

Институт нефтехимии и катализа РАН  
Лаборатория математической химии

**Булатов Ильдус Марселевич**

аспирант III -го года обучения  
по направлению

05.13.18 — Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

**Математическое моделирование и  
оптимальное управление  
каталитическими процессами в  
условиях неопределенности.**

Научные руководители : д.ф.-м.н., профессор Спивак С.И.  
д.ф.-м.н., профессор Мустафина С.А.

Уфа-2017



$$a = [\underline{a}; \bar{a}] = \{x \in R | \underline{a} \leq x \leq \bar{a}\}, a \in R \quad (1)$$

$\underline{a}$  и  $\bar{a}$  – нижняя и верхняя границы

$mida = \frac{1}{2}(\underline{a} + \bar{a})$  – середина интервала

$rada = \frac{1}{2}(\bar{a} - \underline{a})$  – радиус интервала

$wida = \bar{a} - \underline{a}$  – ширина интервала

$$\rho(a, b) = \max\{|\underline{a} - \underline{b}|, |\bar{a} - \bar{b}|\}$$

$$sgna = \begin{cases} +, \text{ если } a > 0 \\ -, \text{ если } a < 0 \\ \text{не определен, если } 0 \in a \end{cases} \quad (3)$$

$$a + b = [\underline{a} + \underline{b}; \bar{a} + \bar{b}]$$

$$a - b = [\underline{a} - \bar{b}; \bar{a} - \underline{b}] \quad (4)$$

$$ab = [\min\{\underline{a}\underline{b}, \underline{a}\bar{b}, \bar{a}\underline{b}, \bar{a}\bar{b}\}; \max\{\underline{a}\underline{b}, \underline{a}\bar{b}, \bar{a}\underline{b}, \bar{a}\bar{b}\}]$$

$$\frac{a}{b} = a \begin{bmatrix} \frac{1}{\underline{b}} \\ \frac{1}{\bar{b}} \end{bmatrix} \text{ при } 0 \notin b$$

$$a \subseteq b \Leftrightarrow \underline{a} \geq \underline{b} \text{ и } \bar{a} \leq \bar{b}$$

$$c \subseteq d \Leftrightarrow \underline{c} \geq \underline{d} \text{ и } \bar{c} \leq \bar{d} \quad (5)$$

$$a \subseteq c, b \subseteq d \Rightarrow a * b \subseteq c * d$$

$$(a + b)c \neq ac + bc \quad a(b + c) \subseteq ab + ac$$

$$r(x) = [\min_{x \in X} r(x); \max_{x \in X} r(x)] \quad (6)$$

# Основная теорема интервального анализа

● Утверждение 1: Пусть  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  — рациональная функция вещественных аргументов  $x_1, x_2, \dots, x_n$  и для неё определён результат  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  подстановки вместо аргументов интервалов их изменения  $x_1, x_2, \dots, x_n \in \mathbb{R}$  и выполнения всех действий над ними по правилам интервальной арифметики. Тогда

$$\{f(x_1, x_2, \dots, x_n) \mid x_1 \in \mathbf{x}_1, \dots, x_n \in \mathbf{x}_n\} \subseteq f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (7)$$

т. е.  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  содержит множество значений функции  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  на  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Если выражение для  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  содержит не более чем по одному вхождению каждой переменной в первой степени, то вместо включения имеет место точное равенство.

# Цель и задачи исследования

Цель работы: разработка алгоритмов решения прямой задачи в условиях неопределённости кинетических параметров математических моделей химической кинетики на основе методов интервального анализа.

## Задачи исследования

1. разработка алгоритмов интервального решения прямой задачи химической кинетики в условиях неопределённости кинетических данных;
2. создание программного комплекса, позволяющего проводить вычислительные эксперименты на основе разработанных алгоритмов;
3. исследование чувствительности решения прямой задачи химической кинетики к вариации кинетических параметров.



# Постановка прямой кинетической задачи в условиях частичной неопределённости кинетических данных

Математическая модель

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x, k), \quad t \in [0; T] \quad (8)$$

$$x_i = x_i^0, \quad i = \overline{1, n} \quad (9)$$

**Частичная неопределенность в кинетических данных**

$$k = (k^{(1)}, k^{(2)}, \dots, k^{(m)})^T \quad (10)$$

$$k^{(j)} = [\underline{k}_j, \overline{k}_j]$$



**Поиск решения в виде**

$$x = (x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(n)})^T \quad (11)$$

$$x^{(i)} = [\underline{x}_i, \overline{x}_i]$$

$$f_i = \sum_{j=1}^m \nu_{ij} \omega_j \quad \omega_j = \frac{r_j}{C_0} \quad r_j = k_j \prod_{i=1}^m C_{A_i}^{\alpha_i}$$

$x_i$  – концентрация  $i$  – го компонента в мольных долях

$x = (x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(n)})^T$  – вектор концентраций веществ

$n$  – число веществ, вступающих в реакцию

$k = (k^{(1)}, k^{(2)}, \dots, k^{(m)})^T$  – вектор кинетических параметров

$m$  – число элементарных стадий реакции

$T$  – время протекания реакции

$C_{A_i}^{\alpha_i}$  – концентрация реагента  $A_i$  в степени, равной стехиометрическому коэффициенту  $\alpha_i$  в уравнении реакции

$\nu_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты веществ

$\omega_j$  – приведенные скорости, соответствующие стадиям реакции

$r_j$  – скорость  $j$ -ой элементарной реакции

$C_0$  – начальная суммарная концентрация

# Построение решения прямой кинетической задачи методами интервального анализа

Непосредственная замена в алгоритме численного метода всех арифметических операций и функций над вещественными числами их интервальными аналогами (4), преобразующие интервалы вида (1), содержащие эти числа

## Недостаток

Эффект Мура<sup>1</sup> — чрезмерное увеличение ширины интервального решения по сравнению с истинным

Применение двусторонних и интервальных методов решения задачи Коши для систем обыкновенных дифференциальных уравнений:

- Двусторонний метод<sup>2</sup>;
- Методы, основанные на мажорантах С.М.Лозинского и др

## Недостатки:

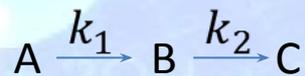
- значительный объём аналитических вычислений и преобразований;
- сложность пошаговой алгоритмизации;
- необходимость в привлечении специализированных «интервальных» библиотек, математических пакетов и др.

Необходимость в разработке модернизированного интервального метода, адаптированного для решения прямой задачи химической кинетики, сочетающего в себе удобство алгоритмизации и компьютерной реализации.

<sup>1</sup>Moore, R. E. Interval Analysis / R. E. Moore. — Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1966. — 145 p.

<sup>2</sup>Добронев, Б. С. Двусторонние численные методы / Б. С. Добронев, В. В. Шайдунов. — Новосибирск: Наука, 1990. — 216 с.

# Демонстрация эффекта Мура



$$w_1 = k_1 x_1$$

$$w_2 = k_2 x_2$$

$$t \in [0; 5]$$

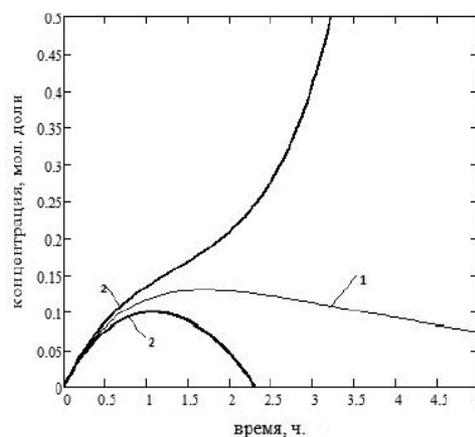
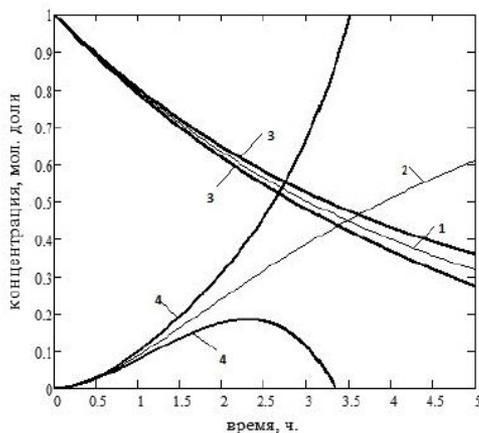
$$x_1 = [1; 1]$$

$$x_2 = x_3 = [0; 0]$$

$$k_1 = [0.2231; 1.164], \quad k_2 = [0.2369; 1.236].$$

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 = -k_1 x_1, \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2, \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 = k_2 x_2, \end{cases}$$

$$x_1(0) = x_1^0, \quad x_2(0) = x_2^0, \quad x_3(0) = x_3^0.$$



1,2 – решения для  $A, C$  соответственно при средних значениях параметров, 3,4 – двусторонние ограничения решений для  $A, C$  соответственно б) 1 – решение для  $B$  при средних значениях параметров, 2 – двусторонние ограничения решений для  $B$ .

# Двусторонний метод

изотонной

$$y \leq z \Rightarrow f(y) \leq f(z) \quad (12)$$

антитонной

$$y \leq z \Rightarrow f(y) \geq f(z) \quad (13)$$

$$f(y, z) = [f, \bar{f}], \quad (14)$$

где  $\underline{f}(y, z) = f(y, \bar{z})$ ,  $\bar{f}(y, z) = f(\bar{y}, z)$

$$\begin{cases} \underline{x}' = f(t, \underline{x}, k^1), \\ \bar{x}' = f(t, \bar{x}, k^2), \\ \underline{x}(0) = \underline{x}_0, \\ \bar{x}(0) = \bar{x}_0, \end{cases} \quad (15)$$

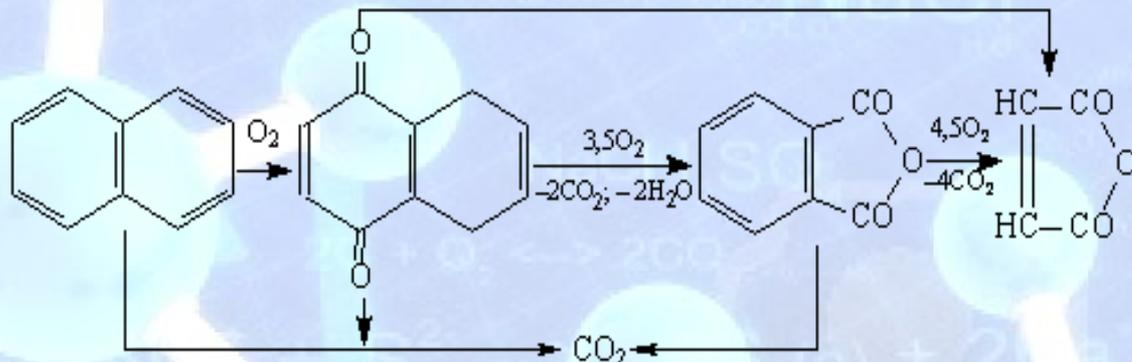
Лемма 1. Пусть выполнены следующие условия:

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \geq 0, i \neq j, i, j = \overline{1, n} \quad (16)$$

$$\operatorname{sgn} \frac{\partial f_i}{\partial k_j} = \operatorname{const}, j: \operatorname{wid}(\mathbf{k}_j) \neq 0, \forall k \in \mathbf{k}, \forall x \in \mathbf{x} \quad (17)$$

# Математическая модель реакции получения фталевого ангидрида

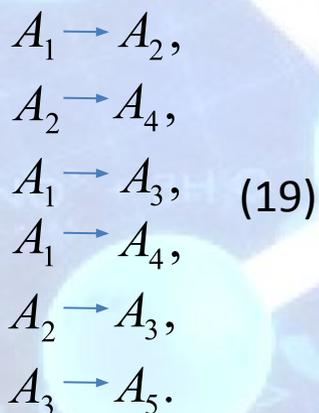
Схема химических превращений при получении фталевого ангидрида из нафталина



Обозначение компонентов в кинетической схеме

- $A_1$  - нафталин (исходное вещество)
- $A_2$  - нафтохинон
- $A_3$  - фталевый ангидрид (целевой продукт) (18)
- $A_4$  - углекислый газ
- $A_5$  - малеиновый ангидрид

Кинетическая схема реакции



Кинетическая уравнения

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= k_1 x_1 \\
 \omega_2 &= k_2 x_2 \\
 \omega_3 &= k_3 x_1 \\
 \omega_4 &= k_4 x_1 \\
 \omega_5 &= k_5 x_2 \\
 \omega_6 &= k_6 x_3
 \end{aligned}
 \quad (20)$$

Матрица стехиометрических коэффициентов

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

# Математическая модель реакции получения фталевого ангидрида

Математическая модель реакции

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x, k), \quad t \in [0; T] \quad (21)$$

$$x_i = x_i^0, \quad i = \overline{1, 5} \quad (22)$$

$$f_1(t, x, k) = -w_1 - w_3 - w_4 = -k_1 x_1 - k_3 x_1 - k_4 x_1,$$

$$f_2(t, x, k) = w_1 - w_2 - w_5 = k_1 x_1 - k_2 x_2 - k_5 x_2,$$

$$f_3(t, x, k) = w_3 + w_5 - w_6 = k_3 x_1 + k_5 x_2 - k_6 x_3, \quad (23)$$

$$f_4(t, x, k) = w_2 + w_4 = k_2 x_2 + k_4 x_1,$$

$$f_5(t, x, k) = w_6 = k_6 x_3.$$

# Построение решения прямой кинетической задачи реакции получения фталевого ангидрида методами интервального анализа

$$x_1 = 1, x_i = 0, i = \overline{1,5} \quad (24)$$

$$T = 620K \quad t \in [0;0.6]ч.$$

$$\begin{aligned} k_1 &= 3.292, & k_2 &= 0.637, \\ k_3 &= 1.847, & k_4 &= 0.497, \\ k_5 &= 2.797, & k_6 &= 0.037. \end{aligned} \quad (25)$$



$$\begin{aligned} k_1 &= [3.19324; 3.39076] & k_2 &= [0.61789; 0.65611] \\ k_3 &= [1.78577; 1.89523] & k_4 &= [0.48209; 0.51191] \\ k_5 &= [2.71309; 2.88091] & k_6 &= [0.03589; 0.03811]. \end{aligned} \quad (26)$$

## Построение решения прямой кинетической задачи реакции получения фталевого ангидрида методами интервального анализа

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -k_1 x_1 - k_3 x_1 - k_4 x_1, \\ \dot{x}_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2 - k_5 x_2, \\ \dot{x}_3 = k_3 x_1 + k_5 x_2 - k_6 x_3, \\ \dot{x}_4 = k_2 x_2 + k_4 x_1, \\ \dot{x}_5 = k_6 x_3 \end{cases} \quad (27)$$

	Параметры, по которым выполнено условие изотонности	Параметры, по которым выполнено условие антитонности
$f_1$	$k_2 \ k_5 \ k_6$	$k_1 \ k_3 \ k_4$
$f_2$	$k_1 \ k_3 \ k_4 \ k_6$	$k_2 \ k_5$
$f_3$	$k_1 \ k_2 \ k_3 \ k_4 \ k_5$	$k_6$
$f_4$	$k_1 \ k_2 \ k_3 \ k_4 \ k_5 \ k_6$	-
$f_5$	$k_1 \ k_2 \ k_3 \ k_4 \ k_5 \ k_6$	-

Таблица 1. Выполнение условий монотонности по параметрам при решении прямой задачи двусторонним методом для реакции получения фталевого ангидрида

$$\begin{cases} \underline{\dot{x}}_1 = -\underline{k}_1 \underline{x}_1 - \underline{k}_3 \underline{x}_1 - \underline{k}_4 \underline{x}_1, \\ \underline{\dot{x}}_2 = \underline{k}_1 \underline{x}_1 - \underline{k}_2 \underline{x}_2 - \underline{k}_5 \underline{x}_2, \\ \underline{\dot{x}}_3 = \underline{k}_3 \underline{x}_1 + \underline{k}_5 \underline{x}_2 - \underline{k}_6 \underline{x}_3, \\ \underline{\dot{x}}_4 = \underline{k}_2 \underline{x}_2 + \underline{k}_4 \underline{x}_1, \\ \underline{\dot{x}}_5 = \underline{k}_6 \underline{x}_3, \end{cases} \quad (28)$$

$$\begin{cases} \overline{\dot{x}}_1 = -\overline{k}_1 \overline{x}_1 - \overline{k}_3 \overline{x}_1 - \overline{k}_4 \overline{x}_1, \\ \overline{\dot{x}}_2 = \overline{k}_1 \overline{x}_1 - \overline{k}_2 \overline{x}_2 - \overline{k}_5 \overline{x}_2, \\ \overline{\dot{x}}_3 = \overline{k}_3 \overline{x}_1 + \overline{k}_5 \overline{x}_2 - \overline{k}_6 \overline{x}_3, \\ \overline{\dot{x}}_4 = \overline{k}_2 \overline{x}_2 + \overline{k}_4 \overline{x}_1, \\ \overline{\dot{x}}_5 = \overline{k}_6 \overline{x}_3, \end{cases} \quad (29)$$

## Результаты вычислительного эксперимента реакции получения фталевого ангидрида

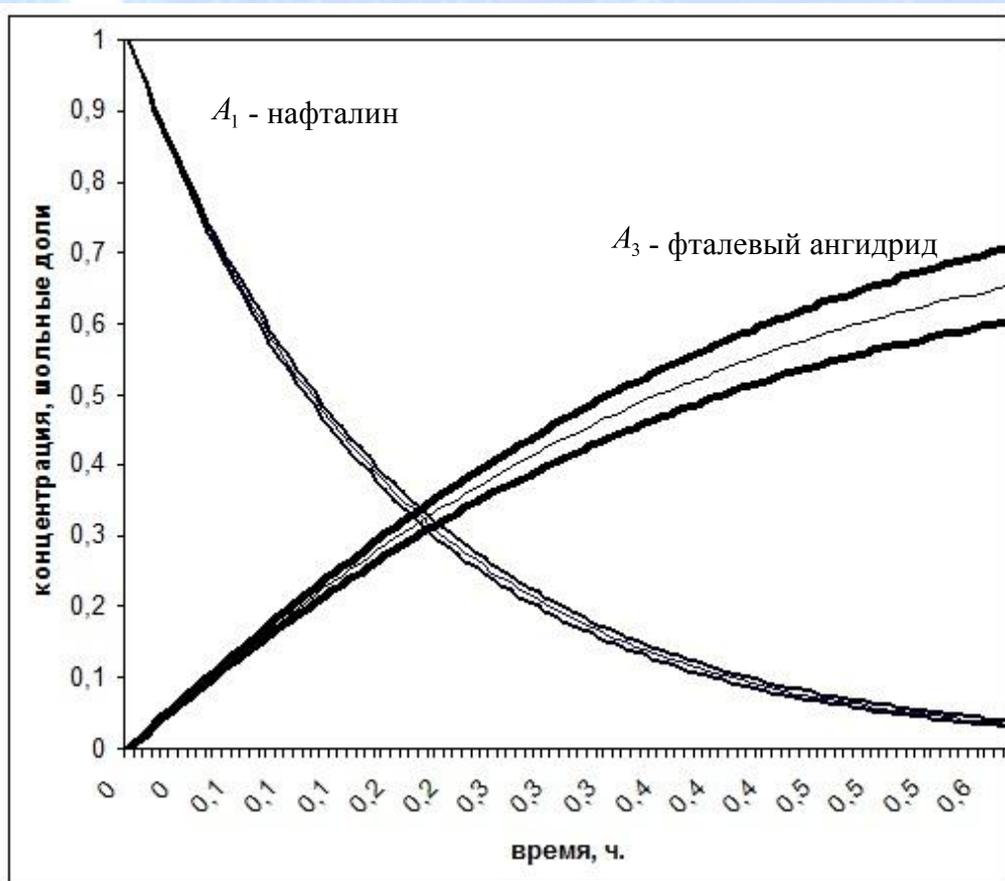


Рис 1. Решение прямой интервальной задачи для реакции получения фталевого ангидрида.

$$k_j = [\underline{k}_j; \overline{k}_j] = [k_j - \lambda k_j; k_j + \lambda k_j] \quad (30)$$



$$\lambda = 0.03 \quad j = \overline{1,6}$$

Концентрации веществ на выходе, лежащие в пределах средней относительной погрешности от решения, соответствующего средним значениям параметров

$$\delta(A_1) = 11,01\%$$

$$\delta(A_2) = 11,39\%$$

$$\delta(A_3) = 8,16\%$$

$$\delta(A_4) = 8,07\%$$

$$\delta(A_5) = 9,92\%$$



# Выводы:



Разработан алгоритм интервального решения прямой задачи химической кинетики в условиях неопределённости кинетических данных, основанный на методах интервального анализа, адаптированный к решению задач химической кинетики.



На основе разработанного алгоритма создано программное обеспечение, позволяющее решать прямую задачу химической кинетики



С помощью разработанного программного обеспечения проведен вычислительный эксперимент по интервальному решению прямой кинетической задачи в условиях неопределенности кинетических данных на примере реакции получения фталевого ангидрида

# Публикации

- 1) «Математическое моделирование процессов и систем», в всероссийская научно-практическая конференция, Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

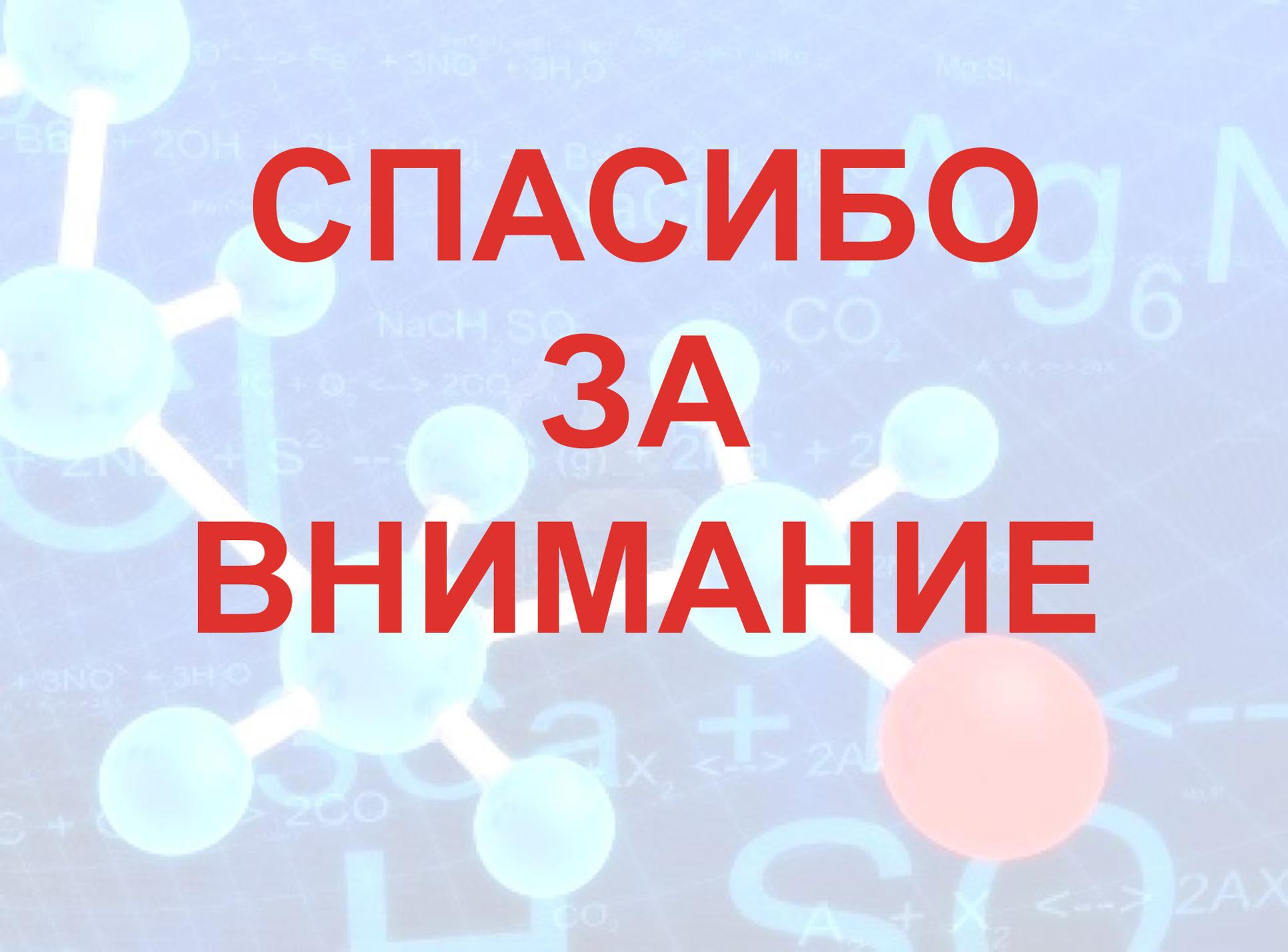
**Построение математической модели процесса получения фталевого ангидрида методами интервального анализа**

- 2) «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство», всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, «Уфимский государственный нефтяной технический университет» филиал ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Стерлитамак

**Компьютерное моделирование процесса получения фталевого ангидрида модернизированным двусторонним методом**

## Кандидатские экзамены

- 1) Физическая химия (хорошо)
- 2) Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ(отлично)

The background features a light blue grid with various chemical formulas and symbols in a lighter blue font, including  $\text{Fe} + 3\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSi}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{SO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{A}_2$ , and  $\text{X}_2$ . A molecular model is visible on the left side, consisting of several light blue spheres connected by yellow rods, with one larger red sphere on the right side.

**СПАСИБО  
ЗА  
ВНИМАНИЕ**