

УДК: 519.6; 544.4

Анализ идентифицируемости математической модели пиролиза пропана

Л. Ф. Сафиуллина^{1,3,a}, И. М. Губайдуллин^{2,3,b}

¹Башкирский государственный университет,
Россия, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
Россия, 450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

³Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

E-mail: ^a SafiullinaLF@gmail.com, ^b IrekMars@mail.ru

Получено 26.05.2021, после доработки — 13.07.2021.

Принято к публикации 10.08.2021.

Работа посвящена численному моделированию и исследованию кинетической модели пиролиза пропана. Изучение кинетики реакций является необходимой стадией моделирования динамики газового потока в реакторе.

Кинетическая модель представляет собой нелинейную систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка с параметрами, роль которых играют константы скоростей стадий. Математическое моделирование процесса основано на использовании закона сохранения масс. Для решения исходной (прямой) задачи используется неявный метод решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Модель содержит 60 входных кинетических параметров и 17 выходных параметров, соответствующих веществам реакции, из которых наблюдаемыми являются только 9. В процессе решения задачи по оценке параметров (обратная задача) возникает вопрос неединственности набора параметров, удовлетворяющего имеющимся экспериментальным данным. Поэтому перед решением обратной задачи проводится оценка возможности определения параметров модели — анализ идентифицируемости.

Для анализа идентифицируемости мы используем ортогональный метод, который хорошо себя зарекомендовал для анализа моделей с большим числом параметров. Основу алгоритма составляет анализ матрицы чувствительности методами дифференциальной и линейной алгебры, показывающей степень зависимости неизвестных параметров моделей от заданных измерений. Анализ чувствительности и идентифицируемости показал, что параметры модели устойчиво определяются по заданному набору экспериментальных данных. В статье представлен список параметров модели от наиболее идентифицируемого до наименее идентифицируемого. Учитывая анализ идентифицируемости математической модели, были введены более жесткие ограничения на поиск слабоидентифицируемых параметров при решении обратной задачи.

Обратная задача по оценке параметров была решена с использованием генетического алгоритма. В статье представлены найденные оптимальные значения кинетических параметров. Представлено сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей концентраций пропана, основных и побочных продуктов реакции от температуры для разных расходов смеси. На основании соответствия полученных результатов физико-химическим законам и экспериментальным данным сделан вывод об адекватности построенной математической модели.

Ключевые слова: пиролиз пропана, математическая модель, химическая кинетика, анализ чувствительности, анализ идентифицируемости

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-37-60003. Работа частично выполнена по теме «Разработка новых теоретических подходов и программного обеспечения для моделирования сложных химических процессов и поиска соединений с заданными физико-химическими свойствами» (регистрационный номер: АААА-А19-119022290011-6).

© 2021 Лиана Фануровна Сафиуллина, Ирек Марсович Губайдуллин

Статья доступна по лицензии Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Unported License.
Чтобы получить текст лицензии, посетите веб-сайт <http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/>
или отправьте письмо в Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.

UDC: 519.6; 544.4

Analysis of the identifiability of the mathematical model of propane pyrolysis

L. F. Safiullina^{1,3,a}, I. M. Gubaydullin^{2,3,b}

¹Bashkir State University,

32 Zaki Validi st., Ufa, 450076, Russia

²Institute of Petrochemistry and Catalysis of UFRC RAS,

141 Oktyabrya ave., Ufa, 450075, Russia

³Ufa State Petroleum Technological University,

1 Kosmonavtov st., Ufa, 450062, Russia

E-mail: ^a SafiullinaLF@gmail.com, ^b IrekMars@mail.ru

Received 26.05.2021, after completion – 13.07.2021.

Accepted for publication 10.08.2021.

The article presents the numerical modeling and study of the kinetic model of propane pyrolysis. The study of the reaction kinetics is a necessary stage in modeling the dynamics of the gas flow in the reactor.

The kinetic model of propane pyrolysis is a nonlinear system of ordinary differential equations of the first order with parameters, the role of which is played by the reaction rate constants. Math modeling of processes is based on the use of the mass conservation law. To solve an initial (forward) problem, implicit methods for solving stiff ordinary differential equation systems are used. The model contains 60 input kinetic parameters and 17 output parameters corresponding to the reaction substances, of which only 9 are observable. In the process of solving the problem of estimating parameters (inverse problem), there is a question of non-uniqueness of the set of parameters that satisfy the experimental data. Therefore, before solving the inverse problem, the possibility of determining the parameters of the model is analyzed (analysis of identifiability).

To analyze identifiability, we use the orthogonal method, which has proven itself well for analyzing models with a large number of parameters. The algorithm is based on the analysis of the sensitivity matrix by the methods of differential and linear algebra, which shows the degree of dependence of the unknown parameters of the models on the given measurements. The analysis of sensitivity and identifiability showed that the parameters of the model are stably determined from a given set of experimental data. The article presents a list of model parameters from most to least identifiable. Taking into account the analysis of the identifiability of the mathematical model, restrictions were introduced on the search for less identifiable parameters when solving the inverse problem.

The inverse problem of estimating the parameters was solved using a genetic algorithm. The article presents the found optimal values of the kinetic parameters. A comparison of the experimental and calculated dependences of the concentrations of propane, main and by-products of the reaction on temperature for different flow rates of the mixture is presented. The conclusion about the adequacy of the constructed mathematical model is made on the basis of the correspondence of the results obtained to physicochemical laws and experimental data.

Keywords: propane pyrolysis, mathematical model, chemical kinetics, sensitivity analysis, identifiability analysis

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2021, vol. 13, no. 5, pp. 1045–1057 (Russian).

The reported study was funded by RFBR, project no. 19-37-60003. The work was partially carried out on the topic «Development of new theoretical approaches and software for modeling complex chemical processes and the search for compounds with specified physicochemical properties» (registration number: AAAA-A19-119022290011-6).

Введение

Одним из перспективных направлений, позволяющих увеличить эффективность трубчатого реактора пиролиза углеводородного сырья, является комбинирование термического и лазерного воздействий на процесс [Snytnikov et al., 2009; Snytnikov et al., 2014]. Изучение кинетики реакций, протекающих в данных условиях, методами математического моделирования является необходимой стадией разработки такого реактора. Коллективом авторов была разработана компактная схема, предназначенная для описания процесса низкотемпературного пиролиза пропана (820–980 К) [Нурисламова, 2015; Нурисламова, Губайдуллин, 2018a; Safiullina, Gubaydullin, 2020]. В данной статье исследована идентифицируемость параметров математической модели и с помощью эвристического метода определены кинетические параметры.

Как известно, задачи химической кинетики с математической точки зрения сводятся к задаче решения и исследования систем нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка с коэффициентами, роль которых играют константы скоростей реакции. В общем виде система уравнений химической кинетики имеет вид [Быков, 1993; Яблонский, 1977]

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{f}(t, \vec{x}, \vec{k}), \quad (1)$$

$$\vec{x}(0) = \vec{x}_0. \quad (2)$$

Здесь $\vec{k} = (k_1, \dots, k_m)$ — вектор параметров, в качестве которых могут выступать, например, константы скорости элементарных реакций; $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$, $\vec{x}_0 = (x_{10}, \dots, x_{n0})$ — вектор текущих и начальных концентраций; $\vec{f} = (f_1, \dots, f_n)$ — функция кинетических зависимостей, которая строится в соответствии с принятым механизмом химических превращений; t — время проведения реакции.

Учитывая сложность математической модели, необходимую для описания небольшого количества экспериментальных данных, зачастую модели не поддаются идентификации, то есть имеется бесконечное количество решений по параметрам [Saccomani, Thomaseth, 2018]. Возникает вопрос неединственности набора параметров \vec{k} , удовлетворяющего имеющимся экспериментальным данным. Нередко в лабораторных исследованиях проведение экспериментов по получению данных \vec{x} является либо финансово-затратной процедурой, либо невозможной.

Задача определения параметров модели по дополнительной информации называется обратной задачей [Спивак, Губайдуллин, Вайман, 2003; Parfenova et al., 2007]. Но прежде чем решать обратную задачу, важным этапом, который часто упускается из виду, является оценка возможности определения параметров модели, т. е. необходимо найти условия корректности (существование, единственность и/или устойчивость решения). Анализ идентифицируемости позволяет выделить условия корректности обратной задачи [Miao et al., 2011]. Поэтому анализ идентифицируемости систем дифференциальных уравнений, возникающих при моделировании химических процессов, является важным шагом перед разработкой модели [Miao et al., 2011; Yao et al., 2003; Saccomani, Thomaseth, 2018].

Пик интереса исследователей к проблемам параметрической идентифицируемости моделей химической кинетики пришелся на 80-е годы прошлого века. Первые работы Э. Уолтера, В. Г. Горского, С. И. Спивака и др. [Walter, Lecourtier, 1982; Горский, Спивак, 1988; Chappell, Godfrey, 1992; Ljung, Glad, 1994] послужили фундаментом в этой области. С развитием вычислительной техники и численных методов анализа математических моделей было разработано множество методов структурной и практической идентифицируемости модели [Miao et al., 2011; Yao et al., 2003; Gabor, Alejandro, Vanga, 2017; Нурисламова, Губайдуллин, 2018b], а также методов, основанных на анализе чувствительности модели [Miao et al., 2011].

Возможность успешной оценки параметров модели зависит от структуры модели, числа параметров и набора экспериментальных данных. Для набора параметров, не подлежащих оценке, могут быть установлены номинальные значения, или модель может быть изменена исключением этих параметров. В качестве альтернативы разработчик модели может предложить дополнительные эксперименты, которые могут увеличить число идентифицируемых параметров.

В статье представлена процедура, позволяющая определить, можно ли на основе имеющихся экспериментальных данных оценить параметры модели, а также выделить подмножество идентифицируемых параметров модели. Приведены результаты моделирования пиролиза пропана.

Математическая модель пиролиза пропана

Пиролиз пропана исследуется в лабораторном реакторе проточного типа в Институте катализа [Snytnikov et al., 2014; Stadnichenko et al., 2018]. Газофазные условия для протекания процесса формируются за счет внешнего нагрева стенок реактора. В работе рассматривались экспериментальные данные пиролиза пропана с разогревом реагентов только через стенки реактора (внешний разогрев) без излучения. Состав метан-пропановой смеси был 27/73 об. % с суммарным расходом 8,55 л/ч и 4,05 л/ч (проводились эксперименты с разными расходами). Эксперименты проводили в температурном диапазоне пристеночных температур 820–980 К. Основными продуктами пиролиза пропана при атмосферном давлении были этилен, метан, водород и пропилен. Также были обнаружены в небольшом количестве ацетилен, этан, бутадиен и бутилен (не превышают 3 %).

В работе [Safiullina, Gubaydullin, 2020] была получена кинетическая схема, предназначенная для описания низкотемпературного пиролиза пропана (820–980 К) при атмосферном давлении в условиях внешнего нагрева стенок реактора. Компактная схема химических превращений пиролиза пропана была получена с помощью методики, разработанной авторами [Nurislamova, Gubaydullin, 2017; Safiullina et al., 2019]. Методика основана на анализе чувствительности функционала модели к изменению ее параметров и позволяет сократить число стадий и веществ схемы реакции.

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

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

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

$$u \frac{dx_i}{dl} = \sum_{j=1}^N B_{ij} \cdot w_j, \quad i = 1, \dots, M. \quad (3)$$

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

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

Уравнения скоростей химических реакций:

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}, \quad j = 1, \dots, N. \quad (5)$$

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

$$k = A_i (T/298)^{n_i} e^{-E_i/RT}, \quad A_i = A_{i0} \cdot 10^p. \quad (6)$$

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

Здесь x_i — концентрации участвующих в реакции веществ (моль/л); M — количество веществ; N — количество стадий, B_{ij} — стехиометрические коэффициенты; α_{ij} — отрицательные элементы B_{ij} ; β_{ij} — положительные элементы B_{ij} ; w_j — скорость j -й стадии (моль/(л·с)); k_j, k_{-j} — константы скорости прямой и обратной стадии соответственно (1/с или л/(моль·с)); u — скорость движения реакционной смеси по трубе (мм/с); ρ — плотность реакционной среды (кг/мм³); S — площадь сечения реактора (мм²); D — диаметр реактора (мм); l — координата по длине реакционной зоны (мм); L — длина реакционной зоны (мм); A_i — предэкспоненциальный множитель (1/с или л/(моль·с)), записанный в экспоненциальной форме; E_i — энергия активации i -й стадии (кДж/моль); n_i — температурная экспонента, R — газовая постоянная (ккал/(моль·К)), T — температура (К).

Скорость движения реакционной смеси по трубе была выражена через массовый расход реакционной среды и получена на основе аппроксимационной зависимости расхода от температуры по экспериментальным данным. Полученная система уравнений, представляющая собой систему жестких дифференциальных уравнений [Губайдуллин, Маничев, Нурисламова, 2012], решалась численно методом Гира в среде Matlab. Задаваемая точность вычислений — 10^{-9} . На рис. 1 представлены расчетные кривые, полученные решением системы (3)–(6) с известными значениями констант [Safiullina, Gubaydullin, 2020], и экспериментальные данные.

Математическая модель описывает экспериментальные данные только приближенно, поэтому необходимо решить обратную задачу химической кинетики и уточнить значения кинетических параметров, представленных в работе [Safiullina, Gubaydullin, 2020]. Модель содержит 60 значений кинетических параметров, которые необходимо определить: 30 предэкспоненциальных множителей A_i и 30 энергий активаций E_i . Но прежде необходимо провести анализ идентифицируемости. Значения температурных экспонент в поиск включены не были, поскольку они вносят малый вклад в значение константы скорости, и были взяты из литературных источников [Safiullina, Gubaydullin, 2020].

Анализ идентифицируемости

Для оценки идентифицируемости неизвестных параметров модели (1)–(2) используется анализ чувствительности. Исследование чувствительности для математической модели проводится относительно некоторых номинальных параметров, значения которых берутся из литературных источников или доступной статистической информации.

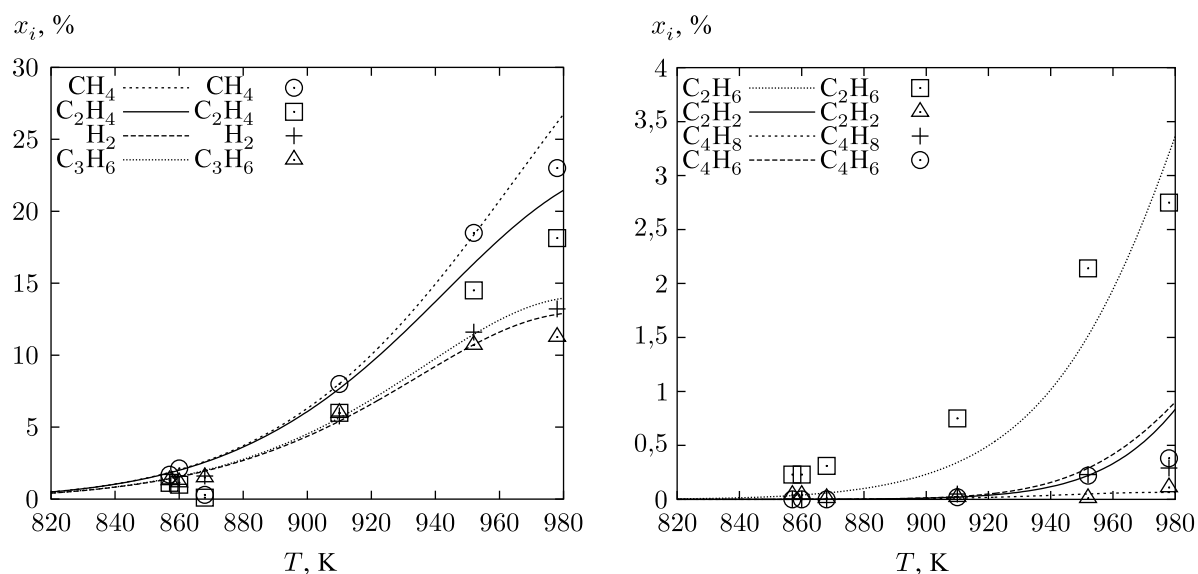


Рис. 1. Температурные зависимости выходов основных и побочных продуктов реакции при расходе 4,05 л/ч (сплошные линии — расчетные кривые по работе [Safiullina, Gubaydullin, 2020], точки — значения экспериментальных данных)

Коэффициенты чувствительности для переменной $x_i(t)$ по параметру k_j определяются как предел отношения [Полак, Гольденберг, Левицкий, 1985]:

$$s_{ij}(t) = \frac{\partial x_i(t)}{\partial k_j}. \quad (7)$$

Уравнения для вычисления s_{ij} получим с помощью частного дифференцирования обеих частей системы уравнений (1) и начальных условий (2) по параметру k_j :

$$\frac{ds_{ij}}{dt} = \sum_{r=1}^M \frac{\partial f_i}{\partial x_r} s_{ir} + \frac{\partial f_i}{\partial k_j}. \quad (8)$$

Здесь $\frac{\partial f}{\partial x}$ — якобиан системы обыкновенных дифференциальных уравнений, а $\frac{\partial f}{\partial k}$ — производная правой части по рассматриваемым параметрам.

В качестве начальных условий для этой системы линейных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами имеем

$$s_{ij}(0) = 0. \quad (9)$$

Таким образом, вычисление функций чувствительности для всего комплекса параметров системы (1) сводится к совместному интегрированию уравнений вида (8) для каждого параметра k_j и модели объекта (1) с начальными условиями (2) и (9).

Поскольку параметры модели отличаются на несколько порядков, используются нормированные коэффициенты чувствительности:

$$S_{ij}(t) = \frac{\partial x_i(t)}{\partial k_j} \frac{k_j}{x_i} = s_{ij}(t) \frac{k_j}{x_i}, \quad (10)$$

где $S_{ij}(t)$ — нормированные коэффициенты чувствительности в момент времени t .

Методы анализа идентифицируемости основаны на анализе матрицы, состоящей из нормированных коэффициентов чувствительности [Miao et al., 2011; Yao et al., 2003]:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11}(t_1) & \cdots & S_{1m}(t_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1}(t_1) & \cdots & S_{nm}(t_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{11}(t_q) & \cdots & S_{1m}(t_q) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1}(t_q) & \cdots & S_{nm}(t_q) \end{pmatrix}. \quad (11)$$

В данной работе для анализа идентифицируемости будет использоваться ортогональный метод, разработанный Yao [Yao et al., 2003], который хорошо себя зарекомендовал для анализа моделей с большим числом параметров. Данный метод требует заранее заданных значений параметров (номинальные значения, либо приближенные значения) и количество и расположение временных точек измерений. Его основная идея состоит в том, чтобы исследовать линейные зависимости столбцов матрицы чувствительности S . Таким образом, одновременно можно оценить как чувствительность параметров к входным данным, так и зависимость между параметрами.

Ниже приведена последовательность шагов метода.

1. Вычислить сумму квадратов элементов для каждого столбца матрицы S .
2. Выбрать параметр, сумму квадратов элементов которого имеет наибольшую величину, в качестве первого оцениваемого параметра.
3. Отметить соответствующий столбец как X_L ($L = 1$ для первой итерации).
4. Вычислить $\widehat{S}_L = X_L(X_L^T X_L)^{-1} X_L^T S$.
5. Вычислить перпендикуляры $R_L = S - \widehat{S}_L$.
6. Вычислить сумму квадратов для каждого столбца матрицы R_L . Столбец с наибольшей суммой соответствует следующему идентифицируемому параметру.
7. Выбрать соответствующий столбец в матрице S и увеличить матрицу X_L , включив новый столбец. Обозначить расширенную матрицу X_{L+1} .
8. Увеличить счетчик итераций на единицу и повторять шаги с 4 по 7 до полного упорядочивания всех параметров модели.

Анализ идентифицируемости математической модели пиролиза пропана

На первоначальном этапе определим те параметры, к которым решение модели наиболее чувствительно. Чувствительность модели, то есть чувствительность величины x_i к параметру k_j , определяется выражением $\frac{\partial x_i(t)}{\partial k_j}$ и вычисляется путем решения систем (1)–(2) и (3)–(6). Это дает информацию о чувствительности модели в локальный момент времени. Так как нам необходимо иметь общую меру чувствительности решения к параметрам, то для каждой комбинации «вещество–константа» мы берем норму (в пространстве L_2) по времени, а затем ранжируем

полученные величины. Чем меньше величина $\left\| \frac{\partial x_i(t)}{\partial k_j} \right\|$, тем меньше влияние параметра k_j на переменную x_i . Наиболее чувствительными параметрами являются параметры $k_1, k_5, k_6, k_7, k_8, k_{20}, k_{28}$, следовательно, они являются более идентифицируемыми при решении обратной задачи.

В таблице 1 приведены 5 наиболее влиятельных параметров для основных веществ реакции: C_3H_8 (пропан), C_2H_4 (этилен), CH_4 (метан), H_2 (водород). Анализ чувствительности по отношению к пропану показывает важность стадии разложения пропана на этильный и метильный радикалы. Основным источником образования метана является метильный радикал. Наиболее чувствительными по отношению к этилену являются стадии разложения этильного и *n*-пропильного радикалов, также разложение *n*-пропильного радикала приводит к образованию пропилена. С ведущим H-радикалом происходит накопление водорода.

Таблица 1. Чувствительность кинетической модели пиролиза пропана к ее параметрам

C_3H_8	$\left\ \frac{\partial x_i(t)}{\partial k_j} \right\ $	C_2H_4	$\left\ \frac{\partial x_i(t)}{\partial k_j} \right\ $
$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	0,54	$C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	0,25
$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7 \cdot$	0,41	$C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	0,21
$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7 \cdot$	0,29	$C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + C_2H_3 \cdot$	0,14
$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + iso-C_3H_7 \cdot$	0,24	$n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	0,13
$C_3H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + iso-C_3H_7 \cdot$	0,06	$CH_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	0,06
CH_4		H_2	
$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7 \cdot$	2,22	$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + iso-C_3H_7 \cdot$	1,92
$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7 \cdot$	0,37	$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7 \cdot$	1,28
$H_2 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + H \cdot$	0,08	$C_3H_6 + H \cdot \rightarrow H_2 \cdot + C_3H_5 \cdot$	0,21
$C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + C_2H_3 \cdot$	0,06	$C_2H_6 + H \cdot \rightarrow H_2 + C_2H_5 \cdot$	0,07
$CH_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	0,02	$H_2 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + H \cdot$	0,07

Далее проведем анализ идентифицируемости модели для кинетических параметров по ортогональному методу. В результате ортогонального метода получаем список параметров, в котором номера параметров (соответствуют номеру стадии) расположены в порядке от наиболее до наименее идентифицируемого: 1, 7, 6, 28, 5, 8, 17, 15, 26, 11, 9, 22, 29, 14, 21, 18, 23, 24, 4, 20, 12, 3, 2, 19, 30, 27, 13, 16, 25, 10.

Наиболее идентифицируемыми также являются параметры $k_1, k_5, k_6, k_7, k_8, k_{20}, k_{28}$. Для последнего параметра (k_{10}) значение нормы перпендикуляра составило 0,97. Это достаточно высокое значение согласно исследованиям [Miao et al., 2011; Yao et al., 2003], следовательно, все параметры модели являются идентифицируемыми.

Определение кинетических параметров

Задача определения параметров модели по дополнительной информации называется обратной задачей. Решение обратной задачи химической кинетики состоит в построении модели, описывающей имеющийся экспериментальный материал, и извлечении из экспериментальных данных максимально возможной информации о кинетических параметрах исследуемого механизма. Для количественной оценки расхождения экспериментальных данных и расчетов записывается некоторый функционал, включающий параметры модели (как правило, такими параметрами являются константы скорости химических реакций). В данной работе в качестве функционала отклонения экспериментальных данных от расчетных значений концентраций веществ использовался функционал

$$F = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{T_k} w_i \left| x_{ij}^{calc} - x_{ij}^{exp} \right|, \quad (12)$$

где x_{ij}^{calc} — расчетные значения концентраций веществ; x_{ij}^{exp} — экспериментальные данные; w_i — вес вещества, который вводится для того, чтобы все переменные имели одинаковую значимость ($w_i = 1$ для основных веществ реакции, $w_i = 2$ — для побочных); T_k — количество точек температур; M — количество веществ.

Минимизация функционала осуществлялась с помощью генетического алгоритма в среде Matlab, который наиболее часто применяется в задачах химической кинетики и зарекомендовал себя как эффективный метод глобальной оптимизации [Keyvanloo, Sedighi, Towfighi2012; Губайдуллин, 2012].

Генетический алгоритм реализован в функции `ga`, а для задания параметров алгоритма используется функция `gaoptimset`. Начальная популяция — 100. Диапазон варьируемых значений для параметров A_i и E_i приведен в таблице 2 (интервалы). Учитывая анализ идентифицируемости математической модели, были введены более жесткие ограничения на поиск слабоидентифицируемых параметров. В качестве критериев останова применялись следующие условия: превышено заданное число поколений (параметр `Generations`); значение фитнес-функции в лучшей точке не больше 1. Остальные параметры генетического алгоритма использовались заданными в среде Matlab по умолчанию. Оптимальные значения кинетических параметров приведены в таблице 2 (столбцы A и E).

Результат моделирования пиролиза пропана после решения обратной задачи приведен на рис. 2–4. На рис. 2–4 представлено сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей концентраций пропана, основных и побочных продуктов реакции от температуры для двух разных расходов смеси. Полученная кинетическая модель не только качественно описывает поведение процесса и выдает верное распределение продуктов реакции, но и дает хорошее количественное описание экспериментальных результатов по сравнению с предыдущими результатами (рис. 1). Значение функционала (12) с параметрами, приведенными в работе [Safiullina, Gubaydullin, 2020], составило 140. После решения обратной задачи значение функционала (12) уменьшилось практически в два раза ($F = 82$). Решение обратной задачи позволило значительно улучшить приближение к экспериментальным данным пропана и побочных продуктов реакции.

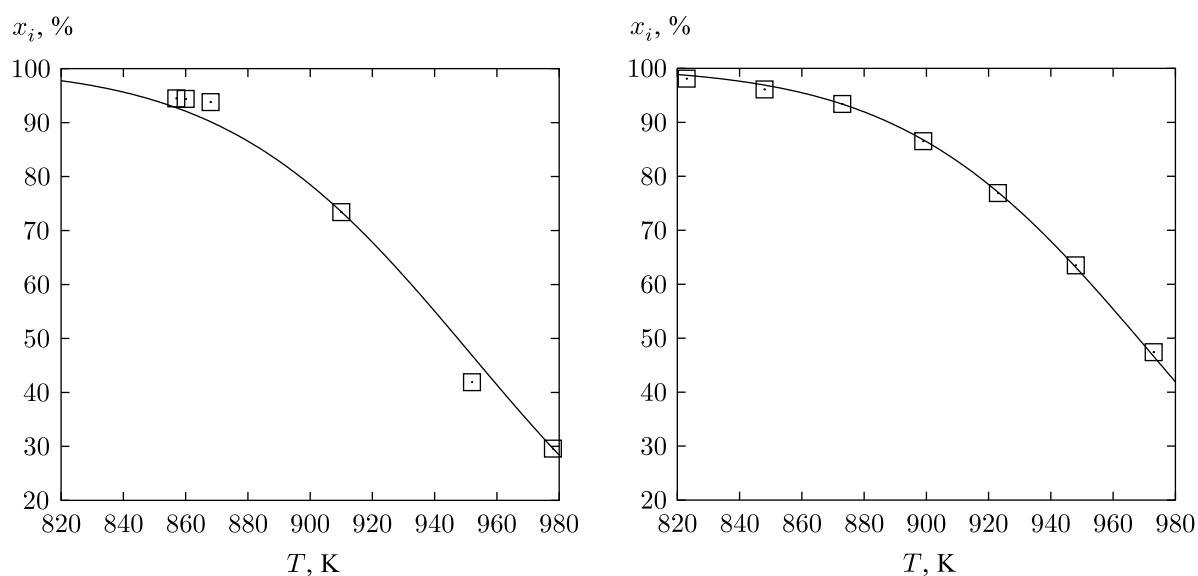


Рис. 2. Температурные зависимости выходов пропана при расходах 4,05 л/ч (слева) и 8,55 л/ч (справа), где сплошные линии — расчетные кривые, точки — значения экспериментальных данных

Таблица 2. Кинетическая схема пиролиза пропана с оптимизированными значениями кинетических параметров

№	Стадия	A_0 , интервал	A_0	p	E , интервал	E
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	2,36–3,18	2,82	18	320–430	372
2	$C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_8$	2,55–3,11	2,68	13	0	0
3	$C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	3,88–4,74	4,70	12	139–170	160,4
4	$C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	3,68–4,50	4,16	12	3,73–4,56	4,35
5	$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7 \cdot$	2,55–3,45	3,11	09	25,44–34,4	32,7
6	$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7 \cdot$	4,66–6,30	4,8	09	19,50–26,39	19,78
7	$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7 \cdot$	2,16–2,93	2,44	12	24–32,5	30,59
8	$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow H_2 + iso-C_3H_7 \cdot$	0,96–1,30	1,07	12	15,90–21,50	20,82
9	$n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	1,02–1,38	1,28	13	107–145	124,18
10	$iso-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	1,44–1,76	1,60	13	135–165	154,71
11	$n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	0,93–1,25	9,80	12	126–171	167,39
12	$C_3H_6 + H \cdot \rightarrow n-C_3H_7 \cdot$	1,17–1,43	1,20	13	12,3–15,01	13,17
13	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_6 + n-C_3H_7 \cdot$	8,72–10,7	9,66	08	34,4–421	34,44
14	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + iso-C_3H_7 \cdot$	4,07–5,51	4,31	10	31,4–42,4	42,21
15	$C_3H_6 + H \cdot \rightarrow H_2 \cdot + C_3H_5 \cdot$	2,22–3,0	2,62	11	8,8–11,9	10,64
16	$H_2 + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_3H_6 \cdot + H \cdot$	7,53–9,21	7,85	10	71,5–87,4	86,84
17	$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_3H_6 + H \cdot$	2,92–3,95	3,93	10	70,6–95,5	86,38
18	$C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 + C_2H_3 \cdot$	0,85–1,04	9,43	09	35,75–43,70	40,27
19	$CH_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	1,15–1,41	1,28	10	20,5–25,1	21,04
20	$H_2 + CH_3 \cdot \rightarrow CH_4 \cdot + H \cdot$	1,37–1,67	1,37	10	32,75–40	39,92
21	$C_2H_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_7$	7,83–10,6	9,16	11	16–21,8	17,89
22	$C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_6 + C_3H_5 \cdot$	8,56–11,6	1,04	09	23,6–31,9	31,66
23	$C_4H_7 \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	5,76–7,04	6,23	12	130–158	152,48
24	$C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	1,89–2,31	2,07	13	134–164	151,97
25	$C_2H_6 + H \cdot \rightarrow H_2 + C_2H_5 \cdot$	2,23–2,73	2,48	09	31,8–38,8	38,76
26	$C_3H_5 \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	2,55–3,45	3,12	10	128–176	166
27	$C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 + CH_3 \cdot$	0,9–1,1	1,00	17	279–341	339
28	$CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	3,06–4,14	3,60	12	0	0
29	$C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_8$	1,39–1,88	1,86	13	0	0
30	$C_2H_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_6$	8,60–10,50	9,45	14	0,5–0,62	0,61

Заключение

В работе проведен анализ чувствительности и идентифицируемости математической модели пиролиза пропана. Основу алгоритма составляет анализ матрицы чувствительности методами дифференциальной и линейной алгебры, показывающей степень зависимости неизвестных параметров моделей от заданных измерений. Анализ чувствительности и идентифицируемости показал, что параметры модели устойчиво определяются по заданному набору экспериментальных данных. Таким образом, анализ идентифицируемости является важным этапом исследования обратных задач, необходимым при разработке регуляризирующих алгоритмов их решения. Данный анализ позволяет выявить неидентифицируемые параметры, дать оценку необходимого количества экспериментальных данных, а также выявить наиболее чувствительные к ошибкам измерений параметры модели. С использованием генетического алгоритма была построена кинетическая модель пиролиза пропана, адекватно описывающая процесс в широком диапазоне температур (820–980 К) при атмосферном давлении в условиях внешнего нагрева стенок реактора. Кинетические кривые, описывающие изменение концентраций веществ, отвечают механизму реакции. Установлено, что согласно разработанной кинетической модели основным источником

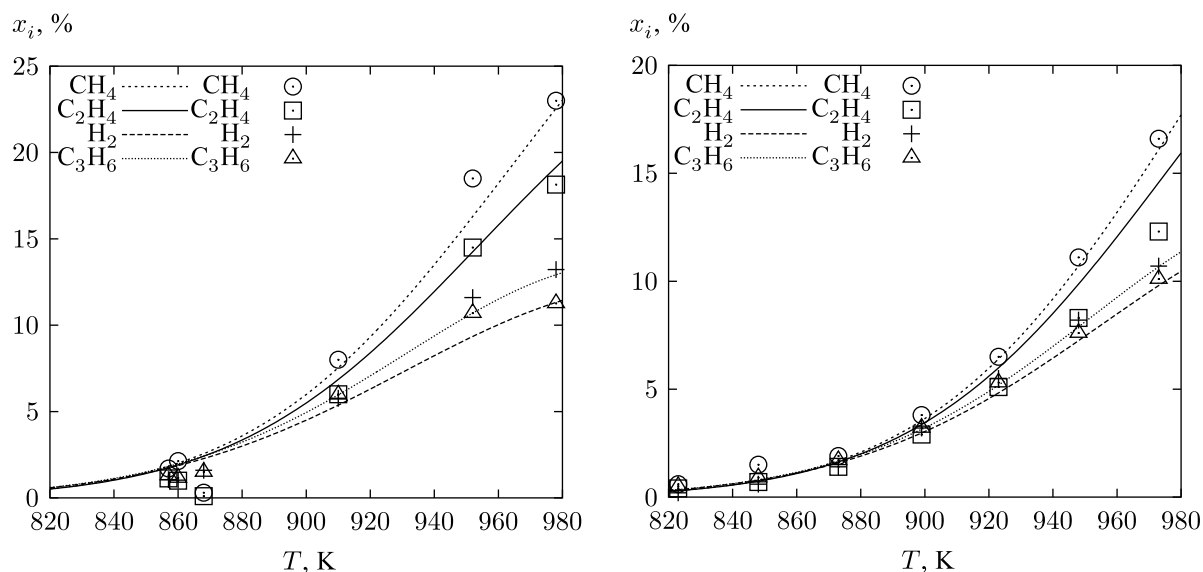


Рис. 3. Температурные зависимости выходов основных продуктов реакции при расходах 4,05 л/ч (слева) и 8,55 л/ч (справа), где сплошные линии — расчетные кривые, точки — значения экспериментальных данных

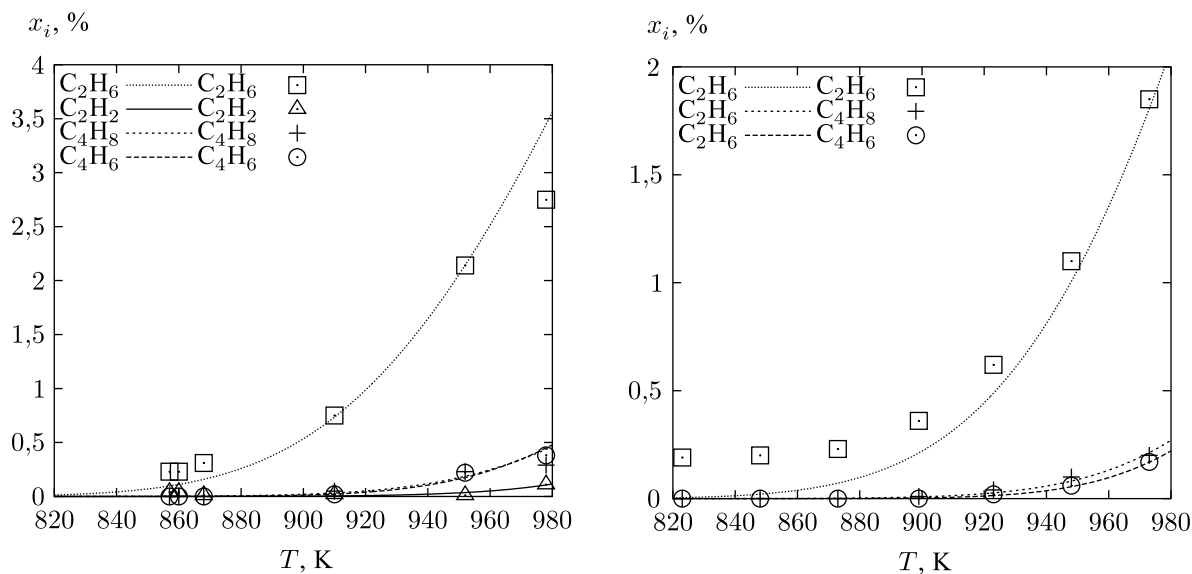


Рис. 4. Температурные зависимости выходов побочных продуктов реакции при расходах 4,05 л/ч (слева) и 8,55 л/ч (справа), где сплошные линии — расчетные кривые, точки — значения экспериментальных данных

образования метана является метильный радикал. Этилен образуется при разложении этильного и *n*-пропильного радикалов, также разложение *n*-пропильного радикала приводит к образованию пропилена. Водород образуется при присоединении атома водорода к пропану.

Список литературы (References)

- Быков В. И. Прямые и обратные задачи в химической кинетике. — М.: Наука, 1993. — 288 с.
 Bykov V. I. Pryanые i obratnye zadachi v himicheskoy kinetike [Direct and inverse problems in chemical kinetics]. — Moskva: Nauka, 1993. — 288 p. (in Russian).

- Горский В. Г., Спивак С. И.* Исследование идентифицируемости параметров — один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии. — 1988. — Т. 29, № 6. — С. 119–125.
Gorskij V. G., Spivak S. I. Issledovanie identifiatsionnosti parametrov — odin iz vazhnejshih etapov postroeniya matematicheskikh modelej v himii [The study of the identifiability of parameters is one of the the most important stages of building mathematical models in chemistry] // Zhurnal strukturnoj himii. — 1988. — Vol. 29, no. 6. — P. 119–125 (in Russian).
- Губайдуллин И. М.* Информационно-аналитическая система решения многопараметрических обратных задач химической кинетики: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Уфа, 2012. — 243 с.
Gubaydullin I. M. Informacionno-analiticheskaya sistema resheniya mnogoparametricheskikh obratnykh zadach himicheskoy kinetiki [Information-analytical system for solving multiparameter inverse problems of chemical kinetics]: dis. ... doc. fiz.-mat. nauk. — Ufa, 2012. — 243 p. (in Russian).
- Губайдуллин И. М., Маничев В. Б., Нурисламова Л. Ф.* Редуктивный подход при моделировании сложных задач химической кинетики // Журнал средневожского математического общества. — 2012. — Т. 14, № 4. — С. 26–33.
Gubaydullin I. M., Manichev V. B., Nurislamova L. F. Reduktivnyy podkhod pri modelirovani slozhnykh zadach khimicheskoy kinetiki [Reductive approach for modeling complex problems of chemical kinetics] // Zhurnal srednevolzhskogo matematicheskogo obshchestva. — 2012. — Vol. 14, no. 4. — P. 26–33 (in Russian).
- Нурисламова Л. Ф.* Разработка компактной кинетической модели пиролиза пропана методами анализа чувствительности: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Уфа, 2015. — 118 с.
Nurislamova L. F. Razrabotka kompaktnoj kineticheskoy modeli piroliza propana metodami analiza chuvstvitel'nosti [Development of a compact kinetic model of propane pyrolysis by sensitivity analysis methods]: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. — Ufa, 2015. — 118 p. (in Russian).
- Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М.* Численный анализ идентифицируемости параметров математической модели химической реакции // Вычислительные методы и программирование. — 2018. — Т. 19, № 3. — С. 282–292.
Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M. Chislennyj analiz identifiatsionnosti parametrov matematicheskoy modeli himicheskoy reakcii [Numerical analysis of the identifiability of the parameters of the mathematical model of a chemical reaction] // Vychislitel'nye metody i programmirovaniye. — 2018. — Vol. 19, no. 3. — P. 282–292 (in Russian).
- Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М.* Численный анализ идентифицируемости газового потока пиролиза пропана // Вестник ДГТУ. — 2018. — Т. 18, № 1. — С. 69–76.
Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M. Chislennyj analiz identifiatsionnosti gazovogo potoka piroliza propana [Numerical analysis of the identifiability of the propane pyrolysis gas flow] // Vestnik DGTU. — 2018. — Vol. 18, no. 1. — P. 69–76 (in Russian).
- Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А.* Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1985. — 280 с.
Polak L. S., Gol'denberg M. Ya., Levitskiy A. A. Vychislitel'nye metody v khimicheskoy kinetike [Computational methods in chemical kinetics]. — M.: Nauka, 1985. — 280 p. (in Russian).
- Спивак С. И., Губайдуллин И. М., Вайман Е. В.* Обратные задачи химической кинетики. — Уфа: РИО БашГУ, 2003. — 110 с.
Spivak S. I., Gubaydullin I. M., Vajman E. V. Obratnye zadachi himicheskoy kinetiki [Inverse problems of chemical kinetics]. — Ufa: RIO BashGU, 2003. — 110 p. (in Russian).
- Яблонский Г. С.* Математические модели химической кинетики. — М.: Знание, 1977. — 64 с.
Yablonskiy G. S. Matematicheskie modeli himicheskoy kinetiki [Mathematical models of chemical kinetics]. — Moskva: Znanie, 1977. — 64 p. (in Russian).
- Chappell M. J., Godfrey K. R.* Structural identifiability of the parameters of a nonlinear batch reactor model // Math. Biosci. — 1992. — Vol. 108. — P. 245–251.
- Gabor A., Alejandro F. V., Banga J. R.* Parameter identifiability analysis and visualization in large-scale kinetic models of biosystems // BMC Syst Biol. — 2017. — Vol. 11, no. 1. — P. 1–54.

- Keyvanloo K., Sedighi M., Towfighi J.* Genetic algorithm model development for prediction of main products in thermal cracking of naphtha: comparison with kinetic modeling // *Chem. Eng. J.* — 2012. — Vol. 209. — P. 255–262.
- Ljung L., Glad S. T.* On global identifiability for arbitrary model parameterizations // *Automatica.* — 1994. — Vol. 30, no. 2. — P. 265–276.
- Miao H., Xia X., Perelson A. S., We H.* On Identifiability of nonlinear ode models and applications inviral dynamics // *SIAM Rec. Soc. Ind. Appl. Math.* — 2011. — Vol. 53, no. 1. — P. 3–39.
- Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M.* Mechanism reduction of chemical reaction based on sensitivity analysis: development and testing of some new procedure // *Journal of Mathematical Chemistry.* — 2017. — Vol. 55, no. 9. — P. 1779–1792.
- Parfenova L. V., Balaev A. V., Gubaidullin I. M., Abzalilova L. R., Pechatkina S. V., Khalilov L. M., Spivak S. I., Dzhemilev U. M.* Kinetic model of olefin hydroalumination by HAlBu₂i and AlBu₃i in the presence of Cp₂ZrCl₂ catalyst // *International Journal of Chemical Kinetics.* — 2007. — Vol. 39, no. 6. — P. 333–339.
- Saccomani M. P., Thomaseth K.* The Union between Structural and Practical Identifiability Makes Strength in Reducing Oncological Model Complexity: A Case Study // *Complexity.* — 2018. — Vol. 2018. — 10 p.
- Safiullina L. F., Gubaydullin I. M., Uzyanbaev R. M., Musina A. E.* Computational aspects of Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2019. — Vol. 1368, no. 4. — P. 042022.
- Safiullina L. F., Gubaydullin I. M.* Numerical analysis of parameter identifiability for a mathematical model of a chemical reaction // *Int. J. Engineering Systems Modelling and Simulation.* — 2020. — Vol. 11, no. 4. — P. 207–213.
- Snytnikov V. N., Mischenko T. I., Snytnikov V. I., Chernykh I. G.* A reactor for the study of homogeneous processes using laser radiation energy // *Chemical Engineering Journal.* — 2009. — Vol. 150. — P. 231–236.
- Snytnikov V. N., Mischenko T. I., Snytnikov V. I., Chernykh I. G.* Autocatalytic dehydrogenation of propane // *Research on Chemical Intermediates.* — 2014. — Vol. 140. — P. 345–356.
- Stadnichenko O. A., Masyuk N. S., Snytnikov V. N., Nurislamova L. F.* Radical mechanism for the gas-phase thermal decomposition of propane // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* — 2018. — Vol. 123, no. 2. — P. 607–624.
- Walter E., Lecourtier Y.* Global approaches to identifiability testing for linear and nonlinear state space models // *Math. Comput. Simulat.* — 1982. — Vol. 24. — P. 472–482.
- Yao K. Z., Shaw B. M., Kou B., McAuley K. B., Bacon D. W.* Modeling ethylene/butene copolymerization with multisite catalysts: parameter estimability and experimental design // *Polymer Reaction Engineer.* — 2003. — Vol. 11, no. 3. — P. 563–588.