



Международная суперкомпьютерная конференция
НАУНЫЙ СЕРВИС В СЕТИ ИНТЕРНЕТ
ВСЕ ГРАНИ ПАРАЛЛЕЛИЗМА

Анализ неопределенности и анализ чувствительности кинетических параметров модели реакции дегидрирования этана

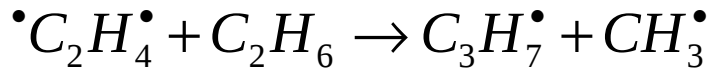
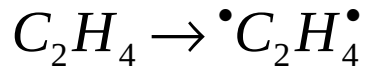
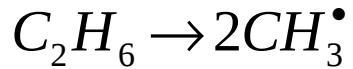
Авторы работы: Байназарова Н.М., Коледина К.Ф.,
Нурисламова Л.Ф.

Докладчик: Нурисламова Лиана Фануровна

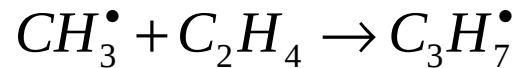
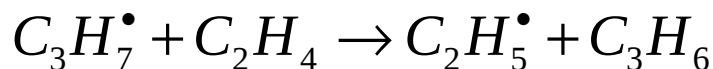
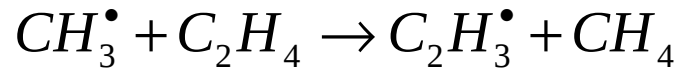
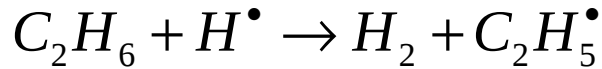
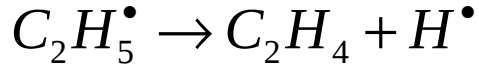
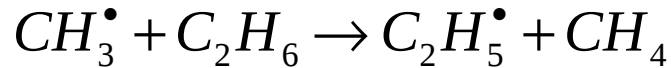
Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа
Башкирский государственный университет

Механизм реакции дегидрирования этана*

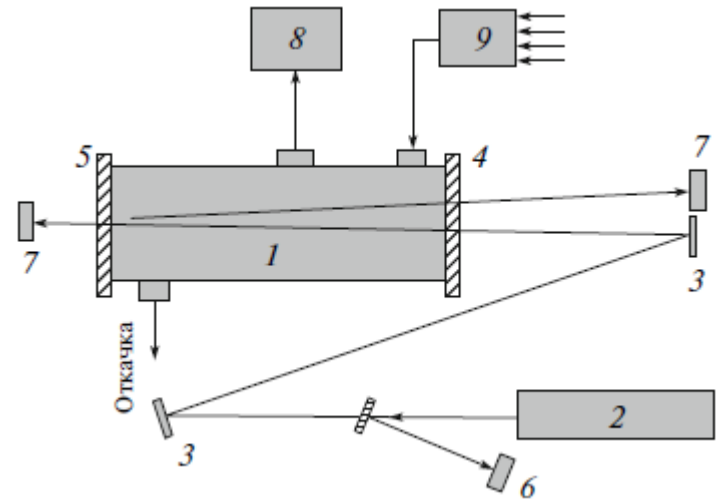
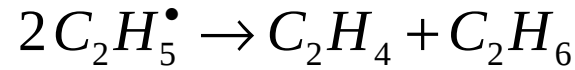
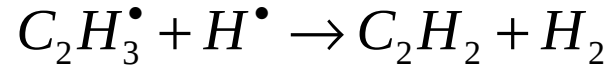
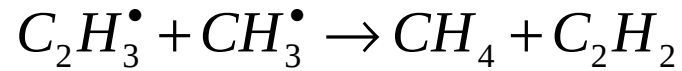
Зарождение цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи



1 – реактор, 2 – CO₂ лазер, 3 – зеркала оптической трассы, 4 – оптическое окно из ZnSe, 5 – полупрозрачное окно из GaAs, 6 – измеритель мощности излучения LM2, 7 – измеритель энергии излучения, 8 – хроматографы, 9 – формирователь газовых потоков УФГП4.

Математическая модель химической реакции

Прямая задача

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^N S_{ij} W_j, \quad i = 1, \dots, M;$$

где x_i – концентрации веществ (мольные доли);

M – количество веществ;

S_{ij} – стехиометрические коэффициенты;

N – количество стадий;

W_j – скорость j -ой стадии (1/с);

k_j – приведенные кинетические константы (1/с);

t – время, с.

$$W_j = k_j \times \prod_{i=1}^M x_i^{\alpha_{ij}} - k_j^- \times \prod_{i=1}^M x_i^{|\beta_{ij}|},$$

$$t = 0 : x_i = x_i^0$$

Обратная задача

$$F = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N |x_{ij}^P - x_{ij}^E| \rightarrow \min$$

где x_{ij}^P – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ;

x_{ij}^E – экспериментальные значения концентраций наблюдаемых веществ;

$$k_i \in [k_i, k_i^1], \quad i = 1, \dots, M :$$

N – количество точек эксперимента;

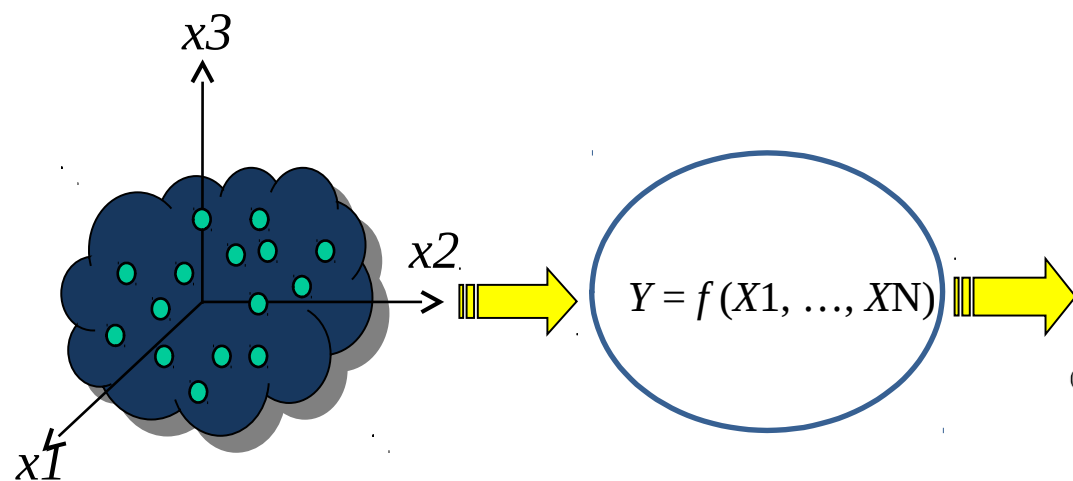
$$F = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N |x_{ij}^P - x_{ij}^E| < \varepsilon$$

M – количество веществ.

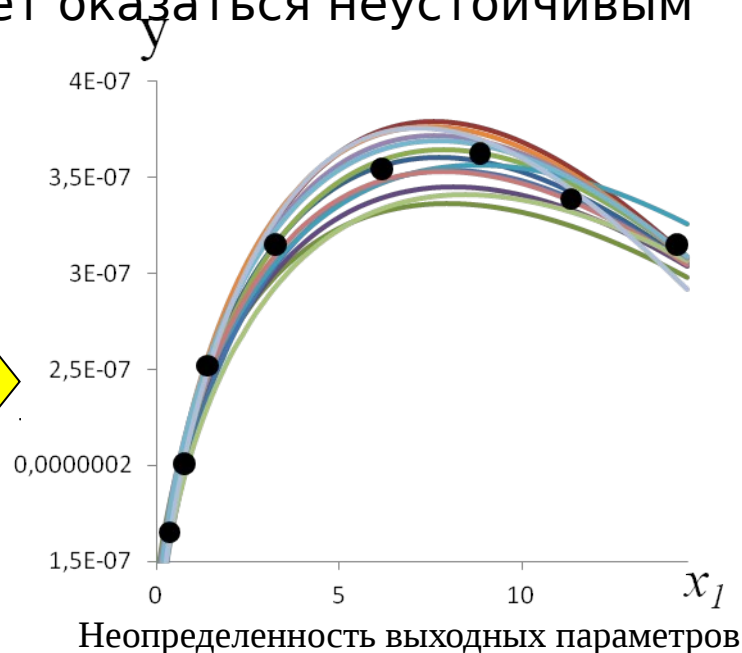
Обратная задача - некорректно поставленная задача

1. Решение существует
2. Решение единственно
3. Решение устойчиво к малым изменениям исходных данных

1. Не существует возможности найти точное решение
2. Существует бесчисленное множество приближенных решений
3. Численный метод решения может оказаться неустойчивым



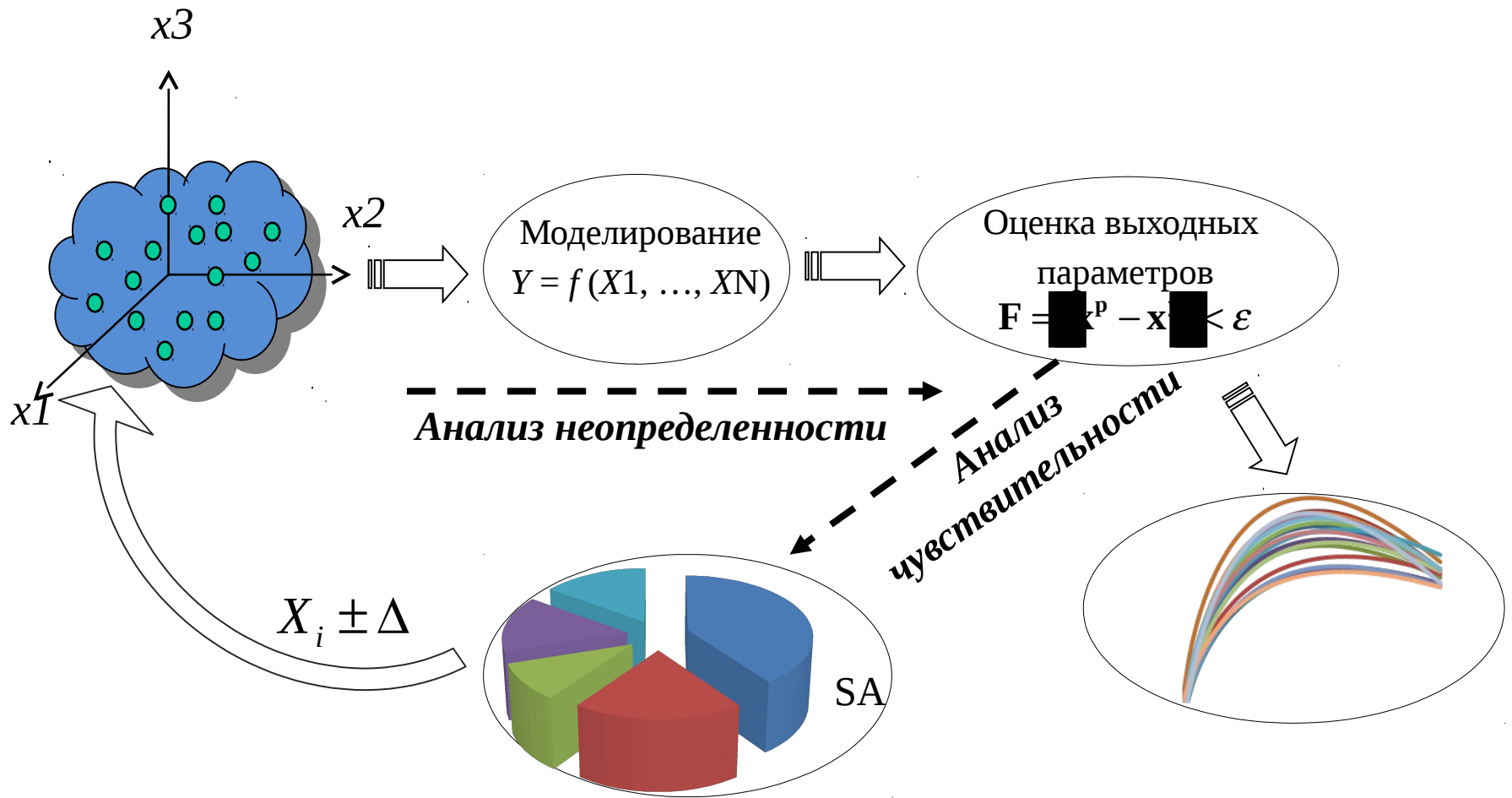
Области неопределенности входных параметров



Задачи*

- ✚ Установление области неопределенности всех параметров кинетической модели в пределах допустимой погрешности.
- ✚ Оценка влияния неопределенности входных параметров модели – констант скоростей стадий – на неопределенность выходных параметров – концентраций веществ и скоростей стадий.
- ✚ Выявление стадий и веществ, которые значительно влияют на всю реакцию и на отдельные стадии.

Анализ неопределенности



Основные трудности:

- 1) F – система нелинейных дифференциальных уравнений.
- 2) $N > 10$: механизм реакции описывается 14 стадийной схемой.
- 3) Y – не скалярная величина, а вектор: в реакции участвуют 12 веществ.

Глобальные показатели чувствительности (ПЧ)

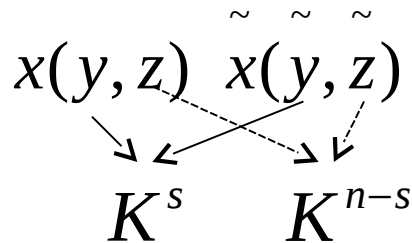
Определение ПЧ через разложение функции

$$f(X) = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$S_{i_1 \dots i_s} = D_{i_1 \dots i_s} / D \quad \sum_{i=1}^n S_{i_1 \dots i_s} = 1$$

$$D_{i_1 \dots i_s} = \int_0^1 f_{i_1 \dots i_s}^2(x_{i_1}, \dots, x_{i_s}) dx_{i_1}, \dots, x_{i_s} \quad D = \int_0^1 (f(X) - f_0)^2 dX \quad f_0 = \int_0^1 f(X) dX$$

Определение ПЧ методом Монте-Карло



$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(y_j, z_j) \rightarrow f_0$$

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f^2(y_j, z_j) f^2(y_j, \tilde{z}_j) - f_0^2 \rightarrow D_1$$

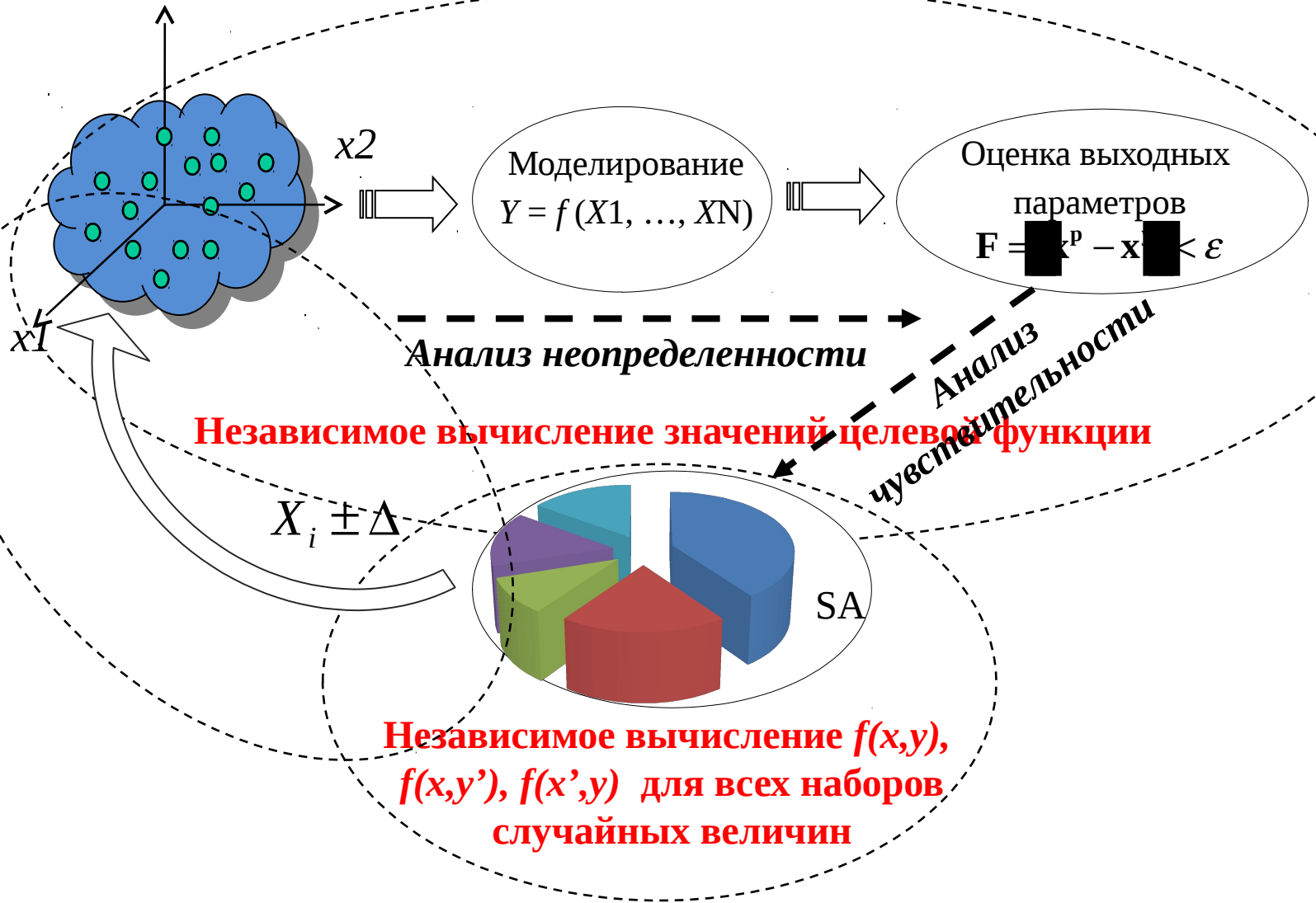
$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f^2(y_j, z_j) - f_0^2 \rightarrow D$$

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f^2(y_j, z_j) f^2(\tilde{y}_j, z_j) - f_0^2 \rightarrow D_2$$

Saltelli, A., Ratto, M., Andres, T., Campolongo, F., Cariboni, J., Gatelli, D. Saisana, M., and Tarantola, S., Global Sensitivity Analysis The Primer. 2008

И.М.Соболь. Глобальные показатели чувствительности для изучения нелинейных математических моделей // Математическое моделирование, 2005 год, том17, номер9, стр. 43-52

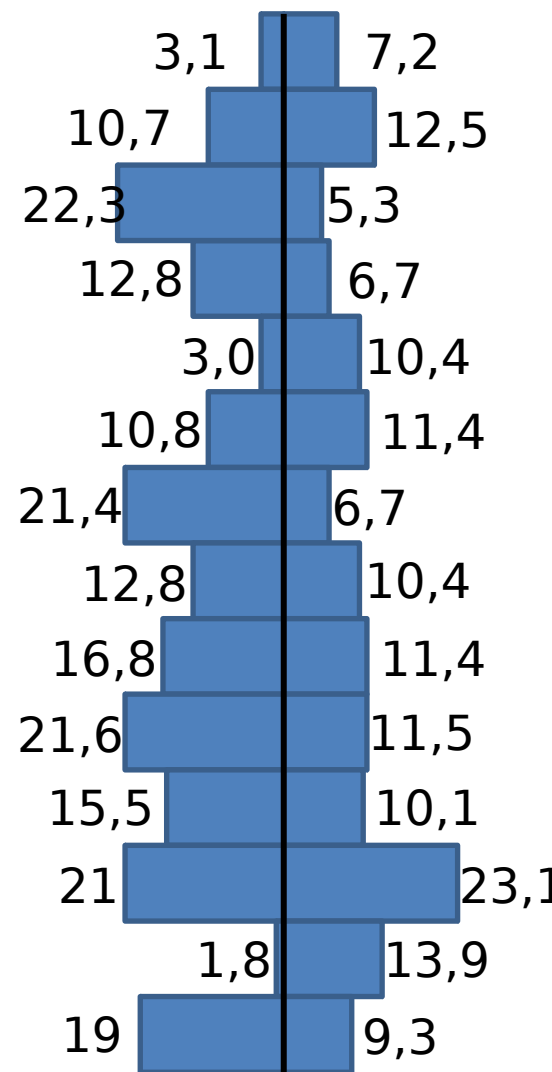
Распараллеливание вычислений



Результаты анализа неопределенности

1000 K

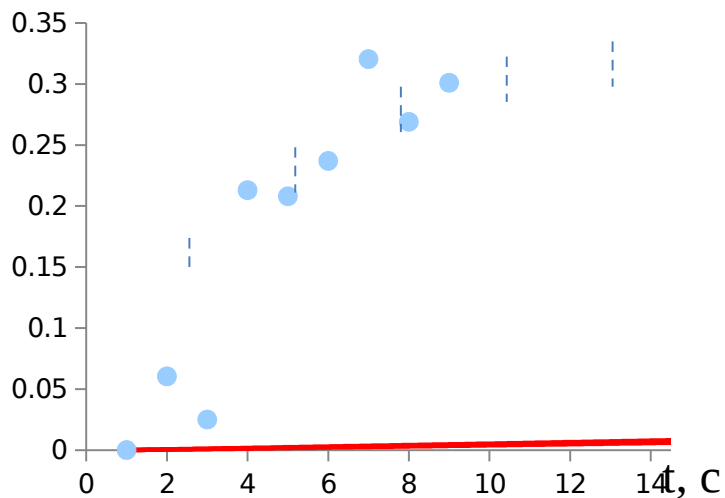
		min	max	Лит. данные*
1	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^\bullet$	9,00E-04	1,00E-03	9,69E-04
2	$CH_3^\bullet + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^\bullet + CH_4$	2,34E+07	3,09E+07	2,80E+07
3	$C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$	3,43E+04	4,44E+04	3,63E+04
4	$C_2H_4 + H^\bullet \rightarrow C_2H_5^\bullet$	7,21E+08	8,72E+08	7,73E+08
5	$C_2H_6 + H^\bullet \rightarrow H_2 + C_2H_5^\bullet$	8,35E+09	9,61E+09	9,32E+09
6	$CH_3^\bullet + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7^\bullet$	1,33E+09	1,66E+09	1,50E+09
7	$C_3H_7^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + C_2H_4$	5,33E+06	6,94E+06	5,72E+06
8	$2C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	3,30E+09	4,16E+09	3,69E+09
9	$C_3H_7^\bullet + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^\bullet + C_3H_6$	6,95E+05	9,16E+05	7,84E+05
10	$CH_3^\bullet + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^\bullet + CH_4$	5,75E+06	10,90E+06	6,50E+06
11	$C_2H_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	5,71E+09	6,94E+09	6,01E+09
12	$C_2H_3^\bullet + H^\bullet \rightarrow C_2H_2 + H_2$	7,41E+09	1,16E+10	9,64E+09
13	$C_2H_4 \Rightarrow \cdot C_2H_4$	4,71E-02	5,45E-02	4,84E-02
14	$\cdot C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_7^\bullet + CH_3^\bullet$	1,89E+01	2,98E+01	1,98E+01



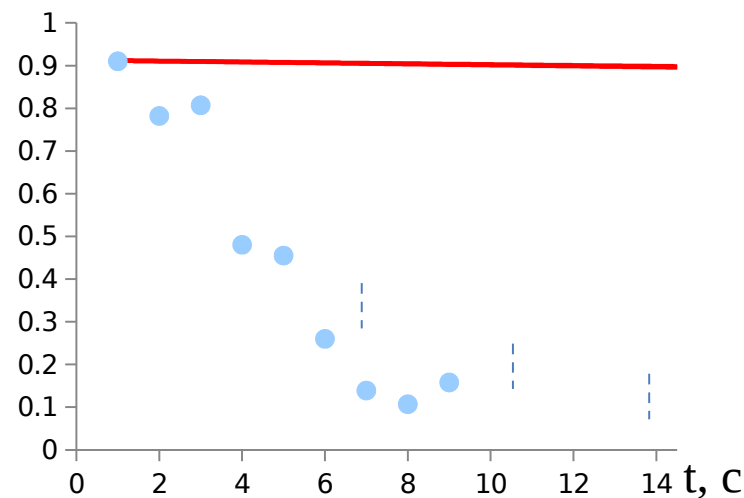
Отклонение от лит. значений*, в %

Результаты анализа неопределенности

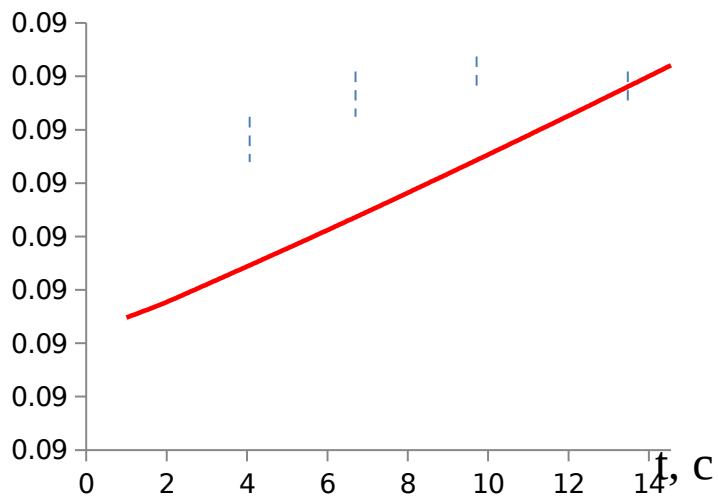
H₂, мол.доли



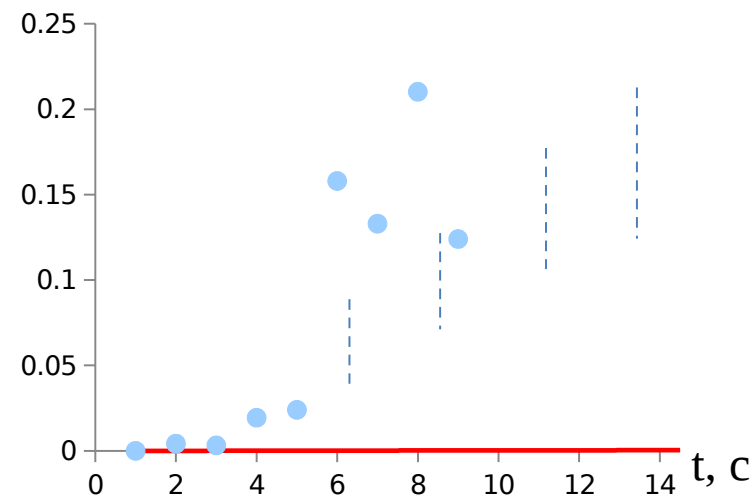
C₂H₆, мол.доли



C₂H₄, мол.доли



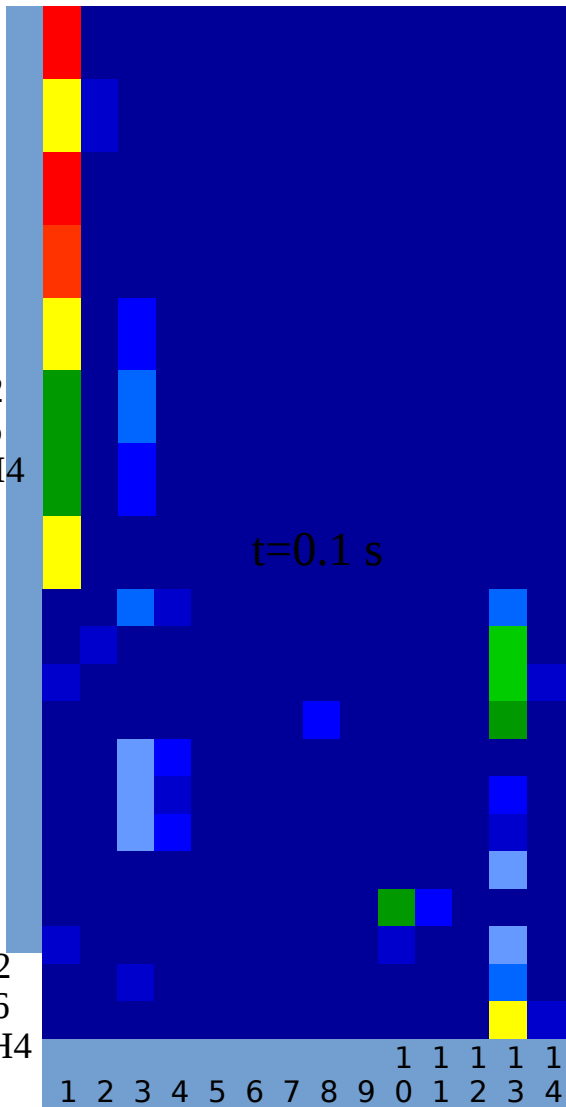
CH₄, мол.доли



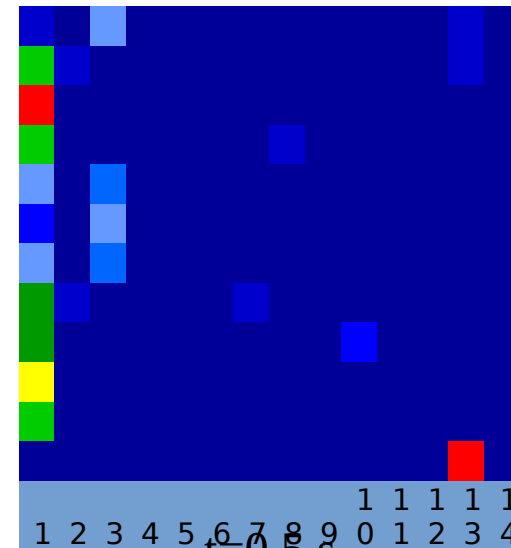
Результаты анализа чувствительности

X1=C2H6
 X2=CH3
 X3=CH4
 X4=C2H5
 X5=C2H4
 X6=H
 X7=H2
 X8=C3H7
 X9=C2H3
 X10=C2H2
 X11=C3H6
 X12=PC2H4

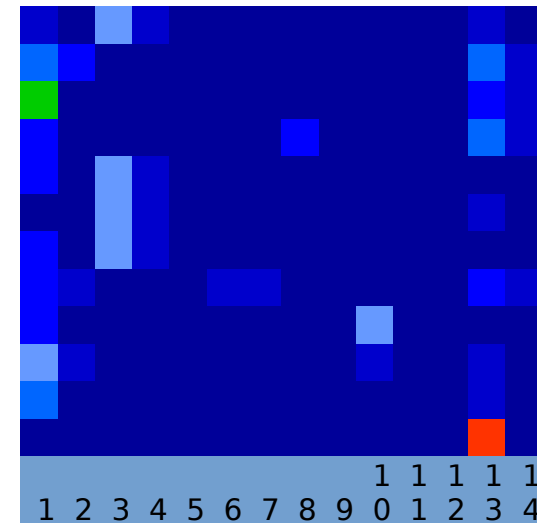
X1=C2H6
 X2=CH3
 X3=CH4
 X4=C2H5
 X5=C2H4
 X6=H
 X7=H2
 X8=C3H7
 X9=C2H3
 X10=C2H2
 X11=C3H6
 X12=PC2H4



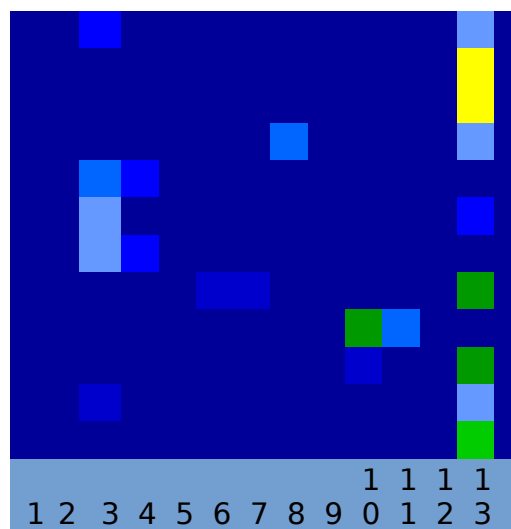
t=0.1 s



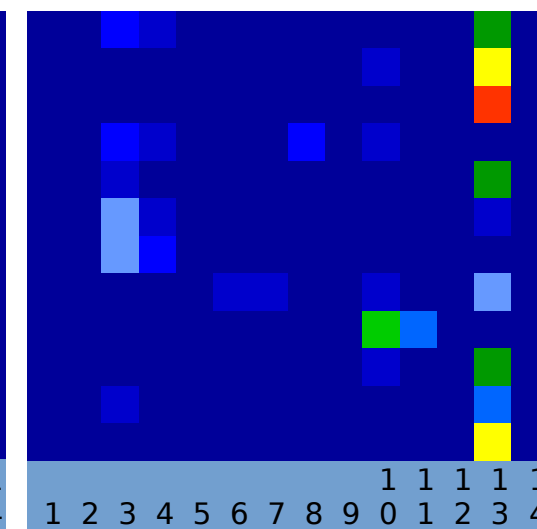
t=0.5 s



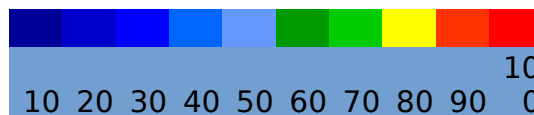
t=1 s



t=10 s



t=14.55 s



Выводы

- ✚ Проведен анализ неопределенности констант скоростей реакции и анализ чувствительности концентраций веществ к изменению констант скоростей для реакции дегидрирования этана.
- ✚ Установлены области неопределенности для всех констант скоростей данной реакции.
- ✚ Определены ключевые стадии процесса: $\tilde{N}_2\dot{I}_6 \rightarrow 2\tilde{N}\dot{I}_3$, $C_2H_4 \rightarrow \cdot C_2H_4$
- ✚ Произведена редукция системы: $C_2H_3\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_2 + H_2$
- ✚ Предстоит обработка экспериментальных данных при других температурах и задача уточнения наиболее важных параметров реакции (констант скоростей, энергий активаций) и установления области неопределенности параметров.

Спасибо за внимание!

Результаты анализа чувствительности

