

# Системный анализ процессов химической технологии

---

Идентификация кинетических параметров  
при моделировании химических реакций



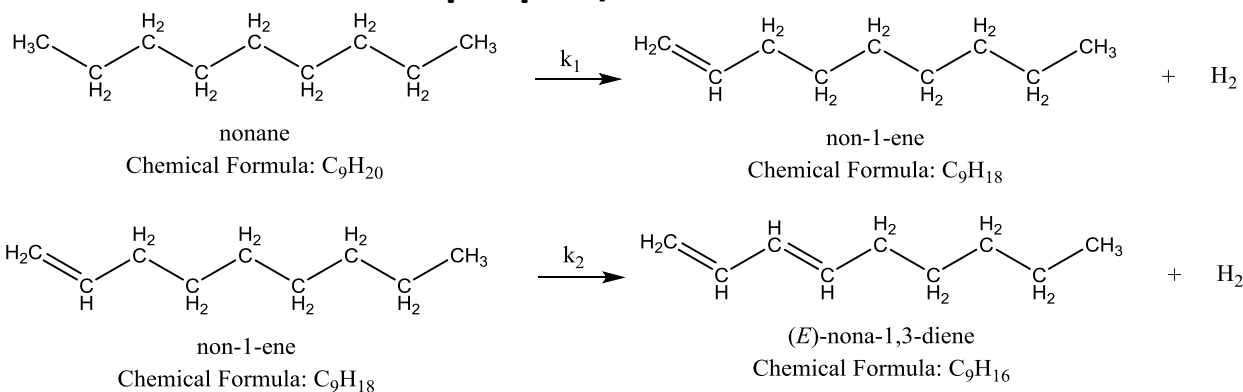
Чузов Вячеслав Алексеевич

к.т.н., доцент ОХИ ИШПР

# Задача

Необходимо определить кинетические параметры изменения концентрации каждого компонента в течение 1 часа с шагом 0.1. Концентрация  $[C_9H_{20}]$  в начальный момент времени 1 моль / л, концентрации остальных компонентов равны нулю. Построить зависимость  $C(t)$  для каждого компонента.

## Схема химических превращений:



$$\begin{cases}
 \frac{d[C_9H_{20}]}{dt} = -k_1 \cdot [C_9H_{20}] \\
 \frac{d[C_9H_{18}]}{dt} = k_1 \cdot [C_9H_{20}] - k_2 \cdot [C_9H_{18}] \\
 \frac{d[C_9H_{16}]}{dt} = k_2 \cdot [C_9H_{18}] \\
 \frac{d[H_2]}{dt} = k_1 \cdot [C_9H_{20}] + k_2 \cdot [C_9H_{18}]
 \end{cases}$$

## Результаты эксперимента

Время, ч	Концентрация компонента, моль / л			
	$C_9H_{20}$	$C_9H_{18}$	$C_9H_{16}$	$H_2$
0.1	0.8353	0.1563	0.0084	0.1732
0.2	0.6977	0.2715	0.0308	0.3331
0.3	0.5827	0.3540	0.0633	0.4805
0.4	0.4868	0.4104	0.1028	0.6161
0.5	0.4066	0.4463	0.1471	0.7405
0.6	0.3396	0.4662	0.1942	0.8546
0.7	0.2837	0.4736	0.2427	0.9591
0.8	0.2369	0.4716	0.2915	1.0545
0.9	0.1979	0.4625	0.3396	1.1417
1.0	0.1653	0.4481	0.3866	1.2213

# МЕТОД РУНГЕ-КУТТЫ

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dx} = f_1(x, y_1, y_2) \\ \frac{dy_2}{dx} = f_2(x, y_1, y_2) \end{cases} \quad \begin{cases} y_1|_{x=x_0} = y_{10} \\ y_2|_{x=x_0} = y_{20} \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_{1,i+1} = y_{1,i} + (k_{11} + 2 \cdot k_{12} + 2 \cdot k_{13} + k_{14}) \cdot h / 6 \\ y_{2,i+1} = y_{2,i} + (k_{21} + 2 \cdot k_{22} + 2 \cdot k_{23} + k_{24}) \cdot h / 6 \\ x_{i+1} = x_i + h \end{cases}$$

$$k_{11} = f_1(x, y_1, y_2)$$

$$k_{21} = f_2(x, y_1, y_2)$$

$$k_{12} = f_1(x + h/2, y_1 + k_{11} \cdot h/2, y_2 + k_{21} \cdot h/2)$$

$$k_{22} = f_2(x + h/2, y_1 + k_{11} \cdot h/2, y_2 + k_{21} \cdot h/2)$$

$$k_{13} = f_1(x + h/2, y_1 + k_{12} \cdot h/2, y_2 + k_{22} \cdot h/2)$$

$$k_{23} = f_2(x + h/2, y_1 + k_{12} \cdot h/2, y_2 + k_{22} \cdot h/2)$$

$$k_{14} = f_1(x + h, y_1 + k_{13} \cdot h, y_2 + k_{23} \cdot h)$$

$$k_{24} = f_2(x + h, y_1 + k_{13} \cdot h, y_2 + k_{23} \cdot h)$$

где  $h$  – шаг вычисления;  $f(x, y)$  – правая часть дифференциального уравнения

# МЕТОД РУНГЕ-КУТТЫ

```
function runge_kutt(  
    func: function(time: real; c, k: array of real): array of real;  
    c, k: array of real; start, stop: real; h: real := 0.01  
): array of array of real;
```

func: <b>function</b> (time: <b>real</b> ; c, k: <b>array of real</b> ): <b>array of real</b> ;	Функция, содержащая правые части системы дифференциальных уравнений
c: <b>array of real</b> ;	Начальные концентрации компонентов
k: <b>array of real</b> ;	Массив констант скоростей химических реакций
start, stop: <b>real</b> ;	Начальное и конечное время протекания процесса
h: <b>real</b> := 0.01	Шаг по времени контакта, по умолчанию равен 0.01

Функция возвращает **array of array of real**. Первый столбец содержит значение времени, остальные соответствуют концентрациям компонентов, участвующим в реакциях:

0.1	0.835031	0.156314	0.008656	0.173625
0.2	0.697276	0.271183	0.031541	0.334265
0.3	0.582247	0.353013	0.06474	0.482493
0.4	0.486194	0.408665	0.105141	0.618946
0.5	0.405987	0.443729	0.150284	0.744297
0.6	0.339012	0.462743	0.198246	0.859234
0.7	0.283085	0.469383	0.247532	0.964447
0.8	0.236385	0.466616	0.297	1.060615
0.9	0.197389	0.456826	0.345786	1.148397
1	0.164825	0.441921	0.393254	1.228428

# UGeneticAlgorithm.genetic\_algorithm

**const**

```
POP_SIZE = 100;  
SELECTSIZE = 20;  
MUTATIONLIMITS: array of real = (0.5, 1.2);  
MUTATIONRANGE = 1.5;  
GENERATIONSCOUNT = 10;
```

```
function genetic_algorithm(  
  bounds: array of array of real;  
  fun: function(genes, act_values: array of real): real;  
  actual_values: array of real;  
  popsize: integer := POP_SIZE; selection_size: integer := SELECTSIZE;  
  mutation_limits: array of real := MUTATIONLIMITS;  
  mutation_range: real := MUTATIONRANGE;  
  generations_count: integer := GENERATIONSCOUNT  
) : array of array of real;
```

Выполняет поиск глобального минимума функции нескольких переменных на широком интервале возможных решений.

# Параметры функции UGeneticAlgorithm.genetic\_algorithm

<code>bounds: array of array           of real</code>	Границы для искоемых переменных. Данный параметр задается в виде массива массивов минимального и максимального значения для каждой из искоемых переменных, т.е. количество строк в массиве <code>bounds</code> равно количеству искоемых переменных.
<code>fun: function(genes, act_values: array of           real): real;</code>	Целевая функция, которую нужно минимизировать. <code>genes</code> – искомые переменные; <code>act_values</code> – фактические значения, по которым определяется степень соответствия текущего решения.
<code>actual_values: array of           real;</code>	То же, что <code>act_values</code> .
<code>          popsize: integer</code>	Размер популяции, по умолчанию равен 100.
<code>mutation_limits: array           of real</code>	Пределы для коэффициента мутации генов, определяют интервалы в которых может изменяться значение мутированного гена. Значение мутированного гена вычисляется как произведение коэффициента мутации на первоначальное значение гена. По умолчанию [0.5, 1.2].
<code>mutation_range: real</code>	Коэффициент, определяющий силу мутации (перемножается с элементами массива <code>mutation_limits</code> ). Затухает в течение эволюции. По умолчанию равен 1.5.
<code>          generations_count:           integer</code>	Наблюдаемое количество поколений. По умолчанию равно 10.

# Результат функции UGeneticAlgorithm.genetic\_algorithm

- Возвращает **array of array of real**, содержащий лучшие решения для каждого из рассчитанных поколений и значения соответствующих коэффициентов приспособленности для каждого из полученных решений.
- Количество строк в возвращаемом массиве равно количеству рассчитанных поколений.
- Количество столбцов в возвращаемом массиве равно количеству значений в каждом решении + 1, т.к. последний столбец содержит значения коэффициентов приспособленности.

*Пример:*

Решение				Приспособленность
13.75	1.97	3.51	0.45	0.01
11.03	2.39	3.51	0.92	0.04
13.75	3.91	2.15	0.45	0.20
13.75	3.91	2.15	0.56	0.27
13.75	3.91	2.15	0.56	0.27
13.75	2.39	3.51	0.08	0.63
11.25	3.71	5.44	1.24	9.94
10.20	3.91	5.74	1.50	11.25
17.10	3.71	5.44	1.24	15.79
10.67	8.84	9.60	1.17	31.84





# КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ


---

**ЧУЗЛОВ ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСЕЕВИЧ**

к.т.н., доцент ОХИ ИШПР

 Учебный корпус №2, ауд. 136

 +7-962-782-66-15

 [chuva@tpu.ru](mailto:chuva@tpu.ru)