Тихонова, Маргарита Владимировна. Обратные задачи химической кинетики на основе индексного метода условной глобальной оптимизации : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 02.00.04 / Тихонова Маргарита Владимировна; [Место защиты: Башкир. гос. ун-т].- Уфа, 2013.- 154 с.: ил. РГБ ОД, 61 14-1/63

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук

Тихонова Маргарита Владимировна

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ

КИНЕТИКИ НА ОСНОВЕ ИНДЕКСНОГО

МЕТОДА УСЛОВНОЙ ГЛОБАЛВНОЙ

ОПТИМИЗАЦИИ

02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,

профессор Спивак С.И

Уфа - 2013

Содержание

Введение 6

Глава 1. Литературный обзор 12

1.1. Кинетический подход к исследованию механизмов химиче¬ских реакций 12

1.1.1. Понятие кинетической модели химической реакции . 12

1.1.2. Обратные задачи химической кинетики и проблема

неоднозначности 20

1.2. Математические и вычислительные аспекты решения обрат¬ных задач химической кинетики 22

1.2.1. Методы решения прямой задачи химической кинетики 22

1.2.2. Критерии отклонения расчетных и эксперименталь¬ных данных 26

1.2.3. Методы глобальной оптимизации функционала ... 29

1.3. Информативность кинетических измерений 39

1.3.1. Анализ чувствительности 40

1.3.2. Обратная задача химической кинетики с ограниче¬ниями 43

1.3.3. Области неопределенности кинетических параметров 45

1.4. Выводы по главе 1 48

Глава 2. Методы определения кинетических параметров хи¬мических реакций при низкой информативности химиче¬ских экспериментов 51

2.1. Применение индексного метода условной глобальной опти¬мизации для решения обратных задач химической кинетики 51

2.1.1. Постановка задачи условной многоэкстремальной оп-тимизации 53

2.1.2. Редукция размерности и множественные отображения 56

2.1.3. Параллельный индексный метод и локально-глобаль¬ная стратегия 57

2.2. Разработка нового алгоритма для определения энергий ак¬тивации 58

2.2.1. Математические аспекты определения энергий акти¬вации 58

2.2.2. Постановка агрегированной обратной кинетической

задачи 60

2.3. Учет дополнительных ограничений при анализе областей неопре-деленности 64

2.4. Выводы по главе 2 67

Глава 3. Математические описания реакции ингибированно¬го окисления н-декана и реакции карбоалюминирования

олефинов 70

3.1. Реакция ингибированного окисления н-декана 70

3.1.1. Общие закономерности радикально-цепного окисле¬

ния органических соединений молекулярным кисло¬родом 70

3.1.2. Математическое описание реакции окисления н-дека-

на в присутствии ингибитора и ингибирующей ком¬позиции 81

3.2. Реакция карбоалюминирования олефинов 92

3.2.1. Реакции металлокомплексного катализа 92

3.2.2. Математическое описание реакции карбоалюминиро-

вания олефинов 94

3.3. Выводы по главе 3 99

Глава 4. Результаты математического моделирования реак¬ций ингибированного окисления н-декана и карбоалюмини- рования олефинов 102

4.1. Метод Мишельсена для решения прямой задачи химической

кинетики 102

4.2. Решение обратной задачи химической кинетики 104

4.2.1. Постановка условной обратной задачи химической

кинетики 107

4.2.2. Математическое определение длины индукционного

периода 109

4.2.3. Результат решения условной обратной задачи хими¬ческой кинетики 111

4.3. Области неопределенности констант скоростей стадий ... 118

4.4. Результаты математического моделирования реакции карбо-

алюминирования олефинов 121

4.4.1. Результаты решения агрегированной обратной зада¬чи химической кинетики 121

4.4.2. Сравнение с результатами аппроксимации констант

скоростей методом наименьших квадратов 123

4.5. Выводы по главе 4 127

Заключение 129

Литература 130

Приложение А. Свидетельство о регистрации электронного ресурса №18810 «База данных «Кинетические исследова¬ния химических реакций» 147

Приложение Б. Свидетельство о регистрации электронного ресурса №19247 «Программный комплекс «ХимКинОпти- ма» для математического моделирования и оптимизации химических реакций на основе кинетики с использованием параллельных вычислений и базы данных» 148

Приложение В. Кинетическая картина реакции ингибирован¬ного окисления н-декана в присутствии пара-оксидифенил- амина 149

Приложение Г. Кинетическая картина реакции ингибирован¬ного окисления н-декана в присутствии ингибирующей ком¬позиции пара-оксидифениламина и н-децилового спирта 15

**Заключение**

1. Разработан алгоритм агрегирования обратных задач химиче­ской кинетики, который позволяет напрямую определять значения энергий активаций и предэкспоненциальных множителей элементарных стадий без возникновения дополнительной погрешности.
2. Впервые применен параллельный индексный метод условной глобальной оптимизации для идентификации механизмов сложных хими­ческих реакций и учета дополнительных ограничений. Разработано про­граммное обеспечение «ХимКинОптима» для решения прямых, обратных и агрегированных обратных задач химической кинетики.
3. С помощью связки «ХимКинОптима», индексного метода и уче­та информации об окислении органических соединений была построена ки­нетическая модель реакции окисления н-декана в присутствии ингибитора нара-оксидифениламина (ПОДА) и ингибирующей композиции ПОДА и н-децилового спирта. Модель включает константы скоростей элементарных стадий, области неопределенности и полные кинетические картины по всем участникам реакции, в том числе кинетические кривые по промежуточным веществам, которые невозможно получить экспериментальным путем.
4. Для реакции окисления н-декана в присутствии ингибирующей композиции определены ранее неизвестные константы скоростей элементар­ных стадий с участием спирта: k(^) = 2.08-109 л/(моль-с), к(щ = 4.85-108 лДмолыс), к(2') = 1.11 л/(моль-с), k(g/) = 3.28-104 л/(моль-с).
5. Учет информации об окислении органических соединений при анализе областей неопределенности реакции ингибированного окисления н-декана позволил уменьшить абсолютные длины интервалов неопределен­ности следующих констант скоростей стадий: k(j,j - на 47%; к(2) - на 58%; к(б) - на 49%; к(7) - на 41%; к(<\_7) - на 69%; к(8) - на 36%; к(8/) - на 16%.