

Оценка на параметри в химията и химичната технология

Петър Петров

Parameter Estimation in the Chemistry and the Chemical Technology: *The present paper shows some examples from the area of the parameter estimation and its application in the chemical problems. The examples include implicit models, from the chemical kinetics and mass transfer. The parameter estimation is presented using the non-linear least squares method with single or multi-response experimental data. It is shown, that due to the latest development in the computational techniques, new experimental possibilities and the new developments and ideas in the chemical kinetics and transport phenomena the parameter estimation is no longer a high complicated work.*

Key words: *parameter estimation, non-linear least squares, modelling, rate constants, transport phenomena*

ВЪВЕДЕНИЕ

В настоящата работа ще бъдат показани някои от възможностите които предлагат съвременните алгоритми и софтуерни продукти в областта на химията и химичните технологии. Напредъкът в изчислителната техника, теорията на химичната кинетика и транспортните процеси, инструменталния химичен анализ, статистическите приложения направиха процеса на моделиране много ефективен.

Ще бъдат разгледани различни по сложност примери от областта на нелинейния регресионен анализ. Като база за примерите ще бъдат взети примери от химичната кинетика и масообмен съчетан с химична реакция.

Примерите са разработени с помощта на "Athena Visual Studio", софтуер позволяващ голяма свобода на потребителя във формулиране на модел описващ разнообразни процеси. Ползван е компилатор на програмния език Fortran 95 G95 [2].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Разработването на математичен модел описващ конкретен процес в химичната кинетика, химичната термодинамика и индустриалната химия обикновен протича през няколко етапа. Тези етапи включват първоначалното формулиране на модела, набавяне на данни от планирани експерименти или от съществуващи източници, тест и точна оценка на модела, и накрая евентуално разширение на базата експериментални данни с подходящо планирани нови експерименти. Статистическото проучване на разработения модел започва с оценка на параметрите му, използвайки експериментални данни [1]. За случая на експерименти с една единствена наблюдаема величина в настоящата работа ще предложим и покажем употребата на известния метод на най-малките квадрати (МНМК). Тук няма да бъде излагана същността на метода, поради това че е широко известен, а ще пристъпим направо към разглеждане на някои примери. Общо казано, в практиката се налага употребата на МНМК в два принципно различни случая: с експлицитен (явен) модел и с имплицитен (неявен) модел. Експлицитните модели са "по-простия" случай и представляват най-общо напасване на експериментални данни към предварително известна зависимост. От тук идва и името "експлицитен" или явен модел. Най-общодостъпния софтуер за решаване на подобни задачи е "Microsoft Excel", но също така алгоритъма е достъпен и в различни библиотеки на програмните езици Fortran, C++ и други. Целевата функция се конструира като се сумират квадратите на отклоненията (разликите) на измерената и теоретично изчислената величина (1).

$$\Phi = \sum_i (y(\xi_i, \theta) - y_i)^2 \quad (1)$$

където θ е вектора на търсените параметри, при допълнително условие

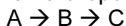
$$\theta^L \leq \theta \leq \theta^U$$

В Excel това става като след като се потготви целевата функция се активира опцията "Solver" и се ползва вграденият алгоритъм за минимизация на стойност при вариране на стойност на параметъра в определена клетка. Не трябва да се забравя и налагането на ограничения или граници на определяемите параметри.

Имплицитните или неявни модели се срещат тогава когато не съществува или е трудно да се намери аналитично решение на математичните уравнения описващи даден процес. Като примери ще посочим химична кинетика със повече на брой участващи вещества и реакции помежду им, преносни явления съчетани с химична реакция и т.н. Математичните уравнения описващи такъв тип процеси моат да бъдат система алгебрични уравнения, система обикновени диференциални уравнения (ОДУ), както и частни диференциални уравнения (ЧДУ) от първи ред по отношение на времето. В подобни случаи оценката на параметрите се прави по алгоритъм, идентичен с формула (1). За случая на система от алгебрични, ОДУ или смесени уравнения проблемът се формулира като:

$$E(t, U, \theta) \frac{dU}{dt} = F(t, U, \theta); \quad t = t_0 : U = U_0(\theta) \quad (2)$$

където E е матрица от коефициенти, идентична с нулева матрица при система с алгебрични уравнения, U е вектор от променливите описващи дадената система, например концентрации, налягане, температура и т.н. Нека разгледаме един прост, и по-скоро схематичен пример из областта на химичната кинетика, илюстриращ оценка на скоростни константи на една последователна реакция от типа:



Измерени са концентрациите на трите вещества в определени моменти време, т.е. имаме повече от една измеряема величина (multi-response). Уравнението (2) се записва във вида:

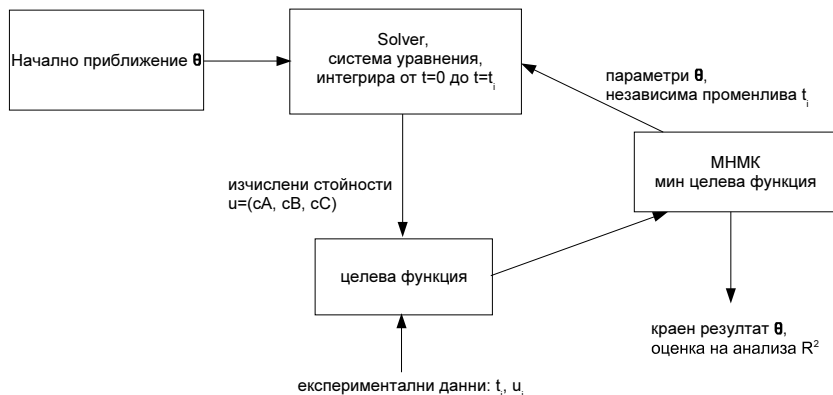
$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 \cdot c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2 \cdot c_B \end{aligned} \quad (3)$$

Тук вектора на параметрите $\theta = (k_1, k_2)$, матрицата E съвпада с единичната матрица, а вектора на времезависимите променливи е $U = (c_A, c_B, c_C)$. С цел по-голяма прецизност експериментът е повторен два пъти, като обезразмерените данни са дадени в табл. 1.

Таблица 1

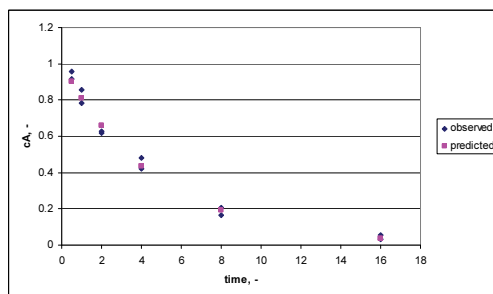
Time	Ca	Cb	Cc
0.5	0.959	0.025	0.028
0.5	0.914	0.061	0
1	0.855	0.152	0.068
1	0.785	0.197	0.096
2	0.628	0.13	0.09
2	0.617	0.249	0.118
4	0.48	0.184	0.374
4	0.423	0.298	0.358
8	0.166	0.147	0.651
8	0.205	0.05	0.684
16	0.034	0	0.899
16	0.054	0.047	0.991

Решението на проблема следва логиката показана на фиг. 1.



Фиг. 1 Схематично представяне на алгоритъм за оценка на параметри.

Предвид ограничения обем на настоящето представяне ще покажем само част от регресионния анализ, а именно сравнението между експерименталните данни и изчислените на база кинетичния модел (3) за концентрацията на веществото А, фиг.2. Коефициентът на регресия определен за трите измерени величини е $R^2=0.98$.



Фиг. 2 Сравнение между експериментални данни и изчислени по модела (3)

В следващия пример ще бъде показана оценка на скоростна константа на реакция между CO_2 и етилендиамин (ЕДА) във вода. Тъй като единият участник в реакцията е газ, а другият е разтворен във вода, се налага използване на теорията на дифузионните процеси. Ние няма да се спираме в подробности на извода на уравненията описващи процеса, а ще ги покажем илюстративно, и то само по-важните от тях, заедно с принципната схема на опита. В затворен съд снабден с бъркалка се поставя определен обем воден разтвор на етилендиамина, около 1/3 от пълния обем, след което от съда с вакуум помпа се изсмуква въздуха. В определен момент време в съда се вкарва чист CO_2 , започва разбъркването, съда се затваря херметически и започва автоматичното отчитане на налягането. Вследствие на реакцията между ЕДА и CO_2 налягането се понижава. Детайлното описание на процеса включва дифузия на CO_2 през граничния слой на течната фаза, реакция между CO_2 и амина, пренос на нереагирал CO_2 от граничния дифузионен слой към обема на течността, реакция между CO_2 и амина в обема на течността. И така за този динамичен процес имаме, ползвайки означенията $i = \text{CO}_2$, етилендиамин, $L =$ течност, $G =$ газова фаза.:

- дифузия и реакция в граничния слой:

$$\frac{\partial c_i^L(t,s)}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial c_i^{L,2}(t,s)}{\partial s^2} + v_i \cdot r$$

- баланс в газовата фаза:

$$\frac{1}{A} \cdot V_G \cdot \frac{dc_i^G(t)}{dt} = -D_i \cdot \left. \frac{\partial c_i^L(t,s)}{\partial s} \right|_{s=0}$$

- баланс в обема на течната фаза:

$$\frac{dc_i^{L,b}(t)}{dt} = -\frac{A}{V_L} \cdot D_i \cdot \left. \frac{\partial c_i^L(t,s)}{\partial s} \right|_{s=\delta} + v_i \cdot r$$

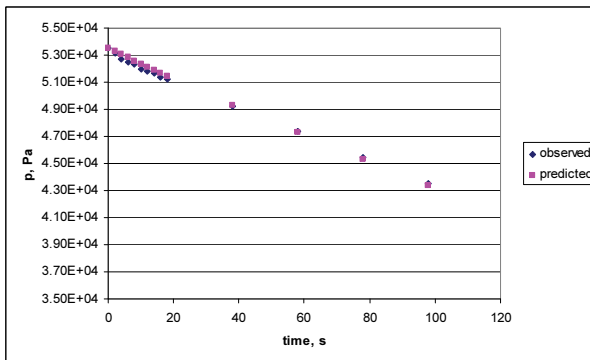
-гранични условия:

отляво $c_i^L(t,0) = \frac{c_i^G(t)}{K_i}$, отдясно за $t=0$ $c_i^L(0,\delta) = 0$ за CO_2 и $c_i^L(0,\delta) = c_{i,\text{ini}}^L$ за амина,

$$t > 0 \quad c_i^L(t,\delta) = c_i^{L,b}(t).$$

Скоростта на реакцията е определена като $r = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{amin}}$

За отбелязване е че граничните условия не са константи, а самите те са времезависещи и представляват част от решението на проблема. И така, следвайки логиката показана на фиг. 1, при зададено начално приближение на скоростната константа k се изчислява хода на налягането, конструира се целевата функция, представляваща отклонението между изчисленото и измерено налягане, след което започва процедура по минимизацията на целевата функция. Горната система уравнения се решава многократно при различните стойности на скоростната константа k , подадени от алгоритъма на МНМК. При достигане на критерия за край, например абсолютната разлика на целевата функция при две последователни итерации е по-малка от дадена стойност, софтуерът подава стойността на k , R^2 , както и изчислената стойност на хода на налягането. Фиг. 3 показва резултата от регресията, като може да се отбележи доброто съвпадение между изчислените и експериментални точки.



Фиг. 3 Измерен и изчислен ход на налягане в система CO_2 / етилендиамин / вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Показани са възможностите които предлагат развитите в последните десетилетия алгоритми за решаване на системи алгебрични, ОДУ и ЧДУ, и използването на тези алгоритми съвместно с алгоритъм за оптимизация / регресионен анализ. Поради ограничения обем на изложението показаните примери не обхващат възможностите на софтуера в цялостност. Може да се заключи че явленията свързани с едновременно протичане на химични реакции, масо- и

топлообмен, които позволяват да бъдат описани с подходящ количествен модел, могат да бъдат използвани за определяне на неизвестни скоростни константи, дифузионни коефициенти, равновесни константи и т.н. В такъв случай не се налага искусствено пренебрегване на някои явления с цел опростяване на количествения модел.

ЛИТЕРАТУРА:

[1]. Stewart W.E., Caracotsios M. Computer aided modelling of reactive systems, John Wiley and sons, 2008

[2]. www.che-service.com

За контакти:

Д-р инж. Петър Тодоров Петров, гр. Силистра, тел. 087 375599, e-mail: info@che-service.com

Докладът е рецензиран