их по молекулярным компонентам. Таким образом, количество г-атомов элементов, входящих в реактор с исходной смесью, и выходящих в продуктах реакции, должны быть равными между собой. В то же время, измеряемые в кинетическом эксперименте значения отклика неизбежно содержат ошибки эксперимента. Следовательно, если сопоставить входные и выходные потоки, то можно обнаружить расхождение баланса атомов, как следствие ошибок эксперимента. Если не обращать внимания на существование разбаланса, то на стадии идентификации модели, при анализе согласования опытных и расчетных данных могут возникнуть достаточно серьезные трудности. Дело в том, что в уравнениях математического описания эксперимента балансы всегда выполняются. После решения задачи определения параметров о качестве кинетической модели обычно судят по рассогласованию опытных и расчетных данных. Если балансы в эксперименте не сходятся, то невозможно ответить на вопрос о том, чему следует приписать рассогласование: неудовлетворительной форме кинетической модели либо невыполнению баланса в экспериментальных данных.

Вышесказанное особенно важно в случае анализа сложных многокомпонентных реакционных систем. Без выравнивания баланса нельзя претендовать на получение корректной кинетической модели.

Корректировку атомарного баланса невозможно выполнить “ручными” способами, которыми часто пользуются химики-экспериментаторы. Для этой цели существуют строгие статистические методы. В иностранной литературе [1-6] их можно встретить под названием "reconciliation", т.е. “приведение в согласие“. В данном разделе курса будет рассмотрен один из известных методов, основанный на методе наименьших квадратов при наличии линейных

ограничений в виде равенств. Ознакомимся с постановкой задачи и методом ее решения.

Экспериментальные данные

Любой физический эксперимент связан с измерениями (наблюдениями). И всегда имеет место разница между экспериментальным значением измеряемой величины и ее истинным, неизвестным значением. Ошибки связаны с неточностью измерений, они имеют разную природу. При этом различают ошибки систематические, грубые и случайные. Суть первичной математической обработки экспериментальных данных состоит в том, что нужно иметь исключать грубые ошибки, учитывать поправки и давать правильную оценку случайным ошибкам.

Зависимыми переменными или откликами, измеряемыми в кинетическом эксперименте, являются концентрации веществ в выходящем из реакторе потока. Предположим, что аналитический контроль позволяет нам определить мольные доли y_i компонентов при фиксированных значениях независимых переменных: времени контакта $\tau = m_{\text{cat}} / N^0$, температуры и давления T, P , и начальных концентраций y_i^0 . Если y_i предполагается "истинным" значением переменной, то в эксперименте мы получаем ее искаженное значение \tilde{y}_i , содержащее в себе ошибку измерения ε_i . Следовательно:

$$\tilde{y}_i = y_i(1 + \varepsilon_i) \quad (5.1)$$

В записи формулы (5.1) предполагается, что ε_i представляет собой относительную ошибку, пропорциональную величине y_i . Другими словами, к аналитической технике предъявляются требования, чтобы она обладала одинаковой чувствительностью, как к малым, так и к большим значениям концентраций.

Предположим также, что ошибки ε_i являются случайными, и подчиняются *закону нормального распределения с нулевым средним значением*. В таком случае, при проведении достаточно большого числа повторных опытов при одних и тех же значениях фиксированных переменных, усредненные по всем опытам значения \tilde{y}_i приближалось бы к истинному значению:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \tilde{y}_{ik} \rightarrow y_i, \quad \text{при } K \rightarrow \infty \quad (5.2)$$

Здесь k означает индекс повторного опыта, K – число повторных опытов, i – индекс отклика.

Очевидно, что на практике нет возможности проводить большое количество повторных опытов. Кроме того, как правило, нет точных сведений о законе распределения ошибок. В связи с этим закон распределения ошибок приходится постулировать. Для оценки ε_i желательно использовать всю имеющуюся априорную информацию о точности аналитической техники, используемой для анализа.

Предположим, что такая априорная информация нам известна. В таком случае с некоторым приближением статистический анализ и корректировка данных может быть проведен с использованием метода наименьших квадратов.

Сведение баланса атомов в экспериментальных данных.

Далее для удобства переходим к векторным обозначениям. Вводим векторы:

$$\tilde{y} = [\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \dots, \tilde{y}_N]^T \quad (5.3)$$

$$y^0 = [y_1^0, y_2^0, \dots, y_N^0]^T \quad (5.4)$$

$$\varepsilon = [\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N]^T \quad (5.5)$$

где \tilde{y} и y^0 – N -мерные векторы-столбцы экспериментально измеряемых концентраций на выходе, и заданных входных концентраций соответственно. Через ε обозначен N -мерный вектор-столбец, составленный из известных ошибок измерений. Следует отметить, что значения y_i^0 также являются экспериментально измеряемыми величинами. Однако обычно принимается, что ошибки в измерении y_i^0 намного меньше чем ошибки при y_i , поэтому y_i^0 измеряется без ошибок.

С учетом вышесказанного экспериментальные измерения можно представить в виде:

$$\tilde{y} = y + \text{diag}(\varepsilon) \times y \quad (5.6)$$

где $y = [y_1, y_2, \dots, y_N]^T$ - вектор-столбец, составленный из неизвестных истинных значений отклика, $\varepsilon = [\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N]^T$ - вектор ошибок эксперимента.

Далее, предполагается, что ошибки некоррелированы, следовательно, ковариации ошибок могут быть представлены диагональной матрицей:

$$\text{cov}\{\varepsilon\} = V \quad (5.7)$$

где

$$V = \text{diag}(\varepsilon^2) \quad (5.8)$$

Запись (5.8) означает, что на диагональных элементах матрицы V расположены значения ε_i^2 , т.е. $V_{ii} = \varepsilon_i^2$, а остальные элементы V равны нулю. Ковариационная матрица V , отражающая величину ошибок, считается известной диагональной матрицей.

Теперь мы можем приступить к формулировке основной задачи. При известных \tilde{y} и V задача состоит в нахождении такого "исправленного" вектора концентраций:

$$\hat{y} = [\hat{y}_1, \hat{y}_2, \dots, \hat{y}_N]^T \quad (5.9)$$

который в наименьшей степени отличается от измеренных концентраций \tilde{y} . В то же время, значения элементов \hat{y} таковы, при которых баланс химических элементов в системе выполняется.

Изложенное выше на языке математической модели формулируется как задача минимизации с ограничениями. Формируем целевую функцию $Q(y)$

$$Q(y) = (y - \tilde{y})^T V^{-1} (y - \tilde{y}) \quad (5.10)$$

которая должна принять минимальное значение при $y = \hat{y}$, при условии, что решение задачи \hat{y} удовлетворяет условиям выполнения уравнений баланса атомов:

$$Ay^0 - \gamma A\hat{y} = 0 \quad (5.11)$$

Через A обозначена атомная матрица, γ - коэффициент изменения мольного потока в ходе реакции. Величины y^0 и $\gamma\hat{y}$ представляют собой соответственно нормированные на N^0 безразмерные входные, и скорректированные выходные потоки. Смысл формулы (5.11) заключается в том, что количество химических элементов разного сорта, поступающих в реактор с входным потоком, должно

быть равно количеству химических элементов разного сорта, покидающих реактор с выходящим потоком.

Таким образом, мы пришли к задаче минимизации целевой функции (5.10) с учетом ограничений, представленных системой уравнений (5.11). В первом приближении принимается, что величина γ является известным параметром данного эксперимента, измеренным, например, упомянутым в предыдущей Главе методом метки. В таком случае уравнения ограничений (5.11) являются линейными относительно искомым переменных \hat{y} .

Как обычно в задачах минимизации с ограничениями на самом деле мы будем искать условный минимум функционала (5.10), который соответствует безусловному минимуму нового функционала L , называемого функцией Лагранжа. Рассмотрим эту задачу.

Задача минимизации с ограничениями.

Принимаем обозначения:

$$\mathbf{c} = \gamma(\mathbf{y} - \tilde{\mathbf{y}}) \quad (5.12)$$

$$\mathbf{f} = \gamma\mathbf{A}\tilde{\mathbf{y}} - \mathbf{A}\mathbf{y}^0 \quad (5.13)$$

где \mathbf{c} называется *вектором коррекций* с элементами $c_i = \gamma(y_i - \tilde{y}_i)$, $i=1,2,\dots,N$, i - индекс компонента. Через \mathbf{f} обозначен вектор-столбец, составленный из балансовых ошибок. Размерность вектора \mathbf{f} равна числу атомов разного сорта, N_A . Каждый j -ый элемент вектора \mathbf{f} показывает разбаланс j -го атома в системе, $j=1,2,\dots,N_A$.

Подстановка (5.12) в (5.10) и (5.13) в (5.11) приводит к уравнениям:

$$Q(\mathbf{c}) = \mathbf{c}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{c} \rightarrow \min \quad (5.14a)$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{c} + \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad (5.14b)$$

Далее, вводится т.н. расширенный функционал L , называемый функцией Лагранжа:

$$L(\mathbf{c}, \boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{c}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{c} + \boldsymbol{\lambda}^T (\mathbf{A}\mathbf{c} + \mathbf{f}) \rightarrow \min \quad (5.15)$$

где $\boldsymbol{\lambda}$ - вектор-столбец размерностью N_A , с элементами λ_j :

$$\boldsymbol{\lambda} = [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{N_A}]^T \quad (5.16)$$

В точке минимума L должны быть выполнены условия:

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{c}} = 2\mathbf{V}^{-1}\mathbf{c} + \mathbf{A}^T\lambda = 0 \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \mathbf{A}\mathbf{c} + \mathbf{f} = 0 \quad (5.18)$$

Поскольку система уравнений (5.17)-(5.18) линейна относительно искомой неизвестной \mathbf{c} , решение может быть получено в аналитической форме. Из (5.17) выразим \mathbf{c} :

$$\mathbf{c} = -\frac{1}{2}\mathbf{V}\mathbf{A}^T\lambda \quad (5.19)$$

Далее, выражение (5.19) подставим в (5.18):

$$-\frac{1}{2}\mathbf{A}\mathbf{V}\mathbf{A}^T\lambda + \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad (5.20)$$

и из (5.20) находим λ :

$$\lambda = 2(\mathbf{A}\mathbf{V}\mathbf{A}^T)^{-1}\mathbf{f} \quad (5.21)$$

Подстановкой выражения (5.21) в уравнение (5.19) находим вектор оптимальных коррекций:

$$\hat{\mathbf{c}} = -\mathbf{V}\mathbf{A}^T(\mathbf{A}\mathbf{V}\mathbf{A}^T)^{-1}\mathbf{f} \quad (5.22)$$

Осталось определить скорректированные значения переменных:

$$\gamma\hat{\mathbf{y}} = \gamma\bar{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{c}} \quad \hat{\mathbf{y}} = \bar{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{c}}/\gamma \quad (5.23)$$

Подчеркнем еще раз, что теперь вектор $\hat{\mathbf{y}}$, содержащий скорректированные значения \hat{y}_i для каждого i -го компонента, удовлетворяет условию баланса атомов в системе:

$$\mathbf{A}\hat{\mathbf{y}} - \gamma\mathbf{A}\bar{\mathbf{y}} = \mathbf{0} \quad (5.24)$$

Из (5.22) следует, что чем больше \mathbf{f} , т.е. чем больше разбаланс химических элементов в эксперименте, тем больше необходимые величины коррекций. Подстановкой (5.22) в (5.10) получим остаточное значение целевой функции в точке минимума:

$$q^2(\hat{\mathbf{c}}) \equiv Q(\hat{\mathbf{c}}) \quad (5.25)$$

которое принято считать *мерой ошибок*. Эта величина инвариантна к шкалированию уравнений баланса и подчиняется χ^2 распределению Фишера.

При числе степеней свободы $f = N_S - N_A$ и доверительной вероятности $\alpha = (1 - p) \times 100\%$ измерения считаются приемлемыми если $q^2 \leq \chi_{p,f}^2$, где $\chi_{p,f}^2$ -

квантиль χ^2 -распределения при p и f (приводится в соответствующих справочниках). Другими словами, величина корректировок не должна превышать уровень ошибки в эксперименте.

Дальнейшая работа по идентификации кинетической модели проводится с использованием вектора \hat{y} . Корректировка баланса проводится последовательно для каждого опыта.

Как определить значение γ ?

При решении изложенной выше задачи мы предполагали, что значение γ в каждом опыте нам известно, измерено без ошибок, следовательно, величина γ фигурировало в уравнениях как константа. На самом деле такой прием оправдан в тех случаях, когда величину γ действительно удастся определить в каждом эксперименте без ошибок, или, по крайней мере, ошибка анализа γ намного меньше чем ошибки анализа других компонентов. Как отмечалось выше, такая ситуация может быть реализована при использовании метода "метки". Суть метода заключается в том, что в реакционную смесь добавляется инертный газ (например, азот, гелий). Инертный компонент не вступает в химическую реакцию. В таком случае, значение γ вычисляем непосредственно из баланса мольных потоков, записанного для инертного компонента:

$$n_{in}^0 = n_{in}, \quad \text{или} \quad N^0 y_{in}^0 = N y_{in} \quad (5.26)$$

т.е. мольные потоки метки на входе в реактор и на выходе равны между собой.

Поскольку y_{in}^0 и \bar{y}_{in} нам известны, из (5.26) сразу получаем хорошую оценку значения γ :

$$\gamma = N / N^0 = y_{in}^0 / y_{in}, \quad (5.27)$$

которое в виде константы используется в приведенной выше процедуре сбалансирования.

Если же в реакционную систему метка не вводится, то сбалансирование атомов становится более сложным, требующим организацию итерационного процесса.

Исходной позицией в таком случае является суммарный баланс массы в системе:

$$N^0 \sum_{i=1}^{N_s} M_i y_i^0 = N \sum_{i=1}^{N_s} M_i y_i \quad (5.28)$$

где M_i - молекулярная масса i -го компонента.

Из (31) находим γ :

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^{N_s} M_i y_i^0}{\sum_{i=1}^{N_s} M_i y_i} \quad (5.29)$$

В формулах (5.28) и (5.29) подразумеваются "истинные" значения y_i . Поскольку они нам неизвестны, подстановка вместо y_i экспериментальных оценок \tilde{y}_i дает первое приближение для γ , обозначим его через $\tilde{\gamma}^{(1)}$. С этим значением решается описанная выше задача, в результате решения получаем первое приближение для коррекций: $\hat{y}^{(1)}$. Далее, подстановкой $\hat{y}^{(1)}$ в уравнение (5.29) находим последующее приближение $\tilde{\gamma}^{(2)}$, вновь проводим корректировку, находим $\hat{y}^{(2)}$. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока не будут выполнены условия сходимости, при которых $|\tilde{\gamma}^{(k+1)} - \tilde{\gamma}^{(k)}| < \text{eps}$, где eps - заданная точность, малое положительное число. Такое последовательное уточнение γ требует обычно 5-6 итераций. Этот метод является более общим, не требующим ввода "метки" в реакцию систему.

Выявление систематической ошибки в данных

Сбалансирование данных позволяет обнаружить систематические ошибки в экспериментальных данных. Для этой цели используется критерий [6]:

$$\rho_j = \frac{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \tilde{y}_{ij} - y_{ij}}{S_j / \sqrt{n}}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (5.30)$$

где \tilde{y}_{ij} и y_{ij} - означают соответственно экспериментальные и скорректированные значения j -го отклика в i -ом эксперименте. Через S_j обозначены отклонения, определяемые по формуле

$$S_j = \left[\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\Delta y_{ij} - \Delta \bar{y}_{ij})^2 \right]^{1/2} \quad (5.31)$$

где

$$\Delta y_{i,j} = \bar{y}_{ij} - y_{ij} \quad \text{и} \quad \Delta \bar{y}_{ij} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_{ij}) \quad (5.32)$$

В формулах (5.31) и (5.32) m обозначает число экспериментов, n – число измеряемых переменных (откликов). Если значения ρ_j больше чем $t(m-1; 1-p)$, то переменная с индексом j содержит систематическую ошибку эксперимента. Здесь t означает критерий Стюдента при $m-1$ степенях свободы и при $(1-p)$ доверительной вероятности. Значения t табулированы в справочниках по статистике.

Как соотносятся корректированные и “экспериментальные” данные, покажем на примерах

Примеры

1. Реакция восстановления диоксида серы метаном.

Экспериментальные данные [7,8] получены в проточной установке идеального вытеснения в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Результаты для одного опыта, при $T=1100\text{K}$; $P=1\text{атм}$ представлены в таблицах 1, 2. Уровень ошибки в экспериментах составляет в среднем 5% отн. В таблице 1 приводятся значения экспериментальных и корректированных значений концентраций.

Из таблицы видно, что среднеквадратичное относительное отклонение опытных и корректированных данных, рассчитанное по формуле

$$\text{Rel_Err} = \frac{1}{N_s + 1 - N_A} \sum_{i=1}^{N_s+1} \sigma_i^2; \quad \text{St_D} = 100 \times \sqrt{\text{Rel_Err}}$$

составляет 4.95 %. Это значение хорошо согласуется со среднеквадратичной ошибкой эксперимента.

В таблице 2 для этого же опыта приводится баланс химических элементов до и после корректировки. Приведенный в таблицах 1, 2 результат оказался характерным для всех опытов, полученных при разных температурах и начальных составах смеси. Благодаря этому, удалось построить корректную кинетическую модель сложной реакции.

Таблица 1.
Каталитическое восстановление диоксида серы метаном.
T=1100 K, P=1 атм
Сопоставление опытных и скорректированных данных

Комп.	Эксперим. Значения, мол.д.	Коррект. Значения, мол.д.	Отн. ошибка, (σ_i) %
CH ₄	0.0069	0.0067	2.26
SO ₂	0.1240	0.1294	-4.35
H ₂	0.0525	0.0511	2.60
CO	0.0243	0.0253	-4.19
CO ₂	0.2480	0.2615	-5.44
H ₂ S	0.1690	0.1677	0.76
H ₂ O	0.2640	0.2605	1.34
CS ₂	0.0308	0.0350	-6.61
S ₂	0.0606	0.0628	-3.68
γ	1.2567	1.2160	3.07

Таблица 2
Баланс химических элементов до и после корректировки

Атом	Эксперимент вход, г.атом/с	Эксперимент Выход, г.атом/с	Корректир. выход, г.атом/с
C	0.400	0.380	0.400
H	1.200	1.216	1.200
O	1.300	1.257	1.300
S	0.600	0.584	0.600

2. Синтез метанола [9]

Исследование кинетики проводилось в проточном реакторе идеального смешения, в области температур 493-603 K, под давлением 30-90 атм, в присутствии катализатора CuO/ZnO/Al₂O₃. Исходная смесь содержит CO, H₂, CO₂, и He, используемый в качестве метки. В продуктах реакции кроме перечисленных веществ присутствуют CH₃OH и H₂O. Авторы [9] приводят результаты 48-и опытов, которые мы можем проанализировать описанным выше способом на предмет их точности.

На рис. 1а,б приводим относительные ошибки, определяемые как отклонения опытных и скорректированных значений концентраций, деленные на опытные значения.

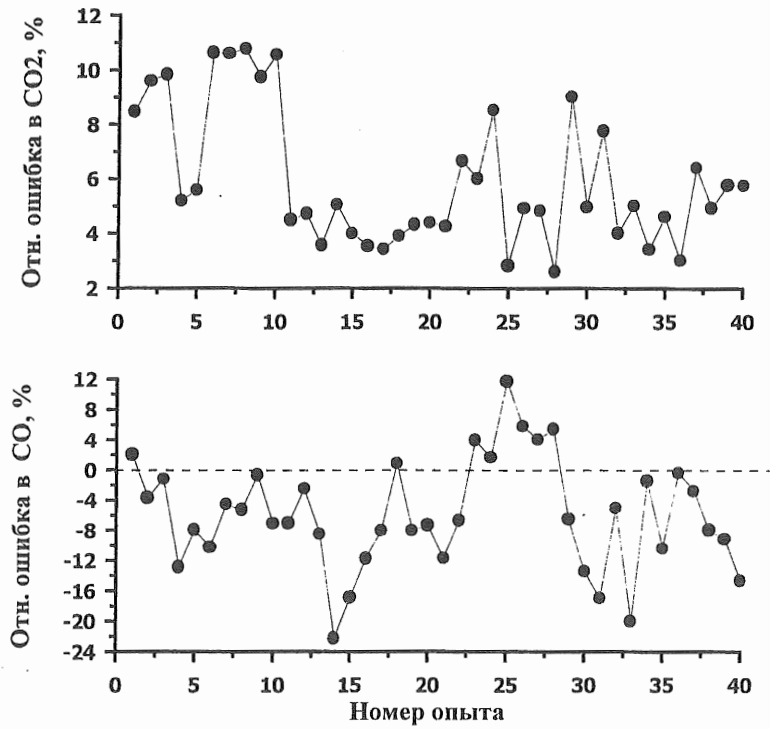


Рис. 1а. Распределение ошибок в концентрациях CO и CO₂. Данные работы [9].

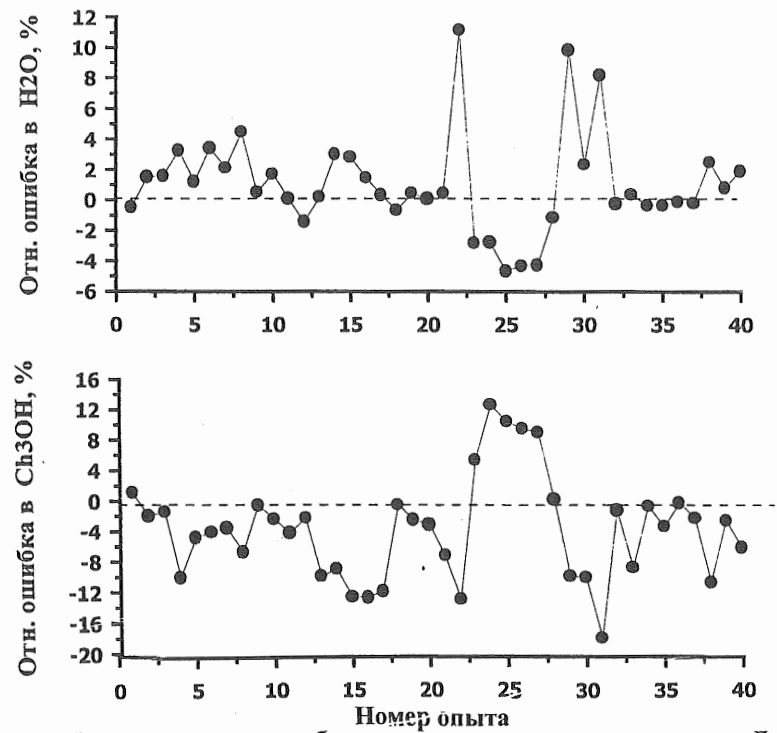


Рис. 1б. Распределение ошибок в концентрациях метанола и воды. Литературные
Данные работы [9].

Графики указанных рисунков свидетельствуют о том, что ошибки в концентрациях CO , CO_2 , CH_3OH распределены неравномерно, и являются сильно коррелированными. Концентрации метанола и оксида углерода систематически занижены, а диоксида углерода и воды завышены. Уровень ошибок в отдельных опытах достаточно велик, достигает 20-25 %. Концентрация воды (за исключением трех опытов) измерена с приемлемой точностью, а водорода и гелия (на графиках не приводится) с высокой точностью, ошибки в этих концентрациях не превышает 1-2 %.

В полученном результате ничего удивительного нет, поскольку эксперимент, проводимый в проточном реакторе при повышенных давлениях и температурах, является весьма трудоемким.

В то же время, при наличии такого уровня и распределения ошибок в исходных данных, очевидно, что не следует претендовать на кинетическую модель сложной структуры, в основе которой лежат представления о детальном механизме реакции.

Основные итоги

Качество экспериментальных данных играет существенное значение при дальнейшем использовании этих данных в процессе построения кинетической модели. Сходимость атомарного баланса является первым, элементарным требованием к качеству эксперимента. Нарушение баланса является следствием неизбежных ошибок эксперимента. Для устранения разбаланса используются строгий статистический метод, позволяющий корректировать экспериментальные измерения. Коррекция позволяет поправить экспериментальные данные таким образом, чтобы в скорректированных данных строго соблюдался баланс химических элементов. Величина поправок не должна превышать уровень среднеквадратичной ошибки экспериментальных данных. При обнаружении в отдельных опытах больших поправок, выходящих за пределы среднеквадратичной ошибки эксперимента, следует данный опыт критически проанализировать, и попытаться найти причины больших отклонений. Если же путем повторений "плохих" опытов не удастся улучшить их качество, то следует отдать себе отчет в том, что имеющиеся данные не позволяют конструировать сложные кинетические модели, претендующие на подтверждение детального механизма реакции.

Контрольные вопросы

1. Статистическая характеристика экспериментальных данных
Среднее значение, дисперсия
2. Зачем нужно сбалансирование данных?
3. Основы статистического выравнивания баланса химических элементов
Минимизируемая целевая функция, ее физический смысл
Задача минимизации с линейными ограничениями
Коррекции к экспериментальным данным
Остаточное значение целевой функции
4. Определение значения параметра γ по экспериментальным данным
5. Определение значения параметра γ по последовательным итерациям

Упражнения



В качестве упражнения предлагается учебная программа **Reconcil**.

Литература

1. *Kendall M.G., Stuart A.* The Advanced Theory of Statistics. Vol. 3. 3rd edn. Griffith, London. 1973.
2. *Tamhane A.C., Mach R.S.H.* Data reconciliation and gross error detection in chemical process networks. // *Technometrics*. 1985. V. 27. P. 409-422.
3. *Almassy G.* Merlelegeyenletek es meresi hibak . Budapest, MTA SZTAKI Tanulmanyok. 1980.
4. *Almassy G., Sztano T.* Checking and correction of measurements on the basis of linear system models. // *Probl. Control Inf. Theory*. 1975. V.4. P. 59-69.
5. *Box G.E.P., Hunter W.G., MacGregor J.F., Erjavee J.* Some problems associated with the analysis of multiresponse data. // *Technometrics*. 1973. V.15. P.33-51.
6. *Kim I.W., Edgar T.F., Bell N.H.* Parameter estimation for a laboratory water-gas shift reactor using a nonlinear error-in-variables method.// *Comp. Chem. Eng.* 1991. V5. № 5. P.361-367.

7. *Yermakova A., Anikeev V.I., Bobrin A.S.* Kinetic Model for the Reaction of Sulfur Dioxide Catalytic Reduction to Hydrogen Sulphide. // *Applied Catalysis A: General*. 1993. v. 101. pp.25-29.
8. *Ермакова А., Аникеев В.И., Бобрин А.С.* Кинетика каталитического восстановления диоксида серы. Реакция на крупном зерне. // *Кинетика и катализ*. 1994. т.35. №3. с. 456-463.
9. *Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G., Pasquon I.* Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1985. V.24. №1. P/12-19.

Глава 6

Идентификация кинетических моделей.

Вводные замечания

Идентификация различных моделей с использованием экспериментальных измерений как научная дисциплина и как практическая деятельность существует очень давно. Обзор всех имеющихся методов идентификации, применяемых в самых различных областях научной и практической деятельности, мог бы составить предмет нескольких монографий. В то же время, как правило, исследователи в своей практике используют ограниченное число методов, которые лучше всего соответствуют характеру исследуемых задач. В связи с этим в данном разделе курса мы даже не попытаемся привести детальный обзор всех существующих методов идентификации. Главное внимание будет уделено тем методам, которые в течение долгих лет успешно применялись автором и его сотрудниками для решения разнообразных задач идентификации, возникающих в области химической кинетики и катализа. В Институте катализа СО РАН еще на заре появления персональных ЭВМ группой специалистов создавались и внедрялись в практику новые эффективные методы и алгоритмы идентификации, использующие все преимущества, предоставляемые персональными компьютерами. Создавались многофункциональные пакеты программ с надежными алгоритмами и надлежащим интерфейсом. Созданные методы и соответствующие пакеты программ сегодня заслуживают своего внедрения в учебный процесс.

В свете вышесказанного, материал данного и последующих разделов будет ориентирован не на всеобщий анализ проблемы, а на выборочное освещение отдельных методов, которые показали свою практическую полезность и эффективность именно для решения задач идентификации, возникающих при построении макрокинетических моделей каталитических реакций.

Ниже, только в виде краткой аннотации дается введение в понятие “идентификация”, приводится терминология, основные определения и понятия. Дается краткое описание классических методов множественной линейной и нелинейной регрессии. В последующих разделах будет приведен детальный

анализ избранных методов идентификации, статистическая оценка и диагностика результатов, проблемы вычислительных алгоритмов. Большое внимание будет уделено анализу примеров, типовых задач, характерных для химической кинетики. Для освоения материала на практике предлагаются специально созданные учебные программы.

Понятие идентификация

Эксперимент. Как уже отмечалось неоднократно, кинетическая модель строится с использованием экспериментальных данных. Измеренные в эксперименте переменные называются зависимыми переменными или *откликом*. Обозначим их вектором \mathbf{y} . *Независимыми* или контролируемыми переменными называются величины, которые в каждом эксперименте могут принимать определенное фиксированное значение. К ним относятся время реакции, время пребывания, расходы, температура, давление, начальные составы, и др. Обозначим их вектором \mathbf{x} . *Параметрами* модели называются кинетические характеристики, свойственные данной кинетической модели. Это константы скоростей, порядки реакций, энергии активации, константы равновесия адсорбции. Обозначим их вектором \mathbf{p} .

Модель. Связь между указанными величинами называется *моделью*. Модель может быть написана в явной форме относительно зависимых переменных, в виде системы алгебраических уравнений:

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (6.1)$$

Модель может быть выражена также в неявной форме связи, когда система алгебраических уравнений модели не разрешается аналитически относительно откликов:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}) = 0 \quad (6.2)$$

Связь между переменными может быть выражена в дифференциальной форме – в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений с начальными условиями:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}) \quad t=0: \mathbf{y}=\mathbf{y}^0 \quad (6.3)$$

Идентификация означает приведение в соответствие экспериментальных данных \mathbf{y} с расчетными значениями \mathbf{y} , получаемыми как результат решения

уравнений математической модели. Если предположить, что структуру кинетической модели нам удалось априори задать точно, то процесс идентификации сводится к нахождению таких значений неизвестных параметров кинетического уравнения, при которых возможно получить требуемое согласие расчетных значений y и экспериментальных данных \bar{y} . Эта задача относится к задачам т.н. *параметрической идентификации*.

Если же заранее неизвестна точная структура кинетической модели, что бывает чаще, то в процессе идентификации происходит последовательное уточнение ее структуры. Исследование различных вариантов кинетической модели, и окончательный выбор наилучшей модели из всех возможных, составляет задачу *структурной идентификации и дискриминации модели*. Решение задачи идентификации принято называть также решением “*обратных*” задач.

Когда мы говорим о “*приведении в соответствие*” экспериментальных и расчетных данных, то предполагаем формирование некоторого критерия соответствия между ними. Критерии могут быть самыми разными, они называются *целевой функцией, или функцией цели*. Чаще всего целевая функция представляет собой сумму квадратов отклонений опытных данных, и расчетных, получаемых из решения уравнений модели. Расхождение между указанными величинами должно иметь минимальное значение при оптимальных значениях кинетических параметров и оптимальной структуре кинетической модели.

Следовательно, идентификация модели включает в себя решение задачи минимизации выбранной целевой функции. В зависимости от выбора функции цели, и от формы представления математической модели, для решения этой задачи применяются соответствующие математические и вычислительные методы. Совокупность математических, статистических методов, вычислительных средств, используемых в процессе идентификации, обычно называют *идентификатором, или оценщиком* (от английского термина “*estimator*”).

Статистическая сущность процесса идентификации

Эксперимент. Любой физический эксперимент связан с измерениями (наблюдениями). И всегда имеет место разница (невязка) между экспериментальным значением измеряемой величины и ее теоретическим значением. Ошибки экспериментального характера имеют разную природу, причем различают ошибки систематические, грубые и случайные. Систематические ошибки имеют свойство постоянства в пределах одной и той же серии экспериментов. Природа их возникновения может быть известна, (не учет известного постоянно действующего фактора), но может быть и неизвестна (скрытые дефекты измерительной аппаратуры). Грубыми называют ошибки, существенно выходящие за пределы ошибки, полученной в результате соответствующей математической обработки данных.

Случайные ошибки обычно интерпретируются с помощью вероятностных утверждений. Другими словами, они подчиняются вероятностному распределению. Среди всех возможных распределений наибольшее значение для практики имеет т.н. *нормальное распределение*. Оно обычно принимается априори, если нет других веских оснований для принятия другого распределения. Если бы мы имели возможность провести очень большое число повторных экспериментов, то при соответствующей обработке данных могли бы получить сведения о законе распределения ошибок, об асимптотических свойствах этих распределений. Однако количество повторных опытов в реальном кинетическом эксперименте - как правило - весьма ограничено.

Оценки. Ограниченный объем экспериментальных данных называется *выборкой*. Полученные из данной выборки оценки параметров называют *точечными* или *выборочными оценками*. Обозначим их вектором $\hat{\mathbf{p}}$.

Поскольку эксперимент нагружен ошибками, определяемые из эксперимента оценки параметров модели, с точки зрения статистики также рассматриваются как случайные числа. Случайный вектор $\hat{\mathbf{p}}$ может быть охарактеризован следующими основными характеристиками:

1. Математическим ожиданием $E\{\hat{\mathbf{p}}\}$,
2. Смещением $\mathbf{b} = E\{\hat{\mathbf{p}}\} - \mathbf{p}$,
3. Ковариационной матрицей $\text{Cov}\{\hat{\mathbf{p}}\} = E\{[\hat{\mathbf{p}} - E\{\hat{\mathbf{p}}\}][\hat{\mathbf{p}} - E\{\hat{\mathbf{p}}\}]^T$

Смещение является мерой отклонения выборочного значения параметра от его среднего (или истинного) значения. Причиной смещения может оказаться неправильно выбранная модель, либо недостаточная информативность данной выборки экспериментов по отношению к структуре модели. Причиной смещения – при правильно выбранной структуре модели и при случайном характере распределения экспериментальных данных – может оказаться также систематическая ошибка самого метода оценивания. Что такое систематическая ошибка оценщика – к этому вопросу мы еще вернемся неоднократно.

Дисперсия оценки является мерой рассеяния выборочных значений оценок в окрестности их истинного значения. Большая дисперсия означает ненадежность, или как принято говорить – плохую “обусловленность” оценок, связанных с широкими доверительными интервалами. Дисперсия вычисляется как сумма квадратов диагональных элементов ковариационной матрицы $\text{Cov}\{\hat{\mathbf{p}}\}$.

Таким образом, качество точечных оценок определяется как по величине смещения, так и по величине дисперсии. Если кинетическая модель служит не только для “подгонки” экспериментальных данных, а имеет физически обоснованную структуру, то только несмещенная, и хорошо обусловленная оценка констант модели позволяет придать им физическое содержание. В противном случае параметры модели могут быть рассмотрены лишь как подгоночные коэффициенты.

Возникает вопрос: как оценить ожидаемые статистические характеристики оценок – смещение, дисперсию – если нам неизвестны истинные значения параметров, структуру модели знаем только приближенно, и не имеем достаточного количества повторных экспериментов. Для решения этой проблемы привлекается численное исследование задачи на компьютере методом Монте-Карло.

Априорный анализ задачи методом Монте-Карло

Представим, что исходя из разумных физических соображений, нам удалось конструировать теоретически обоснованный вариант кинетической модели сложной структуры. Возникает задача выяснения ожидаемых статистических характеристик оценок, их чувствительность к ошибкам эксперимента и к

предполагаемому методу идентификации. Приступая к эксперименту, возникает также задача составления плана эксперимента, т.е. определения области и пределов вариации значений независимых переменных. Поскольку проведение эксперимента является трудоемкой, к тому же оно связано с материальными затратами, необходимо быть уверенным, что полученные данные будут максимально информативны к структуре кинетической модели. Для получения таких данных очень полезно предварительно проводить численное моделирование задачи.

Численное моделирование включает в себя генерацию “экспериментальных” данных, идентификацию модели и апостериорный анализ полученных результатов. Такой подход избавит нас от проведения большого числа повторных опытов. Мы можем генерировать достаточное количество “повторных опытов”, позволяющих оценить ожидаемых статистических характеристик оценок. Мы получаем также уверенность, что среди физических опытов не будут “холостые”, не дающие никакой новой информации о модели. С помощью современных компьютеров такая задача априорного анализа проводится быстро и эффективно.

Моделирование на компьютере серий экспериментов выполняется следующим образом:

1. Определим нашу систему с помощью уравнений модели, вероятностного распределения ошибок. Придадим “истинные” значения всем параметрам. Определим значения независимых переменных. Следует отметить, что при задании “истинных” значений параметров хотя бы с точностью до порядка величины, необходимы хотя бы минимальные знания реакционной системы, хорошая интуиция, либо предыдущий опыт.
2. Решаем уравнения модели, получаем при этом “истинные” значения отклика.
3. Искажаем эти значения случайными ошибками, выбранными из заданного распределения вероятностей, тем самым получаем результаты “измерений”. На компьютерах существуют программы для генерации последовательности случайных чисел, равномерно распределенных на интервале от нуля до единицы. Их называют *псевдослучайными* числами. С помощью соответствующего преобразования этих чисел можно получить выборки из любого другого нужного нам распределения. Например, если U_i – случайное

число с равномерным распределением, то преобразованием $R = \left(\sum_{i=1}^{12} U_i \right) - 6$

получаем случайное число R , очень близкое к нормальному распределению.

4. Теперь процедура оценивания параметров применяется к данным, генерированным с помощью компьютера, так же как мы применяли бы ее к результатам реального эксперимента. В итоге получим оценки неизвестных параметров. Сразу можем их сопоставить их с “истинными” значениями, оценить их согласие/расхождение. Повторением этой процедуры для различных значений независимых переменных находим оптимальную область эксперимента. Генерированием сколько угодно повторных опытов оцениваются ожидаемые статистические характеристики параметров.

Гибкость метода статистического моделирования безгранична. Мы можем определить, каково влияние ошибок в задании вида модели, используя при оценивании модель, слегка отличающуюся от той, которую мы задавали в генераторе данных. Все это можно проделать на компьютере при затратах времени и средств, несоизмеримо меньших, чем затраты на физические эксперименты.

Классические методы множественной линейной и нелинейной регрессии.

Описанием указанных методов мы преследуем цель дать общие понятия о методах идентификации, о методах алгоритмизации и компактного представления уравнений модели в матрично-векторной записи.

Множественная линейная регрессия.

Пусть модель задана в форме, линейной относительно независимых переменных и параметров:

$$y = p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_{nx} x_{nx} \quad (6.4)$$

Требуется найти параметры модели с использованием серии из nm измерений

$$(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{inx}, \bar{y}_i), \quad i=1, 2, \dots, nm \quad (6.5)$$

где

$$\bar{y}_i = p_1 x_{i1} + p_2 x_{i2} + \dots + p_{nx} x_{inx} + \varepsilon_i. \quad (6.6)$$

Предполагается, что независимые переменные не содержат ошибок эксперимента. Целевой функцией взвешенного метода наименьших квадратов (МНК) является функция:

$$Q(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{nm} (\tilde{y}_i - p_1 x_{i1} - p_2 x_{i2} - \dots - p_{nx} x_{i,nx})^2 w_i \quad (6.7)$$

где w_i - весовые коэффициенты.

Вводим обозначения

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \begin{bmatrix} \tilde{y}_1 \\ \tilde{y}_2 \\ \vdots \\ \tilde{y}_{nm} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1,nx} \\ X_{21} & X_{22} & & X_{2,nx} \\ \vdots & & & \\ X_{nm,1} & X_{nm,2} & & X_{nm,nx} \end{bmatrix} \quad (6.8a)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_{nm} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_{nm} \end{bmatrix} \quad (6.8b)$$

С учетом (6.8a,b) уравнения (6.6) представляются в виде

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{X}\mathbf{p} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (6.9)$$

Целевая функция (6.7) примет следующий вид:

$$Q(\mathbf{p}) = (\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{X}\mathbf{p})^T \mathbf{W}(\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{X}\mathbf{p}) \quad (6.10)$$

где \mathbf{W} - диагональная матрица с элементами w_1, w_2, \dots, w_{nm} на главной диагонали. Весовые коэффициенты w_i могут быть равными единице (равные веса), либо они задаются, как $1/\tilde{y}_i^2$, либо из практических соображений выбираются какие-либо другие числа, с помощью которых уменьшают вклад заведомо неточных измерений в сумме квадратов (6.10).

Дифференцируя (6.10) по всем параметрам находим условия минимума: $\partial Q(\mathbf{p})/\partial p_i = 0$. Эти уравнения составляют систему линейных уравнений,

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})\mathbf{p} - \mathbf{X}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{0} \quad (6.11)$$

которые разрешаются аналитически относительно искомых параметров:

$$\hat{\mathbf{p}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} \quad (6.12)$$

Теоретически доказано, что для линейного метода МНК оценка $\hat{\mathbf{p}}$ является несмещенной оценкой истинных значений параметров, $E\{\hat{\mathbf{p}}\} = \mathbf{p}$.

Точность согласования модели и эксперимента характеризуется суммой квадратов остатков:

$$s_r^2 = \frac{Q(\mathbf{p})}{nm - nx} \quad (6.13)$$

Наиболее важной характеристикой достоверности оценки является ее ковариационная матрица:

$$\mathbf{C}_p = s_r^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \quad (6.14)$$

где s_r^2 - сумма квадрата остатков. Диагональные элементы матрицы \mathbf{C}_p определяют меру рассеяния (дисперсию) параметров, а доверительный интервал определяется как

$$\Delta p_i = t \times \sqrt{(1/F) C_{p,ii}}, \quad (6.15)$$

где $F = nm - nx$ - число степеней свободы, t - квантиль распределения Стюдента при $100 \cdot (1 - \alpha)$ %-ной доверительной вероятности. Значения t для различных значений α и F приводятся в справочниках по статистике. Матрица взаимных корреляций параметров вычисляются с использованием матрицы (6.14). Элементы этой матрицы равны:

$$r_{ij} = C_{p,ij} / (C_{p,ii} \times C_{p,jj})^{1/2} \quad (6.16)$$

Множественная нелинейная регрессия

Рассматривается нелинейная вектор-функция

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (6.17)$$

Предыдущую задачу (6.9) сделаем более общей, допуская, что зависимые переменные также являются вектором, следовательно:

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ y_2 &= f_2(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ &\vdots \\ y_{ny} &= f_{ny}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Оценка параметров проводится с использованием опытов

$$\{(x_{i1}, \dots, x_{i,nx}; y_{i1}, \dots, y_{i,ny}) \mid i = 1, 2, \dots, nm\} \quad (6.19)$$

где

$$y_{ij} = f_j(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}) + \varepsilon_{ij}; \quad i = 1, 2, \dots, nm, \quad j = 1, 2, \dots, ny \quad (6.20)$$

а ε_{ij} - ошибка в измерении j -го зависимого переменного в i -ом эксперименте. Предполагается, что $E\{\varepsilon_{ij}\} = 0$, и матрица ковариаций вектора ошибок i -го измерения $\varepsilon_i = (\varepsilon_{i1}, \varepsilon_{i2}, \dots, \varepsilon_{i,ny})^T$ является известной с точностью до множителя σ^2 матрицей:

$$\text{Cov}\{\varepsilon_i\} = E\{\varepsilon_i \varepsilon_i^T\} = \sigma^2 \mathbf{W}_i^{-1}, \quad (6.21)$$

где \mathbf{W}_i - матрица размерностью $ny \times ny$. Принимаем обозначение

$\bar{y}_i = (y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{i,ny})^T$, $i=1, 2, \dots, nm$, и запишем целевую функцию МНК:

$$Q(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{nm} [\bar{y}_i - \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p})]^T \mathbf{W}_i [\bar{y}_i - \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p})] \quad (6.22)$$

Дальнейшие рассуждения можно упростить введением обозначений:

$$\bar{\mathbf{Y}} = \begin{bmatrix} \bar{y}_1 \\ \bar{y}_2 \\ \vdots \\ \bar{y}_{nm} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \mathbf{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}) \\ \mathbf{f}(\mathbf{x}_2, \mathbf{p}) \\ \vdots \\ \mathbf{f}(\mathbf{x}_{nm}, \mathbf{p}) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{W} = \begin{bmatrix} \mathbf{W}_1 & & & \\ & \mathbf{W}_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \mathbf{W}_{nm} \end{bmatrix} \quad (6.23)$$

Целевая функция представится в виде

$$Q(\mathbf{p}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\mathbf{p})]^T \mathbf{W} [\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\mathbf{p})] \quad (6.24)$$

Для нахождения точки минимума (6.24) наиболее эффективным методом является метод Гаусса-Ньютона. Суть этого метода состоит в линейном приближении функции $\mathbf{F}(\mathbf{p})$ в окрестности начального приближения параметров \mathbf{p}^0

$$\mathbf{F}(\mathbf{p}) = \mathbf{F}(\mathbf{p}^0) + \mathbf{J}(\mathbf{p}^0) [\mathbf{p} - \mathbf{p}^0], \quad (6.25)$$

где $\mathbf{J}(\mathbf{p})$ - матрица Якоби размерностью $(nm \times ny) \times np$, определяемая как:

$$\mathbf{J}(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p})}{\partial p_{np}} \\ \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_2, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_2, \mathbf{p})}{\partial p_{np}} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_{nm}, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_{nm}, \mathbf{p})}{\partial p_{np}} \end{bmatrix} \quad (6.26)$$

После подстановке (6.25) в (6.24) получим квадратичное приближение целевой функции:

$$\tilde{Q}(\mathbf{p}) = [\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{F} - \mathbf{J} \times (\mathbf{p} - \mathbf{p}^0)]^T \mathbf{W} [\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{F} - \mathbf{J} \times (\mathbf{p} - \mathbf{p}^0)] \quad (6.27)$$

В формуле (6.27) не указан аргумент \mathbf{p}^0 вектора \mathbf{F} и матрицы \mathbf{J} . Суть метода состоит в том, что очередное приближение вектора параметров \mathbf{p}^1 нахождением точки минимума $\tilde{Q}(\mathbf{p})$. Уравнение (6.27) по форме аналогично целевой функции линейной регрессии (10), только вместо $\tilde{\mathbf{Y}}$ фигурирует $\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{F}$, вместо \mathbf{X} - \mathbf{J} , и вместо \mathbf{p} - $\mathbf{p} - \mathbf{p}^0$. Решение в точке минимума дает:

$$\mathbf{p}^1 - \mathbf{p}^0 = (\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{F}) \quad (6.28)$$

Продолжая этот процесс, получаем итерационную формулу метода Гаусса-Ньютона:

$$\mathbf{p}^{k+1} = \mathbf{p}^k + [\mathbf{J}^T(\mathbf{p}^k) \mathbf{W} \mathbf{J}(\mathbf{p}^k)]^{-1} \mathbf{J}^T(\mathbf{p}^k) \mathbf{W} [\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{F}(\mathbf{p}^k)] \quad (6.29)$$

Аналогично другим квази-Ньютоновским методам, итерационный процесс быстро сходится в окрестности точки минимума. В то же время, если итерационный процесс стартует из плохих начальных приближений, то матрица $\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}$ может оказаться почти сингулярной, и шаги итерации $\mathbf{p}^{k+1} - \mathbf{p}^k$ станут чрезмерно большими.

Метод Марквардта устраняет этот недостаток. Итерационная формула метода имеет вид:

$$\mathbf{p}^{k+1} = \mathbf{p}^k + [\mathbf{J}^T(\mathbf{p}^k) \mathbf{W} \mathbf{J}(\mathbf{p}^k) + \lambda^k \mathbf{I}]^{-1} \mathbf{J}^T(\mathbf{p}^k) \mathbf{W} [\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{F}(\mathbf{p}^k)] \quad (6.30)$$

где \mathbf{I} – единичная матрица размерностью $n \times n$, λ^k - скалярный множитель.

Значения λ^k на итерациях изменяют таким образом, чтобы оно устремилось к нулю при успешной сходимости итераций. Качество согласования модели и эксперимента характеризуется остаточным значением целевой функции (формула (6.13) с той разницей, что число степеней свободы, фигурирующее в знаменателе, равно $n \times m - n$).

При расчете ковариационной матрицы учитывается то обстоятельство, что в сущности каждый итерационный шаг метода представляет собой решение задачи линейной регрессии. Таким образом, вместо матрицы \mathbf{X} линейного

метода используется линейное приближение $J(\hat{p})$. Следовательно, ковариационную матрицу оценок можно представить в виде:

$$C_{\hat{p}} = s_r^2 [J^T(\hat{p})WJ]^{-1} \quad (6.31)$$

Доверительные интервалы параметров определяются также по аналогии с формулой (6.15).

В заключении отметим, что уравнения химической кинетики только в редких случаях формулируются в виде системы алгебраических уравнений типа (6.1). В этой системе алгебраических уравнений измеряемые в эксперименте величины в явном виде зависят от независимых переменных и параметров. Как было показано в Главе 4, более характерными для химической кинетики являются задачи, когда уравнения модели не разрешаются в явной форме относительно зависимых переменных (уравнение (6.2)), либо модель представлена системой дифференциальных уравнений (уравнение (6.3)). Почему в таком случае мы уделили столько внимания классическим методам линейной и нелинейной регрессии – это станет ясно из последующих разделов курса. В следующей Главе рассматривается метод идентификации кинетических моделей, заданных в виде системы дифференциальных уравнений.

Литература



Для более глубокого изучения материала настоящей Главы предлагаются перечисленные ниже монографии и учебники.

1. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979.
2. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
3. Рао С.Р. Линейные статистические методы и их применения. М.: Наука, 1968.
4. Браунли К.А. Статистическая теория и методология в науке и технике. М.: Наука, 1977.
5. Крамер Г. Математические методы статистики. Изд. 2-е стереотип. М.: Мир, 1975.
6. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
7. Димитров В.И. Простая кинетика. Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1982.

Глава 7

Определение параметров моделей, заданных в виде системы дифференциальных уравнений.

Если кинетический эксперимент проводится в проточном реакторе идеального вытеснения, либо в реакторе закрытого типа, то математическая модель, используемой для идентификации, записывается в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dy}{dt} = f(y, x, p) \quad (7.1)$$

$$y(0) = y_0 \quad (7.2)$$

В этой системе f – вектор-функция, задающая вид кинетических уравнений, y – вектор переменных состояния, (например, концентрации, парциальные давления, мольные доли). Через x обозначен вектор известных параметров, поддерживаемых постоянными в течение опыта, например температура, общее давление, а p означает вектор неизвестных параметров кинетической модели. Если опыт проводится в реакторе проточного типа, то t – это время контакта, а при описании реактора закрытого типа t означает астрономическое время.

При фиксированных значениях независимых переменных x вектор-функция $f(y, p)$ в общем виде является нелинейной функцией переменных состояния y и вектора параметров p . При известной структуре $f(y, p)$ задача состоит в определении численных значений параметров. Из эксперимента известны дискретные значения вектора y_i , измеренные в различные моменты времени t_i :

$$y_i = y(t_i) + g_i \quad i=1,2,\dots,nm \quad (7.3)$$

nm – число измерений, g_i – вектор экспериментальных ошибок в i том измерении.

Как отмечалось ранее, оценивание параметров p или решение обратной задачи основано на минимизации некоторой подходящей меры отклонения рассчитанных по модели и экспериментальных данных. Хорошо известные традиционные методы [1,2] обычно минимизируют функционал, построенный с

использованием решения системы дифференциальных уравнений модели (7.1), например, взвешенную сумму квадратов:

$$Q = \sum_{i=1}^{nm} (y(t_i, \mathbf{p}) - \bar{y}_i)^T W_i (y(t_i, \mathbf{p}) - \bar{y}_i) \quad (7.4)$$

где $y(t_i)$ - вектор решения системы уравнений (1) при t_i , W_i - ковариационная матрица ошибок измерения. Если решение $y(t_i)$ может быть получено аналитическим путем, то решение обратной задачи сводится к решению задачи *множественной нелинейной регрессии*, детально рассмотренной в предыдущей Главе. Однако аналитическое решение можно получить только в редких случаях. В связи с этим, минимизация Q потребует вычисления $y(t_i)$ численным интегрированием системы (7.1). Поскольку минимизация целевой функции - процесс итеративный - численное решение (7.1) необходимо получить на каждом шаге итерационного процесса. Кроме того, современные градиентные методы минимизации (7.4) на каждом шаге итераций требуют также численного интегрирования расширенной системы дифференциальных уравнений (так называемых *уравнений чувствительности*) [2].

Указанные выше процедуры определяют основные затраты машинного времени на решение задачи идентификации. Уравнения чувствительности, как правило, являются "жесткими", и это создает дополнительные трудности при их численном интегрировании.

Широкий круг задач, характерных для химической кинетики, позволяет существенно упростить задачу идентификации параметров моделей, заданных в дифференциальной форме. Описываемый ниже оценитель параметров, называемый *явным интегральным методом* [3,4], позволяет избежать многократного численного интегрирования исходных уравнений модели и уравнений чувствительности.

Явный интегральный метод в общей форме

Суть явного интегрального метода состоит в следующем:

Интегрируем (7.1) в пределах от t_0 до t_i , $i=1,2,\dots, nm$:

$$y(t_i) - y_0 = \int_{t_0}^{t_i} \mathbf{f}(y(\tau), \mathbf{p}) d\tau \quad (7.5)$$

Далее, дискретные значения $f(\mathbf{y}, \mathbf{p})$ под интегралом заменяем их экспериментальными оценками $\{t_i, f(\mathbf{y}_i, \mathbf{p}), i=1, 2, \dots, nm\}$, интерполируем их кубическими сплайн функциями. Интегралы в правой части (7.5) вычисляются по сплайну. В результате такого приближения получаем алгебраическую форму связи между измеряемыми переменными и параметрами. Далее задача оценивания параметров решается описанным в предыдущей Главе методом множественной нелинейной регрессии.

Пусть $S_p^f(t)$ означает ну - мерный вектор кубических сплайн функций, интерполирующих значения $\tilde{f}_i = f(\mathbf{y}_i, \mathbf{p})$ в дискретных точках t_1, t_2, \dots, t_{nm} , где ну – число откликов, nm- число измерений.

Определим векторы $\tilde{\mathbf{Y}}$ и $\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{p})$:

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{y}_{nm} \end{bmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \mathbf{y}^0 + \int_0^{t_1} S_p^f(t) dt \\ \mathbf{y}^0 + \int_0^{t_2} S_p^f(t) dt \\ \vdots \\ \mathbf{y}^0 + \int_0^{t_{nm}} S_p^f(t) dt \end{bmatrix} \quad (7.6)$$

Через $S_p^f(t)$ обозначен ну-мерный вектор сплайн функций, интерполирующих соответствующие экспериментальные кривые $\mathbf{y}_i - t, i=1, 2, \dots, nm$.

С учетом принятых обозначений формируем т.н. *интегральную целевую функцию*

$$Q = (\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{p}))^T \mathbf{W} (\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{p})) \quad (7.7)$$

Можно заметить, что уравнение (7.7) внешне полностью совпадает с уравнением (6.10) Главы 6. Разница состоит в том, что при формировании $\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{p})$ вместо независимых переменных x использованы интегралы от $S_p^f(t)$.

Для вычисления матрицы Якоби $\partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{p}$, необходимой для итерационного процесса минимизации функции Q , также используется сплайн-аппроксимация.

Переменив порядок дифференцирования и интегрирования получаем выражение

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \int_0^{t_i} S_p^f(t) dt = \int_0^{t_i} S_p^{\partial f / \partial p} dt \quad (7.8)$$

где $S_p^{\partial f / \partial p}$ представляет собой ну-мерный вектор кубических сплайн функций, интерполирующих производные $\partial f(\mathbf{y}_1, \mathbf{p}) / \partial p_j, \dots, \partial f(\mathbf{y}_{nm}, \mathbf{p}) / \partial p_j$ в точках t_1, t_2, \dots, t_{nm} .

Таким образом, для вычисления производных (7.8) используется та же сплайн-техника, которая была использована при построении целевой функции.

Матрица Якоби, определенная формулой (6.23) Главы 6, представляется в следующем виде:

$$\mathbf{J}(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \int_0^{t_1} S_p^{\partial f / \partial p_1}(t) dt & \dots & \int_0^{t_1} S_p^{\partial f / \partial p_{np}}(t) dt \\ \int_0^{t_2} S_p^{\partial f / \partial p_1}(t) dt & \dots & \int_0^{t_2} S_p^{\partial f / \partial p_{np}}(t) dt \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \int_0^{t_{nm}} S_p^{\partial f / \partial p_1}(t) dt & \dots & \int_0^{t_{nm}} S_p^{\partial f / \partial p_{np}}(t) dt \end{bmatrix} \quad (7.9)$$

На каждом шаге итерационного процесса, описанного в предыдущей главе, необходимы следующие вычисления:

1. Вычисление $f(\mathbf{y}_i, \mathbf{p}^0)$, $\partial f(\mathbf{y}_i, \mathbf{p}^0) / \partial p_j$ при начальном приближении параметров \mathbf{p}^0 , $i=1, 2, \dots, nm$ и $j=1, 2, \dots, np$.
2. Интерполяция дискретных значений $f(\mathbf{y}_i, \mathbf{p}^0)$ и $\partial f(\mathbf{y}_i, \mathbf{p}^0) / \partial p_j$ с помощью кубического сплайна, получить функции S_p^f и $S_p^{\partial f / \partial p_j}$, $j=1, 2, \dots, np$.
3. Вычислить соответствующие интегралы, составить вектор $\mathbf{F}(\mathbf{y}, \mathbf{p}^0)$ (уравнение (7.6)) и матрицу $\mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{p}^0)$ (уравнение (7.9)).
4. Согласно алгоритму Гаусса-Ньютона-Марквардта по итерационной формуле (6.29) Главы 6 найти очередное приближение параметров \mathbf{p}^1 , и возврат к пункту 1 с этим значением.

После сходимости итераций получим наилучшую оценку параметров $\hat{\mathbf{p}}$. Используя их, интегрируем численно оригинальную модель, т.е. систему (7.1), и определяем расчетные значения переменных \mathbf{y} . Остатки и статистические

характеристики оценок определяются с использованием вектора y , по сценарию, изложенному в Главе 6.

Линейный вариант явного интегрального метода

Этот важный для практики частный случай реализуется тогда, когда правые части дифференциальных уравнений модели (7.1) линейны относительно неизвестных параметров. Уравнения модели в таком случае записываются в форме:

$$\frac{dy}{dt} = X(y)p \quad (7.10)$$

где $X(y)$ - матрица с известной структурой, элементы которой определены как $x_{ij} = \partial f_i(y) / \partial p_j$, $i=1,2,\dots,ny$, $j=1,2,\dots,np$. В результате перехода к интегральной форме получим

$$y = y^0 + \left[\int_0^t X(y) dt \right] \times p \quad (7.11)$$

Заменой y в правой части (7.11) на экспериментальные значения \tilde{y} , после вычисления интегралов вышеописанным методом с помощью сплайн-аппроксимации, получим систему линейных алгебраических уравнений:

$$\tilde{Y} = \tilde{X}(\tilde{y})p \quad (7.12)$$

Элементы $(ny \times nm)$ - мерного вектора \tilde{Y} определены формулой (7.6). Матрица $\tilde{X}(\tilde{y})$ размерностью $(ny \times nm) \times np$ имеет структуру матрицы Якоби (7.9), с той разницей, что элементы этой матрицы не зависят от параметров, и являются просто числами. Она теперь может быть рассмотрена как матрица "независимых" переменных. Целевую функцию формулируем так же, как это было сделано при анализе задачи множественной линейной регрессии:

$$Q = (\tilde{Y} - \tilde{X}p)^T W (\tilde{Y} - \tilde{X}p) \quad (7.13)$$

Решение задачи относительно оценок \hat{p} получаем в аналитической форме, согласно уравнению (6.12) Главы 6:

$$\hat{p} = (\tilde{X}^T W \tilde{X})^{-1} \tilde{X}^T W \tilde{Y} \quad (7.14)$$

Точно таким же образом, по формулам (6.14), (6.15) Главы 6 определяем доверительные интервалы оценок.

Статистические свойства явного интегрального метода

Учитывая те приближения, которые использовались при вычислении вектора $\mathbf{F}(\mathbf{p}, \mathbf{y})$, матрицы $\mathbf{J}(\mathbf{p}, \mathbf{y})$ и $\mathbf{X}(\mathbf{y})$, явный интегральный метод теоретически не обладает оптимальными статистическими свойствами. В то же время, численным моделированием с использованием описанного выше метода Монте-Карло было показано, что эмпирические статистические свойства метода очень близки к теоретическим [4]. Проверка проводилась с помощью моделей различной структуры, с разными уровнями ошибки эксперимента. Общие итоги статистического анализа сформулируем следующим образом:

1. Явный интегральный метод является теоретически смешанным оценителем.
2. В практическом плане смещение является пренебрежимо малой величиной, и малочувствительно к уровню ошибок в эксперименте. Истинные значения констант во всех случаях находятся внутри интервала $[(\bar{p} - \Delta p), (\bar{p} + \Delta p)]$, где \bar{p} и Δp среднее значение, и среднеквадратичное отклонение, вычисленные из выборочного распределения оценок \bar{p} .
3. Среднеквадратичное отклонение Δp соизмеримо со среднеквадратичной ошибкой экспериментальных данных.

Указанные свойства метода обусловлены тем, что сплайн-аппроксимация с последующим вычислением интегралов по сплайну существенно сглаживает те ошибки, которые возникают при замене точного решения дифференциальных уравнений соответствующими сплайн функциями. В качестве иллюстрации этой ситуации приводим простейший пример.

Пусть кинетическая модель единственной реакции описывается уравнением:

$$\frac{dy}{dt} = -ky, \quad y(0) = 1 \quad (7.15)$$

Истинное значение k задаем равным единице. Точные значения концентраций

$y(t_i)$, и интегралов $I(t_i) = \int_0^{t_i} y(t) dt$ получаем из аналитического решения (7.15):

$$y = y^0 \exp(-kt) \quad I = (y^0/k)(1 - \exp(-kt))$$

Экспериментальные значения концентраций y_i получены возмущением $y(t_i)$ достаточно грубыми, 20-и %-ными случайными относительными ошибками,

выбранными из нормального распределения с нулевым средним значением. Экспериментальные значения интегралов $\tilde{I}(t_i)$ вычислены интегрированием натурального кубического сплайна, интерполирующего дискретные значения y_i на интервале $0 \leq t \leq 6$. Значения y_i , \tilde{y}_i , I_i , \tilde{I}_i сведены в таблице 1.

Таблица 1.
Исходные данные для анализа модели (15)

t_i	y_i	I_i	\tilde{y}_i	\tilde{I}_i	$\Delta y_i, \%$	$\Delta I_i, \%$
0.5	0.6065	0.3935	0.6021	0.3999	-0.725	1.63
1.0	0.3679	0.6321	0.2937	0.6146	-20.17	-2.77
2.0	0.1353	0.8647	0.1840	0.8560	35.99	-1.01
3.0	0.0498	0.9502	0.0613	0.9482	23.09	-0.21
4.0	0.0183	0.9817	0.0177	0.9843	-3.28	0.27
5.0	0.0067	0.9933	0.0080	0.9956	19.40	0.23

В этой же таблице приведены значения относительной ошибки в концентрациях и в интегралах, вычисленные в каждой i -ой точке:

$$\Delta y_i = (\tilde{y}_i - y_i) \times 100 / y_i \quad \Delta I_i = (\tilde{I}_i - I_i) \times 100 / I_i \quad (7.16)$$

Можно отметить, что относительные ошибки в значениях интегралов намного меньше относительных ошибок концентраций, и по мере возрастания t значения ΔI становятся незначительными.

Решение задачи оценивания k по формуле (7.14) с единичными весами дает оценку:

$$\hat{k} = \frac{\sum_{i=1}^6 (y^0 - \tilde{y}_i) \times \tilde{I}_i}{\sum_{i=1}^6 \tilde{I}_i^2} = 1.0014 \quad (7.17)$$

Несмотря на достаточно грубые ошибки в исходных концентрациях, расхождение между k и \hat{k} незначительное.

Этот пример дает простую, наглядную хорошую иллюстрацию тому, что интегральное преобразование правых частей модели, аппроксимация точных данных экспериментальными данными и использование сплайн техники для вычисления интегралов существенно сглаживает довольно грубые ошибки в

исходных данных. В результате “независимые” переменные матрицы \hat{X} очень близки к точным значениям матрицы X . Благодаря этому, хотя теоретически интегральный метод не обладает оптимальными статистическими свойствами, практические отклонения от оптимальных статистических свойств являются оказаться незначительными.

Сравнение интегрального метода с одним из классических методов нелинейного оценивания.

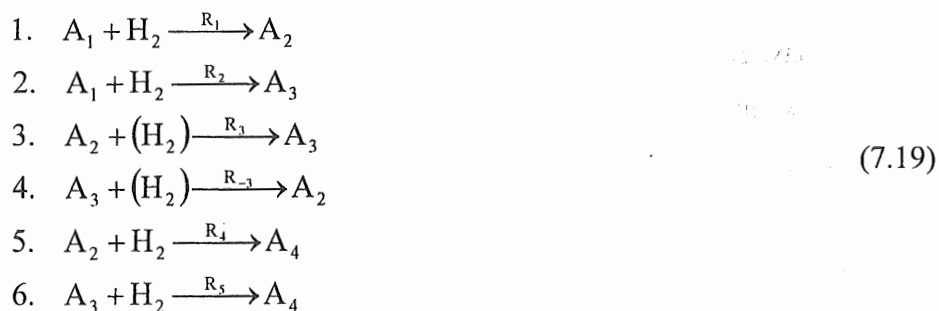
Представляет интерес сопоставить статистические свойства оценок интегрального метода со статистическими свойствами традиционного нелинейного метода оценивания. Для сравнительного анализа выбран известный градиентный метод Брина и Павлова [5,6]. Одновременно, на этом примере продемонстрируем возможности упомянутого в Главе 6 метода Монте-Карло применительно к априорному анализу статистических свойств оценок и самого оценивателя.

Метод Брина и Павлова основан на минимизации целевой функции (7.4). Движение в направлении минимума осуществляется по непрерывной траектории градиентной системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d\mathbf{p}}{d\tau} = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{q} \quad \mathbf{p}(\tau = 0) = \mathbf{p}^0 \quad (7.18)$$

Здесь τ - формальный параметр “продолжения” решения, $\mathbf{q} = \partial Q / \partial \mathbf{p}$ - вектор градиента направления, \mathbf{H} - матрица вторых производных целевой функции по параметрам в Гауссовом приближении. Система уравнений (7.18) интегрируется численными методами. Стационарной точкой задачи (7.18) является $\mathbf{q}(\hat{\mathbf{p}}) = \mathbf{0}$, т.е. точка минимума функции (7.4). Следуя классификации Барда [1], метод относится к классу наиболее эффективных методов нелинейного оценивания.

Сравнительный анализ явного интегрального метода и метода Брина и Павлова иллюстрируем на примере. Рассматривается модельная реакция, характерная для селективного гидрирования растительных масел.



Через A_1 обозначена молекула линолеина, содержащего две двойные связи в углеводородной цепи. Гидрирование линолеина протекает по двум направлениям, с образованием цис-олеина (A_2) и транс-олеина (A_3). Изомеры A_2 и A_3 превращаются друг в друга по обратимым реакциям. Водород непосредственно не участвует в реакциях 3 и 4, однако, согласно механизму реакции [7-9]- присутствие водорода влияет на скорость реакции. Цис и транс олеин в свою очередь гидрируется до образования насыщенного соединения – стеарина (A_4). Реакция протекает в жидкой фазе, в закрытой по жидкости системе, в присутствии твердого катализатора, в области температур 360-425К, под давлением 2-10 атм. Водород доставляется из газовой фазы, причем в модели необходимо учитывать скорость межфазного переноса между газом и жидкостью.

Скорости реакций описываются уравнениями первого порядка по гидрируемому веществу и по водороду:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= k_1 y_1 y_{H_2} & R_{-3} &= k_{-3} y_3 y_{H_2} \\
 R_2 &= k_2 y_1 y_{H_2} & R_4 &= k_4 y_2 y_{H_2} \\
 R_3 &= k_3 y_2 y_{H_2} & R_5 &= k_5 y_3 y_{H_2}
 \end{aligned}$$

С учетом массообменного потока между газом и жидкостью, принимая квазистационарное приближение для уравнения, описывающего изменение концентрации водорода, математическая модель кинетической установки представится в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dy_1}{dt} = \frac{-(k_1 + k_2) y_1 \beta y_{H_2}^*}{\beta + (k_1 + k_2) y_1 + k_4 y_2 + k_5 y_3} \tag{7.20}$$

$$\frac{dy_2}{dt} = \frac{[k_1 y_1 - (k_3 + k_4) y_2 + k_{-3} y_3] \times \beta y_{H_2}^*}{\beta + (k_1 + k_2) y_1 + k_4 y_2 + k_5 y_3} \tag{7.21}$$

$$\frac{dy_3}{dt} = \frac{[k_2 y_1 + k_3 y_2 - (k_{-3} + k_5) y_3] \times \beta y_{H_2}^*}{\beta + (k_1 + k_2) y_1 + k_4 y_2 + k_5 y_3} \quad (7.22)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = - \left(\frac{dy_1}{dt} + \frac{dy_2}{dt} + \frac{dy_3}{dt} \right) \quad (7.23)$$

$$t = 0: y_1 = 1, \quad y_2 = y_3 = y_4 = 0 \quad (7.24)$$

Коэффициент β характеризует скорость массопереноса, $y_{H_2}^*$ - равновесная концентрация водорода в жидкости. Отношение констант обратимых реакций будем считать известной, равной 1.5, значение $y_{H_2}^*$ условно принимаем равным единице. Таким образом, математическая модель (7.20)-(7.23) содержит шесть неизвестных параметров, значения которых подлежат определению с использованием “экспериментальных” данных, генерированных с помощью ЭВМ.

Задаем “истинные” значения параметров:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.00 & k_4 &= 0.50 \\ k_2 &= 1.25 & k_5 &= 0.30 \\ k_3 &= 0.40 & \beta &= 0.90 \end{aligned} \quad (7.25)$$

Указанные параметры составляют элементы вектора $\mathbf{p} = [k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, \beta]^T$

Точное решение системы (7.20)-(7.23) полученное в 12-и дискретных точках на интервале $t = 0 \div 6$, было искажено нанесением на решение случайной относительной ошибки нормального распределения с нулевым средним значением и среднеквадратичным отклонением $\sigma_y = 5\%$.

$$\tilde{y}_i = y_i (1 + \sigma_y \times \text{Rnd}_i) \quad (7.26)$$

где Rnd_i - случайное число.

Оценивание параметров проводилось последовательно с использованием двух видов ковариации ошибок эксперимента:

$$1. \quad \mathbf{W} = \mathbf{I} \quad (7.27)$$

$$2. \quad \mathbf{W} = \text{diag}(1/\tilde{y}^2) \quad (7.28)$$

Из 10-и повторных серий экспериментов ($L=10$) получены следующие статистические характеристики каждого j -го параметра ($j=1, 2, \dots, np$):

1. Среднее значение

$$\bar{p}_j = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \bar{p}_{lj} \quad (7.29)$$

2. Среднеквадратичное отклонение

$$\Delta p_j = \left[\frac{1}{L-1} \sum_{l=1}^L (\bar{p}_{lj} - p_j)^2 \right]^{1/2} \quad (7.30)$$

3. Смещение относительно истинного значения:

$$b_j = \bar{p}_j - p_j \quad j=1,2,\dots,6 \quad (7.31)$$

В качестве обобщенных характеристик вектора оценок используются сумма квадратов смещения, характеризующего квадрат длины радиуса-вектора R^2 , и вариации Var , характеризующие разброс констант в окрестности среднего значения:

$$R^2 = \mathbf{b}^T \mathbf{b} \quad (7.32)$$

$$\text{Var} = \frac{1}{L-1} \sum_{l=1}^L (\bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p})^T (\bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \quad (7.33)$$

Результаты сравнительного анализа представлены в таблицах 2, 3.

Обратимся сначала к таблице 2, содержащей результаты статистического анализа, полученные с использованием единичной весовой матрицы (7.27). Можно отметить, что оба метода дают очень близкие результаты.

Нелинейному методу свойственны те же трудности, которые характерны для интегрального метода. Трудно определяемый параметр модели k_3 оценен с наибольшим относительным смещением – 13.4% для метода Бриана и Павлова, и 7.6 % для интегрального метода. Остальные параметры оценены с большой точностью.

В таблице 3 приведены результаты повторного оценивания с использованием весовых матриц (7.28). Следует отметить, что и в данном случае оба метода дают очень близкие результаты. При заданном распределении ошибок эксперимента указанный способ взвешивания является статистически наиболее обоснованным, и он должен привести к улучшению статистических свойств оценок. Действительно, из данных таблицы 3 видно, что оба метода существенно улучшили свои предыдущие результаты.

В качестве общей оценки результатов, полученных явным интегральным методом и нелинейным методом Бриана и Павлова можно сказать следующее: учитывая, что 5%-ная ошибка в исходных данных является уже достаточно

сильным возмущением, статистические свойства оценок вполне разумны и очень близки. Все оценки являются несмещенными в том смысле, что истинные значения параметров лежат внутри интервала рассеяния $[\bar{k}_i - \Delta k_i, \bar{k}_i + \Delta k_i]$, где Δk_i определена следующим образом

$$\Delta k_i = \left[\frac{1}{L-1} \sum_{i=1}^L (\bar{k}_{i,1} - \bar{k}_i)^2 \right]^{1/2}, \quad (7.34)$$

L – число повторных опытов, равно 5.

Интересно отметить, что нелинейный метод дает большие смещения и более широкие интервалы рассеяния для трудно определяемого параметра k_3 , характеризующего обратимые реакции модели.

Основная причина расхождения результатов при оценке этих параметров объясняется менее выгодными свойствами целевой функции нелинейного метода. На рисунке 1 приводятся характерные кривые, иллюстрирующие изменение поверхности отклика в направлении изменения параметра k_3 . Кривая 1 построена для интегральной целевой функции (7.7), а кривая 2 – для целевой функции нелинейного метода (7.4). Последняя существенно растянута в окрестности точки минимума (“овражность”), в то время, как интегральная целевая функция практически квадратичная с ярко выраженной точкой минимума.

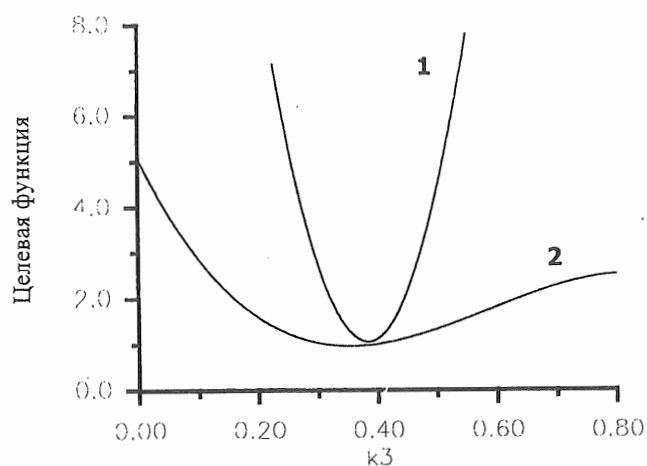


Рис.1.

Контуры целевых функций в зависимости от параметра k_3 модели (7.20)-(7.23). Кривая 1 – целевая функция интегрального метода (7.7), кривая 2 – целевая функция нелинейного метода (7.4).

Заключение

Таким образом, помимо достоверных статистических свойств оценок, получаемых явным интегральным методом, к положительным свойствам этого метода надо отнести отсутствие овражности поверхности отклика там, где поверхность целевой функции классического метода является овражным. Крутой спуск итерационного процесса к минимуму позволяет решить задачу с меньшим числом итераций, и более четко локализовать точку минимума. Быстродействие метода является важной его характеристикой не только в методическом плане. Когда математическая обработка экспериментальных данных не является лимитирующим этапом построения кинетической модели, тогда усиливаются возможности творческого подхода к решению задачи, можно уделить больше внимания качеству модели.

В Главах 9-10 приводим ряд полезных и необходимых дополнений, которые необходимы на практике при исследовании некорректных, “плохих” моделей.

Контрольные вопросы

1. Дифференциальная форма кинетической модели
2. Целевая функция неявного метода оценивания параметров
3. Суть явного интегрального метода
4. Целевая функция явного интегрального метода оценивания параметров
5. Алгоритм минимизации интегральной целевой функции
6. Линейный вариант явного интегрального метода

Упражнения



В качестве упражнений предлагается учебный пакет программ **Kinet_1**, в состав которого входит идентификатор по имени **Robust**, построенный с использованием явного интегрального метода.

Литература

1. *Bard Y.* Comparison of Gradient Methods for the Solution of Nonlinear Parameter Estimation Problems. // *SIAM J. Numer. Anal.* 1970. V.7. № 1. P. 157-186.
2. *Бард Й.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979.
3. *Ермакова А.* Новый комплекс численных методов идентификации и анализа кинетических моделей // Математическое моделирование каталитических реакторов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 120.
4. *Yermakova A., Valko P., Vajda S.* Direct Integral Method via Spline Approximation for Estimating Rate Constants // *Appl. Catal.* 1982. V. 2. № 3. P.139.
5. *Брин Э.Ф., Павлов Б.В.* Применение одной модификации градиентного метода поиска экстремума для оценки кинетических параметров.// *Кинетика и катализ.* 1975. Т.16. Вып. 1. С. 233-240.
6. *Ермакова А., Бибин В.Н., Брин Э.Ф.* Сравнение интегрального метода решения обратных задач с одним из градиентных методов нелинейного оценивания. // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. С.711.
7. *Yermakova A., Umbetov A.S., Valko P.* The Kinetic Model of the Selective Hydrogenation Reaction of Cotton Oil. // *Hungarian Journal of Industrial Chemistry.* 1980. V. 8. № 1. P. 77-86.
8. *Yermakova A., Umbetov A.S.* Diffusion Kinetics of Selective Hydrogenation of Fatty Oils in a Stationary Catalyst Bed Reactor. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980. v.14. №2. pp. 187-192.
9. *Yermakova A., Umbetov A.S., Bibin B.N.* Selective Hydrogenation of Fatty Oils on Alloyed Ni-Al catalysts. I. Kinetic Model. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985. v.27. №2. pp. 309-312.

Таблица 2
Сравнение статистических характеристик параметров модели (20)-(24), полученных разными методами оценивания.
 $\sigma_y = 5\%$. Статистика из 10-и повторных опытов. $W = I$

Параметр модели	Явный интегральный метод			Нелинейный метод Бриана и Павлова			Истинные значения
	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение	Смещение	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение	Смещение	
k_1	1.02321	0.04950	0.02321	0.99450	0.07163	-0.00550	1.00000
k_2	1.28763	0.02899	0.03763	1.25909	0.05076	0.00909	1.25000
k_3	0.43057	0.07130	0.03056	0.45376	0.11966	0.05376	0.40000
k_4	0.51007	0.02803	0.01007	0.51488	0.04023	0.01488	0.50000
k_5	0.29443	0.03608	-0.00557	0.27921	0.04844	-0.02079	0.30000
β	0.87463	0.01664	-0.02536	0.88995	0.02161	-0.01005	0.90000
R^2	0.003666			0.003757			
Var	0.010740			0.026457			

Таблица 3

Сравнение статистических характеристик параметров модели (20)-(24), полученных разными методами оценивания.

$\sigma_y = 5\%$. Статистика из 10-и повторных опытов. $W = \text{diag}(y^2)$

Параметр модели	Явный интегральный метод			Нелинейный метод Брина и Павлова			Истинные значения
	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение	Смещение	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение	Смещение	
k_1	0.99968	0.04116	-0.00032	0.98882	0.02471	-0.01118	1.00000
k_2	1.24878	0.02817	-0.00122	1.25450	0.01146	0.00450	1.25000
k_3	0.37932	0.05773	-0.02068	0.43785	0.08595	0.03785	0.40000
k_4	0.48751	0.02825	-0.01249	0.50532	0.03232	0.00532	0.50000
k_5	0.31072	0.02716	0.01072	0.29029	0.03982	-0.00971	0.30000
β	0.89519	0.01152	-0.00481	0.90232	0.01533	-0.00232	0.90000
R^2	0.000723			0.001706			
Var	0.007489			0.010993			

Глава 8

Идентификации кинетических моделей, заданных в виде системы неявных, нелинейных алгебраических уравнений.

Как отмечалось в Главе 4, одним из распространенных инструментов для экспериментального исследования кинетики каталитических реакций является лабораторный реактор проточного или проточно-циркуляционного типа, работающий в стационарных условиях. Обычно каждый отдельный опыт проводят при фиксированных значениях температуры, давления, навески катализатора, мольного расхода и состава смеси на входе в реактор. Эти величины составляют вектор независимых переменных, варьируемых от опыта к опыту. Зависимыми переменными или откликами являются расход потока и концентрации на выходе из реактора. Математическая модель кинетического эксперимента – как было показано в Главе 4 – представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений, которые не разрешаются в явной форме относительно зависимых переменных.

Уравнения модели в общем виде представляются в виде неявных функций:

$$f(x, y, p) = 0, \quad (8.1)$$

где x - вектор независимых переменных, y - вектор зависимых переменных или откликов, p - вектор неизвестных параметров модели. В эксперименте измеряются значения зависимых переменных, нагруженных ошибкой эксперимента: $\tilde{y} = y + \varepsilon$.

Предположим, что в реакционной смеси содержатся химические компоненты B_k ($k=1, 2, \dots, N_k$), между которыми протекает $j=1, 2, \dots, N_R$ независимых химических реакций, описываемых общей формулой

$$\sum_{k=1}^{N_k} z_{j,k} B_k = 0 \quad (8.2)$$

где $z_{i,k}$ - элементы стехиометрической матрицы ($i=1, 2, \dots, N_r$).

Скорость каждой j -ой реакции представляют в виде нелинейной функции от вектора концентраций на выходе из реактора y , вектора независимых переменных x , и вектора кинетических параметров p :

$$R_j = R_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}) \quad (8.3)$$

Математическим описанием проточного реактора идеального смешения служат законы сохранения (см. Главу 4), представленные ниже в виде системы неявных относительно y_i , нелинейных уравнений:

$$y_i^0 - \gamma y_i + \tau q_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}) = 0 \quad (8.4)$$

$$1 - \gamma + \tau \sum_{i=1}^{N_R} q_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}) = 0 \quad (8.5)$$

$$q_i = \sum_{j=1}^{N_R} Z_{ji} R_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}) \quad i = 1, 2, \dots, N_S. \quad (8.6)$$

Предположим, что явный вид функций $R_j = R_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p})$ задан, и задача состоит в нахождении неизвестных параметров в уравнениях R_j на базе модели (8.4)-(8.6), с использованием экспериментальных значений y_i .

Рассмотрим, например, реакцию синтеза метанола



и представим уравнение скорости по закону действующих масс, с учетом обратимости реакции:

$$R = k y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2 (1 - \exp(-A/RT)) \quad (8.8)$$

Определение химического сродства A дано в Главе 3.

Уравнения математической модели экспериментального реактора идеального перемешивания запишутся в виде:

$$\begin{aligned} y_{\text{CO}}^0 - \gamma y_{\text{CO}} - R\tau &= 0 \\ y_{\text{H}_2}^0 - \gamma y_{\text{H}_2} - 2R\tau &= 0 \\ y_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - \gamma y_{\text{CH}_3\text{OH}} + R\tau &= 0 \\ 1 - 2R\tau - \gamma &= 0 \end{aligned} \quad (8.9)$$

Казалось бы что модель проста для идентификации, она содержит всего один неизвестный параметр – константу скорости k . В данном случае (при постоянных T и P) независимыми переменными являются время контакта τ , и концентрации компонентов на входе в реактор, y_i^0 . Предполагается, что эти величины могут быть измерены без ошибок. Зависимыми переменными являются концентрации веществ на выходе из реактора. Предположим, что в

серии экспериментов при разных значениях τ_j измерены значения всех концентраций \bar{y}_{ij} , и оценены величины $\tilde{\gamma}_j$, где j – номер эксперимента.

Обычно на практике для решения обратной задачи используют метод наименьших квадратов, представляя целевую функцию в виде:

$$Q = \sum_{i=1}^{nm} (\mathbf{q}_j^{\text{exp}} - \mathbf{q}_j^{\text{calc}})^T \mathbf{W} (\mathbf{q}_j^{\text{exp}} - \mathbf{q}_j^{\text{calc}}) \quad (8.10)$$

где $\mathbf{q}_j^{\text{exp}}$ и $\mathbf{q}_j^{\text{calc}}$ – “экспериментальные” и “расчетные” значения плотности источников:

$$\mathbf{q}_j^{\text{exp}} = \gamma \bar{\mathbf{y}}_j - \mathbf{y}_j^0, \quad \mathbf{q}_j^{\text{calc}} = \tau \times \mathbf{Z}^T \mathbf{R}(\bar{\mathbf{y}}_j, \mathbf{p}) \quad (8.11)$$

Следует обратить внимание на то, что “расчетные” эквиваленты плотностей источников $\mathbf{q}_j^{\text{calc}}$ вычислены с использованием экспериментальных значений концентраций. В данном примере

$$q_{\text{CO}_2, j}^{\text{calc}} = -k \bar{y}_{\text{CO}_2, j} \bar{y}_{\text{H}_2, j}^2 \tau_j, \quad q_{\text{CO}_2, j}^{\text{exp}} = \tilde{\gamma}_j \bar{y}_{\text{CO}_2, j} - y_{\text{CO}_2}^0 \quad (8.12)$$

$$q_{\text{H}_2, j}^{\text{calc}} = -2k \bar{y}_{\text{CO}_2, j} \bar{y}_{\text{H}_2, j}^2 \tau_j, \quad q_{\text{H}_2, j}^{\text{exp}} = \tilde{\gamma}_j \bar{y}_{\text{H}_2, j} - y_{\text{H}_2}^0 \quad (8.13)$$

$$q_{\text{CH}_3\text{OH}, j}^{\text{calc}} = k \bar{y}_{\text{CO}_2, j} \bar{y}_{\text{H}_2, j}^2 \tau_j, \quad q_{\text{CH}_3\text{OH}, j}^{\text{exp}} = \tilde{\gamma}_j \bar{y}_{\text{CH}_3\text{OH}, j} - y_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 \quad (8.14)$$

С учетом того, что $\bar{y}_{i, j} = y_{i, j} + \varepsilon_{ij}$, $\tilde{\gamma}_j = \gamma_j + \varepsilon_\gamma$, при такой постановке задачи функция Q минимизирует не сумму квадратов ошибок измерений, а сумму квадратов разностей между двумя функциями от этих ошибок. Предположим, что значение \hat{k} , удовлетворяющее минимуму Q , найдено. Поскольку $Q(\hat{k})$ в точке минимума не равен нулю, при подстановки расчетных эквивалентов источников в уравнения (8.12-8.14), можно обнаружить что материальный баланс в реакторе не соблюдается.

Скорости $\mathbf{R}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p})$ являются нелинейной функцией концентраций, следовательно, выборочные оценки параметров, так и их усредненные статистические свойства в каждом конкретном случае зависят не только от уровня ошибки в эксперименте, но и от вида кинетических уравнений. Уровень ошибки в оценке параметров становится непрогнозируемым даже в том случае, когда эти ошибки известны для эксперимента. Это обстоятельство затрудняет принятие решения об адекватности модели. Таким образом, следует подчеркнуть, что традиционный, исторически сложившийся подход к решению

кинетических задач с использованием экспериментальных данных, полученных в проточном реакторе идеального перемешивания в сущности, является *некорректным*.

Корректное решение задачи можем получить только в том случае если за основу беруся непосредственно уравнения модели (8.4)-(8.6), представленные в неявной форме относительно наблюдаемых переменных u_i . Ниже приводим постановку такой задачи и алгоритм ее решения.

EVM - идентификатор, применяемый для идентификации кинетических моделей, сформулированных в неявной форме.

Название идентификатора созвучно с термином "Error in all Variable Models", как обычно называют модели, заданные в неявной форме. В литературе можно найти широкое применение EVM-идентификатора для решения обратных задач физики, термодинамики, и.т.д [1-6]. В работах [7,8] метод EVM впервые был адаптирован к решению обратных задач химической кинетики.

Формулировка модели в общем виде, алгоритм решения [5].



Описанный ниже алгоритм оказался наиболее надежным среди других известных алгоритмов [1,3,6], используемых для решения поставленной задачи. Для неопытного исследователя он может оказаться чрезмерно сложным, в связи с этим, предлагается его изучать факультативно. Главное – это освоить идеологию постановки и решения этой задачи. Алгоритм реализован в учебном пакете программ **Kinet_3**. Работа алгоритма будет демонстрироваться при решении практических задач.

Когда нет основания делить измеряемые переменные на зависимые и независимые, математическую модель исследуемого объекта целесообразно представить в неявной форме:

$$\begin{aligned} f_1(z_1, \dots, z_{nz}, p_1, \dots, p_{np}) &= 0, \\ f_2(z_1, \dots, z_{nz}, p_1, \dots, p_{np}) &= 0, \\ &\dots\dots\dots \\ f_{nq}(z_1, \dots, z_{nz}, p_1, \dots, p_{np}) &= 0, \end{aligned} \tag{8.15}$$

где символы z_i ($i = 1, 2, \dots, nz$), p_i ($i = 1, 2, \dots, np$) и f_i ($i = 1, 2, \dots, nq$) означают соответственно переменные модели, ее параметры и уравнения функциональной

связи между ними; nz – число переменных; pr – число параметров; pq – число уравнений связи между переменными.

Введя обозначения $\mathbf{f} = [f_1, \dots, f_{pq}]^T$, $\mathbf{z} = [z_1, \dots, z_{nz}]^T$, $\mathbf{p} = [p_1, \dots, p_{pr}]^T$, перепишем систему (15) в виде векторного уравнения

$$\mathbf{f}(\mathbf{z}, \mathbf{p}) = \mathbf{0} \quad (8.16)$$

Предположим, что в каждом i -ом эксперименте ($i=1, \dots, nm$) мы наблюдаем значения переменных $\mathbf{z}_i = [z_{i,1}, \dots, z_{i,nz}]^T$, содержащие ошибку измерения.

Следовательно,

$$z_{i,j} = z_{i,j} + \varepsilon_{i,j} \quad (i=1, 2, \dots, nm, j=1, 2, \dots, nz) \quad (8.17)$$

где $z_{i,j}$, $\tilde{z}_{i,j}$ и $\varepsilon_{i,j}$ – соответственно неизвестные истинные значения, наблюдаемые экспериментальные значения и ошибки измерения переменной z .

После введения обозначения $\boldsymbol{\varepsilon}_i = [\varepsilon_{i,1}, \dots, \varepsilon_{i,nz}]^T$ уравнение (8.17) приобретает вид:

$$\tilde{\mathbf{z}}_i = \mathbf{z}_i + \boldsymbol{\varepsilon}_i \quad (i=1, 2, \dots, nm) \quad (8.18)$$

Предполагается, что ошибки $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ имеют нулевое среднее значение и что они некоррелированы.

Следовательно

$$E\{\boldsymbol{\varepsilon}_i\} = \mathbf{0}, \quad E\{\boldsymbol{\varepsilon}_i^T \boldsymbol{\varepsilon}_i\} = \mathbf{V}_i, \quad E\{\boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\varepsilon}_j^T\} = \mathbf{0} \quad i \neq j \quad (8.19)$$

Для идентификации модели (8.16) необходимо найти значения вектора переменных \mathbf{z} и вектора параметров \mathbf{p} , при которых функционал от нормированных ошибок, представленный в виде

$$Q(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_{nm}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{nm} (\tilde{\mathbf{z}}_i - \mathbf{z}_i)^T \mathbf{V}_i^{-1} (\tilde{\mathbf{z}}_i - \mathbf{z}_i) \quad (8.20)$$

имеет минимальное значение при условии выполнения равенств

$$\mathbf{f}(\mathbf{z}_i, \mathbf{p}) = \mathbf{0}, \quad (i=1, 2, \dots, nm) \quad (8.21)$$

Если вектор $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ является нормально распределенным случайным вектором, обладающим свойствами (8.19), то статистические свойства оценок, минимизирующих (8.20) с учетом (8.21), совпадают со свойствами оценок, получаемых с использованием критерия максимального правдоподобия (maximum likelihood estimates) [9].

Задача решается с помощью двухшаговой, циклически повторяющейся процедуры, о которой пойдет речь ниже.

Шаг первый: выравнивание балансовых уравнений

Пусть \mathbf{p} является одним из приближений параметров. При фиксированном значении \mathbf{p} целевая функция (8.20) имеет минимальное значение только тогда, когда каждый i -ый ее член является минимальным с учетом ограничений (8.21). Запишем эту задачу для каждого i -го опыта:

$$Q(\mathbf{z}_i) = (\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i)^T \mathbf{V}_i^{-1} (\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i) \rightarrow \min, \quad (8.22)$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{z}_i, \mathbf{p}) = \mathbf{0} \quad (i=1, 2, \dots, nm) \quad (8.23)$$

Нетрудно заметить, что выражения (8.22)-(8.23) представляют собой известную задачу оптимального корректирования переменных, детально рассмотренную в Главе 5, применительно к задаче выравнивания баланса атомов в экспериментах. Разница только в том, что уравнения ограничений (8.23) здесь нелинейны относительно переменных \mathbf{z} . Кроме того, искомые параметры модели содержатся именно в уравнениях ограничений.

Остановимся кратко еще раз на решении задач типа (8.22)-(8.23) но с линейными ограничениями, заданными в виде

$$\mathbf{A}\mathbf{z} - \mathbf{d} = \mathbf{0} \quad (8.24)$$

где \mathbf{A} - матрица размерностью $nq \times nz$, а через \mathbf{d} обозначен известный q -мерный вектор. Введем понятия вектора коррекций \mathbf{c} и вектора балансовых ошибок \mathbf{e} , определяемых как $\mathbf{c} = \mathbf{z} - \mathbf{z}$, и $\mathbf{e} = \mathbf{A}\mathbf{z} - \mathbf{d}$. В терминах \mathbf{c} и \mathbf{e} уравнения (8.22) и (8.23) приобретают следующий вид:

$$Q(\mathbf{c}) = \mathbf{c}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{c} \rightarrow \min \quad (8.25)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{c} + \mathbf{e} = \mathbf{0} \quad (8.26)$$

Стандартным способом решения задачи (8.25)-(8.26) является нахождение стационарной точки функционала Лагранжа:

$$L(\mathbf{c}, \boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{c}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{c} + \boldsymbol{\lambda}^T (\mathbf{A}\mathbf{c} + \mathbf{e}), \quad (8.27)$$

где $\boldsymbol{\lambda}$ обозначает nq -мерный вектор множителей Лагранжа.

В стационарной точке частные производные функции (8.27) по \mathbf{c} и $\boldsymbol{\lambda}$ равны нулю, и решение находим в аналитической форме:

$$\hat{\lambda} = 2(AVA^T)^{-1}e; \quad \hat{c} = -VA^T(AVA^T)^{-1}e \quad (8.28)$$

Соответственно значение целевой функции в точке минимума, называемое “мерой балансовых ошибок”, равно

$$Q(\hat{c}) = e^T(AVA^T)^{-1}e \quad (8.29)$$

Естественно, предполагается, что матрица AVA^T не является вырожденной. Причиной вырожденности может оказаться линейная зависимость между строками в уравнениях (8.26). Когда речь идет о кинетической модели, линейная независимость обеспечивается соответствующим планированием эксперимента.

Возвращаемся теперь к нелинейной задаче (8.22-8.23), решение которой требует применения итерационной процедуры. Нелинейная задача сбалансирования решается методом Гаусса-Ньютона. Как обычно в таких случаях, задается некоторое приближение переменных \mathbf{z} . Функция (8.23) представляется в виде линейного разложения в окрестности \mathbf{z} , и балансовая ошибка определяется линейным приближением:

$$\varepsilon = f(\mathbf{z}, \mathbf{p}) + \mathbf{J}(\mathbf{z}, \mathbf{p})(\mathbf{z} - \mathbf{z}) \quad (8.30)$$

где $\mathbf{J} = \partial f / \partial \mathbf{z}$ представляет собой матрицу частных производных функции f по переменным \mathbf{z} . Тогда на каждом шаге итерации мы решаем линейную задачу сбалансирования:

$$Q(\mathbf{c}) = \mathbf{c}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{c} \rightarrow \min \quad (8.31)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{z}, \mathbf{p}) \times \mathbf{c} + f(\mathbf{z}, \mathbf{p}) + \mathbf{J}(\mathbf{z}, \mathbf{p}) \times (\mathbf{z} - \mathbf{z}) = 0 \quad (8.32)$$

Решение находим в аналитической форме, аналогично (8.28):

$$\hat{\mathbf{c}} = -\mathbf{VJ}^T(\mathbf{JVJ}^T)^{-1}[f + \mathbf{J}(\mathbf{z} - \mathbf{z})] \quad (8.33)$$

Аргументы (\mathbf{z}, \mathbf{p}) при f и \mathbf{J} в уравнении (8.33) для краткости опущены. Нелинейная задача сбалансирования (8.22)-(8.23) решается повторением таких линейных шагов. Итерационный процесс стартует от значений $\mathbf{z}^0 = \mathbf{z}$, т.е. от экспериментальных данных. Уравнение (8.33) позволяет осуществить коррекцию $\hat{\mathbf{c}}^0$, и получить скорректированные значения переменных $\mathbf{z}^{(1)} = \mathbf{z} + \hat{\mathbf{c}}^0$. Последующие шаги итерации дают решения: $\mathbf{z}^{(2)} = \mathbf{z}^{(1)} + \hat{\mathbf{c}}^{(1)}$, $\mathbf{z}^{(3)} = \mathbf{z}^{(2)} + \hat{\mathbf{c}}^{(2)}$, ... и таким образом процесс повторяется до тех

пор, пока не достигается сходимости двух последующих итераций:

$$\|\mathbf{z}^{(k+1)} - \mathbf{z}^{(k)}\| \leq T_z, \text{ где } T_z - \text{ заданная точность.}$$

Обозначим через \mathbf{z} стационарную точку этого итерационного процесса. Она является решением задачи (8.22)-(8.23) и удовлетворяет уравнению

$$\mathbf{z} - \mathbf{z} = -\mathbf{V}\mathbf{J}^T(\mathbf{J}\mathbf{V}\mathbf{J}^T)^{-1}[\mathbf{f} + \mathbf{J}(\mathbf{z} - \mathbf{z})] \quad (8.34)$$

Подставляя (8.34) в уравнение (8.22), получаем выражение для остаточного значения целевой функции в точке минимума:

$$Q(\mathbf{z}_i) = [\mathbf{f}_i + \mathbf{J}_i(\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i)]^T (\mathbf{J}_i \mathbf{V} \mathbf{J}_i^T)^{-1} [\mathbf{f}_i + \mathbf{J}_i(\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i)] \quad (8.35)$$

Формула (8.35) играет ключевую роль при дальнейшем развёртывании алгоритма EVM, поскольку на ее основе построен следующий шаг - минимизация функционала (8.35) по параметрам.

Шаг второй: нахождение параметров

Суммирование (8.35) по всем измерениям ($i=1,2,\dots,nm$) дает целевую функцию для минимизации по параметрам:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{nm} [\mathbf{f}_i + \mathbf{J}_i(\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i^{(j)})]^T (\mathbf{J}_i \mathbf{V} \mathbf{J}_i^T)^{-1} [\mathbf{f}_i + \mathbf{J}_i(\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i^{(j)})] \rightarrow \min \quad (8.36)$$

Параметры модели определяются решением задачи (8.36) при фиксированных значениях $\mathbf{z}_i^{(j)}$, где j - номер итерационного захода в решение задачи на первой ступени. При этом функция $S(\mathbf{p})$ зависит только от параметров.

Итак, *общий алгоритм EVM* состоит из двух циклически повторяющихся шагов. При первом заходе в цикл, исходя из экспериментальных значений переменных $\mathbf{z}_i(j=1) = \mathbf{z}_i$ ($i=1,2,\dots,nm$), минимизируем функционал (8.36) по параметрами находим первое приближение $\mathbf{p}^{(j)}$ при $j=1$. После нахождения $\mathbf{p}^{(j)}$ реализуется алгоритм выравнивания баланса (8.31)-(8.32) для каждого i -го опыта ($i=1,2,\dots,nm$). Далее обозначим через \mathbf{z}^{j+1} результат, полученный после конвергенции цикла сбалансирования, заменяем j на $j+1$ и снова осуществляем минимизацию (8.36). Окончанием процесса является выполнение условия $\|\mathbf{p}^{(j)} - \mathbf{p}^{(j+1)}\| \leq T_p$, где T_p - заданная точность.

Следует остановиться на некоторых аспектах вычислений, связанных с минимизацией функционала (8.36).

Особенность рассматриваемой задачи заключается в том, что выражение $(\mathbf{J}\mathbf{V}\mathbf{J}^T)^{-1}$ формально фигурирует в (8.36) как “весовая матрица”. Однако оно не может играть роль привычной весовой матрицы задачи нелинейного оценивания, поскольку $(\mathbf{J}\mathbf{V}\mathbf{J}^T)^{-1}$ зависит от искомых параметров. Используя разложение:

$$(\mathbf{J}_i \mathbf{V}_i \mathbf{J}_i^T)^{-1} = \mathbf{Q}_i^T \mathbf{Q}_i \quad (8.37)$$

функционал (8.36) преобразуется к виду:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m \{ \mathbf{Q}_i(\mathbf{p}) [\mathbf{f}(\mathbf{z}_i, \mathbf{p}) + \mathbf{J}_i(\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i)] \}^T \times \{ \mathbf{Q}_i(\mathbf{p}) [\mathbf{f}(\mathbf{z}_i, \mathbf{p}) + \mathbf{J}_i(\mathbf{z}_i - \mathbf{z}_i)] \} \quad (8.38)$$

Для выполнения факторизации (8.37) используем разложение Холецкого [10]:

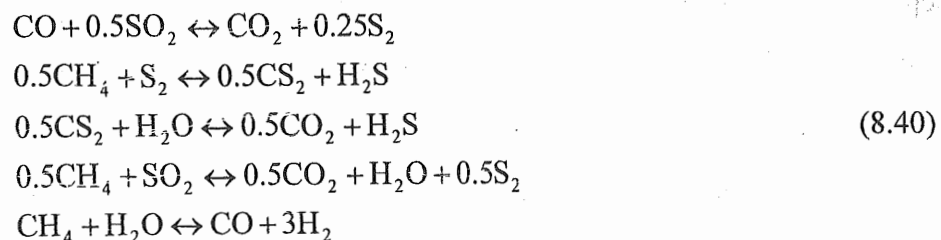
$$\mathbf{J}_i \mathbf{V}_i \mathbf{J}_i^T = \mathbf{L}_i \mathbf{L}_i^T \quad (8.39)$$

где \mathbf{L}_i является нижней треугольной матрицей. Такая матрица обладает свойством $(\mathbf{L}_i^T)^{-1} = (\mathbf{L}_i^{-1})^T$. Следовательно, $\mathbf{Q}_i = \mathbf{L}_i^{-1}$. Минимизация целевой функции (8.38) осуществляется описанным в Главе 7 методом Гаусса-Марквардта.

Сравнительный анализ результатов, получаемых методом EVM и классическим МНК.

Ниже на примере тестовой задачи приводим сравнительный анализ статистических свойств оценок, получаемых методом EVM и классическим методом МНК в постановке (8.10)-(8.11). При этом воспользуемся теми возможностями, которые предоставляет нам симуляция экспериментальных данных методом Монте-Карло

Рассмотрим реакции, протекающие при восстановлении диоксида серы метаном. Ниже приведен набор независимых стехиометрических уравнений:



Выражения для скоростей записаны по закону действующих масс:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= p_1 [y_{\text{CO}} y_{\text{SO}_2}^{0.5} - y_{\text{CO}_2} y_{\text{S}_2}^{0.5} / K_{\text{eq},1}] \\
 R_2 &= p_2 [y_{\text{CH}_4}^{0.5} y_{\text{S}_2} - y_{\text{CS}_2}^{0.5} y_{\text{H}_2\text{S}} / K_{\text{eq},2}] \\
 R_3 &= p_3 [y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{CS}_2}^{0.5} - y_{\text{CO}_2}^{0.5} y_{\text{H}_2\text{S}} / K_{\text{eq},3}] \\
 R_4 &= p_4 [y_{\text{CH}_4}^{0.5} y_{\text{SO}_2} - y_{\text{CO}_2}^{0.5} y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{S}_2}^{0.5} / K_{\text{eq},4}] \\
 R_5 &= p_5 [y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3 / K_{\text{eq},5}]
 \end{aligned} \tag{8.41}$$

Математическая модель кинетического эксперимента, проводимого в проточном реакторе идеального смешения, представлена системой нелинейных алгебраических уравнений (8.4)-(8.6).

При $T=1000$ К и $P=1$ атм константы равновесия, рассчитанные в идеальном газом приближении равны соответственно:

$$K_{\text{eq},1} = 474.49, K_{\text{eq},2} = 1225.5, K_{\text{eq},3} = 91.49, K_{\text{eq},4} = 688.8, K_{\text{eq},5} = 26.10.$$

Был принят следующий состав исходной смеси (в мольных долях):

$$\begin{aligned}
 y_{\text{CO}}^0 &= 0.125 \\
 y_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= 0.200 \\
 y_{\text{CH}_4}^0 &= 0.300 \\
 y_{\text{CO}_2}^0 &= 0.125 \\
 y_{\text{SO}_2}^0 &= 0.250
 \end{aligned} \tag{8.42}$$

остальные концентрации равны нулю. Методом симулирования было получено 10 повторных серий экспериментов по 10 экспериментов в каждой серии. Заданные "истинные" значения кинетических констант составляли: $p_1 = 7.0$, $p_2 = 14.0$, $p_3 = 3.0$, $p_4 = 9.0$, $p_5 = 2.5$. В пределах каждой серии изменяли время контакта от 0.1 до 1.0. Результаты симулированного эксперимента были получены нанесением на точное решение системы уравнений (8.4)-(8.6) нормально распределенной случайной ошибки с нулевым средним значением при среднеквадратичном отклонении: $\sigma = 5\%$. В таблице 1 (см. в конце Главы) приведены данные одной из серий, дающие представление об исходных данных. В последнем столбце таблицы указана среднеквадратичная ошибка в каждом опыте.

Обратную задачу решали для каждой серии "экспериментов" отдельно. Для сравнительного анализа результатов использовали описанный выше

идентификатор EVM, а также идентификатор, основанный на минимизации целевой функции (8.10). Последняя была использована в двух вариантах: с весовой матрицей $W = I$ (МНК1) и с весовой матрицей $W = \text{diag}(1/y)$ (МНК2). В качестве весовой матрицы V в уравнении (8.22) метода EVM использовалось значение дисперсии: $V_{jj} = \sigma^2 = 0.0025$.

Результаты: Оценки параметров.

Наиболее важными характеристиками качества оценок являются смещение, дисперсия и распределение остатков. Первое оценивалось как разность между средним по всем выборкам и истинным значением вектора параметров:

$$\mathbf{b} = \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p} \quad (8.43)$$

Мерой дисперсии является квадрат длины радиуса-вектора

$$R^2 = (\bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p})^T (\bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \quad (8.44)$$

Здесь

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^L \hat{\mathbf{p}}_k, \quad (8.45)$$

а $\hat{\mathbf{p}}_k$ - оценка вектора параметров, полученная из k -ой повторной серии данных, K - число повторных опытов ($K=10$).

Средние статистические свойства оценок, полученных в десяти повторных сериях опытов, приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что лучшими качествами обладают оценки, полученные с помощью EVM. Оценки смещены незначительно, в то время, как оценки МНК1 и МНК2 смещены в большей степени. Длина радиуса вектора R , характеризующая разброс выборочных оценок в окрестности среднего значения, существенно меньше для метода EVM.

Оценки, полученные методам МНК1, и МНК2 по существу являются начальными приближениями для метода EVM, поскольку в первом цикле минимизации функционала (8.38) по параметрам используются экспериментальные измерения. Однако, необходимо напомнить, что метод EVM позволяет оценить не только параметры, но и скорректированные значения концентраций, которые в последующих циклах используются при минимизации (8.35). Поэтому происходит уточнение констант в каждом цикле.

Таблица 2
Статистические свойства оценок

Оцениваемый Параметр	EVM	МНК1	МНК2
p_1	7.0179	6.7056	7.0071
p_2	13.831	12.632	13.755
p_3	2.9711	2.6628	2.9301
p_4	8.8417	8.1664	8.7843
p_5	2.4510	2.4909	2.4395
b_1	0.0179	-0.2943	0.0071
b_2	-0.1692	-1.3683	-0.2450
b_3	-0.0289	-0.3372	-0.0699
b_4	-0.1583	-0.8336	-0.2157
b_5	-0.0490	-0.0091	-0.0604
R^2	0.0043	0.0162	0.0134

Результаты: Остатки.

Характерным признаком качества идентификатора являются остатки. Минимизацией целевой функции типа (8.10), используемой методами МНК1 или МНК2 получаем остатки $Q(\hat{p}, \hat{y}) > 0$. Следовательно, материальный баланс кинетического реактора не соблюдается. Расхождение баланса, определяемое значениями $Q(\hat{p}, \hat{y})$, будем называть *остатками по скоростям*. Если же с использованием значения \hat{p} решаем систему уравнений модели (8.4)-(8.6) (при этом баланс реактора, очевидно, сохраняется) и находим расчетные значения концентраций, то можем вычислить среднеквадратичное отклонение опытных и расчетных значений концентраций, или *остатки по концентрациям*.

Для метода EVM остатками являются *только* среднеквадратичные отклонения опытных и скорректированных концентраций, получаемые по формуле (8.25). При этом баланс кинетического реактора, описываемый условием (8.26), выполняется всегда, с точностью $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$.

Рисунок 1 иллюстрирует уровень и распределение остатков, полученных в повторных сериях экспериментов.

Из рисунка видно, что остатки по концентрациям при использовании EVM и МНК2 распределены равномерно. В среднем они совпадают со средней ошибкой эксперимента, хотя остатки EVM ниже. В случае использования МНК1, остатки по концентрациям намного превышают фактическую ошибку, содержащуюся в исходных данных.

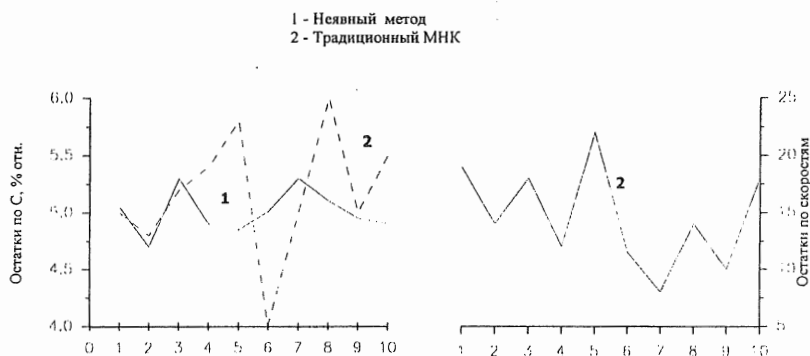


Рис.1

Распределение остатков в повторных опытах

Что касается остатков по скоростям, то эти величины, полученные при использовании МНК1 и МНК2, существенно превышают уровень ошибки в концентрациях. Остатки являются трудно прогнозируемыми и имеют большой разброс. При таком результате идентификации трудно принимать решение об адекватности модели, если ее структура априори неизвестна.

В приведенных выше результатах нет ничего удивительного, поскольку, как отмечалось выше, применение МНК для решения кинетических задач в постановке (8.10) в сущности, является некорректным. Для теоретического обоснования этого вывода приводим простой пример.

Предположим, что целевая функция для линейной по параметрам модели записана в виде

$$S = (\tilde{y} - \tilde{X}p)^T V^{-1} (\tilde{y} - \tilde{X}p), \quad (8.46)$$

где V - матрица весов; $\tilde{y} = y + \varepsilon_y$, ε_y - вектор случайных ошибок в независимых переменных; $\tilde{X} = X + \varepsilon_x$, ε_x - матрица неизвестных ошибок в независимых переменных; X - матрица их точных значений. При этом $\varepsilon_x = f(\varepsilon_y)$. Уровень и

распределение ε_x нам неизвестно даже в том случае, когда эта информация известна для ε_y .

Пусть $V = I$. Тогда оценка вектора \mathbf{p} , минимизирующая S , определяется формулой

$$\hat{\mathbf{p}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (8.47)$$

Обозначим через $\hat{\mathbf{p}}_0$ оценку, которая соответствовала бы условию $\varepsilon_x = \mathbf{0}$.

Очевидно, что

$$\hat{\mathbf{p}}_0 = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (8.48)$$

Легко показать, что между $\hat{\mathbf{p}}$ и $\hat{\mathbf{p}}_0$ существует следующая связь:

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{A}^{-1}(\hat{\mathbf{p}}_0 + \mathbf{s}_p) \quad (8.49)$$

где

$$\mathbf{A} = \mathbf{I} + 2(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \varepsilon_x + 2\varepsilon_x^T \varepsilon_x \quad (8.50)$$

$$\mathbf{s}_p = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \varepsilon_x^T \mathbf{y} \quad (8.51)$$

Как известно [9,12], $\hat{\mathbf{p}}_0$ - это несмещенная оценка, т.е. $E\{\hat{\mathbf{p}}_0\} = \mathbf{p}$. Тогда $\hat{\mathbf{p}}$ представляет собой смещенную оценку, так как

$$E\{\hat{\mathbf{p}}\} = E\{\mathbf{A}^{-1}(\hat{\mathbf{p}}_0 + \mathbf{s}_p)\} \neq \mathbf{p} \quad (8.52)$$

Аналогичные рассуждения применимы к ожидаемой дисперсии оценок. Легко показать, что всегда $\text{Var}(\hat{\mathbf{p}}) > \text{Var}(\hat{\mathbf{p}}_0)$.

Заключение

Таким образом, классический метод наименьших квадратов в общепринятой постановке в случае его применения для решения кинетических задач теоретически не может дать оценку, обладающую оптимальными статистическими свойствами. При этом невозможно прогнозировать никаких общих закономерностей, касающихся ожидаемых результатов. Как выборочные оценки, так и усредненные статистические характеристики в каждом конкретном случае зависят не только от уровня ошибки в экспериментальных данных, но и от вида кинетических уравнений, определяемых функциями

зависимости скоростей реакций от концентраций. Только при $\varepsilon_y \rightarrow 0$, а следовательно, и $\varepsilon_x \rightarrow 0$ метод МНК может дать хорошие результаты.

Пример (реакция Фишера-Тропша) построения кинетической модели с использованием реальных экспериментальных данных приведен в литературе [8].

Контрольные вопросы

1. Корректная формулировка задачи идентификации кинетической модели с использованием экспериментальных данных, полученных в реакторе идеального смешения
2. EVM-идентификатор, основная идея алгоритма решения задачи

Упражнения



Для самостоятельных упражнений с использованием описанного выше алгоритма EVM предлагается учебная программа EVM.

Литература

1. *Britt H.I., Luecke R.H.* The Estimations of Parameters in Nonlinear. Implicit Models. // *Technometrics*. 1973. V.15. №2. P. 233-247.
2. *Jennrich R. I., Sampson P.F.* Application of Stepwise Regression to Nonlinear Estimation. // *Technometrics*. 1968. V.10. №1. P. 63-72.
3. *Reilly P.M., Patino-Leal H.* A Bayesian study of the error-in variables model. // *Technometrics*. 1981. V. 23. P. 221-227.
4. *Kemeny S., Manczinger J., Skjold-Jorgensen S., Toth K.* Reduction of Thermodynamic Data by Means of the Multiresponse Maximum Likelihood Principle. // *A.I.Ch. E. Journal*. 1982. V.28. №1. P. 20-30.
5. *Valko P., Vajda S.* An Extended Marquardt-type Procedure for Fitting Error-in-Variables Models. // *Comp. Chem. Engng.* 1987. V.11. № 1. P.37-43.
6. *Rod V., Hancil V.* Iterative Estimation of Model Parameters When Measurements of All Variables are Subject to Error. // *Comp. Chem. Engng.* 1980. V.4. № 1. P.33-38.
7. *Ермакова А., Гудков А.В., Анисеев В.И.* Идентификация кинетических моделей. // *Кинетика и катализ*. 1997. Т.38. № 2. С. 309-318.

8. *Ермакова А., Аникеев В.И., Гудков А.В.* Макрокинетическая модель реакции Фишера-Тропша на кобальтсодержащем катализаторе, суспендированном в жидких углеводородах. // Журнал прикладной химии. 1997. т.70. № 9. с.1500-1507.
9. *Bard Y.* Nonlinear Parameter Estimation. N-Y. – San Francisco-L.: Acad. Press, 1974.
10. *Rice J.R.* Matrix Computations and Mathematical Software/ N-Y. –L.- Sydney et al.: McGraw-Hill Book Co., 1981.

Таблица 1
Результаты симулированного эксперимента

τ	Y_{CH_4}	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CS_2}	Y_H	Y_{H_2O}	Y_{H_2S}	Y_{S_2}	Y_{SO_2}	$\sigma_j, \%$
0.1	0.24293	0.10680	0.1798	0.00526	0.04036	0.22545	0.02170	0.02450	0.16102	4.14
0.2	0.21135	0.09798	0.21568	0.00892	0.06324	0.21820	0.04133	0.02333	0.11998	5.48
0.3	0.17538	0.08553	0.21655	0.00992	0.08639	0.23896	0.05317	0.02578	0.10832	5.01
0.4	0.16229	0.08149	0.22292	0.01092	0.08914	0.25523	0.07318	0.02283	0.08201	5.67
0.5	0.15317	0.07697	0.25064	0.01119	0.10529	0.22151	0.08620	0.02301	0.07201	3.81
0.6	0.14864	0.07772	0.26114	0.01032	0.11748	0.21717	0.08450	0.02156	0.06147	4.88
0.7	0.12799	0.06706	0.27073	0.01103	0.12780	0.21740	0.10084	0.01831	0.05884	4.48
0.8	0.13116	0.07208	0.28347	0.00984	0.13111	0.20217	0.09755	0.01786	0.05476	3.91
0.9	0.12086	0.06624	0.27701	0.00931	0.13491	0.21789	0.10868	0.01797	0.04715	4.72
1.0	0.12011	0.07345	0.27393	0.00965	0.14216	0.19472	0.11854	0.01647	0.05098	4.42

Глава 9

Исследование свойств кинетических моделей методом анализа шкалированных главных компонент

Обсуждаемая ниже проблема общеметодологическая, не связана с тем или иным конкретным методом оценивания параметров. Конечной задачей построения кинетической модели является адекватное описание экспериментальных данных. Но, при этом, параметры модели должны быть статистически достоверны. Только в таком случае мы можем говорить об однозначности оценок и давать им определенную физическую интерпретацию, заложенную в кинетическую модель реакции. В связи с этим возникает задача анализа свойств модели и интерпретации оценок параметров.

Интерпретация оценок.

При решении практических задач оценивания параметров исследователь обычно не обладает большим числом повторных опытов, и нет возможности убедиться в надежности оценок на основании статистических характеристик выборочного распределения. Следовательно, может возникнуть проблема “плохой” модели и неудач при решении обратной задачи. Исследователь должен обладать средствами для выявления такой ситуации и найти способы ее исправления. Предположим, что получена оценка вектора параметров \hat{p} , минимизирующая выбранную целевую функцию. Но это недостаточно, параметр \hat{p} априори нельзя объявить оценкой неизвестных параметров p . Мы должны исследовать также надежность и точность наших оценок. Желательно, чтобы мы ответили на такие вопросы:

1. Какова вероятность, что оценки отличаются от истинного значения не более чем на “а” %,
2. Как сильно можем изменить эти оценки, чтобы согласие модели с исходными данными оставалось все еще хорошим.

Существует несколько путей, по которым можно идти, чтобы ответить на эти вопросы. Ниже приводим критерии, широко используемые для апостериорного анализа результатов идентификации [1-3].

Метод интерпретации оценок по виду поверхности отклика

Информацию о достоверности оценок можно извлечь из анализа свойств поверхности отклика в окрестности точки минимума. Оценка \bar{p} обычно получается с помощью минимизации целевой функции $Q(p)$. Тогда $Q = Q(\bar{p})$ есть наилучшее из всех возможных значений целевой функции $Q(p)$, т.е. отклонение опытных и расчетных по модели данных является минимальным. Однако если некоторые другие значения параметров $\tilde{p} \neq \bar{p}$ приводят к незначительному росту целевой функции $Q = Q(\tilde{p})$, тогда у нас нет никаких причин отдать предпочтение оценке \bar{p} вместо любому другому значению \tilde{p} , для которого

$$Q(\tilde{p}) - Q(\bar{p}) \leq \varepsilon \quad (9.1)$$

Множество значений \tilde{p} , удовлетворяющих неравенству (9.1), называется *областью ε -безразличия* (неопределенности).

Когда функция $Q(p)$ непрерывна, а \bar{p} - точка ее единственного минимума во всем пространстве, область ε -безразличия при достаточно малом положительном ε есть односвязная область, окружающая точку \bar{p} в n -мерном пространстве p . Эта область ограничена $(n-1)$ -мерной гиперповерхностью, уравнение которой

$$Q(p) = Q(\bar{p}) + \varepsilon \quad (9.2)$$

Возникает вопрос: как сильно отличаются наилучшие оценки \bar{p} от любых других оценок \tilde{p} , для которых выполняется условие (9.1), если ε - малое положительное число, выбранное таким образом, что значению $Q(\tilde{p})$ нельзя отдать предпочтение перед значениями $Q(\bar{p})$ в смысле описания экспериментов. Если \tilde{p} и \bar{p} отличаются друг от друга сильно, то принято говорить о *плохо обусловленной* задаче. Очевидно, в таком случае каждому значению ε принадлежит бесконечное число значений, \tilde{p} , при которых удовлетворяется неравенство (9.1). Другими словами, мы имеем дело с неединственностью решения в рамках заданной точности. Возникновение такой ситуации часто приводит исследователя в тупик. Как будет видно из прилагаемых к данному разделу примеров, она может возникнуть даже для простейших моделей. Очевидно, что при неопределенности оцениваемых параметров кинетическая

модель теряет физический смысл, так как кроме функционально хорошего описания экспериментов мы не можем извлечь никакой полезной информации из модели и ее параметров.

Крайним случаем плохой обусловленности является *вырожденность* задачи. Она характеризуется бесконечной длиной квадрата радиуса-вектора $R^2 = (\tilde{\mathbf{p}} - \mathbf{p})^T (\tilde{\mathbf{p}} - \mathbf{p})$ при выполнении неравенства (9.1).

Причины, приводящие к плохой обусловленности модели, скрываются, как правило, в недостаточной информативности экспериментальных данных по отношению к выбранной модели. Можно понять, почему первая попытка идентификации модели часто приводит к неудаче: первичная гипотеза о сложной кинетической модели обычно строится с привлечением избыточного количества представлений о детальном механизме реакции. Несмотря на то, что эти представления могут быть вполне обоснованными, имеющийся первичный экспериментальный материал может оказаться более бедным, малоинформативным. Такие модели называются *переопределенными* по отношению к исходным данным. И чем сложнее модель, тем труднее судить о значимости ее отдельных составных частей.

Список возможных причин, приводящих к неудаче при оценивании параметров, достаточно большой. Однако нет смысла их приводить. Более важно, что исследователь должен понять: во избежание ложных выводов относительно модели, ошибок и неудач любой результат оценивания должен подвергаться критическому анализу прежде, чем придать этому результату какую-либо физическую интерпретацию. Для решения этой проблемы требуются определенные численные методы априорного или апостериорного анализа, позволяющие привести в соответствие теоретические представления о модели с информативностью экспериментальных данных.

Одним из методов априорного или апостериорного анализа качества модели является *метод исследования шкалированных главных компонент* [4,5]. Метод привлекает своей простотой и оригинальностью, он применим как к линейным, так и к нелинейным моделям. В настоящей Главе остановимся на описании метода, и на примерах приводим иллюстрацию его применения. Другой привлекательный метод, именуемый коротко как *гребневая регрессия* (*Ridge Regression Analysis*) [6,7], применим только к линейным относительно

параметров моделям. Описание метода гребневой регрессии приводится в Главе 10.

Теоретические предпосылки метода шкалированных главных компонент.

Пусть вектор \mathbf{p}^0 означает некоторые номинальные значения параметров (хорошие начальные приближения, результаты первичного оценивания, либо известные из литературы значения). Вводим нормированные параметры

$$\alpha_i = \ln p_i, \quad i=1,2,\dots, \text{np}. \quad (9.3)$$

Тогда $\alpha_i^0 = \ln p_i^0$. Далее, для исследования чувствительности кинетической модели к изменению параметров определяем функцию отклика

$$Q(\alpha) = \sum_{j=1}^{nm} \sum_{i=1}^{ny} \left(\frac{y_{ij}(\alpha) - y_{ij}(\alpha^0)}{y_{ij}(\alpha^0)} \right)^2 \quad (9.4)$$

Здесь y_{ij} означает значения i -го отклика в j -ом измерении, рассчитанные по модели при α и α^0 соответственно.

Если использовать в качестве нормы вектор \mathbf{p}^0 , найденный в результате решения обратной задачи, то функция $Q(\alpha)$ может быть рассмотрена как описание области ε -безразличия. В общем случае $Q(\alpha)$ является неквадратичной функцией переменных α . Разложением ее в ряд Тейлора в окрестности α^0 получим:

$$Q(\alpha) = Q(\alpha^0) + \mathbf{q}^T(\alpha^0) \Delta \alpha + \frac{1}{2} (\Delta \alpha)^T \mathbf{H}(\alpha^0) \Delta \alpha \quad (9.5)$$

где $\Delta \alpha = \alpha - \alpha^0$, \mathbf{q}^T - вектор градиента с элементами $q_i = \partial Q / \partial \alpha_i$, \mathbf{H} - матрица Гессе от $Q(\alpha)$ с элементами $H_{ij} = \partial^2 Q / (\partial \alpha_i \partial \alpha_j)$, $i=1,2,\dots, \text{np}$; $j=1,2,\dots, \text{np}$.

Очевидно, что в точке α^0 как Q , так и \mathbf{q}^T равны нулю. Далее, выразим матрицу \mathbf{H} в виде хорошо известной аппроксимации Гаусса:

$$\mathbf{H} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)^T \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right) \quad (9.6)$$

В результате получим:

$$Q(\alpha) \approx \Delta \alpha^T \mathbf{H} \Delta \alpha \quad (9.7)$$

Матрицу \mathbf{H} , вычисленную при $\alpha = \alpha^0$, будем называть "шкалированной" матрицей чувствительности. Легко показать, что \mathbf{H} выражается через

известную уже из предыдущих глав матрицу $(\mathbf{X}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{X})$ с помощью соотношения

$$\mathbf{H} = \text{diag}(\mathbf{p}^0) (\mathbf{X}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{X}) \text{diag}(\mathbf{p}^0) \quad (9.7a)$$

где $\text{diag}(\mathbf{p}^0)$ - диагональная матрица с элементами p_j^0 ($j=1,2,\dots,np$) на главной диагонали.

Главные компоненты

Выражение (9.7) является квадратичной функцией переменных $\Delta \alpha_i = \ln(p_i / p_i^0)$, $i=1,2,\dots,np$. При любом фиксированном значении ε неравенство $Q(\boldsymbol{\alpha}) \leq \varepsilon$ определяет эллипсоид в пространстве параметров, главные оси которого в общем случае не совпадают с направлениями $\boldsymbol{\alpha}$. Эллипсоиды, принадлежащие различным значениям ε , подобны друг другу по виду и ориентации. Для того чтобы ответить на вопрос, каким образом изменится $Q(\boldsymbol{\alpha})$ с изменением $\boldsymbol{\alpha}$, достаточно исследовать свойства матрицы \mathbf{H} . Разложением по главным осям преобразуем ее к диагональному виду:

$$\mathbf{D} = \mathbf{U}^T \mathbf{H} \mathbf{U} \quad (9.8)$$

где \mathbf{D} - диагональная матрица собственных значений \mathbf{H} , а \mathbf{U} - матрица нормированных собственных векторов \mathbf{u}_i , так что $\mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_j = 1$ при $i=j$, и $\mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_j = 0$ при $i \neq j$, $i=1,2,\dots,np$; $j=1,2,\dots,np$.

Функция $Q(\boldsymbol{\alpha})$ является наиболее чувствительной к изменению $\boldsymbol{\alpha}$ по направлению главной оси, соответствующей наибольшему собственному значению, и наоборот, наименее чувствительной к изменению $\boldsymbol{\alpha}$ вдоль главной оси, соответствующей наименьшему собственному значению \mathbf{H} .

Определим новую систему параметров:

$$\boldsymbol{\psi} = \mathbf{U}^T \boldsymbol{\alpha} \quad (9.9)$$

называемую главными компонентами. Тогда

$$\Delta \boldsymbol{\psi} = \mathbf{U}^T \Delta \boldsymbol{\alpha}, \quad (9.10)$$

где $\Delta \boldsymbol{\psi} = [\Delta \psi_1, \Delta \psi_2, \dots, \Delta \psi_{np}]^T$. В этих терминах

$$Q(\boldsymbol{\psi}) = \sum_{i=1}^{np} \lambda_i \Delta \psi_i^2 \quad (9.11)$$

где $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_{np}$ - собственные значения \mathbf{H} .

Большие собственные значения

Пусть $\mathbf{u}_1 = [u_{1,1}, u_{1,2}, \dots, u_{1,np}]^T$ означает собственный вектор, соответствующий наибольшему собственному значению λ_1 . Тогда

$$\Delta\psi_1 = [u_{1,1}\Delta\alpha_1 + u_{1,2}\Delta\alpha_2 + \dots + u_{1,np}\Delta\alpha_{np}] \quad (9.12)$$

Выбирая $\Delta\alpha_i = \ln(p_i / p_i^0)$ так, чтобы они были равны $u_{1,i}$ ($i=1,2,\dots,np$), мы двигаемся по направлению \mathbf{u}_1 в пространстве параметров. Так как при этом $\Delta\psi_1 = \|\mathbf{u}_1\|^2 = 1$, то $Q(\psi) = \lambda_1$. Если $u_{1,i} < 0.2$, то вклад $\Delta\alpha_i$ в целевую функцию составляет менее 4 %, и для приближенного анализа такие компоненты вектора \mathbf{u}_1 могут быть исключены из рассмотрения. Предположим, что эти малые величины опущены, и \mathbf{u}_1 можно сформулировать в виде

$$\tilde{\mathbf{u}}_1 = (u_{1,1}, u_{1,2}, \dots, u_{1,r}, 0, 0, \dots, 0)^T \quad (9.13)$$

Тогда наибольшего влияния на целевую функцию $Q(\alpha)$ можно ожидать от одновременного изменения параметров модели p_1, p_2, \dots, p_r вдоль вектора \mathbf{u}_1 . Соответствующие этим параметрам составные части кинетической модели являются наиболее информативной частью, или “ядром” механизма реакции.

Малые собственные значения, взаимосвязь между параметрами.

Малые собственные значения матрицы \mathbf{H} дают также полезную информацию о кинетической модели.

Рассмотрим сначала частный случай, когда собственный вектор, соответствующий малому $\lambda_i \approx 0$ содержит два ненулевых элемента, например,

$$\mathbf{u}_i = (u_{i,1}, u_{i,2}, 0, \dots, 0)^T, \quad (9.14)$$

и пусть $c = u_{i,1} / u_{i,2}$ является константой. Тогда $Q(\alpha)$ также остается постоянной вдоль линии $\Delta\alpha_2 = \Delta\alpha_1 / c$, которая определяет кривую $p_1 / p_2^c = \text{const}$ в исходном пространстве параметров. Другими словами, функция отклика $Q(\alpha)$ чувствительна только к изменению комплекса параметров p_1 / p_2^c при произвольном выборе значений p_1 и p_2 .

С практической точки зрения наиболее важным частным случаем является случай $c = 1$ и $c = -1$. Так как вектор \mathbf{u}_i нормирован, то есть $\|\mathbf{u}_i\|^2 = 1$, при $c = 1$ мы имеем

$$\mathbf{u}_i = [1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0, 0, \dots, 0]^T. \quad (9.15)$$

Специфичная форма собственных векторов свидетельствует о том, что функция отклика $Q(\mathbf{a})$ зависит только от отношения p_1/p_2 . Аналогично, при $c = -1$ нормированный собственный вектор имеет вид

$$\mathbf{u}_i = [1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2}, 0, \dots, 0]^T, \quad (9.16)$$

и функция отклика $Q(\mathbf{a})$ зависит только от произведения $(p_1 \times p_2)$.

Малые собственные значения: сокращение механизма реакции

Далее, рассмотрим, какую информацию можем извлечь из анализа главных компонент принадлежащих малым собственным значениям, относительно сокращения механизма реакции. Под сокращением механизма в сложной реакционной системе подразумеваем исключение малозначимых реакций из числа всех возможных. Это очень важно не только с теоретической точки зрения, но и для практических приложений.

Так как преобразование (9.3) не определено при $p_i = 0$, вводим другую нормировку параметров:

$$b_i = p_i / p_i^0, \quad i=1,2,\dots,np \quad (9.17)$$

Легко показать, что

$$\frac{\partial Q(\mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}} = \frac{\partial Q(\mathbf{b})}{\partial \mathbf{b}} \quad (9.18)$$

Следовательно, оба преобразования (9.3) и (9.17) приводят к одной и той же шкалированной матрице чувствительности \mathbf{H} . Таким образом, свойства \mathbf{H} могут быть исследованы также в терминах \mathbf{b} .

Пусть λ_i и \mathbf{u}_i означают малое собственное значение и соответствующий ему собственный вектор. Предположим, что при этом \mathbf{u}_i имеет специфическую структуру:

$$\mathbf{u}_i = [0, 0, \dots, 1, 0, \dots, 0] \quad (9.19)$$

Тогда $\psi_i = b_j$ для некоторого значения j . Так как $b_j^0 = p_j^0 / p_j^0 = 1$, условие $b_j = 0$ подразумевает, что $\|\Delta\psi_i\| = \|\Delta b_j\| = \|b_j - 1\| = 1$. Следовательно, предполагая $b_j = 0$, мы двигаемся вдоль u_i и при этом функция $Q(\mathbf{b}) = \lambda_i$. Таким образом, λ_i показывает, к какому изменению рассогласования приводит предположение, что $p_j = 0$, то есть исключение j -ой реакции из рассмотрения.

Относительное изменение i -го отклика в m -ом измерении может быть охарактеризовано выражением:

$$\frac{\Delta y_{i,m}}{y_{i,m}} = \frac{|y_{i,m}(p_1^0, \dots, p_j^0, \dots, p_{np}^0) - y_{i,m}(p_1^0, \dots, p_{j-1}^0, 0, p_{j+1}^0, \dots, p_{np}^0)|}{y_{i,m}(p_1^0, \dots, p_j^0, \dots, p_{np}^0)} \quad (9.20)$$

Если потребуем выполнения условия $|\Delta y_{i,m} / y_{i,m}| \leq 0.01$ для каждого i и m , то из этого следует, что $Q(\mathbf{b}) \leq nm \times nk \times 10^{-4}$, где nm - число измерений, nk - число компонентов (откликов). Так как $Q(\mathbf{b}) = \lambda_i$, исключение той реакции, которая является доминирующим элементом главного компонента, соответствующего значению $\lambda_i \leq nm \times nk \times 10^{-4}$, приводит к малым (<1%) изменениям в каждом из наблюдаемых откликов y_{im} .

Несмотря на то, что приведенный выше анализ является полностью детерминистическим, очевидно, он базируется на статистической теории нелинейного оценивания параметров [4]. На самом деле, функция отклика Q может быть заменена целевой функцией метода наименьших квадратов. Если параметры модели оценены минимизацией этой функции, то линейные комбинации (главные компоненты) параметров, соответствующие малым собственным значениям, являются плохо обусловленными с большой дисперсией. В то же время, главные компоненты, соответствующие большим собственным значениям, оцениваются точно, с малой дисперсией.

Пусть

$$\mathbf{b} = [p_1 / p_1^0, \dots, p_{np} / p_{np}^0], \quad \text{и} \quad \hat{\mathbf{b}} = [\hat{p}_1 / p_1^0, \dots, \hat{p}_{np} / p_{np}^0] \quad (9.21)$$

представляют собой истинные значения нормированных параметров и их оценки методом наименьших квадратов. Если предположить, что вектор \mathbf{p}^0 выбран так, что $\mathbf{p}^0 = \mathbf{p}$, то $b_i = 1$ для всех i . Если использовать обычную линейную аппроксимацию для описания поверхности отклика в окрестности

точки минимума, математическое ожидание суммы квадратов отклонений \mathbf{b} от \mathbf{b} выражается формулой

$$E\{\|\mathbf{b} - \mathbf{1}\|^2\} = \sum_{i=1}^{np} \sigma_3^2 / \lambda_i > \sigma_3^2 / \lambda_{\min} \quad (9.22)$$

где σ_3^2 - означает дисперсию ошибок экспериментальных данных. Таким образом, при наличии малых собственных значений в матрице \mathbf{H} оценки метода наименьших квадратов будут сильно рассеяны относительно истинных значений. Например, для получения оценки вектора параметров со среднеквадратичной ошибкой, не превышающей 10%, наименьшее собственное число \mathbf{H} должно быть не меньше $\sigma_3^2/0.01$. Предполагая при этом $\sigma_3 \times 100 = 5\%$, мы получим условие $\lambda_{\min} \geq 0.25$.

Пример 1

Приведенный ниже пример служит для иллюстрации неоднозначности решения плохо обусловленных обратных задач. На этом примере покажем, какая скрытая ошибка может заключаться в задачах идентификации кинетической модели, если пренебречь апостериорным анализом результатов оценивания параметров.

Рассматривается простая реакция $A_1 \rightarrow A_2$ и общепринятая кинетическая модель, построенная с использованием представлений о равновесии стадий адсорбции-десорбции компонентов A_1 и A_2 на поверхности катализатора:

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{kK_1c_1}{1 + K_1c_1 + K_2c_2}, \quad \frac{dc_2}{dt} = \frac{dc_1}{dt} \quad (9.23)$$

$$t = 0: c_1 = c_1^0 \quad c_2 = c_2^0 \quad (9.24)$$

В уравнении (23) концентрации выражены в моль/л, k характеризует скорость реакции, а K_1 и K_2 - константы равновесия адсорбции-десорбции соответственно для A_1 и A_2 .

Эта простая модель, казалось бы, не представляет никаких трудностей для идентификации. Обратную задачу решаем с использованием реальных экспериментальных данных [8], полученных для реакции превращения экзо- и эндо-винилборнорнена (A_1) в цис и транс - изомеры этилиденборнорнена (A_2)

на катализаторе $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T=293\text{K}$. Исходные данные, полученные в реакторе закрытого типа, представлены в таблице 1.

Таблица 1
Исходные данные для идентификации модели (9.23)

t , мин	c_1 , моль/л	c_2 , моль/л
0	1.483	0
0.5	1.220	0.262
1.0	1.042	0.441
2.0	0.925	0.558
3.0	0.773	0.710
4.0	0.691	0.792
5.0	0.585	0.898

Поскольку модель задана в дифференциальной форме, задача решалась явным интегральным методом. Получены следующие результаты: для разных начальных приближений констант за 10-11 итераций достигается область ε -безразличия, где остаточное значение целевой функции изменяется только в шестом знаке. При этом мы имеем очень хорошее согласие модели с экспериментальными данными. Из таблицы 2 видно, что очень близким значениям остатков соответствуют оценки параметров, сильно отличающихся друг от друга.

В связи с этим, хотелось бы обратить внимание на одну ошибку, которая часто встречается в исследованиях. Если при решении обратной задачи не был предусмотрен дополнительный анализ результатов, то для плохо обусловленных задач в зависимости от начальных приближений можно получить любой набор параметров, удовлетворяющий точности описания экспериментов, и принять его за решение обратной задачи. Нередко говорят о том, что "*найден несколько наборов констант*", и пытаются придать им определенную физическую интерпретацию. На самом деле, три набора параметров (число их бесконечно) характеризуют три разные точки на контуре эллипсоида ε -безразличия в окрестности единственной стационарной точки.

Таблица 2
Результаты решения обратной задачи для модели (9.23).

Вариант	Параметр	Начальные Значения	Оценки в области ε -безразличия	Остатки
1	k	0.07	0.9578	$5.636 \cdot 10^{-3}$
	K_1	1.00	4.922	
	K_2	1.00	0.4070	
2	k	1.00	1.408	$5.636 \cdot 10^{-3}$
	K_1	1.00	1.002	
	K_2	1.00	11.72	
3	k	1.00	3.307	$5.636 \cdot 10^{-3}$
	K_1	0.07	0.2305	
	K_2	1.00	6.016	

Для того чтобы представить полную характеристику доверительной области параметров, воспользуемся информацией о шкалированных главных компонентах. Собственные значения и собственные векторы матрицы H , вычисленные для варианта 1 таблицы 2 (в качестве нормы использованы оценки k, K_1, K_2), представлены в таблице 3.

Таблица 3
Характеристика матрицы чувствительности

λ_j	U^T		
	k	K_1	K_2
8.397	0.7718	0.4729	-0.4240
0.04266	-0.6295	0.4743	-0.6154
$<10^{-6}$	-0.0894	0.7425	0.6638

Мы имеем одно незначимое собственное число λ_3 . Это указывает на вырожденность полной модели, так как число определяемых параметров (или комплексов из параметров) равно числу значимых собственных значений. Структура собственного вектора $u_3 \approx [0, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}]^T$ указывает на наличие инвариантного комплекса типа K_1/K_2 или K_2/K_1 , т.е. целевая функция

чувствительна только к изменению этих отношений при произвольном выборе K_1 и K_2 в отдельности.

С учетом этой информации сокращение размерности модели можно произвести следующими способами:

1. Поделив числитель и знаменатель уравнения (9.23) на K_1 и пренебрегая членом $1/K_1$ в знаменателе, получим следующую модель:

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{kc_1}{c_1 + Qc_2}, \quad \frac{dc_2}{dt} = -\frac{dc_1}{dt} \quad (9.25)$$

где $Q = K_2 / K_1$

Таким, несколько эвристическим приемом часто пользуются на практике.

2. Принимая во внимание, что в закрытой системе в каждый момент времени выполняется уравнение материального баланса

$$c_1(t) + c_2(t) = c_1^0 + c_2^0 = c_\Sigma^0 = \text{const} \quad (9.26)$$

уравнение (23) путем простого преобразования может быть приведено к двум эквивалентным формам:

$$\text{a) } \frac{dc_1}{dt} = -\frac{P_1 c_1}{1 + P_2 c_1} \quad \frac{dc_2}{dt} = -\frac{dc_1}{dt} \quad (9.27)$$

$$\text{b) } \frac{dc_1}{dt} = -\frac{Q_1 c_1}{1 + Q_2 c_{21}} \quad \frac{dc_2}{dt} = -\frac{dc_1}{dt} \quad (9.28)$$

где

$$P_1 = \frac{kK_1}{1 + K_2 c_\Sigma^0} \quad P_2 = \frac{K_1 - K_2}{1 + K_2 c_\Sigma^0} \quad (9.29)$$

$$Q_1 = \frac{kK_1}{1 + K_1 c_\Sigma^0} \quad Q_2 = \frac{K_2 - K_1}{1 + K_1 c_\Sigma^0} \quad (9.30)$$

Преобразования 2a и 2b являются более физичными, и при заданном значении c_Σ^0 они равноценны. Решение обратной задачи с использованием уравнений (9.25), (9.27) и (9.28), представлено в таблице 4.

Оценки, приведенные в таблице 4, являются устойчивыми к начальным приближениям, итерационный процесс сходится за 5-6 итераций. Тем не менее, доверительная область оценок P_1 и P_2 , полученных из уравнения (9.27), меньше, чем для остальных разновидностей. Это видно из собственных значений матрицы чувствительности, а также из доверительных интервалов параметров. Структура матрицы U для модели (9.27) такова:

$$U = \begin{bmatrix} 0.9472 & -0.3204 \\ 0.3204 & 0.9472 \end{bmatrix} \quad (9.31)$$

Из (9.31) видно, что оценки являются слабо коррелированными. Эта разновидность модели наиболее информативна по отношению к имеющимся экспериментальным данным. Комплексы P_1 и P_2 могут быть разрешены относительно параметров k , K_1 , и K_2 только с привлечением дополнительных экспериментальных данных, полученных при вариации начальных условий.

Таким образом, проведение апостериорного анализа модели позволяет предсказывать план дополнительных экспериментальных исследований.

Таблица 4
Результаты решения обратной задачи для преобразованных моделей

Модель	Параметр	Оценки Параметров	Собственные числа матрицы чувствитель- ности	Остатки
(9.25)	k	0.8424 ± 0.1449	6.572	5.6364×10^{-3}
	Q	7.329 ± 2.264	0.0310	
(9.27)	P_1	0.07681 ± 0.0107	47.34	5.6354×10^{-3}
	P_2	-0.5832 ± 0.0278	0.1769	
(9.28)	Q_1	0.5681 ± 0.0977	6.179	5.6354×10^{-3}
	Q_2	4.311 ± 1.526	0.02418	

Пример 2

На этом примере мы продолжаем обсуждать проблему важности апостериорного анализа первичных результатов идентификации. Рассмотрим простую, хорошо обратимую реакцию



В литературе [9] для описания скорости предложено уравнение,

$$R = \frac{k(y_{\text{CO}}y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{CO}_2}y_{\text{H}_2}/K_{\text{eq}})}{1 + K_1y_{\text{CO}} + K_2y_{\text{CO}_2}}, \quad (9.33)$$

которое предполагает торможение реакции как одним из исходных веществ, так и одним из продуктов. Существенное влияние на экспериментально наблюдаемую скорость реакции может оказать ее обратимость.

Такие простые на первый взгляд модели на самом деле могут быть источником различных заблуждений. Очевидно, что наблюдаемые на опыте торможение может быть обусловлено, с одной стороны, ростом скорости обратной реакции по мере накопления продуктов, а с другой стороны, особенностями механизма реакции, отражением которых является присутствие соответствующих членов в знаменателе. При этом два слагаемых знаменателя, $K_1 y_{CO}$ и $K_2 y_{CO_2}$, действуют в противоположных направлениях. Кинетические эксперименты отражают суммарное влияние всех указанных факторов. Таким образом, успех решения задачи идентификации модели существенно зависит от удачного планирования эксперимента.

Не углубляясь в теорию оптимального планирования экспериментов, рассмотрим лишь две характерные ситуации, связанные с более или менее удачным выбором плана эксперимента.

Предположим, что исследователь провел серию экспериментов в реакторе идеального перемешивания, в которых при заданных концентрациях на входе, наблюдается развитие реакции по мере возрастания времени контакта. Мы “провели” такой симулированный эксперимент при следующих условиях: $T=800K$, $P=1\text{атм}$, $k=15$, $K_1=10$, $K_2=20$, $y_{CO}^0=0.2$, $y_{H_2O}^0=0.45$, $y_{CO_2}^0=0.05$, $y_{H_2}^0=0.15$, $y_{N_2}^0=0.15$. Результаты представлены в таблице 5, где среднее значение относительной ошибки эксперимента $\bar{\sigma}=1\%$. В последней строке таблицы приведен состав смеси в состоянии термодинамического равновесия.

Идентификацию модели проводили с использованием алгоритма EVM на основании результатов 10-и опытов, приведенных в таблице 5. Были получены следующие оценки:

$$k = 3.372 \pm 0.119$$

$$K_1 = 1.028 \times 10^{-3} \pm 3.157 \times 10^4$$

$$K_2 = 0.506 \pm 1.737$$

Очевидно, что наблюдается вырождение по параметрам, приводящее к потере констант знаменателя и заниженной оценке константы числителя. При этом модель прекрасно согласуется с экспериментом: среднеквадратичный остаток опытных и коррелированных данных равен 0.9 %, а среднее расхождение

уравнений ограничений составляет 9.73×10^{-7} единиц. Показателем диагноза, который дает матрица чувствительности. В таблице 6 приведены собственные числа и собственные векторы этой матрицы.

Таблица 5.
Результаты симулированного эксперимента (модель (9.33))

τ	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{H_2}	Y_{H_2O}	Y_{N_2}	$\sigma, \%$
0.1	0.1748	0.0741	0.1729	0.4265	0.1517	0.98
0.2	0.1629	0.0899	0.1892	0.4080	0.1500	1.41
0.3	0.1481	0.1021	0.2029	0.3948	0.1522	0.86
0.4	0.1385	0.1080	0.2157	0.3897	0.1481	1.91
0.5	0.1299	0.1200	0.2183	0.3810	0.1507	0.48
0.6	0.1247	0.1240	0.2256	0.3759	0.1497	0.53
0.7	0.1176	0.1316	0.2329	0.3675	0.1504	0.94
0.8	0.1140	0.1344	0.2348	0.3661	0.1508	0.52
0.9	0.1120	0.1390	0.2406	0.3548	0.1535	1.39
1.0	0.1058	0.1435	0.2426	0.3580	0.1501	0.95
∞	0.0490	0.2010	0.3010	0.2990	0.1500	---

Таблица 6.
Собственные числа и собственные векторы
матрицы чувствительности

λ_j	U^T		
	k	K_1	K_2
1.889×10^4	0.9983	-0.0000	-0.0576
1.247	0.0576	-0.0002	0.9983
$<10^{-6}$	0.0000	1.0000	0.0000

Большой разброс собственных чисел, наличие практически нулевого собственного числа и структура соответствующих собственных векторов говорит о том, что целевая функция мало чувствительна к двум параметрам знаменателя. Если бы не была известна истинная модель, то из полученных результатов можно было бы сделать однозначный вывод о том, что константы

K_1 и K_2 в модели не присутствуют, и принять как факт смещенную оценку k . Но это было бы неверным решением. На самом деле необходимо проанализировать план эксперимента и попытаться создать такие условия, при которых возможно разделение разных эффектов торможения. Одним из разумных вариантов является исследование как прямой, так и обратной реакции на достаточном удалении от равновесия. Очевидно, этого можно добиться варьированием начального состава исходной смеси.

В следующем симулированном эксперименте был реализован именно такой план, состоящий из восьми опытов. В таблице 7 приведены начальные составы, а в таблице 8 указаны концентрации на выходе, времена контакта и распределение ошибок. Остальные условия экспериментов остались неизменными.

Идентификация параметров с использованием данных табл. 7 и 8 дает следующие результаты:

$$k = 15.761 \pm 0.622$$

$$K_1 = 11.904 \pm 0.769$$

$$K_2 = 19.361 \pm 0.728$$

Среднеквадратичное относительное расхождение опытных и скорректированных данных составляет 0.94 %, среднее значение невязки уравнений ограничений – 1.99×10^{-8} единиц.

Этот пример позволяет понять, почему в литературе иногда можно встретить столь разнообразные кинетические уравнения для одной и той же реакции. В большинстве случаев статистические свойства оценок параметров не исследуют, поэтому и физический смысл модели остается не проясненным. Поскольку проведение эксперимента является трудоемким и дорогостоящим занятием, перед тем как принять окончательный план предстоящих опытов, целесообразно провести численное исследование предполагаемой модели. Это может избавить исследователя от ложных выводов относительно модели, а также сэкономит время и средства на проведение трудоемких экспериментов.

Таблица 7
Составы смеси на входе в реактор

№ опыта	Y_{CO}^0	$Y_{CO_2}^0$	$Y_{H_2}^0$	$Y_{H_2O}^0$	$Y_{N_2}^0$
1, 5	0.2000	0.0500	0.1500	0.4500	0.1500
2, 6	0.4500	0.1500	0.0500	0.2000	0.1500
3, 7	0.0500	0.4000	0.3500	0.1500	0.0500
4, 8	0.1500	0.3500	0.4000	0.0500	0.0500

Таблица 8.
Составы смеси на выходе из реактора

№ опыта	τ	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{H_2}	Y_{H_2O}	Y_{N_2}	$\sigma, \%$
1	0.1	0.1751	0.0748	0.1738	0.4253	0.1511	0.50
2	0.1	0.4315	0.1655	0.0639	0.1882	0.1508	0.89
3	2.0	0.0861	0.3601	0.3175	0.1869	0.0494	1.01
4	2.0	0.1880	0.3090	0.3662	0.0870	0.0498	0.77
5	0.5	0.1314	0.1197	0.2182	0.3807	0.1501	0.86
6	0.5	0.4026	0.1951	0.0991	0.1532	0.1499	0.97
7	3.0	0.0922	0.3577	0.3057	0.1944	0.0500	0.52
8	3.0	0.1910	0.3055	0.3586	0.0947	0.0501	1.04

Заключение

Как правило, путь к “хорошей” кинетической модели ведет через ряд “плохих” моделей. Обычно первичная гипотеза, закладываемая в основу модели, содержит избыточную информацию по отношению к реальным экспериментальным данным. Это приводит к плохо обусловленной обратной задаче и неоднозначности ее решения. Следовательно, теоретические и вычислительные методы анализа, позволяющие привести в соответствие структуру кинетической модели с информативностью данного экспериментального материала, являются необходимым инструментом в руках специалиста по математическому моделированию. Очевидно, чем “беднее” эксперимент (недостающие измерения, большие ошибки), тем грубее будет кинетическая модель. Но беда не в том, что мы извлекаем меньшую информацию из экспериментальных данных, чем хотелось бы на основании первичной гипотезы. Это обстоятельство должно побудить нас к поискам возможности улучшения или дополнения экспериментального материала. Более серьезной ошибкой являются ложные выводы относительно структуры модели и ее параметров, к которым приходим при формальном использовании вычислительных методов идентификации параметров без априорного или апостериорного анализа результатов.

Контрольные вопросы

1. Что такое “плохо обусловленная” или “переопределенная” кинетическая модель?
2. Функция отклика для исследования чувствительности кинетической модели к изменению параметров
3. Информационная матрица, главные компоненты, большие и малые собственные числа. Их физическая интерпретация.
4. Стратегия улучшения структуры кинетической модели методом анализа шкалированных главных компонент.

Упражнения



Kinet_1.lnk



Kinet_2.lnk

Метод анализа шкалированных главных компонент входит в состав учебных пакетов **Kinet_1** и **Kinet_2**.

Литература

1. *Бард Й.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Финансы и статистика. 1979.
2. *Vajda S., Valko P., Yermakova A.* A direct-indirect procedure for estimation of kinetics parameters. // *Comp. Chem. Eng.* 1986. V.10. P.49-58.
3. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
4. *Vajda S., Valko P., Turanyi T.* Principial component analysis of kinetic models. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1985. V. 17. P. 55-81.
5. *Ермакова А.* Новый комплекс численных методов идентификации и анализа кинетических моделей. В кн.: Математическое моделирование каталитических процессов и реакторов. Под ред. Ю. Ш. Матрос. Новосибирск, "Наука", Сибирское отделение, 1989.
6. *Hoerl A.E., Kennard R.W.* Ridge Regression: Biased Estimation for Nonorthogonal Problems. // *Technometrics.* 1979. V. 12. P. 55-67.
7. *Hoerl A.E., Kennard R.W.* Ridge Regression: Application to Nonorthogonal Problems. // *Technometrics.* 1979. V. 12. P. 69-89.
8. *Ермакова А., Аншелец В.Р., Рыжих О.Н., Мирзоян Ж. А., Исмаилов Д.Т.* - Исследование кинетики реакции изомеризации 5-винилбицикло-(2,2,1)-гепт-2-ена в 5- этилиденбицикло- (2,2,1)-гепт-2-ена на трегерном железном катализаторе. // *Кинетика и катализ*, 1986, т.27, №6, с.1450-1456.
9. *Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G., Pasquon I.* Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1985. V.24. №1. P/12-19.

Глава 10

Регуляризация неустойчивых оценок МНК методом гребневой регрессии

Основная идея метода

Метод гребневой регрессии, или как он известен в англоязычной литературе – “Ridge Regression Analysis” – был описан впервые в работах Хёрля и Кеннарда [1-3]. Метод использовался как практический прием для регуляризации решения плохо-обусловленных обратных задач множественной линейной регрессии. Автор анализировал формальное описание объектов, составленное методом “черного ящика”. Такого типа модели обычно формируются в виде системы алгебраических уравнений множественной линейной регрессии:

$$\bar{y} = A\mathbf{b} + \varepsilon \quad (10.1)$$

где \bar{y} - вектор наблюдаемых значений отклика, A - матрица независимых переменных, составленная из факторов, влияющих на отклик \bar{y} , ε - вектор ошибок наблюдения, \mathbf{b} - вектор искомых параметров. Если структура матрицы A не отвечает оптимальному плану эксперимента, то решение обратной задачи методом наименьших квадратов:

$$\mathbf{b} = (A^T A)^{-1} A^T \bar{y} \quad (10.2)$$

может оказаться неудачной из-за крайне плохой обусловленности матрицы $A^T A$. Для таких задач сколь угодно малые изменения в исходных данных приводят к произвольно большим изменениям решения.

В работах [1-3] Хёрль использует регуляризацию решения, основная идея которой заключается в следующем. Вместо (10.2) решение задачи ищется в виде:

$$\mathbf{b}(\alpha) = (A^T A + \alpha I)^{-1} A^T \bar{y} \quad (10.3)$$

где α - малое положительное число, I – единичная матрица. Получив ряд значений $\mathbf{b}(\alpha)$ и соответствующие значения остаточной целевой функции

$$\bar{Q}(\alpha) = (\bar{y} - A\mathbf{b}(\alpha))^T (\bar{y} - A\mathbf{b}(\alpha)) \quad (10.4)$$

Хёрль предлагает строить графическую зависимость $Q(\alpha)$ и $b(\alpha)$ от α . Этот график, получивший название “Ridge Trace” (гребневый след), является весьма выразительным портретом изменения кондиции модели. Иллюстративный график гребневого следа для модели с шестью параметрами представлен на рис.1.

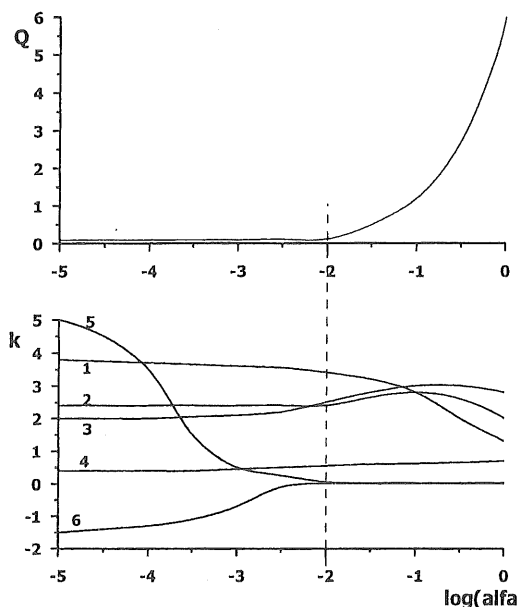


Рис. 1

Иллюстрация к методу гребневой регрессии

Из рисунка видно, что группа параметров 5-6 сильно изменяется по абсолютной величине с изменением $\log \alpha$ в области $-5 < \alpha \leq -2.0$, а другая группа 1-4 при этом фактически не изменяется. В указанном интервале изменения $\log \alpha$ целевая функция практически не изменяется. Это означает безразличие целевой функции к сильному изменению параметров 4-6. В некоторой точке $\log \alpha^* \approx -2.0$ наблюдается резкий перелом на кривой зависимости $Q(\alpha) - \log(\alpha)$. В точке перелома на кривой $Q(\alpha) - \log(\alpha)$ оценки $b_i(\alpha)$ являются наилучшими, устойчивыми оценками, поскольку группа неустойчивых оценок 4-6 стабилизируется, при этом их значения близки к нулю. Резкий рост целевой функции при дальнейшем увеличении $\log \alpha$ происходит вследствие того, что при этом начинает изменяться группа устойчивых оценок 1-4. Целевая функция является наиболее чувствительной к малым изменениям параметров 1-4.

Отсюда следует вывод, что из данной модели можно исключить факторы, отвечающие за параметры 5-6, вследствие их малой значимости.

Теоретические основы метода

Строгое математическое обоснование гребневой регрессии дано в более поздних работах Хёрля и Кеннарда [4]. Гребневая регрессия использует специфические свойства поверхности отклика в окрестности точки минимума. Нечувствительность $Q(\alpha)$ к решению $\mathbf{b}(\alpha)$ при вариации α в широких пределах говорит о невыгодной конфигурации области ε -безразличия, о растянутости этой области по некоторым координатам в пространстве параметров, что характерно для плохо-обусловленных задач.

Решение $\mathbf{b}(\alpha)$ получаемое по уравнению (10.3), имеет следующую физическую интерпретацию:

Пусть \mathbf{b} означает некоторую оценку истинного вектора \mathbf{b} , а $Q(\mathbf{b})$ - значение целевой функции в этой точке:

$$Q(\mathbf{b}) = (\mathbf{y} - A\mathbf{b})^T (\mathbf{y} - A\mathbf{b}) \quad (10.5)$$

Правая часть уравнения (5) может быть разложена на два члена

$$Q(\mathbf{b}) = (\mathbf{y} - A\mathbf{b})^T (\mathbf{y} - A\mathbf{b}) + (\mathbf{b} - \mathbf{b})^T A^T A (\mathbf{b} - \mathbf{b}) = Q(\mathbf{b}) + C(\mathbf{b}) \quad (10.6)$$

Под \mathbf{b} подразумевается координата точки минимума Q , а $C(\mathbf{b})$ - это уровни постоянного значения $\varepsilon = Q(\mathbf{b}) - Q(\mathbf{b})$. При фиксированном значении $C(\mathbf{b})$ существует бесконечное число значений \mathbf{b} , удовлетворяющих уравнению (10.6). Среди них будем искать такое значение квадрата радиуса-вектора $\mathbf{b}^{*T} \mathbf{b}^*$, которое обладает минимальной длиной среди всех возможных, при заданном, фиксированном значении $C(\mathbf{b})$. Эта задача является задачей минимизации с ограничением. Необходимо найти минимум функции

$$\Phi(\mathbf{b}) = \mathbf{b}^T \mathbf{b} + (1/\alpha)(\mathbf{b} - \mathbf{b})^T (\mathbf{b} - \mathbf{b}) \rightarrow \min \quad (10.7)$$

где α - числовой параметр, определяющий значение $C(\mathbf{b})$. Искомый ответ получаем решением системы нормальных уравнений $d\Phi/d\mathbf{b} = \mathbf{0}$. Легко убедиться в том, что уравнение (3) является решением задачи (10.7).

Простая геометрическая интерпретация этого решения дана на рис. 2, на примере модели с двумя параметрами. Сечения поверхности отклика представляют собой эллипсы с центром $Q(\bar{b}_1, \bar{b}_2)$, и квадратом радиуса-вектора центра $\mathbf{b}^T \mathbf{b}$. Контуры постоянного значения $Q(\mathbf{b})$ принадлежащие различным значениям $S(\mathbf{b})$, являются концентрическими. Двигаясь по некоторому контуру $S(\mathbf{b}) = \text{const}$, мы имеем различные длины квадрата радиуса-вектора $(\mathbf{b}^T \mathbf{b})$, $(\mathbf{b}^T \mathbf{b})_2$, и т.д., среди которых наименьшей длиной обладает один из них, получаемый из решения (10.7).

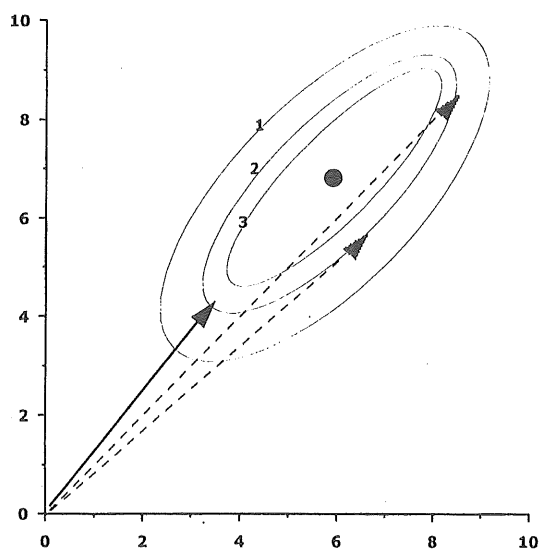


Рис.2

Геометрическая интерпретация метода гребневой регрессии на примере двухпараметрической модели. 1, 2, 3 – различные уровни постоянного значения целевой функции. Стрелки, проведенные пунктирными линиями – возможные радиусы-векторы, отвечающие уровню 2. Стрелка, проведенная сплошной линией – минимальное значение радиуса-вектора, получаемое решением задачи (10.7).

Наиболее важной теоретической основой метода гребневой регрессии является теорема, утверждающая что существует такое значение $\alpha^* > 0$, для которого математическое ожидание квадрата разности $\bar{\mathbf{b}}(\alpha) - \mathbf{b}$, меньше чем для любых других значений α . Здесь \mathbf{b} означает истинное значение вектора параметров. Доказательство этой теоремы можно найти в оригинальной работе Хёрля и Кеннарда [4]. В цитируемой работе показано также, что вариации \mathbf{b} , т.е. разброс параметров в окрестности их истинных значений резко падают с ростом параметра α , в то время, как смещение параметров возрастают незначительно.

Таким образом, оценки $\hat{b}(\alpha^*)$ обладают более выгодными статистическими свойствами. Они обладают небольшим смещением, но дисперсия $\hat{b}(\alpha^*)$ значительно меньше дисперсии оценок, получаемых при $\alpha = 0$.

Гребневая регрессия в сочетании с явным интегральным методом оценивания параметров.

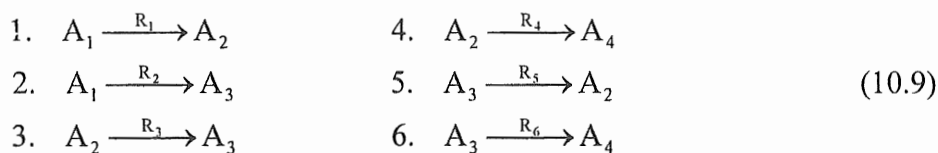
Существует формальная аналогия между системой интегральных уравнений:

$$\hat{y} = \hat{X}p + \hat{g} \quad (10.8)$$

с которой работает явный интегральный метод (см. Главу 7) и системой уравнений классической множественной линейной регрессии (10.1). Отсюда очевидна применимость гребневой регрессии к решению задачи идентификации кинетических моделей, сформулированных в виде системы линейных дифференциальных уравнений. Гребневая регрессия является полезным дополнением линейного интегрального метода, служащим для улучшения модели и проверки надежности оценок. Применение метода можно особенно рекомендовать в тех случаях, когда из всех возможных маршрутов реакции необходимо выбрать только значимые, составляющие основу брутто-механизма.

Тестовые задачи

Рассмотрим шестимаршрутную схему превращений, моделирующую реакцию жидкофазного гидрирования растительных масел в присутствии гетерогенного катализатора [5,6]:



На самом деле маршруты 2, 4, 5 в определенных условиях реакции незначимы, хотя теоретически возможны, поэтому они первоначально включаются в кинетическую модель. Скорости реакций R_j имеют первый порядок по соответствующим веществам A_i .

Первоначальная кинетическая модель для реактора закрытого типа представляется в виде системы линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dC}{dt} = F(C)k \quad (10.10)$$

$$t = 0: C = C_0 \quad (10.11)$$

Здесь $F(C)$ - матрица с элементами $\partial R_i / \partial C_j$, $C = C(t)$, - значения вектора концентраций при разных значениях t , k - вектор неизвестных параметров. Методом численного моделирования получаем 5 серий опытов с "истинными" значениями констант:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.0 & k_4 &= 0.0 \\ k_2 &= 0.0 & k_5 &= 0.0 \\ k_3 &= 0.4 & k_6 &= 2.5 \end{aligned} \quad (10.12)$$

На истинное решение, полученное интегрированием системы уравнений (10.10)-(10.11) с параметрами (10.12), с начальными условиями $C_{10} = 1, C_{20} = C_{30} = C_{40} = 0$, наносится 5% относительная ошибка нормального распределения с нулевым математическим ожиданием.

Несмотря на то, что значения трех констант заданы равными нулю, при идентификации модели используем полную шестимаршрутную схему реакций (10.9). Из каждой повторной серии с применением явного интегрального метода получаем оценки параметров:

$$\hat{k} = (\hat{X}^T \hat{X})^{-1} \hat{X}^T \hat{Y} \quad (10.13)$$

Матрица \hat{X} и вектор \hat{Y} сформулированы согласно уравнениям (10.11) и (10.12) Главы 7.

Результаты представлены в таблице 1. Данные таблицы показывают полную неудачу решения обратной задачи. Длина квадрата радиуса-вектора оценок $\hat{k}^T \hat{k}$ чрезвычайно чувствительна к распределению ошибок в исходных данных. Некоторые параметры отрицательны, нефизичны. Это и следовало ожидать, поскольку в линейном методе наименьших квадратов не предусмотрено ограничения на знак констант. Вариации констант составляют 6.93 единиц, а среднеквадратичная ошибка в определении вектора констант равна 108.2 %.

Таблица 1
Оценки параметров переопределенной модели
из пяти повторных опытов с разным распределением ошибок. $E=5\%$

№ повторного опыта	Оценки параметров модели						
	\bar{k}_1	\bar{k}_2	\bar{k}_3	\bar{k}_4	\bar{k}_5	\bar{k}_6	$\bar{k}^T \bar{k}$
1	0.9921	0.0027	0.3377	-0.0083	-0.4420	2.5899	8.00
2	1.3422	-0.3509	1.1619	-0.0075	3.9090	2.5135	24.87
3	0.9910	0.0316	0.3045	-0.0032	-0.5752	2.5584	7.95
4	0.7342	0.2317	-0.1746	0.0450	-2.8397	2.1237	13.19
5	0.8161	0.1812	0.0283	0.0141	-1.3266	1.8372	5.83
Среднее	0.9757	0.0193	0.3315	0.0080	-0.2549	2.3245	6.53

Если не знать истинную схему реакций, то исследователь, получив такие результаты, может оказаться в тупике. В то же время, применением гребневой регрессии, решением задачи

$$\bar{k} = (\bar{X}^T \bar{X} + \alpha \mathbf{I})^{-1} \bar{X}^T \bar{Y} \quad (10.14)$$

при различных значениях α , с помощью гребневого следа находится оптимальное значение $\alpha^* \approx 0.001$, при котором оценки констант нулевых маршрутов устремляются к нулю. Используя повторное оценивание констант с помощью модели, из которой исключены “нулевые” маршруты, получаем результаты, приведенные в таблице 2.

Данные таблицы показывают, что оценки оставшихся параметров стабилизировались, их средние значения обладают небольшим смещением относительно истинных значений. Вариация оценок уменьшилась на три порядка, она равна 0.00276 единиц, а среднеквадратичная относительная ошибка определения вектора параметров составляет 3.64 %. Эта величина соизмерима с ошибкой экспериментальных данных.

Гребневая регрессия может быть использована не только в тех случаях, когда заведомо требуется радикальное изменение структуры модели. Если предполагаемая структура модели не вызывает никакого сомнения, но в нашем распоряжении нет повторных опытов, то мы можем получить

неудовлетворительный результат оценивания поскольку имеющаяся серия измерений нагружена ошибками эксперимента.

Таблица 2
Результаты повторного оценивания параметров
после исключения из модели нулевых маршпрутов

№ повторного опыта	Оценки параметров модели			
	\bar{k}_1	\bar{k}_3	\bar{k}_6	$\bar{k}^T \bar{k}$
1	0.9967	0.3948	2.5323	7.56
2	0.9910	0.4051	2.4640	7.22
3	1.0236	0.3975	2.5366	7.64
4	0.9648	0.3908	2.4254	6.97
5	0.9937	0.4166	2.5038	7.43
Среднее	0.9939	0.4009	2.4924	7.36

В качестве примера повторим численное моделирование для предыдущей схемы реакции. На этот раз истинные значения параметров задаем равными:

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.4 & k_4 &= 0.5 \\ k_2 &= 0.4 & k_5 &= 0.25 \\ k_3 &= 0.2 & k_6 &= 0.25 \end{aligned} \quad (10.15)$$

Из одной серии экспериментальных данных мы получили следующие оценки

$$\begin{aligned} \bar{k}_1 &= 0.4462 & \bar{k}_4 &= 0.8845 \\ \bar{k}_2 &= 0.3393 & \bar{k}_5 &= -0.0512 \\ \bar{k}_3 &= 0.2209 & \bar{k}_6 &= 0.3088 \end{aligned} \quad (10.16)$$

Оценки сильно смещены относительно их истинных значений, оценка константы k_5 нефизична, отрицательна. Применением гребневой регрессии оценки стабилизировались при $\alpha^* = 10^{-4}$, они равны:

$$\begin{aligned} \bar{k}_1(\alpha^*) &= 0.3905 & \bar{k}_4(\alpha^*) &= 0.5055 \\ \bar{k}_2(\alpha^*) &= 0.3998 & \bar{k}_5(\alpha^*) &= 0.2239 \\ \bar{k}_3(\alpha^*) &= 0.2013 & \bar{k}_6(\alpha^*) &= 0.2487 \end{aligned} \quad (10.17)$$

Естественно, при решении практических задач мы не знаем истинного значения параметров. И, к сожалению, в большинстве случаев не обладаем достаточным числом повторных опытов, для того, чтобы получить какую-либо информативную статистическую характеристику оценок. Поэтому диагностика любых результатов решения обратной задачи несколькими шагами гребневой регрессии всегда может быть рекомендована. Устойчивый при $\alpha = 0$ результат при этом не изменится, а неустойчивый, неверный результат корректируется при значении $\alpha = \alpha^*$.

Некоторые рекомендации по выбору шкалы для изменения параметра α .

Нетрудно показать, что математическое ожидание квадрата ошибки в определении параметров выражается формулой:

$$M[\sigma_k^2] = \sigma_y^2 \sum_i 1/(\lambda_i + \alpha) > \sigma_y^2 / (\lambda_{\min} + \alpha) \quad (10.18)$$

Для плохо обусловленных матриц собственные числа λ_i матрицы $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ отличаются на порядки. Например, для предыдущей задачи мы имеем следующий набор собственных значений:

2.9136	0.0839	
1.9491	0.0041	(10.19)
1.0474	0.0017	

Отсюда следует, что α целесообразно изменять по шкале 10^{-n} , при $n = \dots, 5, 4, 3, 2, 1, 0$.

Заключение

В заключении отметим, что по затронутой в данной главе проблеме построения устойчивых решений некорректно поставленных задач множественной линейной регрессии существует обширная математическая литература. Она нашла отражение, например, в монографии А.Н. Тихонова и В.Я. Арсенина [7]. Однако, при изложении теоретических основ гребневой регрессии мы предпочли цитировать не сугубо математическую, а прикладную литературу, которая иллюстрирует практическое приложение строгих математических теорем. Гребневая регрессия – несмотря на ограниченность его применения к линейным относительно констант кинетическим моделям, - является полезным методом оценки качества модели и ее параметров. Метод, позволяет исключить

из модели незначимые реакции, к которым данный экспериментальный материал является нечувствительным. Одновременно мы улучшаем оценки значимых реакций, составляющих ядро механизма.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается основная идея регуляризации неустойчивых оценок методом гребневой регрессии?
2. Область применимости метода
3. Как найти оптимальное значение параметра регуляризации? Что такое “Гребневый след”?
4. Как использовать метод для выявления значимых и незначимых маршрутов сложной реакции?

Упражнения



Для освоения материала настоящей Главы предлагается учебная программа **Ridge**.

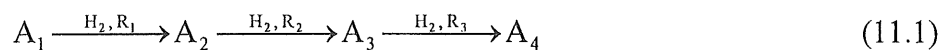
Литература

1. *Hoerl A.E.* Optimum solution of many variable equations. // Chem. Eng. Progr. 19510. V. 55. № 1. P.69-78.
2. *Hoerl A.E.* Application of ridge analysis to a regression problems. // Chem. Eng. Progr. 1962. V. 58. № 3. P.54-510.
3. *Hoerl A.E.* Ridge analysis. // Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 1964. V.60. P. 67-77.
4. *Hoerl A.E., Kennard R.W.* Ridge regression: biased estimation for nonorthogonal problems. // Technometrics. 1970. V. 12. №1. P.69-82.
5. *Eldib I.A., Albright L.F.* Operation variables in hydrogenating cottonseed oil. // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 410. №5. P.825-831.
6. *Hashimoto K., Muroyama K., Nagata Sh.* Kinetics of the hydrogenation of fatty oils. // Journ. Of Amer. Oil Chem. Soc. 1971.V 48. № 6. P.291-295.
7. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.

Глава 11

Диффузионная кинетика на примере реакции жидкофазного гидрирования псевдоионона

Каталитическое восстановление псевдоионона является промежуточной стадией производства витаминов А, Е, и К₁. Псевдоионон (А₁) представляет собой кетон общей формулой С₁₂Н₁₈О с тремя двойными связями в углеродной цепочке. В процессе гидрирования происходит последовательное насыщение двойных связей с образованием дигидро-псевдоионона (А₂), тетрагидро-псевдоионона (А₃), и гексагидро-псевдоионона (А₄). Механизм реакции предполагает следующую схему превращений:



На примере этой реакции иллюстрируем ситуацию, достаточно типичную для жидкофазного гидрирования органических соединений. Вследствие высокой активности применяемых катализаторов гидрирования и малого значения коэффициента диффузии высокомолекулярных органических веществ в жидкой фазе ($\leq 10^{-6}$ см²/сек), дроблением зерна катализатора в кинетических исследованиях не всегда удается достичь кинетической области. В таких случаях обычно строят т.н "диффузионно-кинетическую" модель, в которой учитывается зависимость наблюдаемой скорости реакции от размера зерна катализатора. Диффузионное торможение уменьшает не только скорость реакции, но в случае сложных реакций изменяется также "наблюдаемая" схема маршрутов, и это приводит к уменьшению селективности по промежуточным продуктам. Аналогичный эффект был обнаружен в реакции гидрирования псевдоионона. Ниже приводится пример обработки экспериментальных данных в рамках диффузионно-кинетической модели.

Экспериментальные данные были получены исследовательской группой кафедры физической и коллоидной химии Тверского Государственного Университета под руководством проф. Э.М. Сульман.

Исследование кинетики реакции проводили в реакторе закрытого типа, в присутствии катализатора Pd/C, с 2%-ным содержанием палладия, в растворе изопропилового спирта. Начальная концентрация псевдоионона в растворе равна 10% масс. Температура реакции варьировалась в пределах 303-353К, давление в пределах 5-80 атм. Концентрация катализатора в реакционной смеси составляла 3.85 г/л.

Серия экспериментальных данных полученных при $T=323$ К, $P=20$ атм на различных фракциях катализатора приводится в таблице 1.

Первичная обработка данных подтвердил вывод о том, что, несмотря на дробление зерен катализатора вплоть до 60 мкм и ниже, диффузия реагентов в порах катализатора может оказать существенное влияние на скорость реакции. Было установлено также, что наблюдаемые скорости по всем стадиям подчиняются закону первого порядка по гидрируемому компоненту. Наблюдаемый порядок реакций по водороду близок к 0.5 для стадий 1, 2, и равен 0.8 для стадии 3. Ниже иллюстрируем методологию построения т.н. диффузионно-кинетической модели, учитывающей влияние размера зерна на наблюдаемые скорости реакций.

Таблица 1.
Влияние размера зерна катализатора на состав реакционной среды в процессе гидрирования ψ -иона.

Сер.	d, мм	Время, Мин	Состав жидкой фазы, моль/моль			
			A1	A2	A3	A4
1	0.2-0.25	0	1.0	0	0	0
		2	0.846	0.025	0.138	0.104
		3	0.722	0.031	0.185	0.121
		4	0.658	0.042	0.222	0.131
		5	0.641	0.042	0.227	0.136
		7	0.609	0.067	0.301	0.164
		10	0.430	0.082	0.326	0.191
		15	0.293	0.113	0.363	0.203
		60	0.008	0.104	0.479	0.365
		90	-	0.008	0.445	0.523
		110	-	-	0.371	0.629
2	0.17-0.20	0	1	0	0	0
		1	0.884	0.024	0.068	0.024
		2	0.752	0.052	0.142	0.054
		3	0.696	0.061	0.177	0.066
		4	0.613	0.076	0.227	0.084
		5	0.555	0.090	0.255	0.100
		7	0.448	0.107	0.307	0.138
		10	0.299	0.133	0.374	0.180
		15	0.165	0.128	0.474	0.233
		30	0.028	0.096	0.512	0.364
		60	-	0.043	0.448	0.508
90	-	0.016	0.396	0.588		
3	0.06-0.17	0	1	0	0	0
		1	0.716	0.086	0.122	0.076
		2	0.489	0.129	0.217	0.165
		3	0.347	0.170	0.246	0.237
		4	0.259	0.165	0.329	0.247
		5	0.202	0.203	0.351	0.244
		7	0.097	0.201	0.388	0.314
		10	0.036	0.198	0.432	0.334
		15	-	0.138	0.521	0.341
		30	-	0.052	0.505	0.443
		60	-	0.009	0.394	0.597
4	<0.06	0	1	0	0	0
		1	0.479	0.21	0.253	0.058
		2	0.218	0.218	0.473	0.091
		3	0.104	0.199	0.579	0.118
		4	0.060	0.135	0.666	0.139
		5	0.027	0.115	0.683	0.175
		7	0.006	0.056	0.744	0.194
		10	-	0.019	0.743	0.237
		15	-	-	0.725	0.272
		30	-	-	0.542	0.455
		60	-	-	0.294	0.706

Концентрации, приведенные в таблице 1, нормированы на начальную концентрацию (C_0) псевдоиона в растворе, равную $0.562 \cdot 10^{-3}$ гмоль/см³.

Диффузионно-кинетическая модель

Согласно представлениям о механизме, в кинетической области реакция протекает по последовательной схеме (11.1), в которой R_1 , R_2 , R_3 означают скорости, выражаемые уравнениями:

$$R_1 = k_1 C_1 \quad R_2 = k_2 C_2 \quad R_3 = k_3 C_3 \quad (11.2)$$

Скорости выражены как гмоль/см³_{кат}/сек, концентрации органических соединений как гмоль/см³, следовательно, размерность k_i равна 1/сек. В свою очередь константы k_i зависят от температуры и равновесной концентрации водорода. Эта зависимость выражается уравнениями

$$k_i = k_i^0 \times C_{H_2}^*(T, P) \exp(-E_i / RT), \quad i=1,2,3 \quad (11.2a)$$

где $C_{H_2}^*$ - равновесная концентрация водорода в жидкости (гмоль/см³), постоянная при данных T и P .

Плотности источников компонентов при протекании реакции в кинетической области могут быть представлены в векторной форме

$$\mathbf{q} = -\mathbf{k}_1 \mathbf{A} \times \mathbf{C}, \quad (11.2b)$$

где \mathbf{A} - матрица безразмерных кинетических констант, \mathbf{q} и \mathbf{C} - векторы плотностей источников и концентраций соответственно: $\mathbf{q} = [q_1, q_2, q_3, q_4]^T$,

$$\mathbf{C} = [C_1, C_2, C_3, C_4]^T,$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha_1 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_2 & \alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha_3 & 0 \end{bmatrix} \quad (11.3)$$

Безразмерные числа α_i в матрице (11.3) выражают отношения $\alpha_i = k_i / k_1$, $i=1,2,3$.

Уравнения для внутренней диффузии представим в простейшем варианте квазигомогенной модели для плоского зерна:

$$D_{\text{eff}} \frac{d^2 C}{dl^2} + \mathbf{q} = 0 \quad (11.4a)$$

$$l=0: \quad dC/dl = 0 \quad (11.4b)$$

$$l = L: \quad C = C_L \quad (11.4c)$$

где l - координата по толщине зерна, D_{eff} и L означают коэффициент эффективной диффузии и характерный размер зерна катализатора соответственно, C_L - вектор концентраций компонентов в объеме жидкости (на внешней поверхности зерна).

Система уравнений (11.4) допускает аналитическое решение. Оно может быть получено методом диагонализации. Детали процедуры решения опускаем, приводим только конечный результат - вектор "наблюдаемых" значений плотностей источников, определяемых по выражению

$$\mathbf{q}^* = -a\sqrt{k_1 D_{\text{eff}}} \text{th}\Phi \times \mathbf{A}^* \times \mathbf{C}_L \quad (11.5)$$

где a - удельная внешняя поверхность частицы, $\text{см}^2/\text{см}^3$, ($a=1/L$), $\Phi = L\sqrt{k_1/D_{\text{eff}}}$ - параметр Тиле. Элементы "диффузионно-кинетической" матрицы \mathbf{A}^* выражаются в аналитической форме через элементы кинетической матрицы \mathbf{A} следующим образом:

$$a_{ii}^* = \sqrt{\lambda_i} \text{th}\sqrt{\lambda_i} \Phi / \text{th}\Phi, \quad i=1,2,3,4 \quad (11.6)$$

$$a_{21}^* = (1 - a_{22}^*) / (\alpha_2 - 1), \quad (11.7)$$

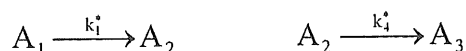
$$a_{31}^* = \alpha_2 \frac{(\alpha_3 - \alpha_2) - a_{22}^*(\alpha_3 - 1) + a_{33}^*(\alpha_2 - 1)}{(\alpha_2 - 1)(\alpha_3 - 1)(\alpha_3 - \alpha_2)}, \quad (11.8)$$

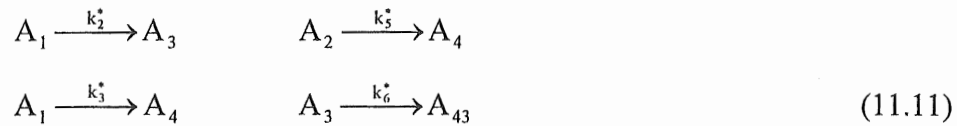
$$a_{32}^* = \frac{\alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2} (a_{22}^* - a_{33}^*), \quad (11.9)$$

$$a_{4i}^* = -(a_{1i}^* + a_{2i}^* + a_{3i}^*), \quad i=1, 2, 3, 4, \quad (11.10)$$

остальные равны нулю. Через λ_i обозначены собственные числа матрицы \mathbf{A} , ($\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = \alpha_2$, $\lambda_3 = \alpha_3$, $\lambda_4 = 0$).

Сопоставление матриц \mathbf{A} и \mathbf{A}^* показывает, что в последней вместо нулей появились ненулевые элементы a_{31}^* , a_{41}^* , a_{42}^* . Они означают дополнительные к схеме (1) "кажущиеся" маршруты реакций: $A_1 \rightarrow A_3$, $A_1 \rightarrow A_4$, $A_2 \rightarrow A_4$. Следовательно, в условиях внутридиффузионного торможения последовательная реакция (11.1) может наблюдаться в эксперименте как последовательно-параллельная, состоящая из следующих маршрутов:





Маршруты с константами k_2^* , k_3^* , k_5^* характеризуют потерю избирательности по промежуточным продуктам.

Из анализа соотношений (11.6)-(11.10) видно, что в предельных случаях при $\Phi \ll 1$ (кинетическая область, очень мелкое зерно): $A^* \rightarrow A$, а при одновременном выполнении неравенств $\Phi \geq 4$ и $\sqrt{\alpha_i} \Phi \geq 4$ (крупное зерно, работает только его внешняя поверхность): $A \rightarrow A_{lim}^*$. Элементы матрицы A_{lim}^* не зависят от размера зерна и коэффициента эффективной диффузии. Плотности источников в этом случае, согласно уравнению (11.5), обратно пропорциональны размеру зерна катализатора, а избирательность по промежуточным продуктам достигает своего наименьшего предельного значения, определяемого матрицей A_{lim}^* .

С целью подтверждения гипотезы о справедливости "наблюдаемой" диффузионно-кинетической схемы реакции (11.11), а также для получения количественных оценок о влиянии внутренней диффузии на скорость и избирательность процесса была решена задача определения параметров, с использованием трехмаршрутной схемы (11.1) и шестимаршрутной схемы (11.11). Обработывались экспериментальные данные, приведенные в таблице 1.

Решение задачи идентификации

Математическая модель кинетического реактора сформулирована в виде системы уравнений

$$\frac{dC}{dt} = \varphi_{cat} F(C) \times K^* \quad (11.12)$$

$$C_1(0) = 1, C_2(0) = C_3(0) = C_4(0) = 0 \quad (11.13)$$

где $F(C)$ матрица, составленная из концентраций, φ_{cat} - концентрация катализатора в жидкости, $\text{см}^3/\text{см}^3$. Для трехмаршрутной схемы:

$$F(C) = \begin{bmatrix} -C_1 & 0 & 0 \\ C_1 & -C_2 & 0 \\ 0 & C_2 & -C_3 \\ 0 & 0 & C_3 \end{bmatrix} \quad (11.14)$$

а для шестимаршрутной:

$$F(C) = \begin{bmatrix} -C_1 & -C_1 & -C_1 & 0 & 0 & 0 \\ C_1 & 0 & 0 & -C_2 & -C_2 & 0 \\ 0 & C_1 & 0 & C_2 & 0 & -C_3 \\ 0 & 0 & C_1 & 0 & C_2 & C_3 \end{bmatrix} \quad (11.15)$$

Соответствующие векторы искомых параметров имеют структуру:

Трехмаршрутная схема:

$$K^* = [k_1^*, k_2^*, k_3^*]^T \quad (11.16)$$

Шестимаршрутная схема:

$$K^* = [k_1^*, k_2^*, \dots, k_6^*]^T \quad (11.17)$$

Обратная задача решалась описанным в Главе 7 явным интегральным методом, в сочетании с гребневой регрессией. Ввиду линейности системы (11.12) относительно констант, решение получается в аналитической форме.

Напомним формулу решения задачи гребневой регрессии:

$$K^* = (\tilde{X}^T W^{-1} \tilde{X} + \beta I)^{-1} \tilde{X}^T W^{-1} \tilde{Y} \quad (11.18)$$

где матрица \tilde{X} и вектор \tilde{Y} сформулированы по уравнениям (11.11) и (11.12) Главы 7, через β обозначен числовой параметр регуляризации.

Трехмаршрутная модель является невырожденной при $\beta = 0$, однако она неудовлетворительно согласуется с опытными данными. Шестимаршрутная модель при $\beta = 0$ является почти вырожденной. Следовательно, приемлемые оценки параметров могли быть получены только с применением процедуры регуляризации решения методом гребневой регрессии.

Характерный гребневой след - зависимость $k_i^*(\beta)$ и остаточной суммы $\sqrt{S_{\min}^2}$ от параметра $\log \beta$ - представлен на рис. 1.

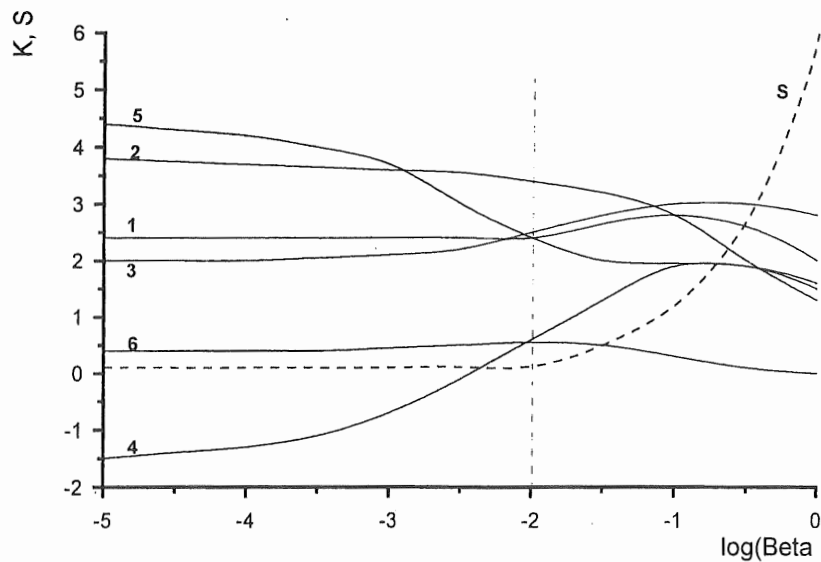


Рис.1.

Гребневой след для задачи идентификации по шестимаршрутной модели.

Из графика видно, что оценки констант k_4^* , k_5^* при $\beta = 10^{-5} - 10^{-3}$ неустойчивы, константа k_4^* имеет отрицательный знак, что очевидно, нефизично. Стабилизация оценок происходит при $\beta = \beta_{\text{opt}} \cong 0.01$. Следует обратить внимание на то, что в области $0 \leq \beta \leq \beta_{\text{opt}}$ целевая функция $\sqrt{S_{\text{min}}^2}$ совершенно нечувствительна к достаточно сильным изменениям указанных параметров. Эта область характеризуется неоднозначностью решения обратной задачи. При $\beta > \beta_{\text{opt}}$ дальнейшее изменение констант резко повышает значение $\sqrt{S_{\text{min}}^2}$, т.е. рассогласование модели и экспериментальных данных возрастает. Оптимальными являются оценки, полученные при $\beta = \beta_{\text{opt}}$, т.е. в точке резкого перелома на кривой зависимости $\sqrt{S_{\text{min}}^2}$ от параметра β .

Результаты решения обратной задачи, полученные по двум моделям, приведены в таблицах 2 и 3. Численные значения приводимых в таблицах констант являются произведениями $\varphi_{\text{cat}} K^*$, где φ_{cat} в данной серии экспериментов составляет $0.00257 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Таблица 2
Оценки параметров трехмаршрутной модели

Константы, мин ⁻¹	d<0.06 мм	d=0.06- 0.17 мм	d=0.17- 0.20 мм	d=0.25 мм
k ₁ [*]	0.6997	0.2141	0.0994	0.0734
k ₂ [*]	0.9738	0.2855	0.1799	0.1190
k ₃ [*]	0.0243	0.0195	0.0148	0.0143
Станд. откл.	0.0626	0.1150	0.1081	0.1221

Таблица 3
Оценки параметров шестимаршрутной модели

Константы, мин ⁻¹	d<0.06 мм	d=0.06- 0.17 мм	d=0.17- 0.20 мм	d=0.25 мм
k ₁ [*]	0.3497	0.0983	0.0254	0.0124
k ₂ [*]	0.3075	0.1352	0.0705	0.0489
k ₃ [*]	0.0757	0.0977	0.0247	0.0204
k ₄ [*]	0.3891	0.0615	0.0096	0.0075
k ₅ [*]	0.0191	0.0020	0.0231	0.0000
k ₆ [*]	0.0180	0.0096	0.0063	0.0069
Станд. откл.	0.0170	0.0145	0.0187	0.0225

Сравнение опытных и расчетных данных показано на рисунке 3 для фракции 0.06-0.17 мм. Графики рисунка показывают, что характер экспериментальных кривых лучше воспроизводится с помощью диффузионно-кинетической модели с правыми частями (11.15). Основное расхождение двух моделей обнаруживается в области экстремумов концентраций промежуточных продуктов ди и тетрагидро-псевдоиона, а также на начальном участке кривой гексагидро-псевдоиона.

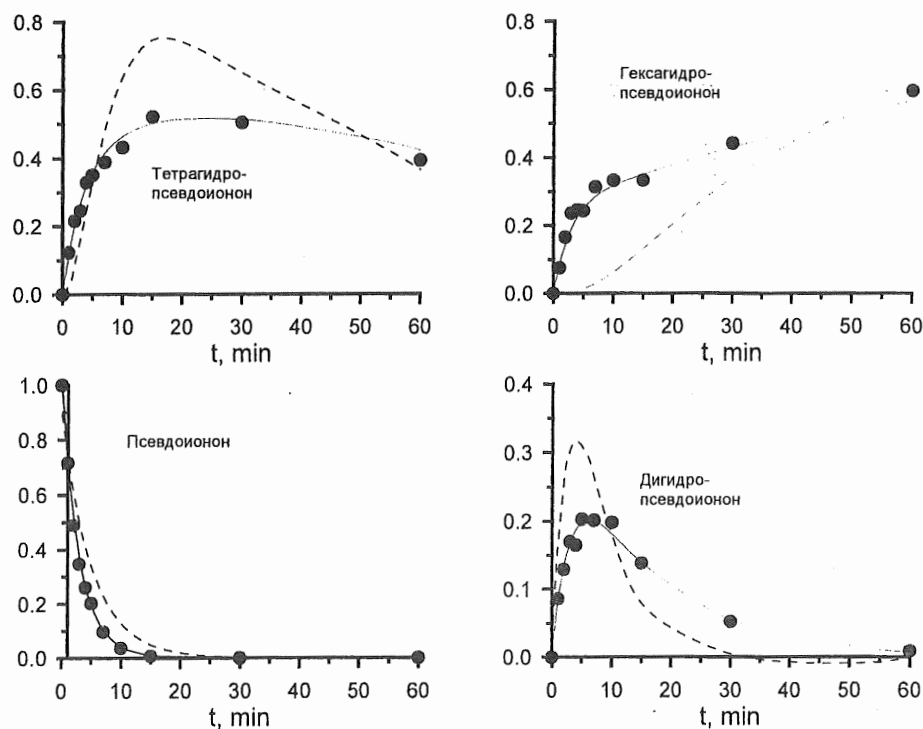


Рис. 2.

Сравнение опытных и расчетных данных. $d_{\text{cat}}=0.06-0.17$ мм. Пунктирные линии- расчет по трехмаршрутной модели, сплошные линии - расчет по шестмаршрутной модели. Точки - эксперимент.

Влияние размера зерна на наблюдаемую скорость реакции можно иллюстрировать зависимостью констант от размера зерна катализатора. На рисунках 3(а,б) приводятся зависимости сумм $k_1^* + k_2^* + k_3^*$, и $k_4^* + k_5^*$, отвечающих соответственно за наблюдаемую скорость превращения псевдоионона и дигидропсевдоионона от размера частиц.

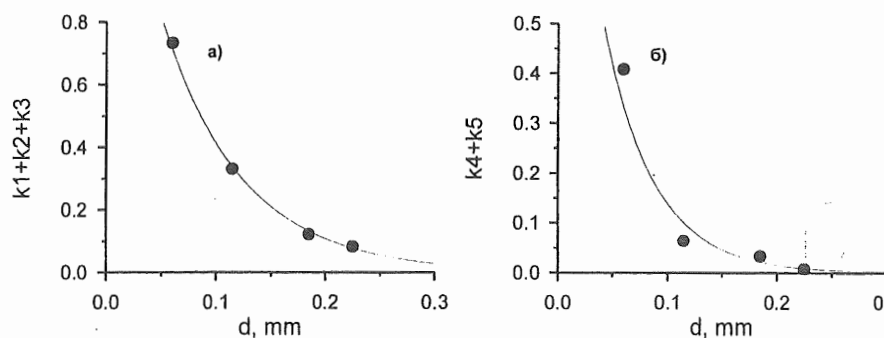


Рис. 3а,б.

Зависимость сумм констант от размера зерна катализатора

Из графиков видно, что наблюдаемые константы скоростей уменьшаются с увеличением размера частиц, и при $d \geq 0.1$ мм практически реализуется упомянутый выше режим предельного внутридиффузионного торможения, когда работает только внешняя поверхность зерна.

Представляет интерес проанализировать значения "экспериментальной" матрицы \hat{A}^* , элементы которой характеризуют перераспределение весов отдельных маршрутов в зависимости от размера зерна. Они выражаются через константы $k_1^* \dots k_6^*$ следующим образом:

$$\varphi_k a \times \text{th} \Phi \sqrt{k_1 D_{\text{eff}}} = k_1^* + k_2^* + k_3^* \equiv k^* \quad (11.19)$$

$$a_{11}^* = 1; \quad a_{21}^* = -k_1^* / k^*; \quad a_{22}^* = (k_4^* + k_5^*) / k^* \quad (11.20)$$

$$a_{31}^* = -k_2^* / k^*; \quad a_{32}^* = -k_4^* / k^*; \quad a_{33}^* = k_6^* / k^* \quad (11.21)$$

$$a_{41}^* = -k_3^* / k^*; \quad a_{42}^* = -k_5^* / k^*; \quad a_{43}^* = -k_6^* / k^* \quad (11.22)$$

На рис. 4 а,б приводятся значения $|\hat{a}_{21}^*|$, $|\hat{a}_{31}^*|$ и $|\hat{a}_{41}^*|$ в зависимости от размера зерна.

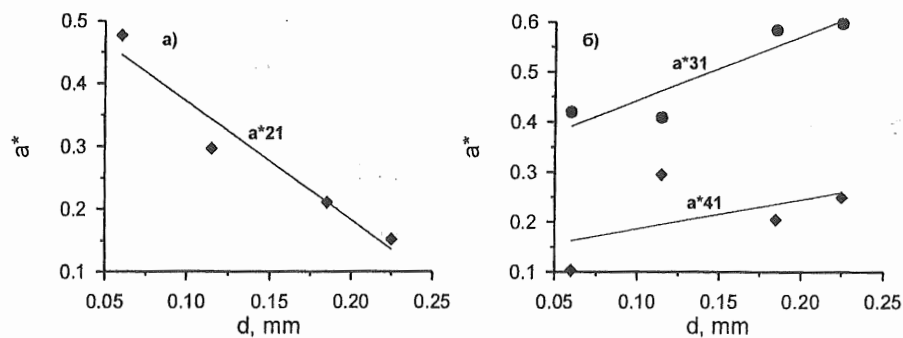


Рис 4 а,б.

Изменение весов маршрутов реакции в зависимости от размера зерна

Из графиков видно, что с ростом размера зерна доля "полезного" превращения $A_1 \rightarrow A_2$ (значение \hat{a}_{21}^*) уменьшается, в то время, как доли "бесполезных" маршрутов $A_1 \rightarrow A_3$, $A_1 \rightarrow A_4$ (значения \hat{a}_{31}^* и \hat{a}_{41}^*) возрастают. Аналогичную, хотя и менее ярко выраженную зависимость наблюдаем для маршрутов $A_2 \rightarrow A_3$ и $A_2 \rightarrow A_4$. Таким образом, приведенная выше диффузионно-кинетическая модель количественно отражает влияние внутридиффузионного торможения на скорость и избирательность реакции.

Полученные результаты объясняют наблюдаемые порядки реакций по водороду. Если справедливо предположение о первом порядке реакции по водороду в кинетической области (уравнение (2а)), то согласно (11.5) в диффузионном режиме наблюдаемый порядок по водороду должен быть < 1 , а в предельном случае порядок равен 0.5, что и наблюдается в эксперименте. Значения наблюдаемой энергии активации для превращения $A_1 \rightarrow A_2$ и $A_1 \rightarrow A_3$ равны соответственно $E_{1H}=30$, $E_{2H}=24$, $E_{3H}=30$ Кдж/моль. Отсюда можно получить оценки истинных энергий активации $E_i \approx 2E_{iH}$.

Заключение

Диффузионно-кинетические модели имеют важное значение для практики. Их приходится использовать для расчета реактора в тех случаях, когда истинные кинетические модели не могут быть построены с использованием кинетических экспериментов. Приведенная выше диффузионная кинетика использовалась для расчета промышленного процесса в трехфазном реакторе периодического действия и в проточном реакторе с неподвижным слоем крупного зерна [1,2].

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются друг от друга формулы для вектора плотностей источников q и q^* ?
2. Воспользуясь программой **EXPER** приведите количественные характеристики изменения скорости и избирательности рассматриваемой реакции в зависимости от размера зерна катализатора.

Упражнения



Exper.lnk



Kinet1_1.lnk

Учебная программа **EXPER** дает иллюстрацию влияния размера зерна катализатора на скорость реакции и на селективность. Упражнения на идентификацию диффузионно-кинетических моделей выполняются учебным пакетом программ **Kinet1_1**.

Литература

1. *Ермакова А., Санников О.Б., Сульман Э.М., Попов О.С.* Диффузионная кинетика реакции гидрирования псевдоионона. // Кинетика и катализ. 1982. т. 23. №1. с.178-185.
2. *Yermakova A., Sulman E.M., Popov O.S., Sannikov O.B., Gontar A.I., Dolzhenko A.V.* Consecutive hydrogenation of pseudoionon. Application of diffusion kinetic model to predict experimental reactor operation. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. v.29. №2. pp. 409-415.

Оглавление

<u>Введение</u>	3
<u>Глава 1. Макрокинетические модели сложных реакций</u>	8
Определение понятия “макрокинетика”	10
Основные этапы построения макрокинетических моделей	12
Априорный анализ (формулировка цели)	13
Макрокинетический эксперимент	14
Выравнивание атомарного баланса	17
Численные методы идентификации и анализа кинетических моделей	17
Заключение	19
Литература	19
<u>Глава 2. Формализм макрокинетики, основные понятия и определения</u>	23
Компоненты	23
Фазы	24
Стехиометрические реакции	25
Сложная реакция как совокупность простых стехиометрических стадий	26
Баланс химических элементов	29
Макрокинетический механизм реакции	30
Построение стехиометрической матрицы	31
Скорость реакции и плотность источника компонента	32
Балансовая связь между плотностями источников	36
Контрольные вопросы	38
Упражнения	39
Литература	39
<u>Глава 3. Математические модели макрокинетики. Уравнения скорости</u>	40
Макрокинетическая модель	40
Уравнения скорости	42
Закон действующих масс	43
Термодинамическая константа равновесия	44
Связь кинетики и равновесия	47
Термодинамическая согласованность кинетического уравнения	48
Построение кинетических уравнений гетерогенно-каталитических реакций с использованием представлений о детальном механизме	50
Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов	59
Зависимость скорости реакции от температуры	60
Влияние температуры на константу скорости	60
Влияние температуры на константу равновесия	61
Контрольные вопросы	62
Упражнения	63
Литература	63
<u>Глава 4. Макрокинетический эксперимент, лабораторные установки,</u>	
Математическое описание	65
Кинетический эксперимент	65

Лабораторные микрореакторы	67
Проточные реакторы идеального смешения с гомогенным (однофазным) потоком	68
Проточные реакторы идеального вытеснения с гомогенным (однофазным) потоком	72
Лабораторные реакторы и их математические описания для исследования кинетики в многофазных системах	76
Двухфазные реакторы закрытого типа, периодического действия	77
Двухфазные проточные реакторы идеального перемешивания	78
Контрольные вопросы	84
Упражнения	84
Литература	85
Глава 5. Статистическая корректировка экспериментальных данных.	
Выравнивание баланса химических элементов	86
Экспериментальные данные	87
Сведение баланса атомов в экспериментальных данных	88
Определение значения γ	92
Выявление систематических ошибок в данных	93
Примеры	94
Реакция восстановления диоксида серы метаном	94
Синтез метанола	95
Основные итоги	97
Контрольные вопросы	98
Упражнения	98
Литература	98
Глава 6. Идентификация кинетических моделей	100
Вводные замечания	100
Понятие идентификация	101
Статистическая сущность процесса идентификации	103
Априорный анализ задачи методом Монте-Карло	104
Классические методы множественной линейной и нелинейной регрессии	106
Множественная линейная регрессия	106
Множественная нелинейная регрессия	108
Метод Марквардта	110
Литература	111
Глава 7. Определение параметров моделей, заданных в виде системы дифференциальных уравнений	112
Явный интегральный метод в общей форме	113
Линейный вариант явного интегрального метода	116
Статистические свойства явного интегрального метода	117
Сравнение интегрального метода с одним из классических методов нелинейного оценивания	119
Заключение	124
Упражнения	124
Литература	125
Приложения: Таблицы 1, 2	126

Глава 8. Идентификация кинетических моделей, заданных в виде неявных, нелинейных алгебраических уравнений	128
EVM-идентификатор	131
Формулировка модели в общем виде, алгоритм решения	131
Сравнительный анализ результатов, получаемых методом EVM и классическим МНК	136
Заключение	141
Упражнения	142
Литература	142
Приложение: Таблица 1	143
Глава 9. Исследование свойств кинетических моделей методом анализа шкалированных главных компонент	144
Интерпретация оценок	144
Теоретические предпосылки метода	147
Главные компоненты	148
Большие собственные значения: ядро механизма	149
Малые собственные значения: взаимосвязь между параметрами	149
Малые собственные значения: сокращение механизма реакции	150
Пример 1	152
Пример 2	156
Заключение	161
Упражнения	161
Литература	161
Глава 10. Регуляризация оценок МНК методом Гребневой регрессии	162
Основная идея метода	162
Теоретические основы метода	164
Гребневая регрессия в сочетании с явным интегральным методом оценивания параметров	166
Заключение	171
Упражнения	171
Литература	171
Глава 11. Диффузионная кинетика на примере жидкофазного гидрирования псевдоионона	173
Диффузионно-кинетическая модель	176
Решение задачи идентификации	178
Заключение	185
Контрольные вопросы	185
Упражнения	185
Литература	185

Подписано в печать 06.12.2001	Формат 60x84 1/8	Печ.л. 23,5
Заказ №223	Бумага офсетная, 80 гр/м ²	Тираж 100

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5