

*На правах рукописи*



004603811

**Аристархов Антон Владимирович**

**ОБЛАСТИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**02.00.04 – Физическая химия**

**05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы  
и комплексы программ**

**10 ИЮН 2010**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Аристархов'.

**Уфа – 2010**

Работа выполнена в лаборатории математической химии Учреждения Российской академии наук «Институт нефтехимии и катализа РАН»

**Научные руководители:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Сливак Семен Израилевич**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Асадуллин Рамиль Мидхатович**

доктор физико-математических наук,  
**Померанцев Алексей Леонидович**

**Ведущая организация:** ГОУ ВПО «Бирская государственная  
социально-педагогическая академия»

Защита диссертации состоится 17 июня 2010 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 в ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет» по адресу: 450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, химический факультет, ауд. 305, e-mail: dissovet2@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет».

Автореферат разослан «14» мая 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н., профессор



Прочухан Ю.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Исследование механизма сложной химической реакции, математическое моделирование каталитического процесса, определение условий его промышленной реализации требуют детального исследования кинетики рассматриваемой реакции. Построение и анализ кинетической модели есть один из этапов идентификации механизма сложной химической реакции. Кинетическая модель включает стадийную схему реакции, уравнения скорости каждой элементарной стадии, зависимости кинетических параметров от температуры, численные значения параметров.

Кинетическая модель является основой математического моделирования химических реакций. Чтобы построить любую модель, необходимо знать её основные элементы, основные законы, которые модель должна отразить, алгоритм построения. Таким образом, для построения кинетической модели нужно знать химические вещества и элементарные стадии, которые являются её основными элементами, основным законом является закон действующих масс, а алгоритмом построения – методы вывода кинетических уравнений и методы поиска кинетических констант.

Задача численного определения параметров кинетических моделей относится к классу обратных задач идентификации механизмов сложных химических реакций, основная сложность которых – недостаточная информативность измерений. Гипотетические схемы о механизмах реакций включают большое количество веществ и реакций между ними. Математическое описание реакций представляет собой систему дифференциальных уравнений, число неизвестных которой равно числу участвующих в реакции веществ. В то же время непосредственному измерению доступна только часть из этих веществ, поэтому возникает обратная задача определения параметров системы дифференциальных уравнений (констант скоростей химических реакций), воспроизводящих часть ее решений. Следствием недостаточной информативности может стать неединственность решения обратной задачи.

Кинетические измерения задаются внутри некоторого интервала точности, определяемого величиной погрешности измерений. Решением обратной задачи определения кинетических параметров становится некоторая область, вариация кинетических констант внутри которой сохраняет требуемое качество описания измерений.

Классическая постановка задачи математической обработки эксперимента решает эту задачу методом максимального правдоподобия и путем определения статистических доверительных интервалов. В этом случае необходимо знание статистического закона распределения погрешности измерений, которое для реальных систем, как правило,

отсутствует.

Другая постановка расчета области неопределенности констант была сделана Л. В. Канторовичем. Она не требует знания информации о статистических свойствах распределения погрешности измерений. Необходимо только знание величины предельно допустимой погрешности эксперимента. Такая информация, как правило, присутствует у экспериментатора.

**Целью представленной работы** является развитие методов определения областей по кинетическим константам, каждая точка внутри которых описывает измерения в пределах их вариации, допускаемой величиной предельно допустимой погрешности.

#### **Задачи исследования:**

- определение кинетических параметров реакции, минимизирующих критерий соответствия расчета эксперименту;
- постановка проблемы расчета областей неопределенности решения обратных задач химической кинетики;
- разработка методов и алгоритмов нахождения областей неопределенности пространства кинетических параметров с использованием многопроцессорных технологий;
- создание пакета прикладных программ, реализующих разработанные алгоритмы;
- проведение вычислительного эксперимента и расчет областей неопределенности для реакции гидроалюминирования олефинов.

#### **Научная новизна работы:**

1. Сформулирована задача нахождения областей неопределенности решения обратных задач химической кинетики.
2. Разработан метод и алгоритм нахождения областей и интервалов неопределенности.
3. Создан комплекс программ для расчета областей с использованием многопроцессорных вычислений.
4. Проведен вычислительный эксперимент для реакции гидроалюминирования олефинов, на основе которого определены области параметров для реакции гидроалюминирования олефинов под действием  $AlBu^i_3$ ,  $ClAlBu^i_2$ ,  $HAiBu^i_2$  при условии вариации измерений в пределах их погрешности. Проведен анализ взаимного соответствия различных частных кинетических схем реакции, выделены кинетические схемы с минимальным числом стадий, описывающие заданные массивы измерений.

## **Практическая значимость работы**

Разработанный программный комплекс обладает дружественным интерфейсом и высоким уровнем сервиса, позволяющим использовать его непосредственно конечному пользователю, т.е. химику-экспериментатору. Программный продукт используется для расчета областей неопределенности кинетических параметров реакций металлокомплексного катализа, внедрен в практику работы экспериментальных лабораторий Учреждения Российской академии наук «Институт нефтехимии и катализа РАН» (ИНК РАН), применяется для построения кинетических моделей сложных каталитических реакций, в том числе промышленно значимых. Разработанный программный продукт используется при чтении курса «Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики» на кафедре математического моделирования ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет» (БашГУ).

## **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях и семинарах:

1. Всероссийская научно – практическая конференция «Обратные задачи в приложениях» (г. Бирск, 19 – 20 июня 2008г.).
2. Всероссийская молодежная конференция по квантовой и математической химии (г. Уфа, 6 – 9 октября 2008г.).
3. Международная научная конференция «Параллельные вычислительные технологии 2009» (г. Нижний Новгород, 30 марта – 3 апреля 2009г.).
4. Международная научная конференция «Параллельные вычислительные технологии 2010» (г. Уфа, 29 марта – 2 апреля 2010г.).
5. Научные семинары лаборатории математической химии ИНК РАН, математического и химического факультетов БашГУ.

## **Публикации**

По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций, и 5 работ в сборниках трудов Международных и Всероссийских научных конференций.

## **Структура и объем диссертации**

Материал диссертационной работы изложен на 103 страницах машинописного текста. Состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (102 наименования), содержит 6 таблиц и 33 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность проблемы, изложены цель и задачи исследований, представлены сведения по практической значимости и апробации работы.

В первой главе представлен литературный обзор. Исследованы вопросы математического моделирования сложных реакций металлокомплексного катализа. Выполнен вывод системы дифференциальных уравнений химической кинетики. Сформулированы прямая и обратная кинетические задачи, изложены методы их решения. Математическое решение прямой кинетической задачи означает решение построенной системы дифференциальных уравнений с заданными начальными концентрациями реагентов и значениями констант скоростей стадий, а обратной – минимизацию критерия отклонения экспериментальных данных от расчетных значений.

Рассмотрены наиболее известные методы минимизации функционалов при решении обратной кинетической задачи: метод градиента, метод нелинейных оценок, метод Ньютона-Рафсона, метод Дэвидона-Флетчера-Пауэлла и методы прямого поиска.

Рассмотрены существующие интервальные подходы при решении кинетических задач.

Во второй главе сформулирована задача нахождения областей неопределенности решения обратных задач химической кинетики.

Сложность при решении обратной кинетической задачи состоит в том, что измеряются не все компоненты решения, а только их часть, т.е. в недостаточной информативности эксперимента. Концентрации многих промежуточных реагентов столь малы, что не могут быть измерены, в силу чего экспериментальные данные оказываются недостаточно полными для однозначной оценки кинетических параметров схемы. В результате экспериментальные данные одинаково хорошо описывают целые области пространства кинетических параметров. Эти области отличаются от классических доверительных интервалов, поскольку в реальных системах для определения доверительных интервалов необходима информация о статистическом законе распределения погрешности измерения. Однако проверка таких предположений и учёт влияния неопределенностей исходных данных на конечные результаты остаются невозможными из-за отсутствия данных о погрешностях и их распределениях. При анализе данных стандартным допущением является принцип нормальности погрешностей, но многочисленные исследования показывают, что, обычно, погрешность измерения скорее ограничена, чем нормальна.

Нами при решении поставленной задачи в качестве критерия соответствия расчета измерениям используется система неравенств, которая

характеризует вариацию экспериментальных данных в пределах величины их погрешности:

$$\sum_{j=1}^s |y_{ij}^p - y_{ij}^s| \leq \varepsilon_i, \quad i = \overline{1, n}, \quad (1)$$

где  $n$  – число измеряемых концентраций,  $s$  – число замеров каждой из компонент,  $y_{ij}^p$  – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ,  $y_{ij}^s$  – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ,  $\varepsilon_i$  – предельно допустимая погрешность измерений.

Интервал неопределенности по параметру  $k_q$  есть отрезок, вариация константы внутри которого сохраняет совместность системы (1):

$$d_q = [\min k_q, \max k_q], \quad q = \overline{1, N}, \quad (2)$$

где  $N$  – количество констант.

Постановка задачи нахождения интервала неопределенности при условии удовлетворения (1) принадлежит Л.В.Канторовичу<sup>1</sup> и была развита им в задаче применения линейного программирования при математической обработке измерений.

Такой подход, использующий информацию об ограниченности погрешностей, соответствует сложившейся практике обработки экспериментальных данных. Предположение об ограниченности погрешности, с практической точки зрения, выглядит более обоснованным, чем традиционное допущение о нормальности, а, следовательно, и неограниченности погрешностей.

Задача расчета области неопределенности разбивается на две подзадачи.

**Первая подзадача.** Нахождение хотя бы одного набора констант, удовлетворяющего системе неравенств (1).

Для этого необходимо решить задачу минимизации критерия соответствия расчетных и экспериментальных данных:

$$EE = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s |y_{ij}^p - y_{ij}^s|. \quad (3)$$

Результатом решения этой задачи являются значения величин  $k_1^0, k_2^0, \dots, k_z^0$  соответствующие наилучшему (в некотором смысле) приближению к реальным константам. Если же при подстановке этих констант в систему дифференциальных уравнений, описывающих

<sup>1</sup> Канторович Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений // Сибирский математический журнал. – 1962. – Т. 3, №5. – С. 701-709

кинетическую реакцию, и решении прямой задачи нахождения расчетных значений концентраций компонентов они не удовлетворяют системе неравенств, то это может означать, что были взяты слишком маленькие значения погрешности  $\varepsilon_i$ , либо среди замеров есть один или несколько неверных.

**Вторая подзадача.** Нахождение области неопределенности, каждая точка внутри которой удовлетворяет системе неравенств (1).

Задача нахождения области была поставлена как задача нахождения проекций многомерной области на двумерную плоскость по паре кинетических констант. Таким образом, область представляет собой множество значений пары констант  $(k_x, k_y)$  при фиксированных остальных константах. Для нахождения проекции области неопределенности используется перебор, организованный следующим образом. После решения первой подзадачи мы имеем набор констант, удовлетворяющий системе неравенств, а, следовательно, принадлежащий искомой области, допустим  $(k_1^0, k_2^0, \dots, k_x^0, \dots, k_y^0, \dots, k_z^0)$ . Этот набор будет служить нам начальной точкой поиска. Зафиксируем все константы, кроме  $k_x$  и  $k_y$ . Теперь зафиксируем одну из этих двух констант, допустим  $k_x$ , и найдем интервал неопределенности для константы  $k_y$ .

Прибавим к константе  $k_y$  некоторый шаг  $h_1$ . В результате получим набор констант  $(k_1^0, k_2^0, \dots, k_x, \dots, k_y + h_1, \dots, k_z^0)$ . С этим набором констант решаем прямую задачу и проверяем совместность системы (1). Если полученное решение удовлетворяет системе неравенств, делаем ещё один шаг  $h_1$ . Эту процедуру продолжаем до тех пор, пока не будет найдена точка, не удовлетворяющая системе неравенств. Значение константы на предыдущем шаге будем считать правой границей искомого интервала ( $\max k_y$ ). Для нахождения левой границы ( $\min k_y$ ) последовательность действий аналогична, за тем исключением, что вместо шага  $h_1$  следует взять  $-h_1$ .

Далее, вместо константы  $k_x$  возьмем  $k_x + h_2$ , для которой опять найдем интервал неопределенности по  $k_y$ . Продолжим эту процедуру до тех пор, пока не достигнем правой границы области. Затем, для нахождения левой границы, повторяем ту же процедуру, только вместо шага  $h_2$  берем  $-h_2$ . Таким образом, мы получим искомую область неопределенности для пары констант  $(k_x, k_y)$ .

Предложенный метод поиска области неопределенности имеет большую вычислительную сложность. В каждой точке области необходимо



решать прямую задачу – систему дифференциальных уравнений, после чего проверять совместность системы неравенств. Следует учитывать и то, что количество таких областей для  $z$  кинетических констант будет рано числу сочетаний из  $z$  по 2:

$$C_z^2 = \frac{z!}{2!(z-2)!} = \frac{z(z-1)}{2} \quad (4)$$

Такой способ нахождения области неопределенности методом перебора по точкам множества является весьма трудоемкой задачей и требует большого объема вычислений. Эффективным средством решения таких ресурсоёмких задач является использование технологии параллельных вычислений на распределенных системах кластерного типа.

В третьей главе описывается применение технологии параллельных вычислений на современных распределенных системах для задач большой вычислительной сложности.<sup>2</sup>

Одним из факторов эффективного использования высокопроизводительной многопроцессорной вычислительной техники является применение специальных методов математического моделирования. В связи с этим, одной из задач современной науки является развитие технологии математического моделирования, рассматривающей многопроцессорные вычислительные системы как основной аппарат для вычислений. Так же стоит отметить, что методы моделирования с использованием высокопроизводительных компьютеров часто оказываются единственным способом получения информации об исследуемых явлениях, так как возможности теоретического и экспериментального изучения этих явлений ограничены методическими и техническими трудностями.

Однако, наряду с возможностями, предоставляемыми многопроцессорной вычислительной техникой, существуют и требования к используемым алгоритмам:

- обеспечение равномерного распределения вычислительной нагрузки по процессорам;

- ускорение расчетов при увеличении числа процессоров;
- обмен данными между процессорами для продолжения расчета;
- снижение объема передаваемой информации при обмене;
- снижение числа обменов данными между процессорами;
- обеспечение масштабируемости и переносимости программы.

Выполнение этих требований, связанных с применением распределенных вычислений к поставленной задаче является одной из целей данной работы.

Автором предложен метод нахождения областей неопределенности с

---

<sup>2</sup> Автор благодарит к.ф.-м.н., с.н.с. лаб. мат. химии ИНК РАН Губайдуллина И.М. за помощь в работе на всех этапах ее выполнения

использованием многопроцессорной вычислительной техники. Пример нахождения области показан на рис. 1.

Распараллеливание вычислительного процесса выполняется по схеме «менеджер-исполнитель»:

- процессор-менеджер владеет информацией о начальной точке  $XU$ , принадлежащей искомой области (получена решением обратной задачи);
- он передает всем процессорам-исполнителям координаты по оси  $OK_i$  с ординатой исходной точки;
- каждый процессор-исполнитель находит верхнее и нижнее значение области ( $OY'(n)$  и  $OY''(n)$ ) и передает их процессору-менеджеру;
- когда все пары координат переданы, исполнители получают новые значения (координаты по оси  $OK_i$ ) для определения границ области;
- после окончания счета область выводится на графике.

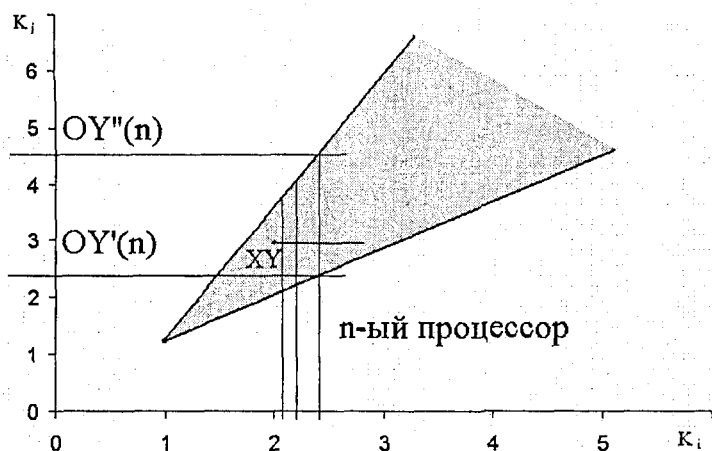


Рис.1. Пример нахождения области

При разработке параллельных алгоритмов принципиальным моментом является анализ эффективности использования параллелизма, состоящий обычно в оценке получаемого ускорения процесса вычислений. Ускорение, получаемое при использовании параллельного алгоритма для  $p$  процессоров, по сравнению с последовательным вариантом выполнения вычислений, определяется отношением времени исполнения исходной программы к времени исполнения распараллеленной программы на  $p$  процессорах:

$$S_p = \frac{T_1}{T_p}, \quad (5)$$

где  $T_1$  – время исполнения исходной программы,  $T_p$  – время исполнения

распараллеленной программы на  $p$  процессорах. В идеальном случае (отсутствие накладных расходов на организацию параллелизма) ускорение равно  $p$ .

Эффективность использования параллельным алгоритмом процессоров при решении задачи определяется соотношением:

$$E_p = \frac{S_p}{p}, \quad (6)$$

где  $S_p$  – ускорение,  $p$  – количество процессоров.

Теоретически должно быть  $S_p \leq p$  и  $E_p \leq 1$ . Если алгоритм достигает максимального ускорения ( $S_p=p$ ), то  $E_p=1$ , получение таких идеальных величин может быть обеспечено не для всех вычислительно трудоемких задач. На практике эффективность убывает при увеличении числа процессоров. Это связано с тем, во-первых, практически никакой алгоритм не позволяет на всех этапах эффективно использовать все процессоры системы, во-вторых, всегда есть затраты времени на обмен данными между процессорами, увеличивающие время выполнения параллельного алгоритма, и, в-третьих, параллельный алгоритм всегда содержит некоторое количество дополнительных действий, связанных с управлением параллельной программой и синхронизацией ее частей, что также увеличивает общее время вычислений.

**Четвертая глава** посвящена определению численных значений кинетических констант для реакции гидроалюминирования олефинов и расчету их областей неопределенности.

В Институте нефтехимии и катализа РАН под руководством директора института, чл.-корр. РАН У.М. Джемилева поставлена задача исследования механизмов сложных реакций металлокомплексного катализа, в частности, цикло-, гидро- и карбометаллирования олефинов. На основании гипотезы о протекании реакции гидроалюминирования олефинов были рассмотрены три возможные схемы в зависимости от типа аллюминийорганического соединения (АОС):  $\text{HAlBu}_2^i$  (диизобутилаллюминийгидрид, сокращенно ДИБАГ),  $\text{ClAlBu}_2^i$  (диизобутилаллюминийхлорид – ДИБАХ),  $\text{AlBu}_3^i$  (триизобутилаллюминий – ТИБА).

Экспериментально кинетика реакции изучалась в лаборатории структурной химии ИНК РАН под руководством д.х.н., проф. Халилова Л.М. и к.х.н. Парфеновой Л.В. Используемые в расчетах экспериментальные данные взяты из работы Вильдановой Р.Ф.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Вильданова Р.Ф. Новые гидроталлирующие реагенты на основе комплексов  $\text{L}_2\text{ZrH}_2$  и  $\text{X}_n\text{AlR}_{3-n}$  и механизм их действия: Дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2007.-105 с.

Обобщенный механизм каталитического гидроалюминирования алкенов алюминийорганическими соединениями  $XAlBu_2^i$  (где  $X=H, Cl, Bu^i$ ) в присутствии  $Cp_2ZrCl_2$  представлен на рис. 2.

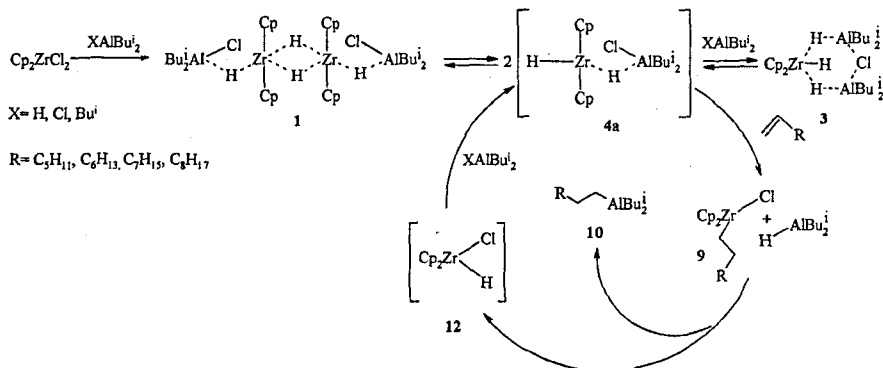


Рис. 2. Обобщенный механизм каталитического гидроалюминирования алкенов АОС

На основании схемы, представленной на рис. 2, последовательность химических превращений и соответствующие кинетические уравнения для реакции  $1b \rightarrow 9 + 10$  имеют следующий вид:

$$A_1 \leftrightarrow 2A_2 \quad W_1 = k_1X_1 - k_2X_2^2$$

$$A_2 + A_3 \rightarrow A_4 + A_5 \quad W_2 = k_3X_2X_3$$

$$A_2 + A_3 \rightarrow A_6 + A_7 \quad W_3 = k_4X_2X_3$$

$$A_7 + A_5 \rightarrow A_2 \quad W_4 = k_5X_7X_5$$

$$A_2 + A_5 \leftrightarrow A_8 \quad W_5 = k_6X_2X_5 - k_7X_8$$

Частные случаи для каждого из типов АОС, для реакции  $1b \rightarrow 3b$ :  
 для  $HAIBu_2^i$  (ДИБАГ):

$$A_1 \leftrightarrow 2A_2 \quad W_1 = k_1X_1 - k_2X_2^2$$

$$A_2 + A_5 \leftrightarrow A_8 \quad W_2 = k_6X_2X_5 - k_7X_8$$

для  $ClAlBu_2^i$  (ДИБАХ):

$$A_1 \leftrightarrow 2A_2 \quad W_1 = k_1X_1 - k_2X_2^2$$

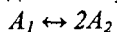
$$A_2 + A_9 \rightarrow A_5 + A_{10} \quad W_2 = k_8X_2X_9$$

$$A_{10} + A_9 \rightarrow A_{11} + A_{12} \quad W_3 = k_9X_9X_{10}$$

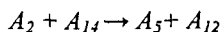
$$A_{12} \rightarrow A_2 + A_{13} \quad W_4 = k_{10}X_{12}$$

$$A_2 + A_5 \leftrightarrow A_8 \quad W_5 = k_6X_2X_5 - k_7X_8$$

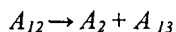
для  $\text{AlBu}_3^i$  (ТИБА):



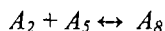
$$W_1 = k_1 X_1 - k_2 X_2^2$$



$$W_2 = k_{11} X_2 X_{14}$$



$$W_3 = k_{10} X_{12}$$



$$W_4 = k_6 X_2 X_5 - k_7 X_8$$

где  $A_1 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]_2$  (1b),  $A_2 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$  (4a),  $A_3 = \text{CH}_2\text{CHR}$ ,  $A_4 = \text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$  (9),  $A_5 = \text{HAlBu}_2$ ,  $A_6 = \text{Bu}_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$  (10),  $A_7 = \text{Cp}_2\text{ZrHCl}$  (12),  $A_8 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$  (3b),  $A_9 = \text{ClAlBu}_2$ ,  $A_{10} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2]$ ,  $A_{11} = \text{Cl}_2\text{AlBu}$ ,  $A_{12} = [\text{Cp}_2\text{ZrH} \cdot \text{Bu} \cdot \text{ClAlBu}_2]$ ,  $A_{13} = \text{C}_4\text{H}_8$ ,  $A_{14} = \text{AlBu}_3$ ,  $W_j$  - скорость  $j$ -ой стадии,  $X_i$  ( $i=1 \dots 14$ ) - мольные доли веществ  $A_1, \dots, A_{14}$ ,  $k_j$  - константа скорости  $j$ -ой реакции.

Тестирование описанной в главе 3 программы проведено при поиске областей неопределенности для частных реакций гидроалюминирования олефинов на суперкомпьютере МВС-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Для количества процессоров от 1 до 32 произведено измерение времени выполнения программы (рис. 3).

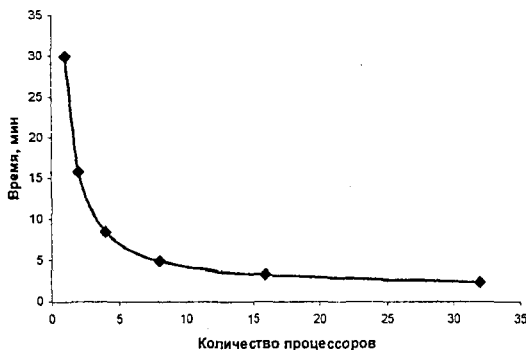


Рис. 3. Зависимость времени выполнения программы от количества процессоров

По формулам (5), (6) рассчитано получаемое ускорение и эффективность выполнения программы (рис. 4, 5).

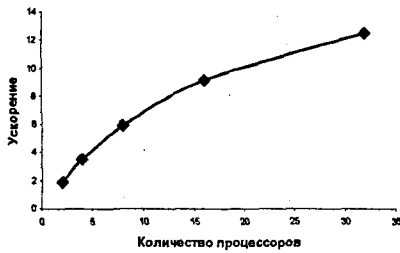


Рис. 4. Зависимость ускорения от количества процессоров

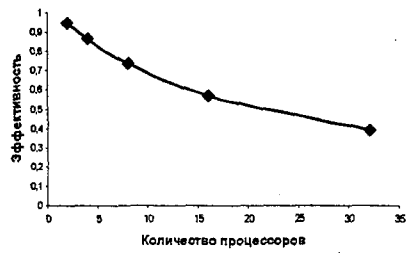


Рис. 5. Зависимость эффективности выполнения программы от количества процессоров

Для нахождения интервалов неопределенности для реакции гидроалюминирования олефинов под действием различных АОС в качестве соответствия расчету измерению используется система неравенств (7), характеризующая вариацию экспериментальных данных в пределах величины их погрешности. Поскольку измеряемыми веществами в реакции являются  $A_1$  и  $A_8$ , система имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^s |Y_{1j}^p - Y_{1j}^o| \leq \varepsilon_1 \\ \sum_{j=1}^s |Y_{8j}^p - Y_{8j}^o| \leq \varepsilon_8 \end{cases} \quad (7)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_8$  – предельно допустимые погрешности измерений,  $s$  – число замеров каждой из компонент.

Интервалы неопределенности для реакции гидроалюминирования олефинов имеют следующий вид (для  $\varepsilon_1 = \varepsilon_8 = 0.1$ ):

Для ДИБАГ, при  $t = -40^\circ\text{C}$

Константа скорости	Начальные данные	Интервал неопределенности
$k_1$	3.959	[1.35; 4.98]
$k_6$	15.781	[4.71; 21.14]
$k_2$	4.975	[3.92; 12.92]
$k_7$	1.724	[1.02; 4.92]

Для ДИБАХ, при  $t=-40^{\circ}\text{C}$

Константа скорости	Начальные данные	Интервал неопределенности
$k_1$	3.959	[1.49; 4.42]
$k_8$	0.14	[0.04; 0.16]
$k_9$	0.08	[0; 3.21]
$k_{10}$	0.08	[0; 2.14]
$k_6$	15.781	[4.32; 18.78]
$k_2$	4.975	[4.41; 15.22]
$k_7$	1.724	[1.43; 6.69]

Для ТИБА, при  $t=-40^{\circ}\text{C}$

Константа скорости	Начальные данные	Интервал неопределенности
$k_1$	3.959	[1.84; 4.99]
$k_{11}$	0.05	[0.01; 0.07]
$k_{10}$	0.08	[0; 3.18]
$k_6$	15.781	[5.73; 24]
$k_2$	4.975	[3.90; 11.22]
$k_7$	1.724	[1.09; 4.87]

Области неопределенности для некоторых пар кинетических констант реакции гидроалюминирования олефинов представлены на рис. 6-7.

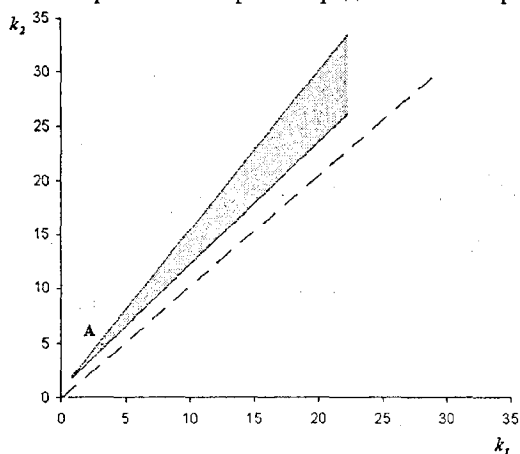


Рис. 6. Область неопределенности для констант  $k_1$  и  $k_2$  в случае ТИБА, при  $t=-40^{\circ}\text{C}$ .

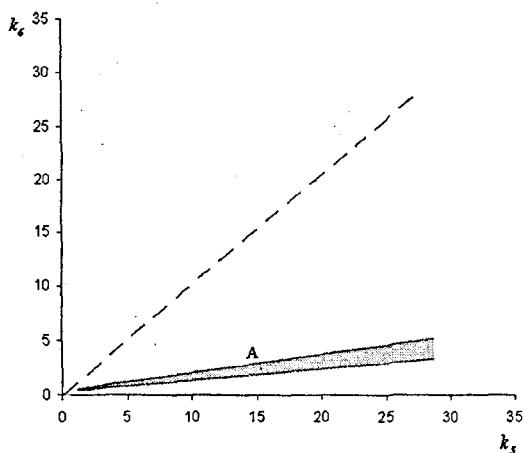


Рис. 7. Область неопределенности для констант  $k_6$  и  $k_7$  в случае ТИБА, при  $t = -40^\circ\text{C}$ .

Точкой А на рисунках обозначается начальная точка поиска области.

В работе Вильдановой Р.Ф. был сделан вывод, что, сравнивая скорости прямой и обратной реакции образования мономера  $A_2$  из комплекса  $A_1$ , равновесие смещено в сторону димерной формы. Самой быстрой оказалась стадия перехода мономера  $A_2$  в неактивный тригидридный комплекс  $A_8$ , а равновесие сильно смещено в сторону тригидридного комплекса. Были получены соотношения  $k_2 > k_1$ ,  $k_6 > k_7$ . Этот вывод был сделан на основе численных значений констант, минимизирующих критерий соответствия расчета измерению. Из рисунков видно, что область неопределенности находится внутри приведенных соотношений, что подтверждает выводы, сделанные в работе, и доказывает адекватность методики.

Из таблиц интервалов неопределенности для реакции гидроалюминирования олефинов видно, что некоторые интервалы включают точку 0. Это означает, что если взять данную кинетическую константу равной нулю, модель будет хорошо описывать имеющийся массив экспериментальных данных (в пределах величины погрешности). Для проверки этой гипотезы были построены графики соответствия расчетных значений и экспериментальных данных (рис. 8-9).

В качестве критерия соответствия был выбран функционал следующего вида:

$$E = \frac{1}{S} \sum_{j=1}^S |y_j^p - y_j^e| \cdot 100\%. \quad (8)$$



Для ТИБА кинетические константы (значение  $k_{10}$  было изменено на  $k_{10}=0$ ) принимают следующие значения:

$k_1$	3.959
$k_{11}$	0.05
$k_6$	15.781
$k_2$	4.9754
$k_7$	1.7244
$k_{10}$	0

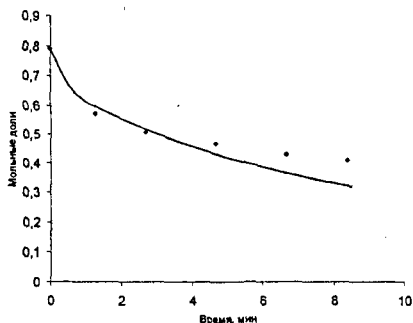


Рис. 8. График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных для продукта реакции  $A_1$  в случае ТИБА, при  $t=-40^\circ\text{C}$ .

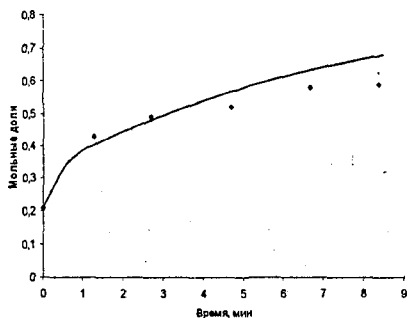


Рис. 9. График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных для продукта реакции  $A_8$  в случае ТИБА, при  $t=-40^\circ\text{C}$ .

Значение функционала  $E=9.8\%$ .

Для константы  $k_{11}$ , в интервал которой не входит точка 0, но очень близко к нему подходит, приравнивание последней к нулю дает следующие результаты соответствия (рис. 10-11).

Кинетические константы принимают следующие значения:

$k_1$	3.959
$k_{11}$	0
$k_6$	15.781
$k_2$	4.9754
$k_7$	1.7244
$k_{10}$	0.08

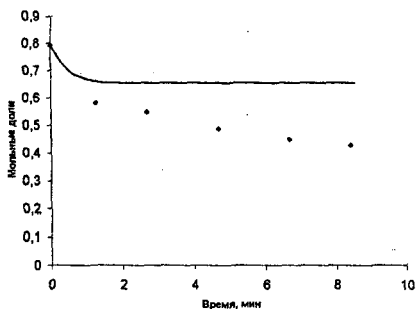


Рис. 10. График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных для продукта реакции  $A_1$  в случае ТИБА, при  $t=-40^{\circ}\text{C}$ .

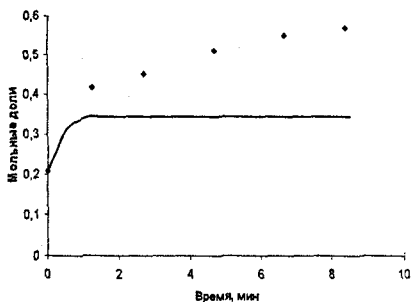


Рис. 11. График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных для продукта реакции  $A_8$  в случае ТИБА, при  $t=-40^{\circ}\text{C}$ .

Значение функционала  $E=19.5\%$ .

Как видно из графиков, данные кинетические константы плохо описывают эксперимент, что подтверждает тот факт, что за пределами допустимых интервалов погрешность выходит за рамки допустимой.

В случае ДИБАХ кинетическими константами, в интервалы которых входит точка 0, являются  $k_9$  и  $k_{10}$ . Приняв их значение равное 0, имеем:

$k_1$	3.959
$k_9$	0
$k_6$	15.781
$k_2$	4.9754
$k_7$	1.7244
$k_{10}$	0
$K_8$	0.14

Графики соответствия для этих констант представлены на рис. 12-13.

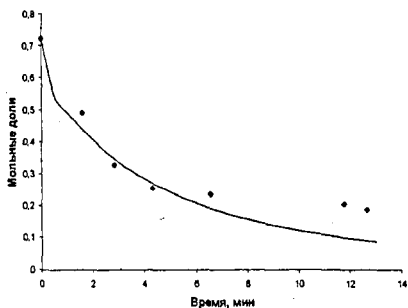


Рис. 12. График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных для продукта реакции  $A_1$  в случае ДИБАХ, при  $t = -40^\circ\text{C}$ .

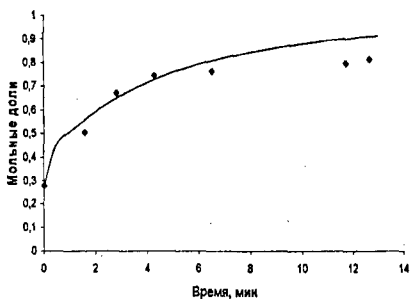


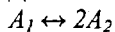
Рис. 13. График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных для продукта реакции  $A_3$  в случае ДИБАХ, при  $t = -40^\circ\text{C}$ .

Значение функционала  $E = 8.2\%$ .

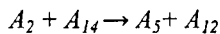
Как видно из графиков, данные кинетические константы хорошо описывают эксперимент, это говорит о том, что данные стадии с участием констант  $k_{10}$  в случае ТИБА (попытка исключить стадию с константой  $k_{11}$  не увенчалась успехом) и  $k_9, k_{10}$  в случае ДИБАХ можно исключить из кинетической схемы реакции.

Кинетические уравнения будут выглядеть следующим образом:

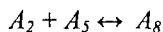
Для ТИБА



$$W_1 = k_1 X_1 - k_2 X_2^2$$

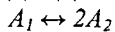


$$W_2 = k_{11} X_2 X_{14}$$

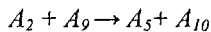


$$W_4 = k_6 X_2 X_5 - k_7 X_8$$

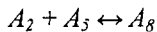
Для ДИБАХ



$$W_1 = k_1 X_1 - k_2 X_2^2$$



$$W_2 = k_8 X_2 X_9$$



$$W_5 = k_6 X_2 X_5 - k_7 X_8$$

На основе имеющегося массива экспериментальных данных такая модель достаточно хорошо описывает эксперимент (погрешность не превышает 10%).

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод нахождения областей и интервалов неопределенности кинетических параметров.

2. Реализован параллельный алгоритм решения поставленной задачи, повышающий эффективность ее решения.

3. Создан пакет прикладных программ OBLAST для расчета областей неопределенности кинетических параметров сложных химических реакций. Тестирование программного комплекса на суперкомпьютере МВС-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН показало адекватную работу алгоритма и подтвердило эффективность применения распараллеливания для повышения точности вычислений и уменьшения времени счета задачи.

4. Найдены области неопределенности кинетических параметров реакции гидроалюминирования олефинов при условии вариации измерений в пределах их погрешностей. На основе полученных результатов выделены кинетические схемы с минимальным числом стадий.

5. Программный продукт OBLAST внедрен в практику работы лабораторий Учреждения Российской академии наук «ИНК РАН» и применяется для построения кинетических моделей сложных реакций.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК

1. Аристархов А.В., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Обратная задача определения кинетических констант для реакции гидроалюминирования олефинов // Обозрение прикладной и промышленной математики, 2008, т.15, выпуск 5, С. 853-855.

2. Аристархов А.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Определение областей пространства кинетических параметров для частной реакции гидроалюминирования олефинов под действием  $AlBu_3^1$  // Вестник Башкирского университета, серия "Химия", 2008, т.13, №3(1), С. 840-843.

3. Аристархов А.В., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Определение областей пространства кинетических параметров и интервалов неопределенностей для частных реакций гидроалюминирования олефинов // Вестник Башкирского университета, серия "Химия", 2009, т.14, №4, С. 1331-1334.

### Публикации в других изданиях

4. Аристархов А.В., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Обратная задача поиска областей пространства кинетических параметров для реакции гидроалюминирования олефинов // Обратные задачи в приложениях. Сборник статей научно-практической конференции.- Бирск: БирГСПА, 2008. С. 141-144.

5. Аристархов А.В., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Задача нахождения областей кинетических параметров, для частной реакции гидроалюминирования олефинов под действием  $AlBu_3^1$  // Современные проблемы прикладной математики и математического моделирования: Материалы III Международной научной конференции. Часть 2.-Воронеж: «Научная книга», 2009.-с. 39-41.

6. Губайдуллин И.М., Аристархов А.В., Спивак С.И. Использование параллельных распределенных вычислений для определения областей пространства кинетических параметров // Труды международной научной конференции "Параллельные вычислительные технологии", г. Нижний Новгород, 2009. С. 439-443.

7. Аристархов А.В., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Определение двумерных областей пространства кинетических параметров для частной реакции гидроалюминирования олефинов под действием  $AlBu_3^1$  // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции "Финансовая и актуарная математика", г. Нефтекамск, 2009.

8. Аристархов А.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Технология параллельных вычислений при определении областей неопределенности по кинетическим параметрам // Труды международной научной конференции "Параллельные вычислительные технологии", г. Уфа, 2010. С. 653.

Соискатель



Аристархов А.В.

**Аристархов Антон Владимирович**

**ОБЛАСТИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ  
ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

*Лицензия на издательскую деятельность  
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 12.05.2010 г. Формат 60x84/16.  
Усл. печ. л. 1,38. Уч.-изд. л. 1,44.  
Тираж 100 экз. Заказ 344.

*Редакционно-издательский центр  
Башкирского государственного университета  
450074, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке  
Башкирского государственного университета  
450074, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*