Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи

Никонова Софья Ильшатовна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Гиззатова Эльвира Раисовна

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 13
1.1. Основы химической кинетики сложных многостадийных процессов 13
1.2. Кинетические методы анализа экспериментальных кривых 17
1.3. Приближенные методы исследования многостадийных процессов 24
1.4. Постановка задачи 35
ГЛАВА 2. СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ СХЕМ 37
2.1. Применение генетического алгоритма в задачах физической химии 37
2.2. Генетический алгоритм для поиска оптимальных кинетических схем 40
2.3. Программная реализация алгоритма поиска оптимальных кинетических схем 48
2.4. Описание основных процедур и функций 58
ГЛАВА 3. ВЕРИФИКАЦИЯ ЭВРИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 63
3.1. Описание процессов радикальной полимеризации 63
3.2. Анализ и обработка данных кинетических экспериментов процесса радикальной полимеризации 66
3.3. Вычислительный эксперимент и анализ данных процесса радикальной полимеризации 80
3.4. Чувствительность алгоритма к погрешности в экспериментальных данных 101
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПАРАФИНА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ 111
4.1. Описание процесса термической деструкции парафина 111
4.2. Анализ и обработка данных кинетический экспериментов процесса термической деструкции парафина 114
4.3. Вычислительный эксперимент и анализ данных процесса термической деструкции парафина 126
4.4. Построение механизма реакции термической деструкции парафина на основе результатов вычислительного эксперимента 143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 159
Приложение. СВИДЕТЕЛЬСТВА О РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА 176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Нефтехимическая промышленность является одной из ключевых отраслей российской экономики. Однако на сегодняшний день она сталкивается с рядом серьезных проблем, среди которых особую значимость приобретают исчерпание запасов углеводородного сырья, пригодных для традиционной добычи, ужесточение экологических требований и необходимость повышения экономической эффективности производства. Все это стимулирует активное развитие технологий глубокой переработки нефтяных фракций, направленных на извлечение максимальной ценности из каждого компонента сырья.

Одним из продуктов такой переработки является парафин, образующийся в значительных количествах. При этом особую технологическую значимость приобретает термическая деструкция парафиновых углеводородов. Во-первых, при деструкции парафина образуется ценный углеродный нанокомпозит, обладающий высокой реакционной активностью и пригодный для последующего использования в реакциях полимеризации. Во-вторых, термодеструкция парафина выступает модельной системой для описания механизма крекинга и рециклинга полимерных отходов.

Полимерные материалы, подобно парафину, построены на основе связей углерод-углерод, что позволяет распространить закономерности, установленные для парафина, на более сложные полимерные системы и перейти к эффективному управлению процессами их переработки, что невозможно без глубокого понимания их кинетического механизма термической деструкции парафиновых углеводородов. Механизм реакции определяет, какие стадии являются лимитирующими, при каких температурных условиях происходит смена доминирующих режимов и каким образом присутствие каталитических добавок влияет на скорость и направление протекания процесса. Без этих знаний производственный

контроль вынужден ограничиваться мониторингом аддитивных характеристик без возможности целенаправленного воздействия на отдельные стадии процесса.

При этом несмотря на промышленную значимость процесса, его кинетический механизм до настоящего времени остается недостаточно изученным. Существующие исследования либо посвящены описанию отдельных стадий термодеструкции парафина без раскрытия их физико-химической природы, либо посвящены кинетическому анализу термодеструкции высокомолекулярных соединений иных классов. Так, например, работа Мустафина А.Г., Галиахметова Р.Н. [1] ограничивается кинетическим описанием отдельных стадий термодеструкции парафина без идентификации физико-химических механизмов реакций. В трудах Заикова Г.Е. [2] объектом исследования выступают нанокомпозиты на основе полипропилена, а в работе Берлина А.А. и Ломакина С.М. [3] построена многостадийная кинетическая модель термодеструкции поливинилового спирта в присутствии борной кислоты с учетом каталитического воздействия добавок на скорость деструкции. Однако комплексного кинетического описания применительно к парафиновым углеводородам, позволяющего однозначно установить механизм реакции на всем диапазоне температурного воздействия, в научной литературе не представлено.

Принципиальная трудность решения задачи установления механизма реакции заключается в том, что термическая деструкция парафина является сложным и многостадийным процессом, включающим параллельно и последовательно протекающие реакции. Наблюдаемая кинетическая кривая, получаемая методом термогравиметрического анализа, представляет собой совокупность нескольких реакционных моделей, разделение вкладов которых стандартными методами обработки данных крайне затруднено. Как показано в работе Кога Н. В. с соавторами [4], применение классических методов расчета к перекрывающимся многостадийным процессам приводит к систематическому искажению получаемых кинетических параметров.

Это обусловливает необходимость применения для решения подобных задач более сложных подходов к моделированию.

Эффективным инструментом изучения механизмов сложных многостадийных реакций является математическое моделирование, позволяющее восстанавливать кинетические схемы процессов на основе экспериментальных данных путем решения обратных задач химической кинетики. В этой области значительный вклад внесен отечественными учеными: Спиваком С.И. [5], Подвальным С.Л. [6], Яголой А.Г. [7], Усмановым С.М. [8], Кучановым С.И. [9], Мустафиной С.А. [10] и другими.

Как правило, методы математического моделирования принято разделять на детерминированные и стохастические. При этом традиционно применяемые детерминированные методы для решения обратных задач обладают существенным недостатком [11]. Они крайне чувствительны к выбору начального приближения и часто сходятся к локальным экстремумам целевой функции, что в условиях высокой нелинейности кинетических моделей и неизвестного механизма реакции делает их применение ненадежным [12]. Кроме того, существующие подходы, как правило, предполагают предварительное задание кинетической схемы исследователем, тогда как задача ее автоматического восстановления по экспериментальным данным остается нерешенной.

Перспективным направлением для преодоления указанных ограничений является применение стохастических методов оптимизации, в частности генетических алгоритмов, доказавших свою эффективность в задачах поиска глобального оптимума в многомерных пространствах параметров. Генетический алгоритм не требует задания начального приближения, устойчив к наличию шума в экспериментальных данных и способен осуществлять одновременный перебор возможных комбинаций кинетических моделей. Указанный метод использовался в работах ученых Мустафиной С.А. [13], Губайдуллина И.М. [14], Мифтахова Э.Н. [15].

Применение такого подхода к задаче идентификации механизмов термической деструкции парафина открывает возможность автоматизированного восстановления кинетической схемы процесса непосредственно по экспериментальным данным термогравиметрического анализа без предварительного задания кинетики процесса.

Таким образом, разработка метода идентификации оптимальных кинетических схем на основе генетического алгоритма и его применение для физико-химического исследования механизмов термической деструкции парафина в отсутствие и в присутствии металлсодержащих катализаторов представляется актуальной научной задачей, имеющей как теоретическое, так и прикладное значение для нефтехимической отрасли.

Цель работы. Установление механизма термической деструкции парафинов на основе разработанной методики компьютерной идентификации кинетических схем сложных химических процессов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1. Проведение анализа современных подходов к идентификации кинетических схем сложных химических процессов, включая методы решения обратных задач химической кинетики, и установление на его основе требований к вычислительной методике идентификации механизма термической деструкции парафинов.

2. Разработка методики идентификации оптимальных кинетических схем сложных химических процессов на основе компьютерного моделирования с применением генетического алгоритма в соответствии с выработанными требованиями.

3. Проведение верификации разработанной методики на экспериментальных данных радикальной полимеризации метилметакрилата с различными инициирующими системами в качестве модельного процесса.

4. Исследование устойчивости решения обратной кинетической задачи при варьировании параметров генетического алгоритма и уровня погрешности экспериментальных данных.

5. Установление кинетической схемы и механизма термической деструкции чистого парафина и парафина в присутствии металлсодержащих катализаторов на основе железа, никеля и цинка с применением разработанной методики, включая выявление роли катализаторов в процессе.

Научная новизна. Разработана методика идентификации физико-химических механизмов многостадийных процессов на основе анализа экспериментальных кинетических данных, реализующая направленный стохастический перебор комбинаций базовых реакционных моделей без предварительного задания кинетической схемы и независимо от начального приближения. Методика обеспечивает глобальный поиск в пространстве параметров и позволяет устанавливать механизмы сложных реакций, недоступных для прямого кинетического анализа.

Выполнена верификация предложенной методики на экспериментальных данных радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и полибутадиена. Показано, что методика устойчиво восстанавливает трехрежимную структуру процесса при погрешности исходных данных до 20 %, что подтверждает ее применимость для идентификации механизмов сложных радикально-цепных процессов.

Установлен механизм термической деструкции парафинов, включающий последовательные стадии инициирования, расщепления цепи, передачи цепи и обрыва цепи, протекающие по радикально-цепному механизму.

Установлено влияние природы металлсодержащего катализатора (железа, никеля, цинка) на механизм термической деструкции парафинов. Показано, что катализатор не изменяет последовательности стадий радикально-цепного механизма и типа элементарных актов, однако определяет температурные диапазоны их протекания.

Создан программный комплекс «АппроксимаГен», объединяющий модуль предобработки данных, модуль сегментации кинетических кривых и модуль стохастической оптимизации, обеспечивающий практическую реализацию предложенной методики.

Практическая значимость. Разработанный программный комплекс «АппроксимаГен» позволяет автоматически восстанавливать физико-химические механизмы сложных многостадийных процессов по экспериментальным данным. Программный комплекс может быть адаптирован для исследования широкого класса химических процессов, включающих в себя как последовательные, так и параллельные стадии. Установленный механизм термической деструкции парафинов может быть использован при разработке и оптимизации промышленных технологий переработки углеводородного сырья и рециклинга полимерных отходов.

Личный вклад автора состоит в разработке методики идентификации физико-химических механизмов многостадийных процессов, создании алгоритма на основе методики и программного комплекса «АппроксимаГен», проведении вычислительных экспериментов по восстановлению механизма термической деструкции парафинов в различных системах, а также в анализе, интерпретации и оформлении полученных результатов.

Достоверность результатов обеспечивается применением фундаментальных законов математики и физической химии, а также использованием теоретически обоснованных методов решения обратных задач химической кинетики. Корректность разработанного алгоритма подтверждается высоким качеством аппроксимации экспериментальных данных. Значения коэффициента детерминации R^2 превышают 99% для большинства исследованных систем. Достоверность идентифицированных механизмов подтверждается их соответствием физико-химической природе исследуемых процессов и согласованностью с результатами независимых экспериментов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на научных конференциях различного уровня: XI Международная научная молодежная школа-семинар им. Е.В. Воскресенского «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» (Саранск, 2024), VIII Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2024), VII семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Гомогенные и закрепленные металлокомплексы в качестве катализаторов для процессов полимеризации, нефтехимии и тонкого органического синтеза» (Новосибирск, 2025), XVII Международная научная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (Саранск, 2025), IX Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения» (Краснодар, 2026), Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы техносферной безопасности» (Ульяновск, 2026), Международная научно-практическая конференция «Цифровые системы и модели: теория и практика проектирования, разработки и использования» (Казань, 2026), XI Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2026).

Связь с научными программами. Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRRR-2026-0007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 5 статей в журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, 2 зарегистрированных программных продукта, 7 статей и тезисов докладов в материалах конференций. В совместных работах постановка задачи принадлежит Гиззатовой Э.Р. Результаты, выносимые на защиту, принадлежат автору.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Полный объем диссертации составляет 177 страниц, включая 45 рисунков и 11 таблиц.

Во введении представлено обоснование актуальности темы, определены цель и задачи исследования, изложены научная новизна работы и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен литературный обзор по тематике исследования.

В разделе 1.1 рассмотрены основы химической кинетики сложных многостадийных процессов, включая понятия элементарной реакции, кинетической схемы, уравнения Аррениуса и системы дифференциальных уравнений для описания химического процесса.

В разделе 1.2 описаны кинетические методы анализа экспериментальных кривых.

В разделе 1.3 представлен обзор базовых реакционных моделей, применяемых при описании кинетики многостадийных процессов, методов решения обратных задач химической кинетики, включая детерминированные и статистические методы.

В разделе 1.4 сформулирована постановка задачи настоящего исследования.

Во второй главе посвящена разработке метода стохастического поиска оптимальных кинетических схем на основе генетического алгоритма.

В разделе 2.1 проведен анализ существующих подходов к применению генетических алгоритмов в задачах физической химии и обоснован выбор данного метода для решения задачи идентификации механизмов многостадийных процессов.

В разделе 2.2 изложены математические основы и описана структура разработанной методики и алгоритма идентификации механизмов на основе генетического алгоритма.

В разделе 2.3 представлена программная реализация разработанного алгоритма в виде комплекса «АппроксимаГен», описаны архитектура программного комплекса, его интерфейс и этапы работы с ним.

В разделе 2.4 приведено описание основных процедур и функций программного комплекса.

Третья глава посвящена апробации разработанного алгоритма на примере процессов радикальной полимеризации.

В разделе 3.1 описан механизм процесса радикальной полимеризации и дана характеристика исследуемых инициирующих систем.

В разделе 3.2 проведен качественный анализ экспериментальных данных конверсионных кривых и молекулярно-массового распределения для систем метилметакрилата и азобисизобутиронитрила, метилметакрилата и полибутадиена.

В разделе 3.3 представлены результаты вычислительного эксперимента по восстановлению механизма радикальной полимеризации для обеих систем при различных температурных условиях, проведен анализ полученных результатов.

В разделе 3.4 проведено исследование устойчивости разработанного алгоритма к погрешностям в экспериментальных данных при уровнях шума 5%, 10% и 20%.

Четвертая глава посвящена применению разработанных методики и алгоритма к поиску механизма термической деструкции парафинов.

В разделе 4.1 описан процесс термической деструкции парафина, охарактеризованы его элементарные стадии, а также рассмотрены принципиальные различия между термическим и каталитическим режимами протекания процесса.

В разделе 4.2 проведен качественный анализ экспериментальных данных термогравиметрического анализа для четырех исследуемых систем: чистого парафина и систем с металлсодержащими катализаторами на основе железа, никеля и цинка.

В разделе 4.3 представлены результаты вычислительного эксперимента по восстановлению кинетических схем термической деструкции парафина для каждой из исследуемых систем и проведен анализ полученных результатов.

В разделе 4.4 на основании совокупности полученных результатов сформулирован и интерпретирован механизм термической деструкции парафинов в отсутствие и в присутствии металлсодержащих катализаторов.

В приложениях приведены свидетельства о регистрации программного комплекса сегментированного моделирования данных по термической деструкции генетическим алгоритмом и программы для интеллектуального анализа кинетических закономерностей полимерных систем на основе методов глобальной оптимизации, зарегистрированные в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (РосПатент).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Корректное применение методов компьютерного моделирования в решении задач физической химии требует глубокого понимания основ химической кинетики, поскольку обработка и представление экспериментальных данных, а также интерпретация полученных результатов должны быть согласованы с теорией химических реакций.

1.1. Основы химической кинетики сложных многостадийных процессов

Основным понятием химической кинетики является элементарная реакция, под которой понимают процесс преобразования одного или нескольких исходных веществ в одно или несколько конечных продуктов реакции [16]:

$$\sum_{i=1}^{N_{init}} \alpha_{init\,i} A_i \rightarrow \sum_{j=1}^{N_{prod}} \beta_{prod\,j} B_j \tag{1.1}$$

где A_i – исходные вещества; $\alpha_{init\,i}$ – стехиометрические коэффициенты исходных веществ; N_{init} – число исходных веществ; B_j – продукты реакции; $\beta_{prod\,j}$ – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции; N_{prod} – число продуктов реакции.

Ключевой характеристикой элементарной химической реакции является скорость реакции, которая в общем случае определяется как изменение количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. Поскольку для гомогенных реакций реакционным пространством выступает весь объем системы, то математически скорость таких реакций принято выражать как изменение концентрации реагентов к единице объема [17]:

$$v = \pm \frac{dC_A}{dt} \tag{1.2}$$

где v – скорость реакции, $\frac{моль}{л \cdot с}$; C_A – концентрация исходного вещества, $\frac{моль}{л}$; t – время, $с$.

Для гетерогенных реакций, процесс которых протекает не во всем объеме системы, а локализован на границе раздела фаз, в соответствии с монографией Франк-Каменецкого Д.А. [18], скорость реакции выражается как изменение количества вещества в единицу времени, отнесенное к единице площади реакционной поверхности, и выражается следующим образом:

$$v = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} \tag{1.3}$$

где v – скорость реакции, $\frac{моль}{м^2 \cdot с}$; S – площадь поверхности, на которой протекает реакция, $м^2$; N_A – количество вещества реагента, $\frac{моль}{л}$; t – время, $с$.

Отметим, что в (1.2) и (1.3) знак функций определяется физическим смыслом скорости химической реакции. Так, для реагентов, концентрация которых убывает в ходе реакции, производная берется со знаком минус, тогда как для продуктов реакции, концентрация которых возрастает, со знаком плюс.

Наряду с элементарными реакциями в химической кинетике больший интерес представляют сложные многостадийные процессы [19], в которых превращение исходных веществ в конечные продукты осуществляется через совокупность взаимосвязанных элементарных реакций, которые могут протекать как последовательно, так и параллельно.

Совокупность элементарных реакций многостадийного процесса, определяющая путь превращения исходных веществ в конечные продукты, называется механизмом реакции. Формализованное представление механизма в виде упорядоченного набора элементарных реакций с указанием

промежуточных соединений и типов взаимодействий называется кинетической схемой процесса.

Важнейшими параметрами кинетической схемы являются константы скоростей реакций [20], которые определяют интенсивность протекания каждой элементарной стадии.

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса [21]:

$$k(T) = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT}), \tag{1.4}$$

где k – константа скорости реакции, $\frac{л}{моль \cdot с}$; A – предэкспоненциальный множитель, $\frac{л}{моль \cdot с}$; E – энергия активации, $\frac{Дж}{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 $\frac{Дж}{моль \cdot К}$; T – абсолютная температура, $К$.

Предэкспоненциальный множитель A характеризует частоту столкновений реагирующих молекул с учетом стерического фактора и слабо зависит от температуры. Физический смысл множителя [22] заключается в том, что он определяет максимально возможную скорость реакции при бесконечно высокой температуре, когда экспоненциальный множитель стремится к единице.

Энергия активации E представляет собой минимальную энергию, которой должны обладать реагирующие молекулы для того, чтобы их столкновение привело к химическому превращению. Энергия активации определяет чувствительность скорости реакции к изменению температуры, то есть чем больше E, тем сильнее зависимость константы скорости k от температуры T.

Кинетическая схема химического процесса является отправной точкой для постановки задач химической кинетики, среди которых принято различать прямую и обратную задачи, методы решения которых принципиально различаются.

Прямая задача химической кинетики состоит в построении математической модели и расчете на ее основе временной эволюции концентраций всех компонентов системы при известном механизме реакции и заданных кинетических параметрах. Для этого, имея кинетическую схему процесса и численные значения предэкспоненциальных множителей $A_1, A_2, \ldots A_N$ и энергий активации $E_1, E_2, \ldots E_N$ для каждой стадии, составляют систему дифференциальных уравнений, после чего решают ее стандартными численными методами. Так, например, в работе Мифтахов Э.Н. [23] решаются прямые задачи для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом, а в работе Гиззатовой Э.Р. [24] решаются прямые задачи для процессов сополимеризации на катализаторах Циглера-Натта.

Однако гораздо больший практический интерес представляют обратные задачи химической кинетики [25], поскольку в условиях реальных исследований экспериментатор, как правило, не располагает заранее известными кинетическими схемами и параметрами, а восстанавливает их на основе экспериментальных данных. Решение подобных задач значительно сложнее, поскольку, во-первых, может не иметь единственного решения, а во-вторых, крайне чувствительно к погрешностям исходных данных. Именно такая постановка характерна и для задач настоящего исследования.

Как правило, обратные задачи химической кинетики разделяют на два основных направления. Первое направлено на идентификацию кинетических параметров процесса, обеспечивающих наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных. Такой подход реализован, например, в работе Спивака С.И. и Кантор О.Г. [26], где параметрическая идентификация рассматривается в рамках общей задачи математического моделирования химико-технологических процессов. Второе направление заключается в восстановлении самого механизма реакции, то есть в определении состава и последовательности элементарных стадий непосредственно по исходным данным. Подобная постановка представлена в работе Брина Е. Ф. [27], где обратные задачи рассматриваются как метод

установления химического типа механизма сложных реакций. В общем случае оба направления решаются совместно, однако в зависимости от сложности исследования каждое из них может выступать и в качестве самостоятельного объекта исследования.

Для решения задач первого направления, как правило, используются методы анализа экспериментальных кривых с целью качественной и количественной оценки кинетических параметров, а для решения задач, связанных с восстановлением механизма реакции, применяются методы аппроксимации экспериментальных данных. Описание методов анализа экспериментальных кривых представлено в следующем разделе. Описание математических методов аппроксимации экспериментальных данных представлено в п. 1.3.

1.2. Кинетические методы анализа экспериментальных кривых

Экспериментальные кривые, получаемые в ходе физико-химических исследований, могут иметь различную природу в зависимости от типа процесса и выбранного метода измерения. Так, например, в процессах полимеризации основной наблюдаемой величиной является конверсионная кривая [28], представляющая собой зависимость степени превращения мономера c от времени t. Дополнительной важной характеристикой данного процесса является молекулярно-массовое распределение (далее – ММР) образующегося полимера [29], которое показывает вклад различных элементарных стадий (инициирования, роста и обрыва цепи) в формирование макромолекул, позволяя уточнять кинетические параметры, не поддающиеся однозначному определению из конверсионной кривой. В процессах же термической деструкции ключевой характеристикой является потеря массы образца, значения которой регистрируются методом термогравиметрического анализа (далее – ТГА) [30].

Несмотря на различную физическую природу, все эти кривые имеют общее свойство, они несут информацию о кинетике процесса и, как следствие, служат основой для поставки и решения обратных задач.

Рассмотрим методы решения обратных задач на основе анализа экспериментальных кривых конверсии и потери массы [31, 32, 33].

Как правило, начальным этапом решения подобных задач является качественный анализ профилей самой кривой $f(x)$ и ее первой производной $\frac{df}{dx}$ [34, 35]. Кривая $f(x)$ позволяет определить температурные границы стадий, общую величину превращения и относительный вклад каждой стадии. Кривая производной $\frac{df}{dx}$ же содержит информацию о динамике процесса: число пиков на ней соответствует числу стадий, а несколько разделенных пиков указывают на многостадийный характер процесса с различными доминирующими механизмами на разных температурных интервалах. Стоит отметить, что метод позволяет получить только предварительную оценку, так как пики могут быть выражены не явно или располагаться с наложением друг на друга.

Для установления температурных зависимостей констант скоростей применяется метод Аррениуса [36]. Он основан на построении серии экспериментов при различных температурах (или скоростях нагрева) в координатах $\ln(k)$ и $\frac{1}{T}$, где зависимость описывается уравнением:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT}, \tag{1.5}$$

где k – константа скорости реакции, $\frac{л}{моль \cdot с}$; A – предэкспоненциальный множитель, $\frac{л}{моль \cdot с}$; E – энергия активации, $\frac{Дж}{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 $\frac{Дж}{моль \cdot К}$; T – абсолютная температура, K.

Поскольку уравнение (1.4) линейно относительно $\frac{1}{T}$, полученная зависимость представляет собой прямую, наклон которой равен $-\frac{E}{R}$, а смещение A, что позволяет получить значения соответствующих параметров. Отметим, что для процессов, включающих несколько элементарных стадий с собственными энергиями активации и предэкспоненциальными множителями, величины E и A представляют собой комбинацию соответствующих параметров отдельных стадий. Применение метода Аррениуса представлено в работах ученых Сульмана М.Г. [37], Калиткина Н.Н. [38], Жириковой З.М. [39]. Достоинство данного метода заключается в простоте использования, однако у него есть ряд недостатков. Например, как следствие сказанного выше, для многостадийных процессов невозможно разделить вклады отдельных стадий без привлечения дополнительной информации. Также метод предполагает, что значения констант скоростей и функция кинетического уравнения заранее известны, что является серьезным ограничением для процессов с неизвестным механизмом реакции.

Принципиально иной подход реализуется в изоконверсионных методах [40], которые не требуют априорного задания кинетического уравнения $f(x)$. В основе такого подхода лежит принцип, что при фиксированном значении степени превращения x скорость процесса определяется только температурой, и поэтому серия экспериментов при различных скоростях нагрева позволяет выделить вклад E без предположений о виде $f(x)$. Результатом является зависимость энергии активации от степени превращения $E(x)$. Постоянство $E(x)$ на всем диапазоне свидетельствует об одностадийном процессе с неизменным механизмом, заметное изменение $E(x)$ указывает на сложный многостадийный процесс, в котором различные стадии доминируют при разных степенях конверсии.

Наиболее прямолинейным из изоконверсионных методов является метод Фридмана [41], который основан на непосредственном логарифмировании уравнения Аррениуса:

$$\ln(\frac{df}{dx}) = \ln(A \cdot f(x)) - \frac{E}{RT}, \quad (1.6)$$

где $f(x)$ – заданная кривая; x – это степень превращения; A – предэкспоненциальный множитель, $\frac{л}{моль \cdot с}$; E – энергия активации, $\frac{Дж}{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 $\frac{Дж}{моль \cdot К}$; T – абсолютная температура, K.

Для фиксированного значения x слагаемое $\ln(A \cdot f(x))$ остается постоянным, и зависимость $\ln(\frac{df}{dx})$ от $\frac{1}{T}$ представляет собой прямую с наклоном $-\frac{E}{R}$. Повторяя процедуру для ряда значений x, получают функцию $E(x)$. Так, например, в работе ученых под руководством Жапаровой Л.Ж. [42] с помощью метода Фридмана была рассчитана энергия активации процесса термического разложения сополимера фумарата полиэтиленгликоля акриловой кислотой в инертной среде. Достоинством метода является математическая строгость, так как соотношение точно следует из основного кинетического уравнения и не содержит каких-либо приближений. Недостатком является чувствительность к погрешности измерения производной $\frac{df}{dx}$, которую приходится вычислять численным дифференцированием экспериментальных данных, что приводит к повышенному уровню погрешности в получаемой зависимости $E(x)$.

Избежать численного дифференцирования позволяет метод Озавы-Флинна-Уолла [43], относящийся к интегральным изоконверсионным методам. Он основан на интегрировании уравнения Аррениуса, которое

приводит к температурному интегралу, не имеющему аналитического решения в элементарных функциях. Используя приближение Дойла для этого интеграла, получают следующее соотношение:

$$\ln(\beta) = const - 1{,}052\frac{E}{RT}, \tag{1.7}$$

где β – скорость нагрева, $\frac{K}{c}$; E – энергия активации, $\frac{Дж}{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $8{,}314\ \frac{Дж}{моль \cdot K}$; T – температура, при которой достигается фиксированное значение x, K. Зависимость $\ln(\beta)$ от $\frac{1}{T}$ при фиксированном x представляет собой прямую линию, наклон которой равен $-1{,}052\frac{E}{R}$. Результаты применения метода представлены в работах ученых Константиновой Е.В. [44] по исследованию твердофазных процессов в смесях метакаолина и гидроксида натрия, Миронова В.Г. по исследованию пиролиза полиэтилена [45].

Достоинством метода является работа непосредственно с интегральной кривой, без необходимости вычисления производной, что существенно снижает чувствительность к экспериментальному шуму. Ограничением служит приближенный характер формулы Дойла [46], справедливой при $\frac{E}{RT} \geq 20$, при меньших значениях этого параметра возможны систематические погрешности в E.

Важнейшим достоинством всех изоконверсионных методов является возможность обнаружить сложность процесса и наличие нескольких стадий еще до того, как будет выбрана конкретная кинетическая модель.

Далее рассмотрим методы анализа экспериментальных кривых ММР. Анализ ММР включает два взаимодополняющих подхода: сопоставление экспериментального распределения с теоретическими модельными распределениями и количественную обработку методом моментов.

Важной характеристикой ММР является индекс полидисперсности D_M, представляющий собой отношение среднечисловой $\bar{M}_n$ и среднемассовой $\bar{M}_w$ молекулярных масс. Форма ММР определяется механизмом полимеризации и позволяет судить о нем по диагностическим признакам. Каждому идеализированному механизму соответствует свое предельное распределение, отклонения от которого указывают на наличие побочных процессов или на смену механизма.

Распределение Пуассона [47] отвечает условно идеальной полимеризации, в которой все активные центры образуются одновременно и растут с одинаковой скоростью при отсутствии стадий обрыва и передачи цепи. Вероятность того, что цепь имеет длину n, задается выражением:

$$P(n) = \exp(-\nu_{len}) \cdot \frac{\nu_{len}{}^{n}}{n!}, \tag{1.8}$$

где $P(n)$ – доля цепей длины n; ν_{len} – средняя длина цепи; n_{chain} – длина цепи.

Индекс полидисперсности этого распределения равен $D_M = 1 + \frac{1}{\nu}$ и при больших ν стремится к единице. Близость экспериментального D_M к единице служит диагностическим признаком живой полимеризации без побочных процессов. Данный метод использовался в работах Янборисова В.М. [48], Жулевой Ж.С. [49]. Распределение Флори–Шульца [50], используемое в работе Чжан Синхуэй и Ван Цзюнь [51], Флори–Шульца описывает классическую радикальную полимеризацию с обрывом цепи путем диспропорционирования либо ступенчатую поликонденсацию. Вероятность того, что цепь имеет длину n, задается геометрическим распределением:

$$P(n) = (1-p)\,p^{n-1}, \tag{1.9}$$

где $P(n)$ – доля цепей длины n; p – вероятность продолжения роста цепи; n_{chain} – длина цепи.

В пределе больших p индекс полидисперсности стремится к значению $D_M = 2$, что является характерным диагностическим признаком данного

механизма. При обрыве путем рекомбинации двух радикалов распределение модифицируется и предельное значение составляет $D_M = 1{,}5$.

Более общую форму имеет распределение Шульца–Зимма [52], записываемое в виде гамма-распределения:

$$P(n) = \frac{1}{G(k)} \left(\frac{k_{form}}{\overline{n}} \right)^{k_{disp}} n^{k-1} \exp\left(-\frac{kn}{\overline{n}} \right), \tag{1.10}$$

где $P(M)$ – нормированная плотность распределения по молекулярным массам; n_{chain} – длина цепи; $\overline{n}$ – средняя длина цепи; k_{form} – параметр формы, связанный с индексом полидисперсности соотношением $k_{disp} = \frac{1}{D_M - 1}$; $G(k)$ – гамма-функция от параметра k.

Это распределение описывает широкий класс случаев, промежуточных между распределениями Пуассона и Флори–Шульца, и применяется для аппроксимации экспериментальных распределений с произвольной шириной. Сопоставление экспериментального ММР с распределениями позволяет сделать предварительные выводы о механизме и выявить отклонения, требующие более детального кинетического анализа. Применение метода представлено в работе Скворцова А.М. [53].

Для количественной обработки ММР используется метод моментов [54], основанный на введении интегральных характеристик распределения. Момент k-го порядка определяется выражением:

$$\mu_q = \sum_{l=1}^{L} l^q \cdot c_l, \tag{1.11}$$

где μ_q – момент распределения, $\frac{моль}{л}$; q – порядок момента; c_l – концентрация полимерных цепей, $\frac{моль}{л}$; l – длина полимерной цепи; L – максимальная длина полимерной цепи.

Применение метода моментов представлено в работе Мифтахова Э.Н. [55] по исследованию гидродинамического влияния на молекулярные параметры продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащего каталитического комплекса, а также в работе Антипиной Е.В. [56] по поиску оптимальных начальных концентраций веществ каталитической реакции. Ключевое достоинство метода состоит в том, что система дифференциальных уравнений для моментов замыкается на конечном их числе и может быть решена стандартными численными методами, что позволяет существенно сократить размерность задачи по сравнению с прямым моделированием концентраций цепей всех возможных длин. К ограничениям относится потеря информации о детальной форме распределения, так как моменты описывают лишь его интегральные характеристики. В таких случаях метод моментов дополняется прямым сопоставлением экспериментального ММР с теоретическими распределениями, рассмотренными выше.

Таким образом, рассмотренные методы анализа экспериментальных кривых позволяют решить обратную задачу по определению кинетических параметров исследуемого процесса.

1.3. Приближенные методы исследования многостадийных процессов

Решение обратной задачи поиска математической модели механизма процесса по экспериментальным данным заключается в аппроксимации исходной кривой с помощью классических гомогенных и гетерогенных кинетических моделей. Каждая из таких моделей разрабатывалась независимо в рамках отдельных исследований математических описаний физико-химических механизмов превращения. Формирование их общего набора заняло более ста лет: от первых работ по кинетике топохимических реакций в начале XX века [57] до систематизации, проведенной во второй половине столетия. Наиболее полный и систематизированный перечень таких моделей зафиксирован в монографии Брауна М.Е. [58]. Впоследствии этот же набор

использовался в работах Опферманна Дж. [59] и Вязовкина С. [60] при разработке методов кинетического анализа.

Рассмотрим подробнее каждую из реакционных моделей, используемых в настоящем исследовании.

Реакция n-го порядка описывается функцией [61]:

$$f(x) = x^n, \tag{1.12}$$

Здесь и далее в качестве аргумента x используется степень превращения; n – порядок реакции. При $n = 1$ функция представляет собой реакцию первого порядка, характерную для процессов, скорость которых пропорциональна доле непрореагировавшего вещества. При $n = 2$ функция представляет собой реакцию второго порядка, что соответствует процессам, скорость которых пропорциональна квадрату доли непрореагировавшего вещества. Реакция нулевого порядка $n = 0$ означает, что скорость процесса $f(x) = const$ не зависит от количества непрореагировавшего вещества, что характерно для процессов, контролируемых внешними факторами, например диффузией тепла или продуктов реакции.

Реакции на границе раздела фаз описывают процессы, скорость которых определяется продвижением реакционного фронта через границу между фазами. В зависимости от геометрии частиц различают двумерную и трехмерную модели.

Двумерная модель соответствует цилиндрической геометрии частиц и описывается функцией [62]:

$$f(x) = 2\sqrt{x}. \tag{1.13}$$

По мере протекания реакции цилиндрический фронт сжимается к оси частицы, а его длина монотонно убывает с ростом x.

Трехмерная модель соответствует сферической геометрии частиц и описывается функцией [63]:

$$f(x) = 3\sqrt[3]{x^2}. \tag{1.14}$$

В этом случае реакционный фронт представляет собой сферическую поверхность, сжимающуюся к центру частицы. Показатель степени x отражает трехмерность геометрии процесса и определяет характер убывания площади реакционной поверхности.

Диффузионные модели описывают процессы, скорость которых лимитируется диффузией реагентов или продуктов через слой уже образовавшегося продукта. Существует несколько вариантов диффузионных моделей, соответствующих различным геометриям процесса.

Одномерная диффузия соответствует плоской геометрии [64]:

$$f(x) = \frac{1}{2(1-x)}. \tag{1.15}$$

Двумерная диффузия описывает диффузию в цилиндрической геометрии [65]:

$$f(x) = -\frac{1}{\ln(x)}. \tag{1.16}$$

Трехмерная диффузия по уравнению Яндера [66] имеет вид:

$$f(x) = 1,5\sqrt[3]{e}\left(\frac{1}{\sqrt[3]{x}}-1\right). \tag{1.17}$$

Трехмерная диффузия по уравнению Гинстлинга-Браунштейна [67]:

$$f(x) = \frac{3}{2(\frac{1}{\sqrt[3]{x}}-1)}. \tag{1.18}$$

Диффузионные модели характерны для процессов разложения в конденсированной фазе, когда продукты реакции образуют плотный слой на поверхности частиц и затрудняют дальнейшее превращение.

Автокаталитические модели описывают процессы, в которых продукты реакции катализируют дальнейшее превращение реагентов. Так, можно отметить автокаталитическую модель, описываемую уравнением Праута-Томкинса [68]:

$$f(x) = (1-x)x. \tag{1.19}$$

В более сложных автокаталитических моделях, описываемых уравнением Праута-Томкинса [69], учитывают различные порядки реакции и степени автокатализа a_{kat}:

$$f(x) = (1-x)^n x^{a_{kat}}. \quad (1.20)$$

Автокаталитические модели описывают процессы, в которых продукты реакции выступают в роли катализатора, ускоряя дальнейшее превращение. Физической предпосылкой для таких моделей служат процессы горения и окислительной деструкции, где радикалы, образующиеся в ходе реакции, инициируют дальнейший распад.

Автокаталитическая модель первого порядка [70] имеет вид:

$$f(x) = x\left(1 + K_{cat}(1-x)\right), \quad (1.21)$$

где K_{cat} – константа автокатализа, характеризующая интенсивность каталитического ускорения реакции продуктами превращения.

Функция автокатализа для n-ого порядка [71] будет иметь вид:

$$f(x) = x^n\left(1 + K_{cat}(1-x)\right). \quad (1.22)$$

Модели нуклеации и роста зародышей Аврами-Ерофеева [72] используются для процессов, начинающихся с образования зародышей новой фазы, например, при кристаллизации или фазовых переходах с последующим ростом.

Двумерная нуклеация [73] описывается уравнением вида:

$$f(x) = 2x\sqrt{-\ln x}. \quad (1.23)$$

При трехмерной нуклеации [74] в виде:

$$f(x) = 3x\sqrt[3]{(-\ln x)^2}. \quad (1.24)$$

Модель случайного разрыва цепи описывает термическую деструкцию молекулярных цепей, при которой связи основной цепи разрываются в произвольных точках, а фрагменты короче L звеньев улетучиваются. При $L = 2$ модель случайного разрыва цепи [75, 76] имеет вид:

$$f(x) = 2(\sqrt{x} - x). \quad (1.25)$$

Модели случайного разрыва цепи характерны для термодеструкции полимеров и высокомолекулярных углеводородов в инертной среде, где процесс включает инициирование по механизму гомолитического разрыва связи углерод-углерод с последующим выделением низкомолекулярных фрагментов.

Отметим, что несмотря на то, что исторически большинство этих моделей было разработано для описания кинетики твердофазных реакций, протекающих в гетерогенных системах [77], их использование не ограничено применением к какой-либо конкретной химической системе, поскольку в их основе лежат универсальные геометрии и переходные состояния, не связанные с конкретной химической природой вещества.

Изначально соответствующие функции $f(x)$ выводились из представлений о геометрии реакционного фронта, диффузионном переносе и нуклеации в конденсированной фазе. Но вместе с тем указанные модели успешно применяются и за пределами твердофазной кинетики. Одним из таких примеров является работа [78], в которой представлено описание процесса пиролиза полистирола и углей.

Такое расширение области применимости правомерно по следующим причинам. Во-первых, формально-кинетический аппарат $\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x)$, на котором основан вывод каждой модели, носит универсальный характер и не содержит предположений об агрегатном состоянии системы, а сама функция $f(x)$ задает лишь формально-кинетический тип зависимости, который может реализовываться в любых средах.

Во-вторых, с математической точки зрения эти модели представляют собой ограниченный набор простых аналитических зависимостей, способных аппроксимировать кинетические кривые самой различной формы, что делает их удобным инструментом аппроксимации экспериментальных кривых без априорных предположений о механизме.

В-третьих, единым требованием для корректного использования моделей является только корректное определение аргумента, где x должен представлять собой нормированную монотонную меру продвижения процесса, принимающую значения на интервале [0, 1]. Это необходимо, поскольку все реакционные модели определены и физически интерпретируемы именно на этом интервале, а монотонность обеспечивает однозначное соответствие между значением аргумента и состоянием системы.

В-четвертых, указанные реакционные модели $f(x)$ не описывают элементарные акты молекулярного взаимодействия. Они задают лишь феноменологическую зависимость скорости процесса от достигнутой степени превращения, то есть форму кинетической кривой, а не химизм отдельных стадий. Соотнесение же полученной комбинации моделей с реальным механизмом требует привлечения независимых данных о составе продуктов и структуре образцов.

Практическая реализация такого подхода зависит от сложности исследуемого процесса. Для решения задачи в случае одностадийных процессов подбирается единственное кинетическое уравнение $f(x)$ на всем интервале значений. В случае же сложных многостадийных процессов одной модели $f(x)$ недостаточно для полного описания всего процесса, так как разные стадии характеризуются совокупностью разных механизмов, протекающих параллельно. В этом случае для каждой стадии происходит индивидуальный подбор алгебраической суммы нескольких реакционных моделей [60]:

$$\sum_{i=1}^{N_{rej}} \alpha_i f_i(\overline{x}), \tag{1.26}$$

где α_i – доли реакций; f_i – базовые модели из приведенного выше списка; $\overline{x}$ – вектор аргументов функции; N_{rej} – число компонентов системы.

Важно отметить, что выбор модели не должен основываться исключительно на статистическом соответствии расчетной кривой

экспериментальным данным, поскольку разные модели могут давать близкие результаты при подборе параметров [79]. Определяющим критерием должен являться физический смысл модели и ее соответствие предполагаемому механизму процесса, который может быть уточнен с привлечением дополнительной информации, например, данных о составе продуктов разложения, результатах спектроскопических исследований и микроскопического анализа образцов.

Такой подход позволяет описать сложные процессы с перекрывающимися стадиями, одним из которых является и объект настоящего исследования – термическая деструкция парафина. Однако практическая реализация описанного подхода сопряжена с существенной вычислительной трудностью. При росте числа стадий и потенциальных комбинаций моделей ручной перебор становится практически неосуществим, и в этом случае требуется применение специальных методов компьютерного моделирования. Рассмотрим наиболее распространенные из них.

Методы решения обратных задач химической кинетики принято разделять на две основные группы: детерминированные, основанные на локальном поиске в пространстве параметров, и статистические методы, использующие вероятностные представления и методы оптимизации.

В основе обеих групп лежит минимизация целевой функции отклонения расчетных данных от экспериментальных [80]:

$$S = \sum_{i=1}^{N} w_i \left(y_i^{\exp} - y_i^{\mathrm{calc}} \right)^2, \qquad (1.27)$$

где $y_i^{\exp}$ и y_i^{calc} – экспериментальные и расчетные значения соответственно; α_i – долевые коэффициенты; N_{rej} – количество значений.

Детерминированные методы [81, 82, 83] основаны на последовательном уточнении начального приближения по строго заданному правилу, не содержащему случайных элементов, вследствие чего при одних и тех же исходных данных траектория поиска и его результат воспроизводятся однозначно. Поиск ведется локально, в окрестности начальной точки, а каждое

вычисление целевой функции требует расчета кинетической кривой при текущем наборе параметров, для чего в общем случае применяются численные схемы интегрирования: методы Эйлера, Нистрема, Рунге-Кутты, Адамса-Башфорта, Гира [84, 85, 86]. Так, в работе Васина В.В. и Пересторониной Г.Я. метод Левенберга-Марквардта применяется для решения обратной задачи восстановления профиля границы раздела плотностей по аномальному гравитационному полю [87], а в работе Хуен Л.В. метод конечных разностей в сочетании с интерполированием кубическими сплайнами и регуляризацией Тихонова используется для решения коэффициентной обратной задачи кинетики процесса нефтепереработки [88].

По способу построения последовательности приближений детерминированные методы разделяют на методы нулевого порядка и градиентные методы. К методам нулевого порядка, или методам прямого поиска [89], относятся симплексный метод Нелдера-Мида, метод Хука-Дживса и метод покоординатного спуска. В их основе лежит использование только значений целевой функции без вычисления производных, что обеспечивает применимость данных методов к негладким и разрывным функциям, однако скорость их сходимости существенно снижается с ростом размерности пространства параметров.

Градиентные методы, или методы первого порядка [90], используют информацию о градиенте целевой функции и в некоторых случаях о гессиане, матрице вторых производных, для построения последовательности приближений:

$$\theta_{k_{iter}+1} = \theta_{k_{iter}} + l_{k_{iter}} d_{k_{iter}}, \qquad (1.28)$$

где θ_k – вектор параметров модели; l_k – длина шага; d_k – направление спуска; k_{iter} – номер итерации.

К числу наиболее распространенных градиентных методов относятся метод Ньютона [91], квазиньютоновские методы [92], метод сопряженных

градиентов [93] и метод наименьших квадратов Левенберга-Марквардта [94]. В методе Ньютона направление спуска определяется с использованием обратной матрицы Гессе, что обеспечивает квадратичную скорость сходимости в окрестности минимума, однако требует вычисления и обращения матрицы вторых производных на каждой итерации. В квазиньютоновских методах и в методе сопряженных градиентов гессиан не вычисляется явно, а необходимая информация о кривизне целевой функции накапливается по значениям градиента на предыдущих итерациях. В методе Левенберга-Марквардта, ориентированном на задачи наименьших квадратов, введение демпфирующего параметра обеспечивает переход от градиентного спуска на удалении от минимума к методу Гаусса-Ньютона в его окрестности.

Например, в работе Максютова В.А. [95] метод Ньютона использовался для реконструкции установки гидроочистки и легкого крекинга, в работе Чайко А.Н. [96] для решения задач термодинамического равновесия. Применение детерминированных методов к определению кинетических параметров по экспериментальным данным также представлено в работах Икрамова Р.Д. [97], Мифтахова Э.Н. [98], Губайдуллина И.М. [99] и Тыглияна А.В. [100].

Детерминированные методы характеризуются высокой скоростью сходимости в окрестности минимума, однако их эффективность существенно зависит от корректности начального приближения, и в случае ошибки при его выборе процесс может сойтись к локальному минимуму целевой функции. Кроме того, их применение требует предварительного задания структуры кинетической модели, поскольку поиск ведется только в пространстве непрерывных параметров, что делает использование детерминированных методов в задачах поиска механизма процесса невозможным.

В отличие от них стохастические методы оптимизации не привязаны к локальной окрестности стартовой точки и за счет случайного порождения и отбора пробных решений позволяют вести поиск как в пространстве долевых

коэффициентов, так и в пространстве возможных комбинаций базисных моделей, что делает их более надежным инструментом при решении обратных задач химической кинетики. К таким методам относятся, например, метод имитации отжига, используемый в работе Мифтахова Э.Н. [101] для поиска оптимального состава реакционной смеси, метод Монте-Карло, используемый в работе Михайловой Т.А. [102] для моделирования процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, метод дифференциальной эволюции, используемый в работе Антипиной Е.В. [103] для решения задачи оптимального управления с терминальными ограничениями и со свободным правым концом траектории, и генетические алгоритмы, используемые в работе Насырова И.Ш. [104] для решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения.

Последний метод получил наибольшее распространение в задачах химической кинетики. Востребованность генетических алгоритмов обусловлена несколькими факторами. Во-первых, способностью находить глобальный оптимум даже для сложных многоэкстремальных целевых функций без использования информации о градиенте. Во-вторых, применимостью к задачам смешанного типа, в которых наряду с непрерывными кинетическими параметрами требуется определить дискретную структуру модели, например набор и комбинацию базисных кинетических стадий. В-третьих, устойчивостью к шуму и погрешностям экспериментальных данных, характерным для реальных кинетических измерений.

Основная идея генетического алгоритма заключается в том, что популяция возможных решений (особей) эволюционирует на протяжении нескольких поколений путем применения операторов селекции, скрещивания и мутации, причем особи с лучшими значениями целевой функции, более приспособленные, имеют больше шансов передать свои гены потомству [105, 105].

Помимо генетических алгоритмов, в последние годы для решения обратных задач химической кинетики также активно применяются методы искусственного интеллекта [107]. Нейронные сети могут быть использованы как для аппроксимации сложных зависимостей между параметрами модели и экспериментальными данными, например, в работе Амато Ф. [108], так и для ускорения решения прямой задачи путем обучения нейронной сети эмулировать решение системы дифференциальных уравнений, например, в работе Сташака М. [109].

Одним из перспективных направлений является использование физически-информированных нейронных сетей [110,111], которые при обучении учитывают не только соответствие экспериментальным данным, но и выполнение дифференциальных уравнений химической кинетики. В этом случае функция потерь включает два слагаемых:

$$L = L_{\text{data}} + \lambda L_{\text{physics}}, \tag{1.29}$$

где L_{data} – среднеквадратическое отклонение от экспериментальных точек; L_{physics} – невязка дифференциальных уравнений, вычисленная через автоматическое дифференцирование; λ – долевой коэффициент.

Такой подход позволяет получить модель, которая не только хорошо интерполирует данные, но и согласуется с известными физико-химическими закономерностями.

Другое применение нейронных сетей состоит в автоматическом выявлении структуры кинетической схемы на основе экспериментальных данных. Методы символьной регрессии, такие как генетическое программирование [112], позволяют не только находить значения параметров в заданной модели, но и искать саму структуру модели в виде математического выражения. Для задач химической кинетики это может означать автоматическое определение того, какие именно реакции входят в кинетическую схему и какова их стехиометрия. Примерами использования выступают работы ученых под руководством Денга С. [113] по разработке

модели для поиска и количественной оценки параметров кинетической модели, работа Дивеева А.И. и Софроновой Е.А. [114] по разработке метода сетевого оператора для одновременного поиска структуры и параметров кинетической модели по экспериментальным данным.

Следует отметить, что применение сложных методов оптимизации и машинного обучения не отменяет необходимости тщательного физико-химического анализа полученных результатов [40]. Найденные значения кинетических параметров должны иметь разумный физический смысл, согласовываться с известными закономерностями. Хорошее статистическое соответствие модели и эксперимента является необходимым условием корректной работы алгоритма, однако его выполнение недостаточно для однозначного вывода о ее корректности.

Таким образом, на сегодняшний день разработанный перечень численных методов анализа химических реакций включает как классические детерминированные подходы, так и стохастические методы, среди которых особое место занимают генетические алгоритмы. Выбор конкретного метода определяется характером задачи, доступными вычислительными ресурсами и требуемой глубиной анализа.

Для задачи идентификации механизма процесса термической деструкции парафинов наиболее перспективным представляется комбинированный подход, сочетающий генетический алгоритм для выбора оптимальной комбинации базовых кинетических моделей с последующей локальной оптимизацией долевых коэффициентов градиентными методами.

1.4. Постановка задачи

Компьютерное моделирование представляет собой наиболее эффективный и перспективный подход к исследованию кинетики сложных многостадийных химических процессов, обеспечивающий возможность восстановления механизмов реакций и определения кинетических параметров на основании экспериментальных данных. Применение данного подхода

к исследованию термической деструкции парафина обуславливает постановку следующей цели диссертационной работы.

Цель работы - Установление механизма термической деструкции парафинов на основе разработанной методики компьютерной идентификации кинетических схем сложных химических процессов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

1. Проведение анализа современных подходов к идентификации кинетических схем сложных химических процессов, включая методы решения обратных задач химической кинетики, и установление на его основе требований к вычислительной методике идентификации механизма термической деструкции парафинов.

2. Разработка методики идентификации оптимальных кинетических схем сложных химических процессов на основе компьютерного моделирования с применением генетического алгоритма в соответствии с выработанными требованиями.

3. Проведение верификации разработанной методики на экспериментальных данных радикальной полимеризации метилметакрилата с различными инициирующими системами в качестве модельного процесса.

4. Исследование устойчивости решения обратной кинетической задачи при варьировании параметров генетического алгоритма и уровня погрешности экспериментальных данных.

5. Установление кинетической схемы и механизма термической деструкции чистого парафина и парафина в присутствии металлсодержащих катализаторов на основе железа, никеля и цинка с применением разработанной методики, включая выявление роли катализаторов в процессе.

ГЛАВА 2. СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ СХЕМ

2.1. Применение генетического алгоритма в задачах физической химии

Генетические алгоритмы относятся к классу методов эволюционной оптимизации. Впервые данный метод был описан американским ученым Джоном Холландом в монографии, опубликованной в 1975 году [115]. В своей работе автор предложил подход к решению задач оптимизации, основанный на имитации механизмов биологической эволюции: наследственности, мутации и естественного отбора. Необходимость в разработке подобного метода была обусловлена низкой эффективностью классических методов оптимизации при решении задач с большим числом переменных, многомодальными целевыми функциями и отсутствием информации о ее градиенте.

В 1989 году Голдберг Д. [115] систематизировал накопленный опыт и опубликовал руководство по применению генетических алгоритмов в задачах поиска и оптимизации. Данная работа способствовала широкому распространению метода среди инженеров и ученых. В 90-х годах генетические алгоритмы начали активно применяться в прикладных областях: в проектировании технических систем, планировании производственных процессов, биоинформатике. Параллельно, как указано в работе Бэка Т. [117], развивались смежные направления: эволюционные стратегии и эволюционное программирование, что привело к формированию единой области эволюционных вычислений.

Одним из первых систематических применений генетических алгоритмов в физической химии стала оптимизация кинетических схем горения углеводородов. Детальные механизмы горения включают сотни реакций с неизвестными или плохо определенными константами скоростей, определение которых классическими градиентными методами оптимизации практически невозможно ввиду высокой размерности и нелинейности задачи.

В 1998 году Полифке В., Генг В. и Деббелинг К. [118] продемонстрировали, что генетический алгоритм позволяет эффективно настраивать константы скоростей реакций упрощенных кинетических механизмов горения метана, обеспечивая точное воспроизведение профилей температуры, концентраций основных компонентов и скоростей пламени без необходимости глубокой экспертной настройки.

В 2015 году группа ученых под руководством Цзян Л. [119] применила генетический алгоритм для идентификации кинетических параметров процессов термической деструкции полимеров. На примере полистирола и полиуретана было показано, что для одностадийных процессов разложения генетический алгоритм дает результаты, сопоставимые со стандартными изоконверсионными методами. Однако принципиальное преимущество метода проявляется при анализе многостадийных процессов. В случае полиуретана, деструкция которого протекает в три стадии, генетический алгоритм позволяет извлечь полный кинетический триплет каждой отдельной стадии непосредственно из суммарной кривой потери массы, что является принципиально неразрешимым стандартными изоконверсионными методами.

Наряду с задачами деструкции генетические алгоритмы нашли применение и в области моделирования процессов полимеризации. Ученые Силва К.М. и Бискайя-мл. Э.К. [120] разработали многокритериальную процедуру оптимизации на основе генетического алгоритма применительно к периодическому реактору свободно-радикальной полимеризации стирола. Авторами был реализован ряд специальных операторов: фильтр оптимального множества Парето, исключающий доминируемые решения из популяции, оператор элитизма, гарантирующий перенос лучших найденных решений в следующее поколение, и оператор ниш, поддерживающий разнообразие популяции и препятствующий ее преждевременной сходимости к локальному экстремуму, что позволило одновременно максимизировать конверсию мономера и минимизировать концентрацию остаточного инициатора в продукте без свертки целевых функций в одну скалярную величину.

В продолжение данного направления ученые Чакраварти С.С., Сараф Д.Н., Гупта С.К. [121] применили генетический алгоритм для решения задачи оптимизации процессов свободно-радикальной полимеризации с гель-эффектом Троммсдорффа, решение которой классическими градиентными методами было недоступно вследствие резкой нелинейности кинетики в области высоких конверсий.

По мере накопления опыта применения генетических алгоритмов в задачах химической кинетики исследователями был выявлен ряд ограничений базового алгоритма и разработаны его усовершенствования: адаптивное управление параметрами мутации, специализированные операторы для задач с дискретно-непрерывным пространством поиска, гибридные схемы с локальными методами оптимизации. Теоретические основы данных усовершенствований систематизированы и описаны в работе Айбена А.Е., Смита Дж.Е. [122].

Таким образом, с момента появления первых теоретических работ Холланда Дж. генетические алгоритмы прошли путь от абстрактной модели адаптации до практического инструмента решения обратных задач химической кинетики.

Применительно к задаче идентификации кинетической схемы термической деструкции парафина, предполагающей комбинаторный выбор базисных функций и оптимизацию их долевых коэффициентов, генетический алгоритм является методом, органично сочетающим дискретный поиск по возможным схемам и непрерывную оптимизацию параметров. Именно это свойство послужило теоретическим основанием для разработки программного комплекса «АппроксимаГен» [123, 124], созданного в рамках настоящего диссертационного исследования.

Комплекс реализует полный цикл идентификации кинетических схем термической деструкции на основе генетического алгоритма. Подробное описание архитектуры и функциональных возможностей программного обеспечения представлено ниже.

2.2. Генетический алгоритм для поиска оптимальных кинетических схем

В первой главе было показано, что при решении обратных задач химической кинетики исследователь, как правило, располагает лишь экспериментальной зависимостью измеряемой величины (например, конверсией от времени), тогда как математическая модель механизма процесса заранее неизвестна. В этом случае решение обратной задачи поиска механизма реакции опирается на основное уравнение химической кинетики, которое связывает скорость реакции со временем, температурой и степенью превращения [60]:

$$\frac{dx}{dt} = k(T) \cdot f(x), \tag{2.1}$$

где x – степень превращения; $k(T)$ – константа скорости, определяемая уравнением Аррениуса, $\frac{л}{моль \cdot с}$; $f(x)$ – реакционная модель, отражающая физико-химический механизм протекая процесса через изменением степени превращения.

Как отмечалось ранее, сложность в решении подобных задач состоит в том, что экспериментальная кривая, как правило, не описывается одной реакционной моделью, так как на каждой стадии параллельно протекает несколько реакций и регистрируемая скорость складывается из вкладов разных механизмов. По этой причине для случая сложных многостадийных процессов каждая стадия моделируется отдельно как алгебраическая сумма нескольких функций с долевыми коэффициентами:

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{j=1}^{N_{rej}} k(T) \cdot \alpha_j f_j(x), \tag{2.2}$$

где x – степень превращения; $k(T)$ – константа скорости, определяемая уравнением Аррениуса, $\frac{л}{моль \cdot с}$; α – долевые коэффициенты,

удовлетворяющие условиям $\alpha_j \geq 0$ и $\sum_j \alpha_j = 1$; $f(x)$ – реакционные модели; N_{rej} – количество функций в алгебраической сумме.

Отметим, что в рамках настоящего исследования расчет констант скоростей $k(T)$ не проводится, так как основная цель состоит в определении относительного вклада каждого механизма в суммарную наблюдаемую скорость процесса. Отсюда следует, что скорость превращения представляется в виде алгебраической суммы нескольких реакционных моделей с долевыми коэффициентами:

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{j=1}^{N_{func}} \alpha_j f_j(x), \tag{2.3}$$

где x – степень превращения; α – долевыми коэффициенты; $f(x)$ – реакционные модели; N_{func} – количество функций в алгебраической сумме.

Тогда обратная задача сводится к следующему. По экспериментальным данным на каждой стадии необходимо определить, какие именно модели входят в функцию скорости превращения и с какими долевыми коэффициентами.

Данный подход реализован в разработанном программном комплексе «АппроксимаГен» [123, 124], в основе которого лежит представление скорости изменения степени превращения в виде линейной комбинации стандартных кинетических моделей. Такой подход позволяет не задавать заранее механизм процесса, а подбирать его автоматически, опираясь непосредственно на исходные данные.

В качестве базисных функций используется набор из десяти кинетических моделей, охватывающих основные классы реакций: реакции первого порядка (F1), реакции второго порядка (F2), двумерная реакция на границе раздела фаз (R2), трехмерная реакция на границе раздела фаз (R3), одномерная диффузия (D1), двумерная диффузия (D2), трехмерная диффузия Яндера (D3), трехмерная диффузия Гинстлинга–Брауншстейна (D4), двумерная

нуклеация Аврами-Ерофеева (A2), трехмерная нуклеация Аврами-Ерофеева (A3), реакция автокатализа первого порядка (C1) и реакция автокатализа второго порядка (C2). Описание функции представлено в п. 1.3. Данный набор охватывает как кинетически, так и диффузионно-контролируемые режимы протекания реакций, что делает его достаточно универсальным для описания широкого круга процессов полимеризации и термической деструкции углеводородных соединений.

Задача нахождения суммы оптимальных реакционных моделей $f_j(x)$ является задачей оптимизации. Как было показано в п. 1.3, для решения обратных задач химической кинетики, характеризующихся многомерным пространством параметров и возможным наличием нескольких локальных минимумов целевой функции, наиболее эффективными являются методы глобальной оптимизации [124], среди которых особое место занимают генетические алгоритмы. В связи с этим для поиска оптимальной комбинации в разработанном программном комплексе используется генетический алгоритм [126].

Поскольку реальные кинетические кривые могут иметь принципиально различную структуру, от монотонных кривых с единым механизмом до сложных многостадийных процессов с выраженными перегибами и сменой доминирующего механизма, в программном комплексе реализованы три режима запуска алгоритма, различающихся способом разбиения экспериментальных данных на области оптимизации: поточечный расчет, расчет по всей области и расчет по заданным областям. Выбор режима определяется характером исследуемого процесса и требованиями к точности и интерпретируемости результата.

Режим поточечного расчета предназначен для исследования локальной структуры кинетики. Для каждой точки экспериментальных данных генетический алгоритм запускается независимо и находит оптимальный вектор реакционных моделей и долевых коэффициентов. Данный режим обеспечивает максимальную гибкость аппроксимации и позволяет отследить,

как меняется вклад отдельных кинетических моделей по мере протекания процесса. Вместе с тем отсутствие согласованности коэффициентов между соседними точками может приводить к скачкообразным изменениям, поэтому режим наиболее информативен на этапе первичного анализа экспериментальных данных и необходим для выявления областей со сменой механизма.

Режим расчета по всей области ориентирован на получение единого глобального описания кинетики. Генетический алгоритм запускается один раз для всего набора экспериментальных данных и находит единый вектор, обеспечивающий наилучшее приближение по всем точкам одновременно. В отличие от поточечного режима, здесь реализована предварительная нормализация данных, при которой значения линейно приводятся к диапазону [0,1], что устраняет влияние масштаба на работу алгоритма и улучшает сходимость. Данный режим целесообразно применять, когда процесс протекает по единому механизму в пределах всей исследуемой области или когда требуется компактная усредненная кинетическая модель.

Режим расчета по областям сочетает преимущества двух предыдущих подходов и предназначен для описания процессов, в которых смена доминирующего механизма происходит в определенных точках температурного или временного диапазона. Экспериментальные данные предварительно разбиваются на несколько непересекающихся областей [127] с помощью автоматического расчета локальных экстремумов первой производной, полученной дифференцированием сглаживающего кубического сплайна:

$$\frac{dx_i}{dt_i} = b_j + 2c_j(t_i - t_j) + 3d_j(t_i - t_j)^2, t_i \in [t_j, t_{j+1}], \quad (2.4)$$

где x – степень превращения; t – время, c; t_j, t_{j+1} – границы j-ого интервала разбиения, c; t_i – момент времени, для которого вычисляется производная, c; b_{pol_j} – коэффициент кубического полинома на интервале $[t_j, t_{j+1}]$, равный

значению производной в точке t_j; c_{pol_j} – коэффициент кубического полинома, связанный со второй производной в точке t_j; d_{pol_j} – коэффициент кубического полинома, отвечающий за изменение кривизны внутри интервала.

Далее при необходимости исследователь может скорректировать границы вручную. После чего для каждой области генетический алгоритм запускается независимо. Также для каждой области допускается независимая настройка набора базисных функций и параметров алгоритма, а долевые коэффициенты, найденные для предыдущей области, используются в качестве начального приближения для расчета на следующем диапазоне, что ускоряет сходимость при плавном изменении кинетики от области к области.

Общая схема методики на основе генетического алгоритма, используемого в программном комплексе «АппроксимаГен», включает следующие шаги.

Шаг 1. Нормализация данных. На вход подаются экспериментальные данные зависимости $x(t)$, после чего нормализуются. Значения аргумента t и функции $x(t)$ линейно приводятся к диапазону [0,1] по формуле:

$$t^* = \frac{t - t_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}},$$
$$x^* = \frac{x(t) - x(t)_{\min}}{x(t)_{\max} - x(t)_{\min}}. \quad (2.5)$$

Шаг 2. Инициализация популяции. Формируется начальная популяция из N особей. Каждая особь представляет собой случайное множество из k базовых реакционных моделей.

Шаг 3. Интегрирование модели. Для каждой особи задается вектор долевых коэффициентов, удовлетворяющих условиям $1 \geq \alpha_j \geq 0$ и $\sum_j^{N_{func}} \alpha_j = 1$, после чего из уравнения (2.3) численно рассчитываются значения $x(t)$.

Расчет значений функции $x(t)$ производится следующим образом [128]. Так как правая часть уравнения (2.3) зависит явно только от x, то значения t

находятся интегрированием величины $\frac{dt}{dx}$ по x от начального значения до текущего с помощью метода трапеций [129]:

$$t(x_i) \approx t(x_{i-1}) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sum_{j=1}^{N_{func}} \alpha_j f_j(x_{i-1})} + \frac{1}{\sum_{j=1}^{N_{func}} \alpha_j f_j(x_i)} \right)(x_i - x_{i-1}) \quad , \qquad (2.6)$$

где t – время, c; x – степень превращения; α – долевыми коэффициенты; $f(x)$ – реакционные модели; N_{func} – количество функций в алгебраической сумме.

Таким образом, получается набор значений $t(x)$. Далее, с помощью интерполяции в обратном порядке значений $t(x)$ находятся значения искомой $x(t)$. Отметим, что решение задачи через расчет первой производной потребовало бы численного дифференцирования экспериментальной кривой, что усилило бы шум измерений и сделало бы задачу подбора коэффициентов плохо обусловленной [130].

Шаг 4. Подбор долевых коэффициентов. Для каждой особи производится уточнение вектора долевых коэффициентов методом последовательного квадратичного программирования [131].

На каждой итерации шага 3 для текущего вектора долевых коэффициентов вычисляется $x(t)$, которая сравнивается с экспериментальной кривой с помощью среднеквадратического отклонения (далее – MSE)[132]:

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^{N_{num}} \left(f_i(x_i) - \overline{f}_i(x_i) \right)^2}{N_{num}}, \qquad (2.7)$$

где $f(x)$ – исходные значения функции; $\overline{f}(x)$ – полученные значения функции; x – степень превращения; N_{num} – количество точек исходных данных.

После чего вектор коэффициентов корректируется в сторону уменьшения этого отклонения. Результатом является оптимальный для данного состава функций вектор коэффициентов и значение MSE.

Шаг 5. Элитизм. Особи сортируются по значению MSE. Заданное число лучших особей (элита) [133] переходит в следующее поколение без изменений.

Шаг 6. Скрещивание. Оставшаяся часть популяции формируется путем скрещивания. Из первой половины отсортированной популяции выбираются два родителя. С вероятностью $0,5$ потомок наследует набор функций первого родителя, после чего его коэффициенты попарно смешиваются с коэффициентами второго родителя со случайным весом.

Шаг 7. Мутация. К этим же потомкам применяется адаптивная мутация одного из четырех типов [134]: изменение коэффициента (вероятность 40%), замена базисной функции (вероятность 25%), удаление базисной функции (при $k > 3$, вероятность 15%), добавление базисной функции (при $k < 10$, вероятность 20%). При этом вероятность применения мутации убывает с номером поколения, что обеспечивает интенсивный поиск на ранних стадиях эволюции и точную доводку решения на поздних.

Шаг 8. Критерий остановки. Шаги 3-7 повторяются заданное число поколений или до достижения порогового значения среднеквадратического отклонения ($MSE \le 10^3$). В качестве результата берется лучшая особь за всю историю эволюции.

Шаг 8. Денормализация результатов. Предсказанные значения денормализуются обратно в исходный масштаб данных.

По результатам работы алгоритма дополнительно вычисляются метрики качества аппроксимации:

корень из среднеквадратического отклонения (далее – RMSE) [132],

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{num}} \left(f_i(x_i) - \overline{f}_i(x_i) \right)^2}{N_{num}}}, \quad (2.8)$$

средняя абсолютная ошибка (далее – MAE) [135],

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^{N_{num}} \left| f_i(x_i) - \overline{f}_i(x_i) \right|}{N_{num}}, \quad (2.9)$$

коэффициент детерминации (далее – R^2) [136]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_{num}} \left(f_i(x_i) - \overline{f}_i(x_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^{N_{num}} \left(f_i(x_i) - \hat{f}_i(x_i) \right)^2}, \quad (2.10)$$

где $f(x)$ – исходные значения функции; $\overline{f}(x)$ – полученные значения функции; $\hat{f}(x)$ – среднее арифметическое полученных значений; $\overline{f}(x)$ – полученные значения функции; x – степень превращения; N_{num} – количество точек исходных данных.

Совокупность этих метрик позволяет оценить качество найденной кинетической схемы и сравнить результаты, полученные в разных режимах расчета.

Таким образом, разработанный алгоритм обладает рядом качеств, обеспечивающих его применимость к широкому кругу задач кинетического анализа. Во-первых, алгоритм не требует априорного знания механизма реакции. Кинетическая схема и вклад каждого механизма определяются автоматически по экспериментальной кривой, а исследователь задает лишь допустимый набор базисных моделей и параметры генетического алгоритма. Во-вторых, интегральная, а не дифференциальная постановка задачи обеспечивает устойчивость алгоритма к шуму экспериментальных измерений и способствует предварительная коррекция выбросов и сглаживание данных. В-третьих, три режима расчета с возможностью автоматического определения границ областей смены механизма по локальным экстремумам

и точкам перегиба производной обеспечивают гибкость алгоритма от детального поточечного анализа локальной структуры кинетики до компактного глобального описания единым механизмом.

Совокупность перечисленных характеристик позволяет заключить, что разработанная методика представляет собой универсальный инструмент решения обратных задач химической кинетики.

2.3. Программная реализация алгоритма поиска оптимальных кинетических схем

Программный комплекс «АппроксимаГен» реализован в виде настольного приложения с графическим интерфейсом на языке программирования Python.

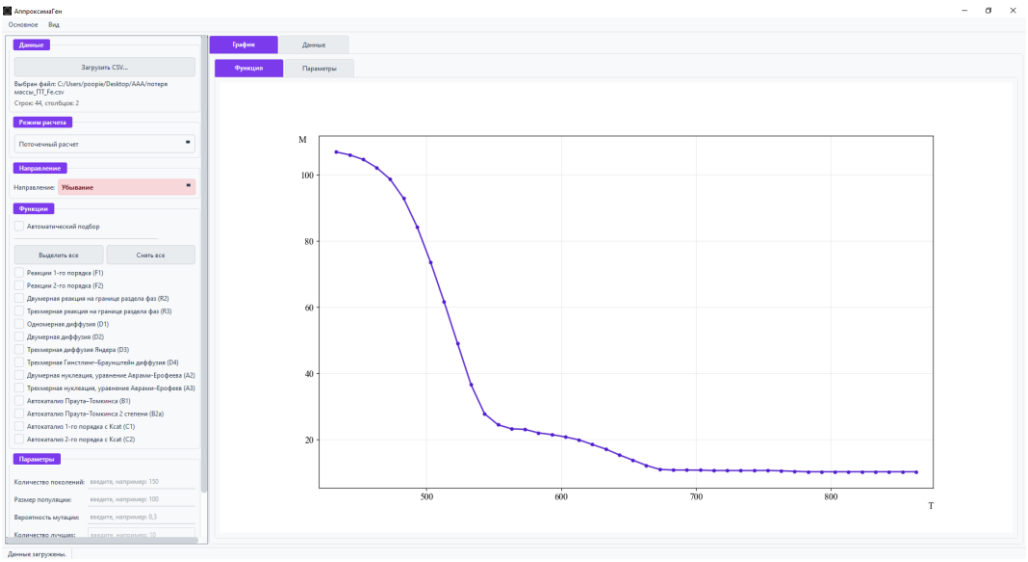


Рис. 2.1. Графический интерфейс программного комплекса «АппроксимаГен»

Интерфейс разделен на две основные части: панель управления, расположенную слева, и рабочую область с вкладками, расположенную справа.

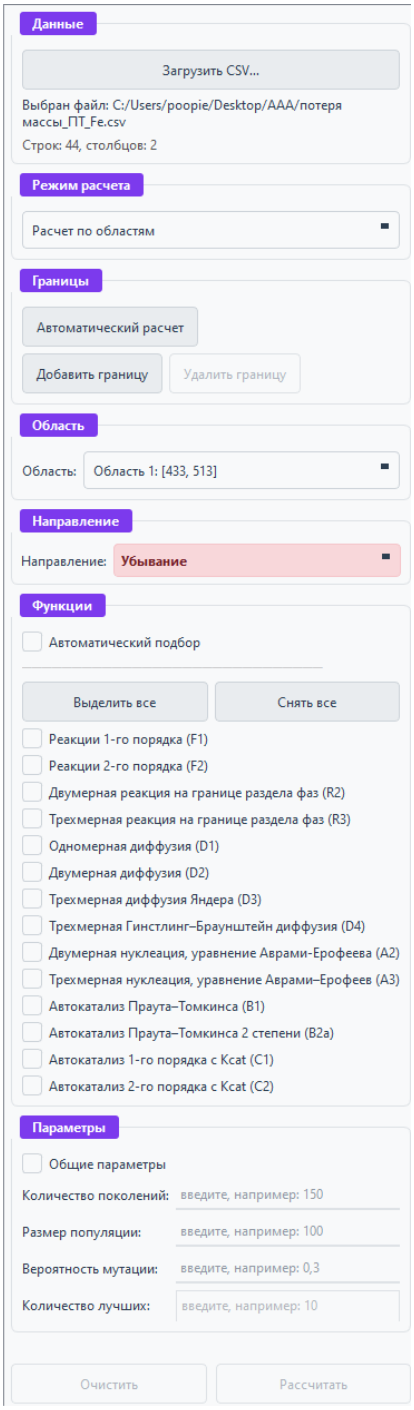


Рис. 2.2. Панель управления программного комплекса «АппроксимаГен»

Панель управления содержит следующие блоки.

Блок «Данные» предназначен для загрузки входного файла. Блок «Режим расчета» позволяет выбрать один из трех режимов работы алгоритма: поточечный расчет, расчет по всей области или расчет по областям. Блок «Границы» отображается при выборе режима расчета по областям и обеспечивает задание границ между областями. Блок «Область» позволяет выбрать текущую область для настройки при работе в режиме по областям.

Блок «Направление» содержит информацию о направлении экспериментальных данных (возрастание, убывание, константа). Блок «Функции» содержит перечень доступных базисных функций в виде набора флажков, а также опцию автоматического подбора состава функций. Блок «Параметры» содержит поля для ввода числа поколений, размера популяции, вероятности мутации и числа лучших особей (элиты), а также опцию заданий единый параметров для каждой области в режиме расчета по областям.

В нижней части панели расположены кнопки управления расчетом: «Рассчитать», «Стоп» и «Очистить».

Рабочая область содержит три вкладки. Вкладка «График» включает два внутренних графика: график «Функция», на котором отображаются экспериментальные данные и результирующая аппроксимирующая кривая, и график «Параметры», на котором отображаются значения долевых коэффициентов базисных функций в зависимости от аргумента. В режиме расчета по областям для каждой области строится отдельный график коэффициентов.

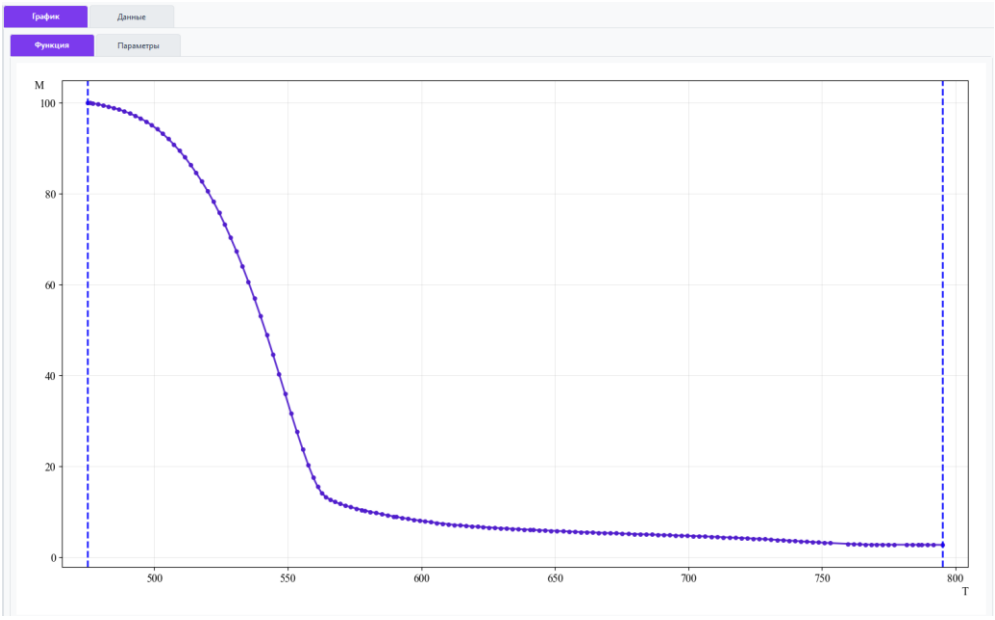


Рис. 2.3. График «Функция» на вкладке «График» программного комплекса «АппроксимаГен»



Рис. 2.4. График «Параметры» на вкладке «График» программного комплекса «АппроксимаГен»

Вкладка «Данные» содержит табличное представление загруженного файла с постраничной навигацией.



	X1	Y1
1	475.0400	100
2	476	99.9100
3	476.9600	99.8200
4	478.8800	99.6100
5	480.8300	99.3600
6	482.7800	99.1000
7	484.7600	98.7900
8	486.7600	98.4500
9	488.7300	98.0500
10	490.7600	97.6000
11	492.7900	97.0800
12	494.8400	96.4900
13	496.9000	95.8000
14	498.9600	95.0200
15	501.0300	94.1300
16	503.1000	93.1300
17	505.1900	92.0100
18	507.2500	90.7800
19	509.3200	89.4300
20	511.4300	87.9400

Рис. 2.5. Вкладка «Данные» программного комплекса «АппроксимаГен»

Вкладка «Расчет» формируется автоматически при запуске алгоритма и содержит журнал выполнения расчета и таблицу результатов.

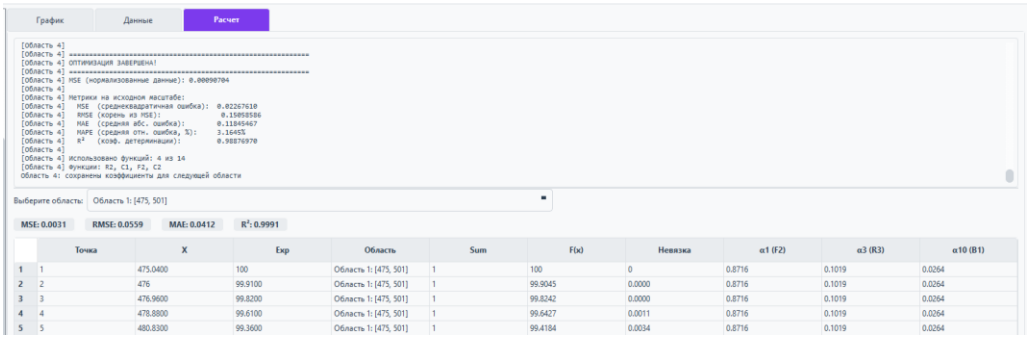


Рис. 2.6. Вкладка «Расчет» программного комплекса «АппроксимаГен»

Работа с программным комплексом осуществляется в следующей последовательности.

Шаг 1. Загрузка данных. Пользователь загружает входной файл в формате CSV с разделителем «;». Файл должен содержать не менее двух столбцов: первый столбец – значения аргумента (например, температура или время), второй столбец – значения экспериментальной функции (например, степень конверсии или масса образца). После загрузки данные отображаются на графике «Функция» и в таблице на вкладке «Данные».

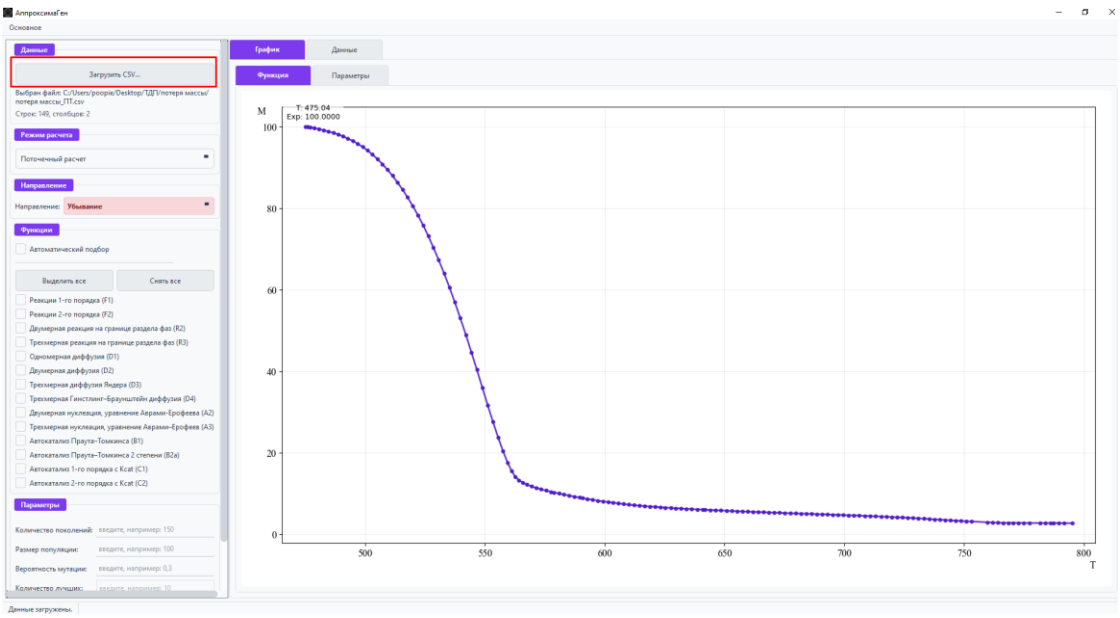


Рис. 2.7. Загрузка данных

Шаг 2. Выбор режима расчета. Пользователь выбирает один из доступных режимов: поточечный расчет, расчет по всей области или расчет по областям.

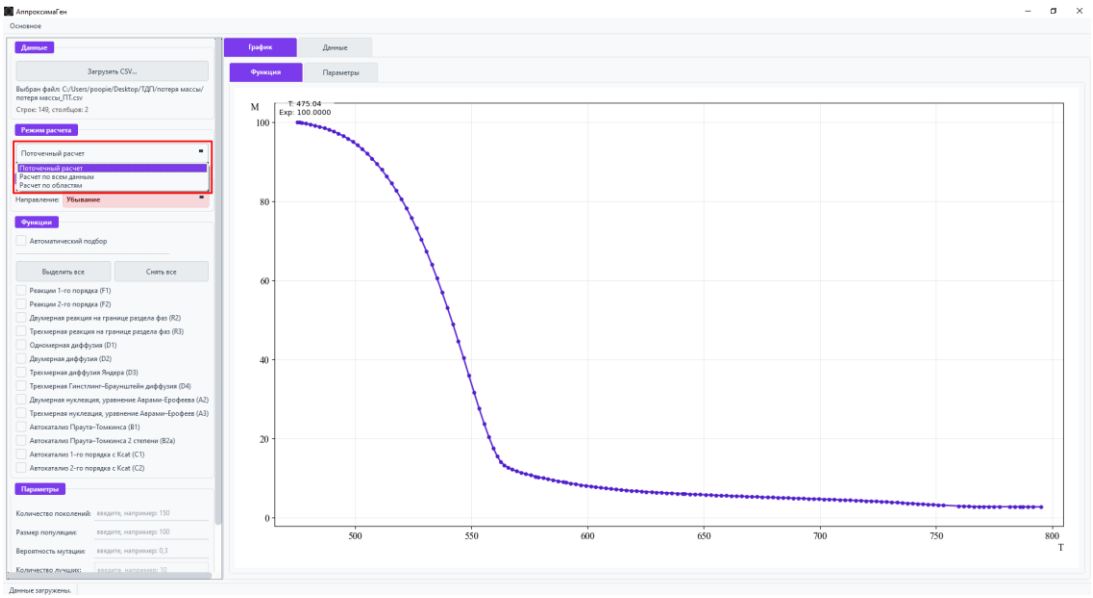


Рис. 2.8. Выбор режима расчета

Шаг 3. Задание направления исходной функции или ее области. Направление данный вычисляется автоматически системой. При необходимости Пользователь меняет значение направления данных.

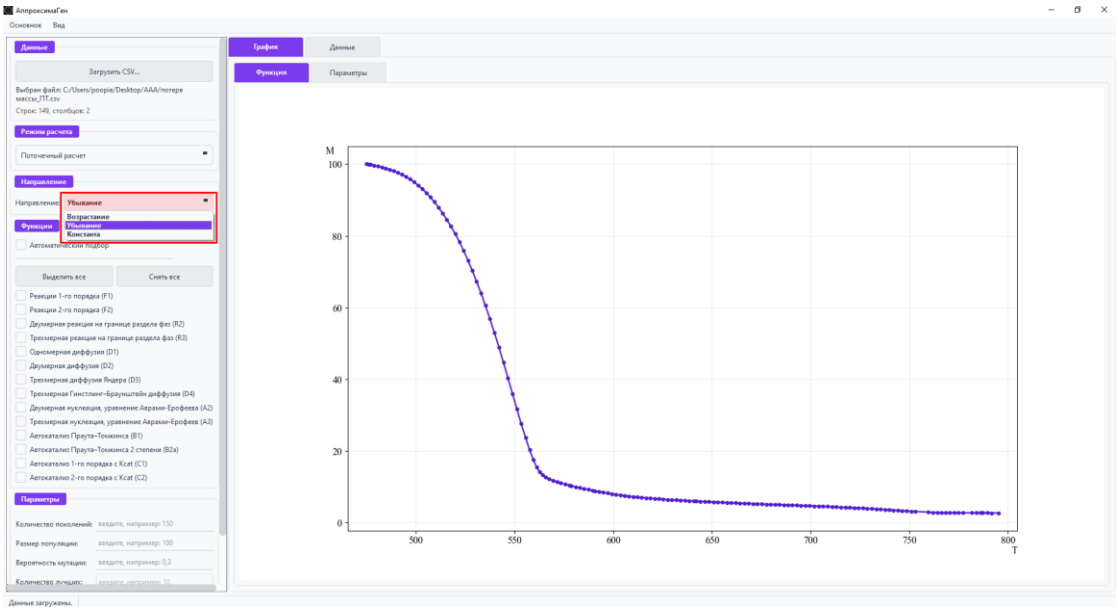


Рис. 2.9. Задание направления исходной функции или ее области

Шаг 4. Проставление границ. При выборе режима расчет по областям

автоматически рассчитываются границы и активируется блок «Границы».

При необходимости Пользователь по кнопке «Добавить границу» добавляет границы, по кнопке «Удалить границу» удаляет выбранные границы, а также меняет положение границ, перетягивая их по области графика.

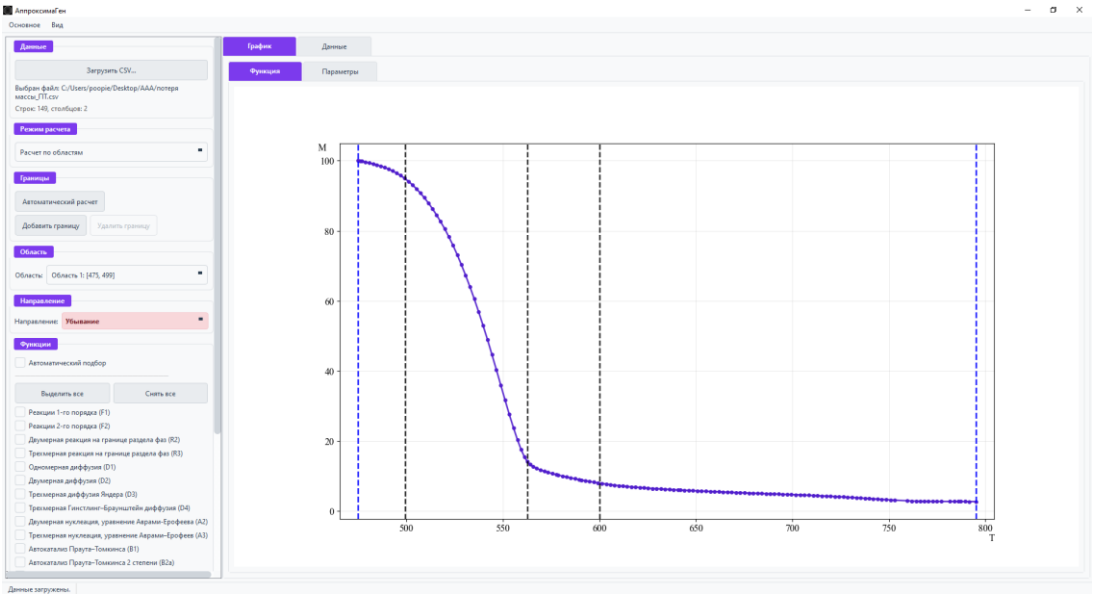


Рис. 2.10. Проставление границ

Шаг 5. Выбор базисных функций и задание параметров. Пользователь отмечает флажками базисные функции, которые будут использоваться в расчете, или активирует режим автоматического подбора.

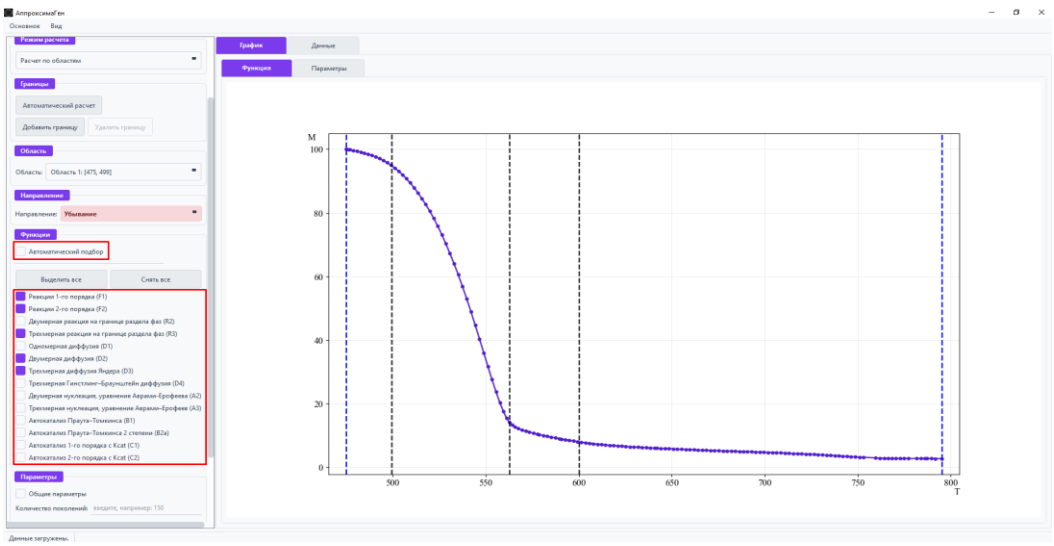


Рис. 2.11. Выбор базисных функций

Шаг 6. Задание параметров. Пользователь вводит параметры алгоритма: число поколений, размер популяции, вероятность мутации и число лучших особей. В режиме по областям параметры задаются независимо для каждой области, при этом при необходимости можно активировать признак «Общие параметры» для указания единый параметров для всех областей

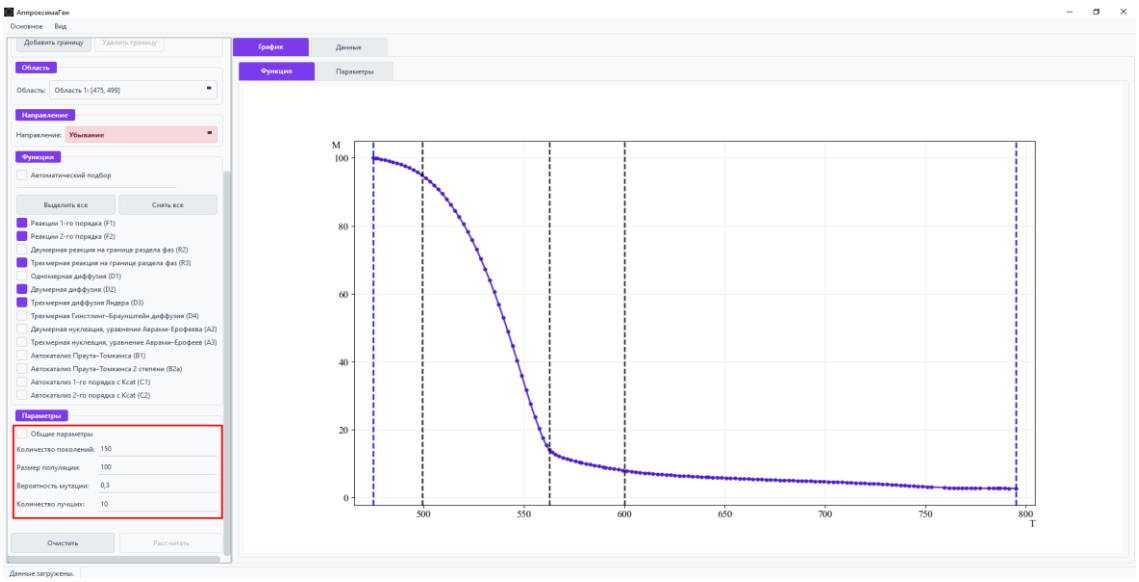


Рис. 2.12. Задание параметров

Шаг 7. Запуск расчета. Пользователь запускает расчет нажатием кнопки «Рассчитать». В процессе выполнения на вкладке «Расчет» отображается журнал с информацией о текущем поколении, значении целевой функции и числе отобранных базисных функций. При необходимости Пользователь прерывает расчет по кнопке «Стоп».

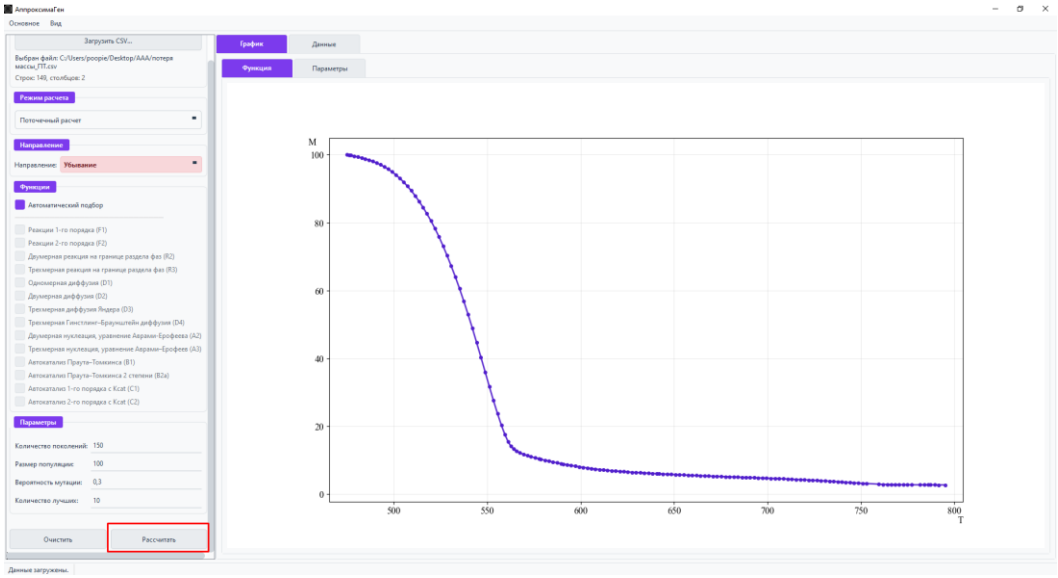


Рис. 2.13. Запуск расчета

Шаг 8. Анализ результатов. По завершении расчета результаты отображаются в таблице на вкладке «Расчет» и на графиках. На графике «Функция» строится сравнение экспериментальной и полученной кривых. На графике «Параметры» отображаются долевые коэффициенты базисных функций. В таблице результатов приводятся значения коэффициентов для каждой точки и метрики качества расчета: MSE, RMSE, MAE и R^2.

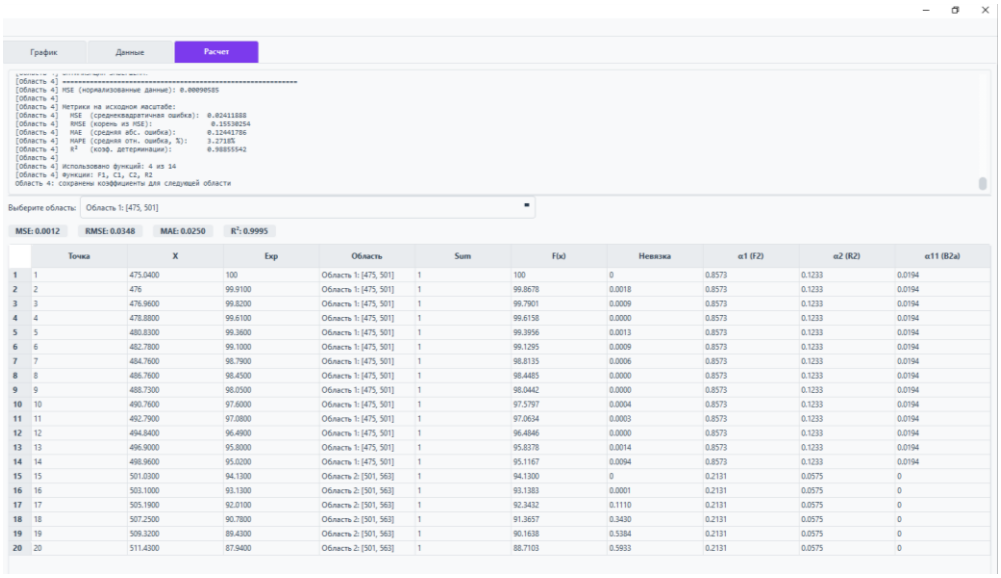


Рис. 2.14. Анализ результатов на вкладке «Расчет»

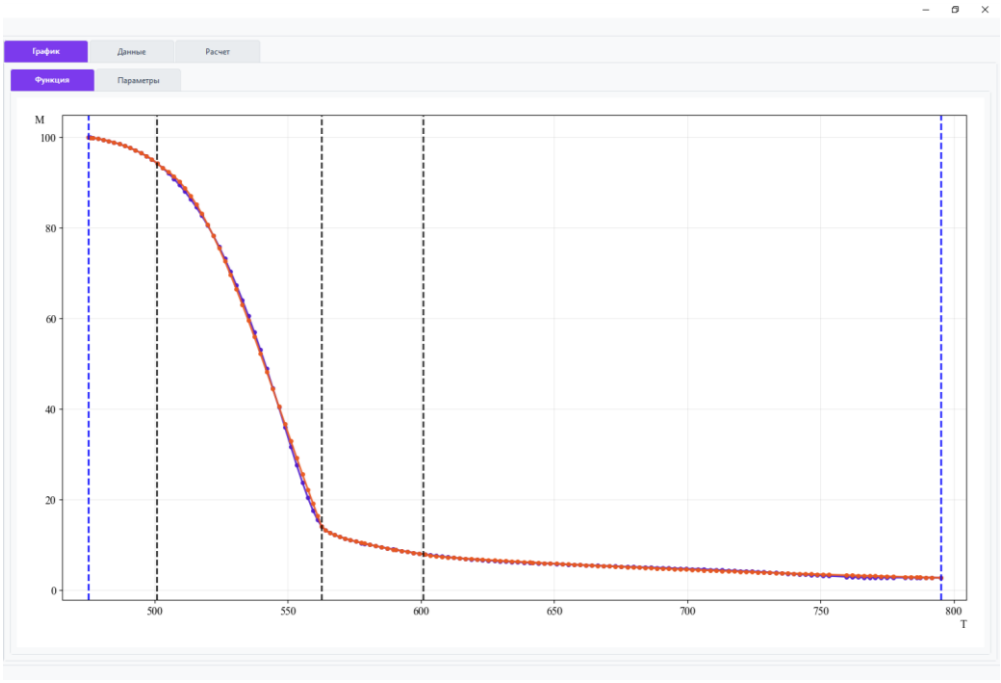


Рис. 2.15. Анализ результатов на вкладке «Функция»

Шаг 9. Сохранение результатов. При необходимости Пользователь сохраняет результаты расчета в формате XLSX, CSV или TXT и/или текущий график в формате PNG, JPEG, SVG или GIF.

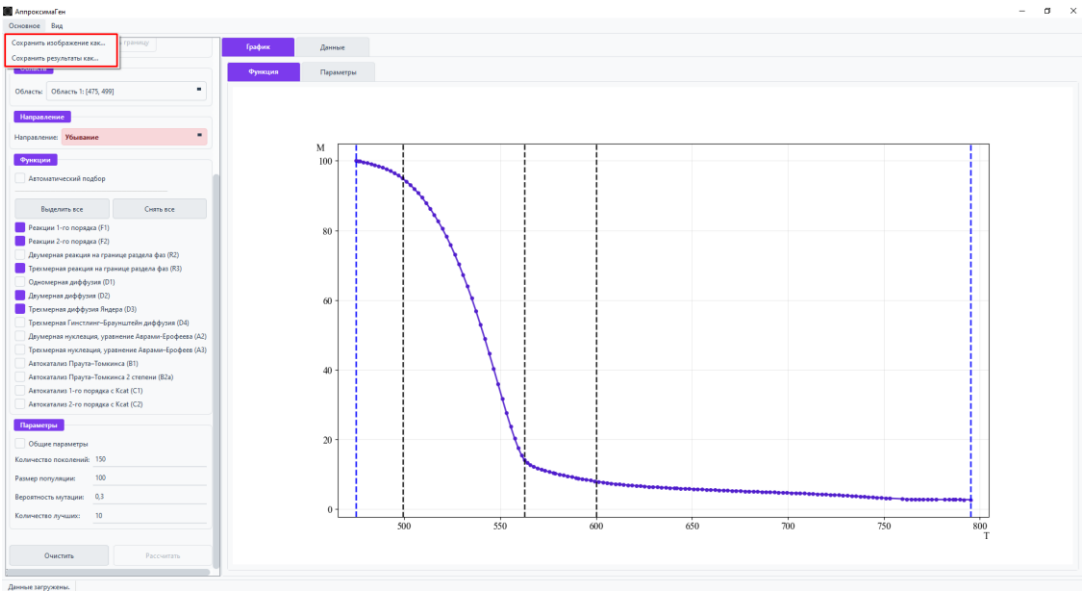


Рис. 2.16. Сохранение результатов

Приложение является кроссплатформенным и может быть запущено под управлением операционных систем семейства Windows, а также Linux и macOS при наличии соответствующего программного окружения.

Для корректной работы программного комплекса рекомендуется: процессор с тактовой частотой не ниже 1,6 ГГц, объем оперативной памяти не менее 4 ГБ (при работе с большими наборами данных, числом поколений и/или размером популяции не менее 8 ГБ), разрешение экрана не менее 1280×800 пикселей.

Расчет выполняется в основном потоке приложения без использования многопоточности, отзывчивость пользовательского интерфейса во время выполнения алгоритма обеспечивается периодической обработкой очереди событий.

2.4. Описание основных процедур и функций

Программный комплекс «АппроксимаГен» написан на языке Python. Вычислительное ядро программного комплекса реализовано на основе библиотек NumPy и SciPy, обработка табличных данных осуществляется средствами Pandas, построение графиков средствами Matplotlib, графический интерфейс средствами PyQt5.

В таблице 2.1 приведено описание основных функций комплекса.

Таблица 2.1. Основные функции программного комплекса «АппроксимаГен»

Наименование функции	Описание функции	Входные данные	Выходные данные
genetic_algorithm	Функция расчета для поточечного режима. Для каждой точки исходных данных независимо подбираются набор базисных функций и долевые коэффициенты на симплексе. Подгонка выполняется путем интегрирования уравнения (2.3) на локальном окне из соседних точек и сравнения расчетной кривой с экспериментальными точками этого окна	Массив экспериментальных значений, список базисных функций, флаг автоматического подбора, параметры алгоритма	Список словарей с результатами для каждой точки, включающих номер точки, значения исходных данных, значения предсказанных данных, вектор долевых коэффициентов, метрики качества
genetic_algorithm_global	Функция расчета для глобального режима и режима по областям. Поддерживает инициализацию популяции на основе коэффициентов предыдущей области и работу в единой глобальной шкале нормализации	Массив экспериментальных значений, список базисных функций, флаг автоматического подбора, параметры алгоритма, вектор коэффициентов предыдущей области	Список словарей, с результатами по всем точкам ряда, включающих номер точки, значения исходных данных, значения предсказанных данных, вектор долевых коэффициентов, метрики качества
normalize_data	Выполняет линейную нормализацию [137] входных данных в диапазон [0, 1]	Массив экспериментальных значений	Нормализованный массив данных с параметрами нормализации, необходимыми для последующей денормализации результатов
solve_coeffs_simplex_integral	Выполняет подбор долевых коэффициентов на симплексе	Массив экспериментальных значений, список базисных функций, начальное приближение долевых коэффициентов	Вектор долевых коэффициентов, среднеквадратичная ошибка

Наименование функции	Описание функции	Входные данные	Выходные данные
integrate_mix_normalized	Интегрирует уравнение (2.3)	Массив экспериментальных значений, список базисных функций, вектор долевых коэффициентов	Массив расчетных значений
validate_boundaries_regions	Проверяет корректность заданного разбиения на области, контролирует, что каждая область содержит не менее трех точек, необходимых для работы алгоритма	Массив экспериментальных значений, упорядоченный список границ и минимально допустимое число точек в области	Флаг корректности и список индексов областей с недостаточным числом точек
export_results	Обеспечивает сохранение результатов расчета в соответствующих форматах	Список словарей с результатами расчета, путь к создаваемому файлу	Результатом является созданный файл
MainWindow	Является основным классом приложения. Реализует построение графического интерфейса	Массив экспериментальных значений, список базисных функций, флаг автоматического подбора, параметры алгоритма, массив производной, режим расчета, список границ областей, направление кривой	Список результатов расчета, список долевых коэффициентов, флаги состояния расчета, сформированные графики, таблицы результатов, панель метрик, файлы, создаваемые при сохранении
_smooth	Выполняет сглаживание одномерного массива методом скользящего среднего. Используется при численном вычислении производных для подавления шума	Массив экспериментальных значений, ширина окна усреднения	Сглаженный массив экспериментальных значений
hampel_detect_and_fix	Реализует обнаружение и исправление выбросов с использованием фильтра Хампеля [138]. Для каждой точки вычисляются локальная медиана и медианное абсолютное отклонение, после чего аномальные значения заменяются линейной интерполяцией по ближайшим соседним точкам	Массив экспериментальных значений, полуширина локального окна и порог в единицах нормированного медианного отклонения	Массив экспериментальных значений с исправленными точками

Наименование функции	Описание функции	Входные данные	Выходные данные
estimate_noise_level	Оценивает уровень остаточного шума в данных методом фон Неймана [139] по среднеквадратичному отклонению первых разностей	Массив экспериментальных значений	Уровень шума
_preprocess_for_improved_ga	Реализует предобработку экспериментальных данных, общую для всех режимов расчета. Выполняет обнаружение и исправление точек с помощью фильтра Хампеля [138], оценки уровня шума критерием фон Неймана [139], фильтра Савицкого–Голея [140]	Массив экспериментальных значений	Словарь с исходным и очищенным данными, числом выбросов
compute_derivative_aligned	Вычисляет первую производную. Используется для автоматического поиска границ областей	Массив экспериментальных значений	Массив значений производной
pick_boundaries_	Реализует основной метод автоматического выбора границ областей по локальным экстремумам первой производной	Массив экспериментальных значений, минимальное число точек в области, порог выраженности экстремума и максимальное число внутренних границ	Отсортированный список внутренних границ
detect_direction	Определяет направление изменения кривой по первым точкам ряда	Массив экспериментальных значений, число анализируемых начальных точек	Строковое обозначение направления («Возрастание», «Убывание» или «Константа»)
MplCanvas	Реализует основной холст для построения графиков. Обеспечивает отображение экспериментальных и расчетных кривых	Объекты фигуры и координатных осей, набор отображаемых данных, словарь настроек тренда по каждой серии, список границ областей, словарь настроек оформления	Отрисованное изображение графика, текущие пределы осей и положение легенды

Наименование функции	Описание функции	Входные данные	Выходные данные
main	Является точкой входа в приложение. Создает объект приложения, создает и отображает главное окно и запускает цикл обработки событий	Входные параметры отсутствуют	Выходные параметры отсутствуют

ГЛАВА 3. ВЕРИФИКАЦИЯ ЭВРИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

3.1. Описание процессов радикальной полимеризации

Полимеризация представляет собой процесс последовательного присоединения молекул низкомолекулярного соединения, мономеров, друг к другу с образованием высокомолекулярных цепей, полимеров [141]. При этом в роли мономеров могут выступать различные органические соединения: этилен, пропилен, стирол, винилхлорид, метилметакрилат и другие. В зависимости от природы активного центра, инициирующего рост полимерной цепи, различают радикальную [142] и каталитическую [143] полимеризацию. В радикальной полимеризации рост цепи осуществляется за счет свободных радикалов, представляющих собой нейтральные частицы с неспаренным электроном, обладающим высокой реакционной способностью по отношению к молекулам мономера. В каталитической полимеризации активными центрами выступают ионы, заряженные частицы, несущие положительный или отрицательный заряд, или координационные комплексы, образующиеся в присутствие катализатора. Тип активного центра полимеризации определяет скорость протекания процесса и микроструктуру полимера.

В рамках настоящего исследования рассматривается радикальная полимеризация как модельный процесс для апробации разработанной методики на основе генетического алгоритма. Выбор данного процесса обусловлен математическим сходством процессов полимеризации и термической деструкции. Несмотря на то, что химическая природа указанных процессов принципиально различна, оба процесса описываются цепными кинетическими схемами, включающими в себя стадии инициирования, развития цепи и ее обрыва. Вследствие этого экспериментально наблюдаемые кривые для полимеризации и для деструкции

описываются уравнениями одного класса, и скорость процесса выражается в виде произведения температурной функции Аррениуса и реакционной модели, характеризующей зависимость скорости от степени превращения. Таким образом, радикальная полимеризация служит удобным модельным объектом, позволяющим проверить работоспособность алгоритма до его применения к задачам поиска механизма термической деструкции.

Рассмотрим кинетическую схему данного процесса. Радикальная полимеризация включает следующие основные стадии [144]:

1. Инициирование

$$I \xrightarrow{k_{init}} 2R_0, \tag{3.1}$$

$$R_0 + M \xrightarrow{k_{rad}} R_1,$$

2. Рост цепи

$$(R_n + M \xrightarrow{k_{prop}} R_{n+1}), \tag{3.2}$$

3. Передача цепи на агента-передатчика

$$(R_n + A_p \xrightarrow{k_{tr}} P_n + R_1), \tag{3.3}$$

4. Обрыв цепи по механизму диспропорционирования

$$(R_n + R_m \xrightarrow{k_{termd}} P_n + P_m), \tag{3.4}$$

5. Обрыв цепи по механизму рекомбинации

$$(R_n + R_m \xrightarrow{k_{termr}} P_{n+m}), \tag{3.5}$$

где I – инициатор; R_0 – первичный радикал; M – мономер; R_n – растущий радикал длины n; A_p – агент-передатчик (например, мономер, полимер или растворитель); P_n – полимерная цепь длины n; R_m – растущий радикал длины m; P_m – полимерная цепь длины m; $k_{init}, k_{rad}, k_{prop}, k_{tr}, k_{termd}, k_{termr}$ – константы скоростей соответствующих реакций.

Представленная кинетическая схема стала основой для описания механизма процесса радикальной полимеризации в работе Флори в 1953 году [145]. Детальное кинетическое обоснование механизма на основе обширной экспериментальной базы представлено в монографии Кучанова С.И. [146].

В соответствии с представленной схемой, рассматриваемый процесс включает четыре типа элементарных стадий. Инициирование заключается в термическом разложении молекул инициатора с формированием первичных радикалов и их последующим взаимодействием с молекулой мономера. На стадии роста цепи происходит последовательное присоединение молекул мономера к растущему макрорадикалу, что определяет молекулярную массу формирующегося полимера. Передача цепи на агента-передатчика (мономера, полимера или растворителя) приводит к обрыву роста радикала, однако суммарное число активных центров сохраняется, поскольку агент сам превращается в новый радикал. Обрыв цепи реализуется либо по механизму диспропорционирования с образованием двух неактивных макромолекул, либо по механизму рекомбинации с образованием одной объединенной цепи.

На его основе представленного механизма можно построить математическую модель в виде системы дифференциальных уравнений [147], решение которой составляет прямую кинетическую задачу, когда при известных константах скоростей $k_{init}, k_{rad}, k_{prop}, k_{tr}, k_{termd}, k_{termr}$ и заданных начальных условиях система может быть решена численными методами, например, методом Рунге–Кутты [148] или методом моментов [149, 150], после чего восстановить кривые молекулярно-массового распределения полимера.

Тем не менее, как было указано в начале данного раздела, цель настоящей главы состоит не в решении прямой задачи, а в апробации разработанной методики посредством решения обратной задачи радикальной полимеризации. Суть подхода состоит в том, что поскольку механизм нам известен, то выведенный на основе результатов работы алгоритма механизм радикальный полимеризации можно напрямую сопоставить с уже известным подтвержденным механизмом и тем самым оценить его работоспособность.

Таким образом, в рамках настоящего исследования мы предполагаем, что механизм радикальной полимеризации нам неизвестен и подлежит восстановлению по экспериментальным данным. Тогда решение обратной

задачи начинается с качественного анализа экспериментальных данных и заключается в определении режимов протекания процесса, установлении областей их смены и формировании предположения о действующем механизме для каждой из них. Данный анализ представлен в следующем разделе.

3.2. Анализ и обработка данных кинетических экспериментов процесса радикальной полимеризации

Как было ранее отмечено, решение обратной задачи восстановления механизма реакции начинается с качественного анализа экспериментальных данных. Такой анализ позволяет до начала вычислительного эксперимента сформулировать предположения о числе кинетических режимов, природе доминирующих стадий на каждом из них и ожидаемых порядках реакций. Сформулированные предположения впоследствии служат параметрами для настройки алгоритма, а также критериями для верификации результатов его работы. В настоящем разделе проводится анализ двух типов экспериментальных данных: кривых конверсии мономера и молекулярно-массового распределения образующегося полимера.

В качестве источника экспериментальных данных [151] использованы результаты радикальной полимеризации метилметакрилата (далее – ММА) в присутствии азобисизобутиронитрила (далее – АИБН), полученные в работе Балка и Хамиелека [152], а также результаты полимеризации в присутствии полибутадиена (далее – ПБ), представленные в работе группы ученых под руководством О'Нейла [153]. Графическое представление кривых конверсии мономера, первой производной и молекулярно-массового распределения приведены на рис. 3.1-3.9.

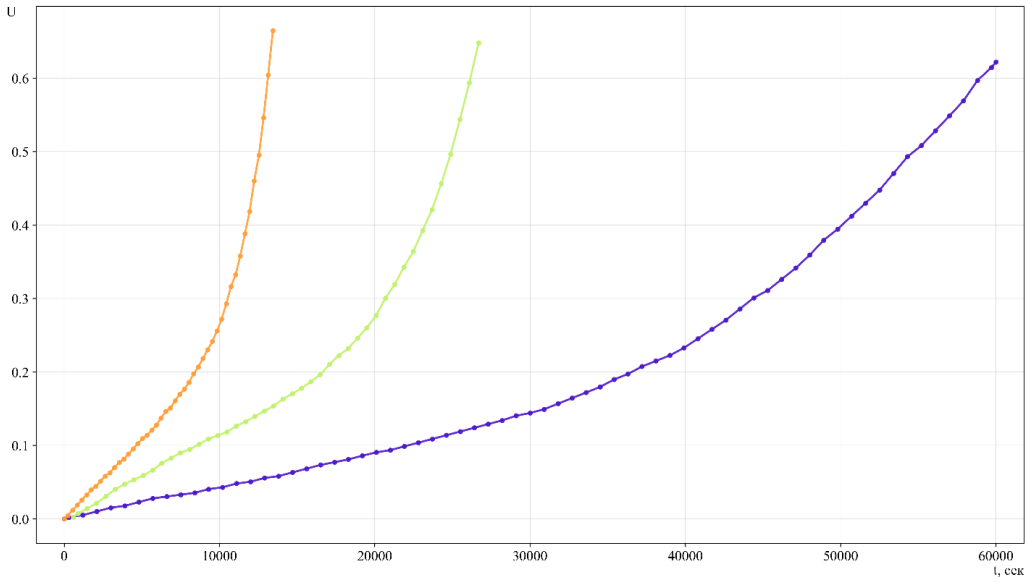


Рис. 3.1. Зависимость степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии АИБН при температурах 50 °C (оранжевая линия), 60 °C (зеленая линия) и 70 °C (фиолетовая линия) .

На рис. 3.1 представлены конверсионные зависимости степени превращения мономера от времени для системы ММА и АИБН в условиях трех температурных режимов: 50 °C (оранжевая линия), 60 °C (зеленая линия) и 70 °C (фиолетовая линия). Отметим, что на кривых отсутствует стадия стеклования, поскольку ее описание требует учета диффузионных ограничений при высоких конверсиях и существенно усложняет математическую модель. Поэтому рассмотрение в рамках настоящего исследования ограничено начальным участком и областью гель-эффекта.

Все три кривые имеют однотипный характер и отчетливо разделяются на три характерных участка. Такой ход зависимостей подтверждает реализацию механизма, описанного в п. 3.1, и отражает последовательную смену трех кинетических режимов, различающихся по характеру изменения скорости процесса.

Режим А. Начальный этап инициирования и формирования радикального поля.

На начальном участке конверсионная кривая имеет квазилинейный, слабовозрастающий характер. Скорость накопления полимера невысокая и мало меняется со временем. С химической точки зрения данный режим соответствует доминированию стадии термического распада молекул АИБН и формированию первичных радикалов.

Скорость данной стадии описывается уравнением первого порядка по концентрации инициатора:

$$v_I = k_{init} c_I , \qquad (3.6)$$

где v_I – скорость реакции первого этапа, $\frac{моль}{л \cdot с}$; k_{init} – константа скорости распада инициатора, $\frac{1}{с}$; c_I – текущая концентрация инициатора, $\frac{моль}{л}$.

Несмотря на то, что концентрация инициатора c_I на начальном этапе максимальна, концентрация радикалов R_n еще не достигла стационарного значения, вследствие чего скорость полимеризации остается сравнительно небольшой. Отсюда следует, что кинетика режима А определяется унимолекулярным распадом инициатора, представляющим собой реакцию первого порядка.

Режим В. Переходный режим конкурирования стадий инициирования и роста цепи.

Начиная с $x \approx 10-20\%$ наклон конверсионной кривой заметно увеличивается. Стадия инициирования еще продолжается в части реакционного пространства, однако параллельно активно протекает реакция роста цепи. В этом случае, скорость реакции роста определяется уравнением второго порядка относительно концентраций реагентов:

$$v_{II} = k_{prop} c_M c_R , \qquad (3.7)$$

где $v_{П}$ – скорость реакции, $\frac{моль}{л \cdot с}$; k_{prop} – константа скорости роста цепи, $\frac{л}{моль \cdot с}$; c_M – текущая концентрация мономера, $\frac{моль}{л}$; c_R – текущая концентрация радикала, $\frac{моль}{л}$.

Отметим, что концентрация c_R не является зависимой независимой величиной, а определяется продолжающейся стадией инициирования (3.7). Это означает, что кинетика первого порядка неявно входит в бимолекулярное уравнение скорости реакции роста цепи, обусловливая смешанное кинетическое поведение на данном участке. Кривая конверсии ускоряется, но еще не достигает максимального темпа роста.

Режим С. Диффузионно-контролируемый обрыв цепи.

На заключительном участке конверсионной кривой наблюдается выраженное ускорение процесса. Данная особенность соответствует хорошо изученному явлению автоускорения, известному как гель-эффект Троммсдорфа-Норриша. Физическая природа гель-эффекта состоит в резко возрастающей вязкости реакционной среды по мере накопления полимера, что существенно ограничивает подвижность макромолекулярных цепей и приводит к торможению бимолекулярной реакции обрыва. Константа скорости обрыва k_{term} снижается на несколько порядков, тогда как константа роста k_{prop} практически не изменяется.

В результате стационарная концентрация радикалов резко возрастает:

$$c_R = \sqrt{\frac{v_{init}}{k_{term}}}, \tag{3.8}$$

где v_{init} – скорость инициирования, $\frac{моль}{л \cdot с}$; k_{term} – константа скорости обрыва цепи, $\frac{л}{моль \cdot с}$; c_R – текущая концентрация радикала, $\frac{моль}{л}$.

Следует подчеркнуть, что порядок реакции роста цепи при этом не изменяется. Кинетически данный режим характеризуется доминированием реакции второго порядка роста цепи на фоне резкого снижения скорости реакции обрыва.

Сопоставление трех кривых при разных температурах дает дополнительную информацию. Переход от одного температурного режима к другому сопровождается заметным сокращением времени протекания каждого из режимов. Это качественно соответствует уравнению Аррениуса. Увеличение температуры экспоненциально увеличивает как константу скорости инициирования k_{init}, так и константу скорости роста цепи k_{prop}, уменьшая время прохождения каждой стадии процесса. Вместе с этим можно также сделать вывод о том, что при более высоких температурах гель-эффект проявляется на более высоких степенях конверсии, что связано с повышением температуры стеклования системы и ослаблением диффузионных ограничений при нагреве.

Визуально выделенные на конверсионных кривых три участка носят предварительный характер и нуждаются в более строгом критерии разграничения. Наиболее чувствительным индикатором смены кинетического режима служит скорость изменения конверсии во времени, поэтому для уточнения границ режимов перейдем к анализу первой производной конверсионных кривых для системы ММА и АИБН.

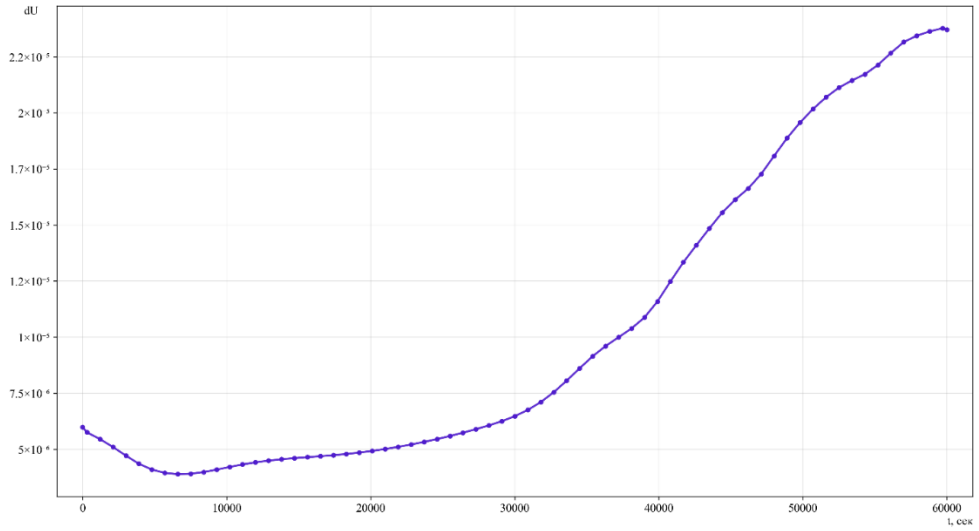


Рис. 3.2. Зависимость скорости изменения степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии АИБН при температуре 50 ˚С

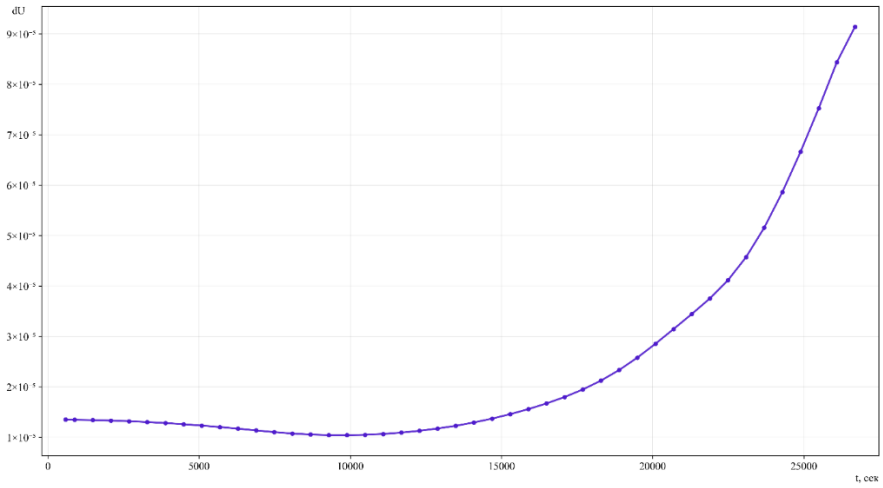


Рис. 3.3. Зависимость скорости изменения степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии АИБН при температуре 60 ˚С

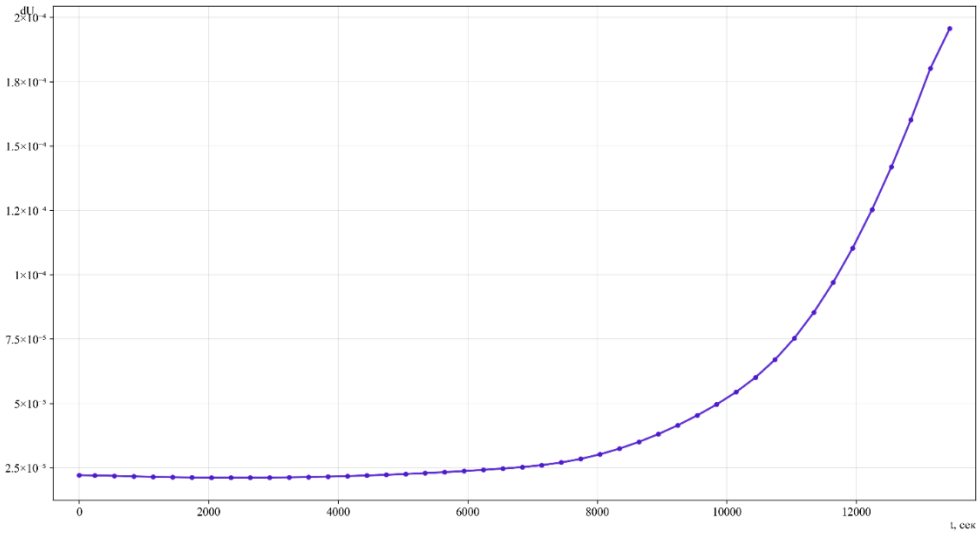


Рис. 3.4. Зависимость скорости изменения степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии АИБН при температуре 70 ˚С

На рисунках 3.2-3.4 представлены графики изменения первой производной во времени в системе ММА и АИБП при температурах 50 ˚С, 60 ˚С и 70 ˚С соответственно.

Как видно по рисункам, переход между режимами А и В носит плавный характер и не сопровождается резким изломом кривой, граница между ними определяется как момент окончания квазилинейного участка, идентифицируемый по началу устойчивого отклонения скорости конверсии от постоянного значения. Граница между режимами В и С определяется по резкому изменению наклона конверсионной кривой, соответствующему началу гель-эффекта Троммсдорфа–Норриша.

Таким образом, для системы ММА и АИБН при 50 °С режим А охватывает начальный участок приблизительно до 20 000 c. Режим В является промежуточным участкам и продолжается приблизительно до 40 000 c, после чего начинается заключительный режим С. При повышении температуры до 60 °С те же режимы реализуются в существенно более коротких временных интервалах. Режим А завершается приблизительно к 9 000 c, режим В – приблизительно к 18 000 c, после чего процесс переходит

в режим С. При температуре 70 °С сокращение временных интервалов аналогично. Режим А охватывает начальный участок приблизительно до 4 500 $с$, режим В – приблизительно до 9 000 м, режим С – заключительный участок до конца эксперимента.

Во всех трех случаях продолжительность каждого режима сокращается приблизительно вдвое при увеличении температуры на 10 °С, что соответствует ожидаемой экспоненциальной зависимости констант скорости от температуры согласно уравнению Аррениуса.

Точные границы режимов будут определены автоматически системой по алгоритму, описанному в п. 2.2, в ходе вычислительного эксперимента и приведены в следующем разделе.

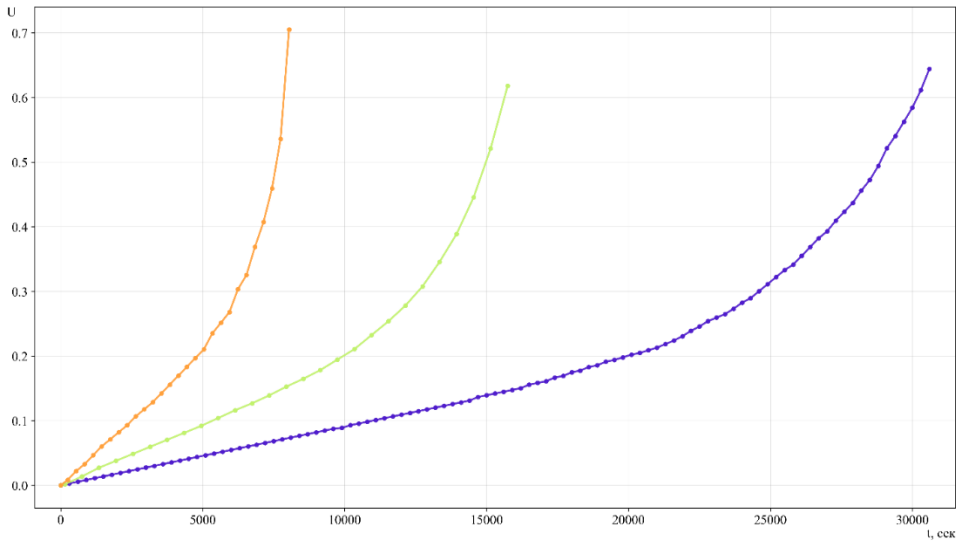


Рис. 3.5. Зависимость степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии ПБ при температурах 60 °С (оранжевая линия), 70 °С (зеленая линия) и 80 °С (фиолетовая линия)

На рис. 3.5 представлены конверсионные кривые для системы ММА и ПБ. Общий характер кривых также сохраняет форму, аналогичную системе ММА и АИБН, что подтверждает универсальность рассмотренного механизма радикальной полимеризации. Вместе с тем наблюдается ряд количественных отличий, обусловленных различной природой инициирующих систем.

Сопоставление с системой ММА и АИБН при сопоставимых температурах показывает, что в системе ММА и ПБ все три режима реализуются в более широких временных интервалах. Так, при 60 °С суммарная продолжительность процесса для системы ММА и ПБ составляет около 30 600 c, а для системы ММА и АИБН – 26 700 c. Это согласуется с более низкой скоростью инициирования в системе с ПБ, обусловленной стерическими затруднениями при распаде высокомолекулярного инициатора.

Но несмотря на различие инициирующих систем, принципиальная структура конверсионных кривых остается неизменной: три кинетических режима с характерными скоростями, соответствующими последовательной смене доминирующих стадий механизма. Как и в случае системы ММА и АИБН, визуального сопоставления конверсионных кривых недостаточно для точного определения границ режимов. Применим тот же подход к анализу производной, чтобы установить временные границы режимов для системы ММА и ПБ. На рисках 3.6-3.8 представлены графики изменения первой производной во времени в системе ММА и ПБ при температурах 60°С, 70°С и 80°С соответственно. В результате анализа графиков получены следующие выводы о точках смены режимов.

Для системы ММА и ПБ при 60 °С режим А охватывает начальный участок приблизительно до 15 000 c, режим В – промежуточный участок приблизительно до 25 000 c, режим С – заключительный участок до конца эксперимента.

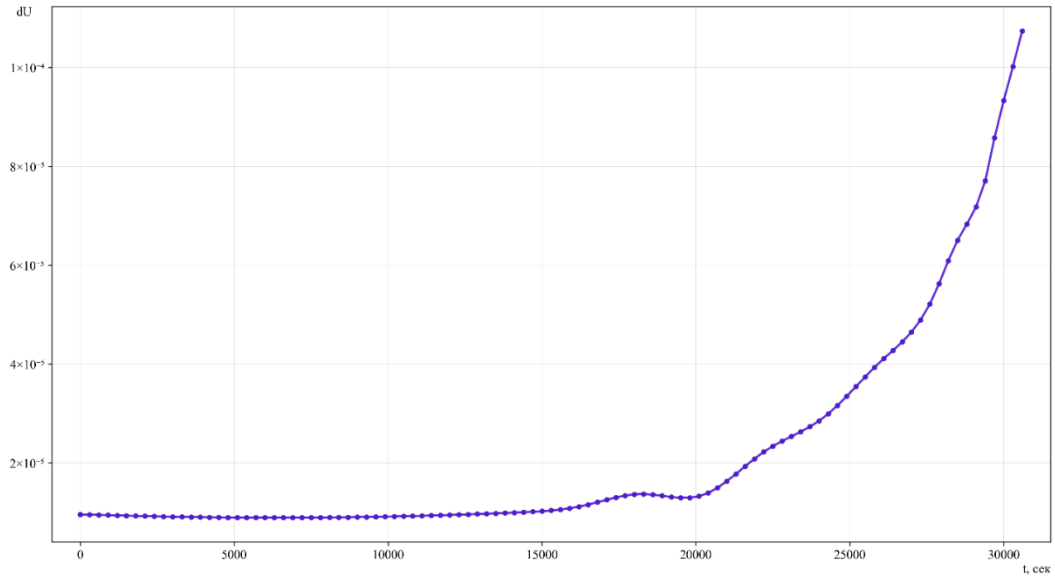


Рис. 3.6. Зависимость скорости изменения степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии ПБ при температуре 60 ˚С

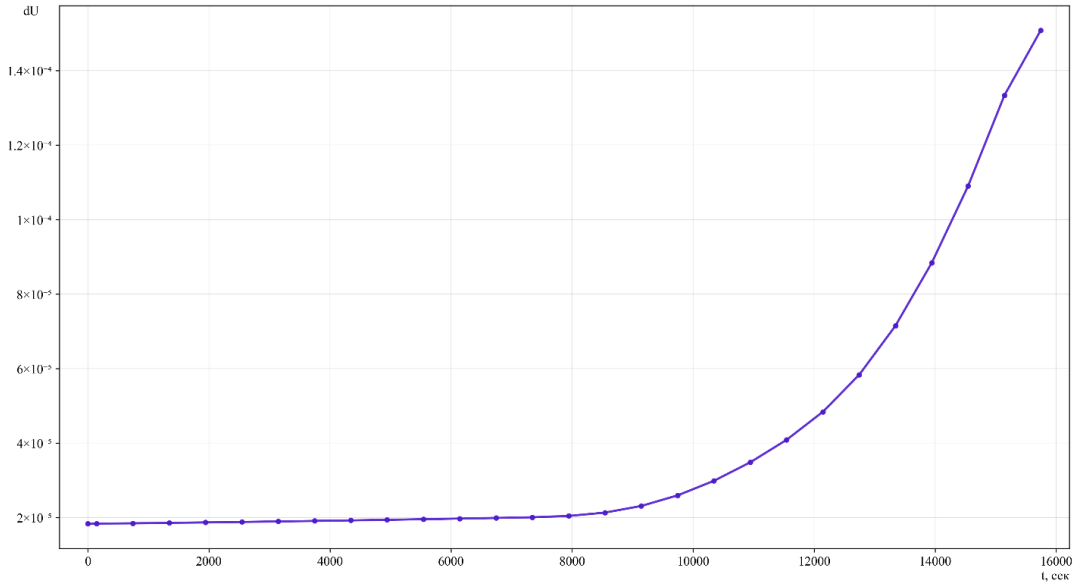


Рис. 3.7. Зависимость скорости изменения степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии ПБ при температуре 70 ˚С

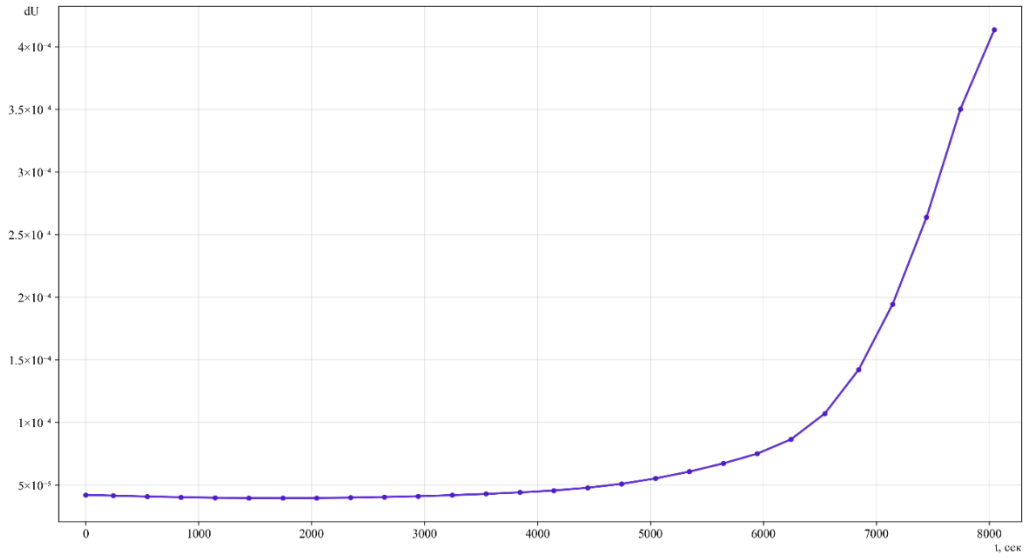


Рис. 3.8 Зависимость скорости изменения степени конверсии мономера от времени при радикальной полимеризации ММА в присутствии ПБ при температуре 80 °C

При повышении температуры до 70 °C временные интервалы существенно сокращаются. Режим A завершается приблизительно к 6 000 c, режим B – приблизительно к 13 000 c, после чего процесс переходит в режим C. При температуре 80 °C процесс протекает наиболее интенсивно. Режим A охватывает начальный участок приблизительно до 2 500 c, режим B – приблизительно до 6 500 c, режим C – заключительный участок до конца эксперимента.

Температурная зависимость границ режимов в системе ММА и ПБ аналогична системе ММА и АИБН. При переходе от 60 °C к 80 °C продолжительность каждого режима сокращается приблизительно вдвое при увеличении температуры на 10 °C, что также соответствует ожидаемому ускорению согласно уравнению Аррениуса. Конкретные значения временных границ, полученных при расчете, также представлены в следующем разделе. Отметим, что приведенные выше конверсионные кривые удовлетворяют условиям применимости набора классических реакционных моделей, описанных в п. 1.2, для решения задачи аппроксимации.

Как указано выше, ключевым требованием является то, что аргумент функции $f(x)$ должен представлять собой нормированную монотонную меру продвижения процесса, принимающую значения на интервале [0, 1]. В качестве такого аргумента в данной серии экспериментов выступает конверсия c, монотонность которой выполняется строго и тривиально на всем диапазоне наблюдений. Таким образом, экспериментальные данные систем ММА и АИБН, ММА и ПБ могут быть аппроксимированы с использованием указанного в п. 1.2 набора базовых реакционных.

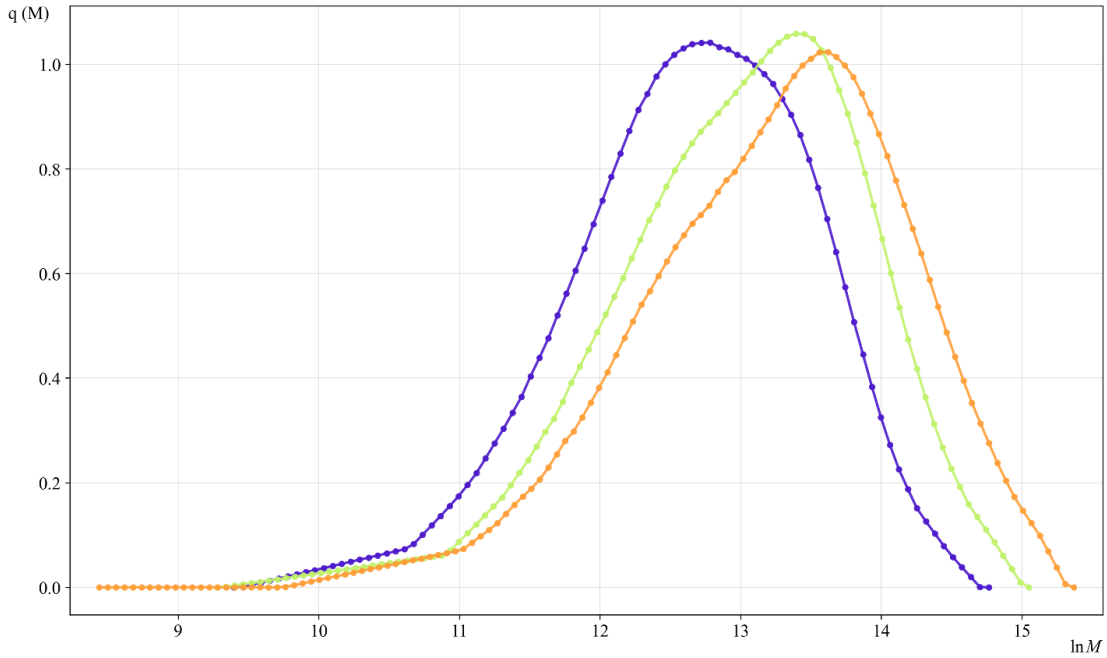


Рис. 3.9. ММР ММА при радикальной полимеризации с инициатором АИБН при температуре 50 °C на различных стадиях конверсии 10% (фиолетовая линия), 30% (зеленая линия) и 60% (оранжевая линия)

На рис. 3.9 представлены кривые ММР метилметакрилата, полученные при степенях конверсии 10%, 30% и 60% при температуре 50°C с инициатором АИБН. При рассмотрении формы ММР следует прежде всего указать, что в классической радикальной полимеризации при бимолекулярном обрыве методом диспропорционирования теоретически ожидаемое ММР описывается наиболее вероятным распределением Флори–Шульца:

$$n(r) = (1-\tau)^r \cdot \tau\,, \tag{3.9}$$

где $n_{chain}(r)$ – доля цепей длины r; τ – вероятность обрыва на каждом шагу роста; r – степень полимеризации.

Это распределение является экспоненциальным и характеризуется отношением:

$$\frac{M_w}{M_n} = 2\,, \tag{3.10}$$

где M_w – среднемассовая молекулярная масса; M_n – среднечисловая молекулярная масса.

При обрыве рекомбинацией ожидаемый показатель полидисперсности несколько меньше и стремится к $\frac{M_w}{M_n} = 1{,}5$.

Анализ кривых на рис. (3.9) позволяет выявить следующие закономерности.

При 10% конверсии распределение является относительно узким, с четко выраженным максимумом в области высоких молярных масс. Данный факт типичен для начальной стадии полимеризации, когда концентрация активных центров мала, вязкость среды невысока, а отношение $\frac{k_{prop}}{k_{term}}$ обеспечивает формирование длинных цепей. При этом обрыв является сравнительно редким событием, и образующиеся полимерные цепи успевают вырасти до значительных молекулярных масс.

При 30% конверсии кривая ММР уширяется и смещается в сторону более высоких молярных масс, что свидетельствует о нарастании гель-эффекта. Снижение k_{term} вследствие увеличения вязкости приводит к тому, что средняя степень полимеризации существенно возрастает. Одновременно увеличивается ширина распределения $\frac{M_w}{M_n}$, поскольку в системе одновременно присутствуют как относительно короткие цепи,

образовавшиеся до начала гель-эффекта, так и длинные цепи, нарастающие в условиях сниженного обрыва.

При 60% конверсии наблюдается значительный сдвиг максимума ММР в высокомолекулярную область и существенное уширение распределения. Данная картина соответствует режиму активного гель-эффекта, когда k_{term} снижается настолько, что стационарная концентрация радикалов резко возрастает, а длины цепей принимают аномально высокие значения.

Полученные данные позволяют установить количественную связь между ММР и конверсионной кривой. Начальный, практически линейный участок конверсионной кривой соответствует наиболее узкому ММР. Затем режим с ускоряющимся ростом конверсии сопровождается уширением ММР. Резкое возрастание конверсии в режиме С совпадает по времени с максимальным уширением ММР и его сдвигом в область высоких молекулярных масс.

Проведенный анализ экспериментальных данных позволяет сформулировать следующие ключевые выводы, которые будут использоваться для начальной настройки параметров алгоритма и последующей проверки результатов вычислительного эксперимента.

Конверсионные кривые обеих изученных систем ММА и АИБН, ММА и ПБ демонстрируют трехрежимный профиль, несмотря на различие природы инициирующей системы. Это свидетельствует о том, что выявленная смена кинетических режимов определяется универсальным механизмом радикальной полимеризации, а не конкретной химической природой инициатора.

Режим А соответствует распаду инициатора, реакции первого порядка. Режим В отражает переходную стадию, в которой конкурируют инициирование и рост цепи, что обусловливает смешанный кинетический порядок. Режим С определяется диффузионно-контролируемым обрывом в условиях гель-эффекта, при котором ведущей кинетической стадией является бимолекулярный рост цепи.

Анализ ММР при различных степенях конверсии подтверждает указанную смену режимов и обнаруживает явные признаки нарастающего гель-эффекта, начиная с конверсии около 30%, в форме уширения и смещения ММР в высокомолекулярную область.

Проверка указанных гипотез будет проведена в следующем разделе в рамках ряда вычислительных экспериментов.

3.3. Вычислительный эксперимент и анализ данных процесса радикальной полимеризации

Вычислительный эксперимент проводился на данных конверсионной зависимости метилметакрилата от времени для двух инициирующих систем АИБН [152] при температурах 50°C, 60°C и 70 °C и ПБ [153] при температурах 60°C, 70°C и 80 °C. Таким образом, в совокупности было проведено шесть независимых экспериментов.

В качестве параметров алгоритма использовались следующие значения: количество поколений 150, количество популяции 100, процент мутации 30%, количество лучших особей 10. Указанные параметры являются едиными для всех шести экспериментов в целях обеспечения корректного сравнения полученных результатов. Выбор значений параметров алгоритма осуществлялся методом перебора в процессе экспериментальной настройки. Приведенная комбинация параметров оказалось оптимальной, так как при меньших значениях качество аппроксимации заметно снижалось, тогда как дальнейшее увеличение не приводило к значимому улучшению результата, но пропорционально увеличивало время расчета.

В начале каждого расчета производилось автоматическое разбиение кривой на режимы по алгоритму, описанному в п. 2.2. Полученные границы в целом соответствовали результатам качественного анализа в п. 3.2, в отдельных случаях их положение дополнительно уточнялось вручную для повышения точности последующей аппроксимации. Рассчитанные интервалы представлены в таблицах ниже.

Результаты эксперимента для системы ММА и АИБН представлены в таблице 3.1 и на рис. (3.10) - (3.12).

Таблица 3.1. Результаты вычислительного эксперимента в системе ММА и АИБН

№ эксп.	T°C	Диапазон режима, c	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная реакция на границе раздела фаз, %	Одномерная диффузия, %	Трехмерная диффузия Яндера, %
				F1	F2	R2	R3	D1	D3
1	50	[0;20105)	A	50	25	11	14	0	0
		[20105;39905)	B	43	56	1	0	0	0
		[39905;60005]	C	30	69	0	1	0	0
2	60	[0;9287)	A	85	14	0	1	0	0
		[9287;17687)	B	49	46	1	0	4	0
		[17687;26687]	C	18	80	0	2	0	0
3	70	[0;4442)	A	97	3	0	0	0	0
		[4442;8942)	B	71	28	0	0	0	1
		[8942;13442]	C	9	90	0	0	0	1

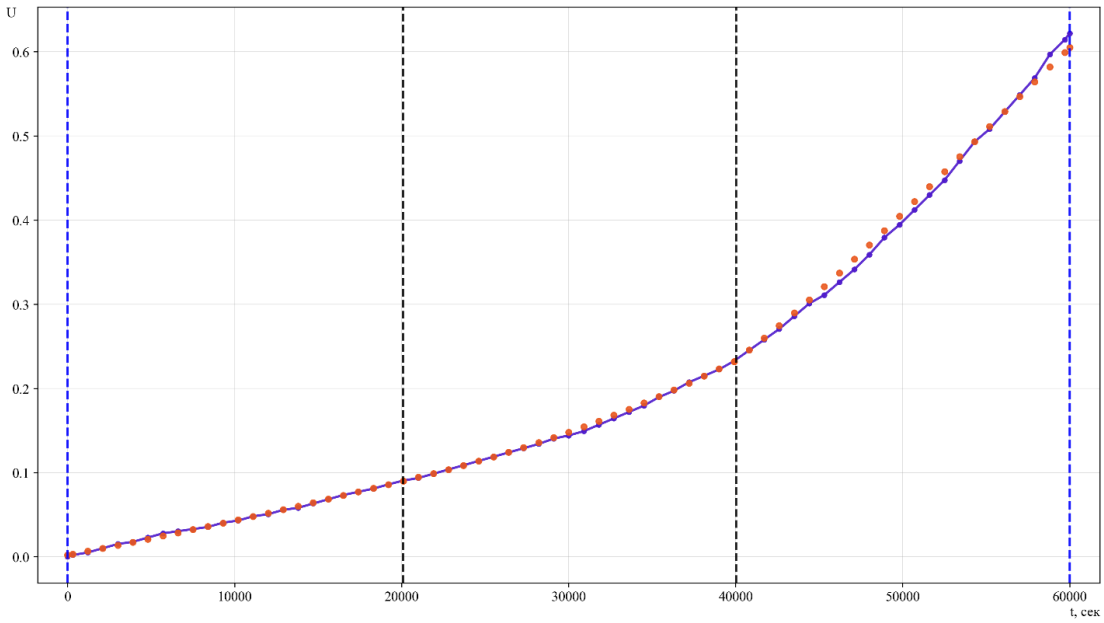


Рис. 3.10. Результаты расчета по экспериментальным данным конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором АИБН при температуре 50°С

Эксперимент 1. Система ММА и АИБН при температуре 50°С.

Режим А. Алгоритм с вероятностью 50% предсказывает реакцию первого порядка (F1) и с вероятностью 25% реакцию второго порядка (F2).

С химической точки зрения доминирование функции F1 на начальном участке соответствует стадии распада молекул АИБН, скорость которого, как было показано в п. 3.2, описывается уравнением первого порядка по концентрации инициатора. Вместе с тем сравнительно высокая вероятность F2 уже на этом этапе указывает на то, что при температуре 50°С стадия роста цепи начинает развиваться раньше, чем при более высоких температурах, что обусловлено более медленным распадом инициатора и, как следствие, более длительным перекрытием стадий инициирования и роста.

Малые вклады двумерной (R2, 11%) и трехмерной (R3, 14%) реакций на границе раздела фаз и следует рассматривать как погрешность алгоритма, так как их суммарный вклад не превышает 25%, а физическая природа реакций на границе раздела фаз нехарактерна для радикальной полимеризации на начальном этапе.

Режим B. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 43% и реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 56%, что хорошо согласуется с описанием переходного режима, представленного в п. 3.2. Стадия инициирования еще не завершена, однако параллельно активно развивается реакция роста цепи. Незначительный вклад двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 1%) интерпретируется как погрешность расчета.

Режим C. На заключительном участке доля реакции второго порядка (F2) возрастает до 69%, а доля реакции первого порядка (F1) составляет 30% что соответствует ожидаемому доминированию стадии роста цепи.

Отметим, что сохраняемый заметный вклад реакции первого порядка (F1) свидетельствует о том, что при 50 °C гель-эффект развивается постепенно и не достигает той степени выраженности, которая характерна для более высоких температур. В условиях умеренного торможения обрыва система еще не перешла в режим полноценного роста цепи, и инициирование продолжает вносить заметный вклад в суммарную кинетику. Малые вклады трехмерной реакции на границе раздела фаз (R3, 1%) не содержат кинетической закономерности.

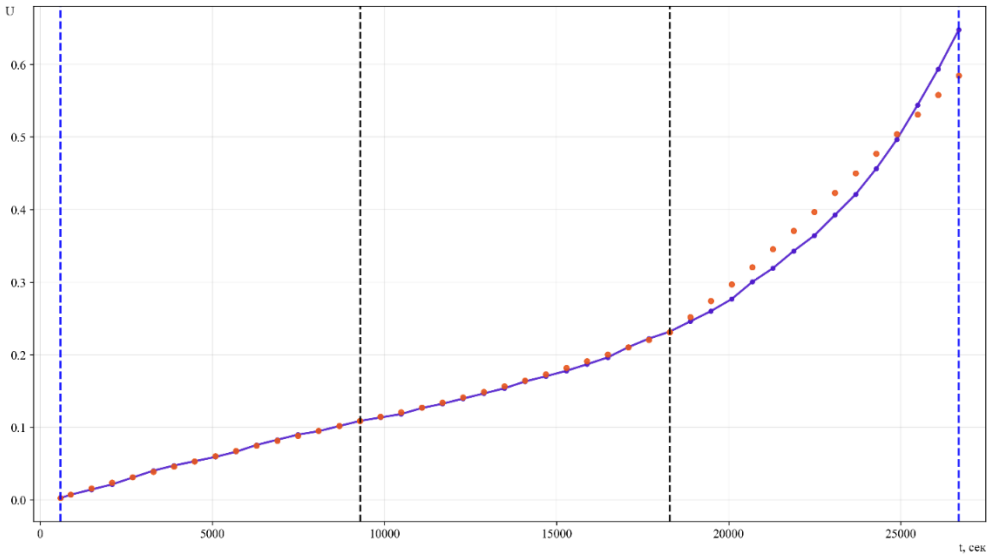


Рис. 3.11. Результаты расчета по экспериментальным данным конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором АИБН при температуре 60 °C

Эксперимент 2. Система ММА и АИБН при температуре 60 °C.

Режим А. Алгоритм с высокой вероятностью предсказывает реакцию первого порядка (F1, 85%), что однозначно соответствует стадии распада АИБН. По сравнению с *Экспериментом 1* доминирование F1 на начальном участке выражено значительно сильнее, при 60 °C константа скорости распада инициатора существенно выше, что приводит к более быстрому и интенсивному накоплению радикалов, и стадия инициирования реализуется в более чистом виде без наложения реакции роста. Малый вклад трехмерной реакции на границе раздела фаз (R3, 1%) является погрешностью алгоритма.

Режим В. Вероятности реакций первого (F1) и второго (F2) порядков равны 49% и 46% соответственно, что является наиболее наглядной демонстрацией переходного режима конкуренции стадий инициирования и роста цепи. Незначительные вклады двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 1%) и одномерной диффузии (D1, 4%) не имеют физического смысла и рассматриваются как погрешность.

Режим С. Алгоритм предсказывает реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 80%, что соответствует ожидаемой кинетике стадии активного роста в условиях диффузионного торможения обрыва. Вклад реакции первого порядка (F1) снизился до 18%, что свидетельствует о практически полном расходовании. Малый вклад трехмерной реакций на границе раздела фаз (R3, 2%) аналогично носит характер погрешности алгоритма.

Эксперимент 3. Система ММА и АИБН при температуре 70 °C.

Режим А. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) вероятностью 97%, что является наибольшим значением в текущей серии экспериментов в системе ММА и АИБН. При 70 °C распад АИБН протекает

настолько интенсивно, что стадия инициирования реализуется в практически чистом виде без заметного вклада реакции роста цепи.

Режим B. Вероятность реакции первого порядка (F1) составляет 71%, вероятность реакции второго порядка (F2) 28%. Сохранение высокого вклада F1 в переходном режиме объясняется интенсивностью инициирования при 70 °C, высокая скорость распада АИБН поддерживает повышенную концентрацию первичных радикалов, вследствие чего стадия инициирования продолжает вносить существенный вклад в суммарную кинетику одновременно с развивающейся реакцией роста цепи.

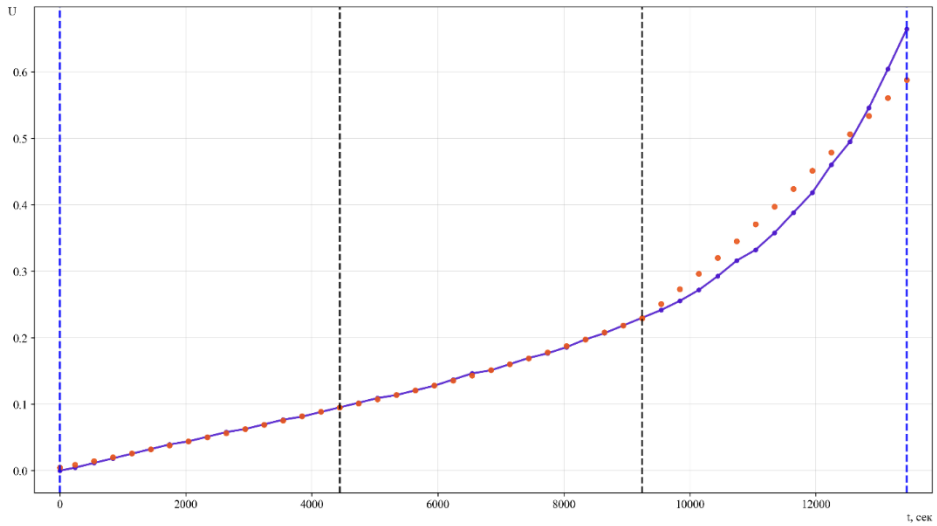


Рис. 3.12. Результаты расчета по экспериментальным данным конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором АИБН при температуре 70 °C

Незначительный вклад трехмерной диффузии Яндера (D3, 1%) является погрешностью алгоритма.

Режим C. Алгоритм предсказывает реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 90%, что является наиболее выраженным доминированием реакции второго порядка среди серии трех экспериментов в системе ММА и АИБН. При 70 °C гель-эффект развивается наиболее интенсивно. Резкое диффузионное торможение обрыва приводит к тому, что кинетика процесса практически полностью определяется бимолекулярным ростом цепи. Малые

вклады функции трехмерной диффузии (D3) не превышает 1% и рассматриваются как погрешность алгоритма.

Количественная оценка качества работы алгоритма приведена в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Количественная оценка результатов вычислительного эксперимента в системе ММА и АИБН

№ эксп.	T°C	Диапазон режима, c	Режим	MSE	RMSE	MAE	R^2
1	50	[0;20105]	A	0,0001	0,0010	0,0080	0,9985
		[20105;39905]	B	0,0001	0,0014	0,0012	0,9990
		[39905;60005]	C	0,0001	0,0023	0,0016	0,9996
2	60	[0;9287]	A	0,0001	0,0013	0,0011	0,9982
		[9287;17687]	B	0,0001	0,0014	0,0011	0,9984
		[17687;26687]	C	0,0001	0,0045	0,0036	0,9987
3	70	[0;4442]	A	0,0001	0,0007	0,0006	0,9995
		[4442;8942]	B	0,0001	0,0010	0,0008	0,9992
		[8942;13442]	C	0,0001	0,0063	0,005	0,9978

Во всех трех экспериментах коэффициент детерминации превышает 99%. Это означает, что практически весь наблюдаемый ход конверсионной кривой воспроизводится подобранной комбинацией базисных функций.

Значения RMSE во всех режимах не превышают 0,0063. Поскольку конверсия изменяется в диапазоне от 0 до 1, типичное отклонение модели от эксперимента составляет менее 0,7 % от полного диапазона измеряемой величины, что сопоставимо с погрешностью самого эксперимента.

Значения MAE во всех режимах не превышают соответствующих значений RMSE и близки к ним по порядку величины. Близость этих метрик указывает на отсутствие единичных крупных выбросов в данных.

Отдельно следует отметить закономерное снижение точности аппроксимации от первого режима к третьему, наблюдаемое во всех трех экспериментах. Это объясняется характером заключительного участка, в области гель-эффекта конверсионная кривая имеет наибольшую кривизну,

а скорость процесса меняется резче всего, что предъявляет повышенные требования к гибкости аппроксимирующей модели. Тем не менее даже в этом режиме коэффициент детерминации не опускается ниже 99%.

При сопоставлении метрик по температурам каких-либо систематических закономерностей не наблюдается. Качество аппроксимации остается стабильно высоким вне зависимости от температурного режима, что свидетельствует об инвариантности алгоритма к масштабу временной оси и скорости протекания процесса

Результаты расчетов для системы ММА и ПБ представлены на рис. (3.13) – (3.15) и в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Результаты вычислительного эксперимента в системе ММА и ПБ

№ эксп.	T°C	Диапазон режима, c	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная диффузия Яндера, %	Трехмерная Гинстлинг–Брауншт ейн диффузия, %
				F1	F2	R2	R3	D3	D4
1	60	[0;9901)	A	96	0	1	3	0	0
		[9901;20701)	B	62	32	4	2	0	0
		[20701;30601]	C	0	86	8	2	2	2
2	70	[0;4945)	A	92	0	1	7	0	0

№ эксп.	T°C	Диапазон режима, *c*	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная диффузия Яндера, %	Трехмерная Гинстлинг–Брауншттейн диффузия, %
				F1	F2	R2	R3	D3	D4
		[4945;10945)	B	77	20	1	1	1	0
		[10945;15745]	C	0	91	6	0	3	0
3	80	[0;2644)	A	96	0	1	3	0	0
		[2644;6544)	B	48	48	2	0	1	1
		[6544;8044]	C	2	95	0	0	3	0

Эксперимент 1. Система ММА и ПБ при температуре 60°C.

Режим А. Алгоритм с вероятностью 96% предсказывает реакцию первого порядка (F1), что однозначно соответствует стадии формирования радикалов из инициатора ПБ. Несмотря на то, что по сравнению с АИБН природа инициатора ПБ принципиально иная, стадия инициирования в обоих случаях описывается распадом первого порядка по концентрации инициатора. Данный факт подчеркивает универсальность кинетического описания стадии инициирования вне зависимости от химической природы инициирующей системы. Малые вклады двумерной (R2, 1%) и трехмерной (R3, 3%) реакций на границе фаз являются погрешностью работы алгоритма.

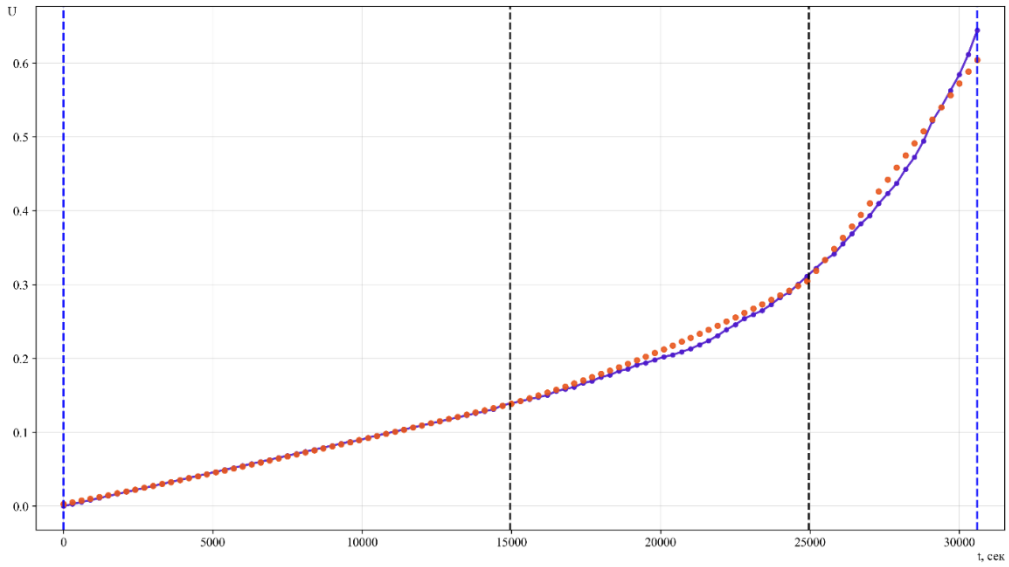


Рис. 3.13. Результаты расчета по экспериментальным данным конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором ПБ при температуре 60 °С

Режим B. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 62% и реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 32%, что воспроизводит переходный режим конкуренции стадий инициирования и роста цепи. По сравнению с экспериментом 2 системы ММА и АИБН при той же температуре 60 °С переходный режим у системы ММА и ПБ является более протяженным во времени. Данное явление согласуется с более медленной генерацией активных центров из макромолекулярного инициатора, вследствие чего стадии инициирования и роста перекрываются на более длительном временном интервале. Малые вклады двумерной (R2, 4%) и трехмерной (R3, 2%) реакций на границе фаз являются погрешностью работы алгоритма.

Режим C. Алгоритм с вероятностью 86% предсказывает реакцию второго порядка (F2), что соответствует стадии активного роста цепи в условиях гель-эффекта. Вклад реакции первого порядка (F1) на данном режиме равен нулю, что свидетельствует о полном расходовании инициатора к данному моменту. Суммарный вклад остальных функций не превышает 4% и является погрешностью алгоритма.

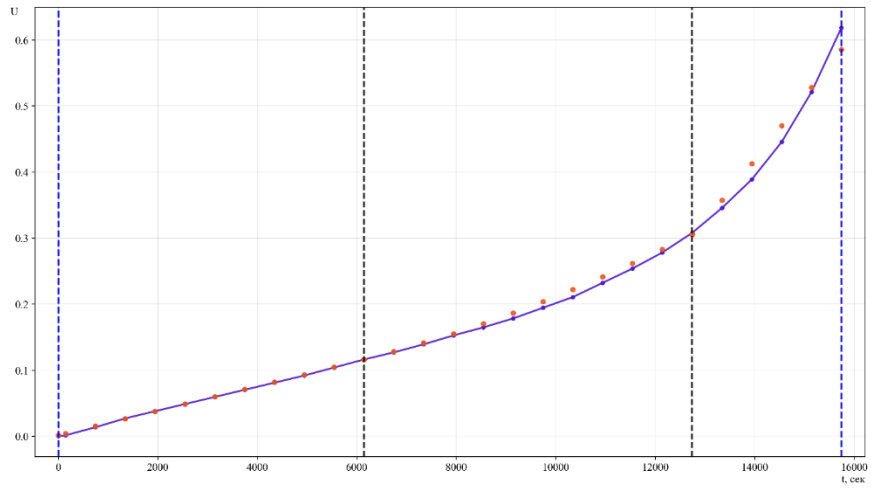


Рис. 3.14. Результаты расчета по экспериментальным данным конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором ПБ при температуре 70 °С

Эксперимент 2. Система ММА и ПБ при температуре 70 °С.

Режим А. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 92%, что подтверждает доминирование стадии инициирования на начальном участке. Малые вклады остальных функций являются погрешностями алгоритма.

Режим В. Вероятности реакций первого (F1) и второго (F2) порядков составляют 77% и 20% соответственно. По сравнению с *Экспериментом 1* при 60 °С вклад F2 на переходном режиме заметно снижается. Это объясняется тем, что при более высокой температуре распад инициатора ускоряется, и значительная часть инициирования успевает завершиться еще в рамках режима А, тогда как реакция роста цепи еще не успела развернуться в полной мере. Незначительные вклады остальных функций (R2, R3 и D3) суммарно

не превышают 3% и носят характер погрешности алгоритма.

Режим С. Алгоритм предсказывает реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 91%, что является наибольшей долей из всех трех экспериментов в системе ММА и ПБ. Вклад реакции первого порядка (F1) равен нулю. Малый вклад трехмерной диффузии Яндера (D3, 3%) по аналогии

с *Экспериментом 1* может косвенно отражать диффузионные ограничения в условиях гель-эффекта, однако его вклад пренебрежимо мал.

Эксперимент 3. Система ММА и ПБ при температуре 80°С.

Режим А. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 98%, что является наибольшим результатом из всей серии ММА и ПБ. Малые вклады реакции второго порядка (F2, 6%) и двумерной нуклеации (A2, 4%) являются погрешностью алгоритма.

Режим В. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 67% и реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 31%.

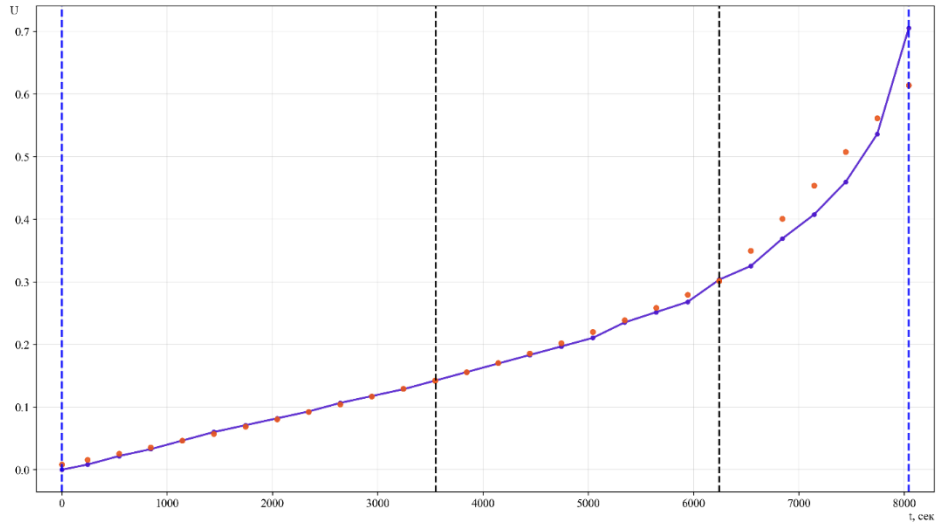


Рис. 3.15. Результаты расчета по экспериментальным данным конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором ПБ при температуре 80°С

При 80°С переходный режим является наиболее коротким по времени среди всех экспериментов обеих серий, что соответствует наиболее быстрому нарастанию концентрации радикалов и переходу к стадии роста. Малые вклады остальных функций являются погрешностью алгоритма.

Режим С. Алгоритм предсказывает реакцию второго порядка (F2) с вероятностью 90%, что согласуется с доминированием бимолекулярного роста цепи в условиях активного гель-эффекта. Вклад реакции первого

порядка (F1) снижается до 3%. Вклад трехмерной диффузии Яндера (D3, 7%) на данном режиме является наибольшим среди всех экспериментов серии ММА и ПБ, что химически объяснимо тем, что при 80°С полимеризация протекает с наибольшей скоростью, вязкость среды нарастает стремительно, и диффузионные ограничения в режиме С наиболее выражены по сравнению с более низкими температурами.

Количественная оценка качества аппроксимации для системы ММА и ПБ представлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Количественная оценка результатов вычислительного эксперимента в системе ММА и АИБН

№ эксп.	T°С	Диапазон режима, c	Режим	MSE	RMSE	MAE	R^2
1	60	[0;9901)	A	0,0001	0,0006	0,0004	0,9996
		[9901;20701)	B	0,0001	0,0008	0,0006	0,9994
1	60	[20701;30601]	C	0,0002	0,0059	0,0042	0,9978
2	70	[0;4945)	A	0,0001	0,0008	0,0006	0,9993
		[4945;10945)	B	0,0001	0,0006	0,0005	0,9997
		[10945;15745]	C	0,0002	0,0054	0,0048	0,9980
3	80	[0;2644)	A	0,0001	0,0013	0,0010	0,9982
		[2644;6544)	B	0,0001	0,0034	0,0027	0,9974
		[6544;8044]	C	0,0001	0,0103	0,0076	0,9926

Для экспериментов 1 и 2 значения R^2 на всех трех режимах превышают 99%, а значения RMSE не превышают 0.001, то есть результаты, полностью сопоставимые с результатами расчетов для системы ММА и АИБН, что свидетельствует о высокой степени аппроксимации. Близость RMSE и MAE во всех режимах указывает на равномерное распределение ошибок без единичных аномальных отклонений.

Иная картина наблюдается для эксперимента 3 на третьем режиме. RMSE возрастает до 0.0258, а R^2 снижается до 96,61%. Это единственный случай во всей серии экспериментов, где коэффициент детерминации опускается ниже 0.99%, что заслуживает отдельного рассмотрения.

С химической точки зрения данный результат объясняется совокупностью нескольких факторов. Во-первых, при 80°С гель-эффект развивается наиболее стремительно из всей серии ММА и ПБ. Резкое диффузионное торможение обрыва приводит к тому, что конверсионная кривая на третьем режиме претерпевает наиболее крутой изгиб. Во-вторых, продолжительность третьего режима составляет всего 2700 c, то есть наименьшая из всех экспериментов обеих серий, что существенно сокращает число точек, доступных алгоритму для оптимизации на данном участке. Совокупность этих факторов и обусловливает относительно более высокую ошибку на режиме С при 80°С. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что даже в этом наиболее сложном случае значение $R^2 =$ 96,61% остается высоким в абсолютном смысле.

При сопоставлении метрик двух систем в целом система ММА и ПБ демонстрирует несколько более высокие значения RMSE на третьих режимах по сравнению с ММА и АИБН при сопоставимых температурах. Это согласуется с более выраженным гель-эффектом в системе с макромолекулярным инициатором, приводящим к более резкому изменению наклона конверсионной кривой на заключительном участке. Тем не менее алгоритм демонстрирует высокое качество аппроксимации для обеих инициирующих систем.

Таким образом, проведенная серия экспериментов показала, что определяющий вклад в описание скорости изменения конверсии вносят только две базисные функции реакция первого (F1) и реакция второго (F2) порядков. Вклады иных моделей носили нерегулярный характер, не воспроизводились от запуска к запуску алгоритма и ни в одном из режимов суммарно не превышали 25%, в связи с чем были интерпретированы как погрешность работы алгоритма.

Для получения итогового математического описания механизма реакции были повторно проведены эксперименты с сокращенным базисом реакционных моделей (функции F1 и F2), при этом параметры алгоритма

оставались без изменений. Сокращение базиса не привело к ухудшению качества аппроксимации, во всех режимах R^2 остался выше 99%, а значения RMSE изменились в пределах третьего знака после запятой.

На основе полученных результатов по формуле (2.3) были составлены математические описания механизмов реакций каждого режима для систем ММА и АИБН, ММА и ПБ. Описания представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Итоговые математические описания механизмов процессов радикальной полимеризации в системах ММА и АИБН, ММА и ПБ

Система	$T^{\circ}C$	Диапазон режима, c	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Уравнение скорости
ММА и АИБН	50	[0;20105]	A	75	25	$\frac{d[x]}{dt} = 0,75 \cdot [x] + 0,25 \cdot [x]^2$
		[20105;39905]	B	56	44	$\frac{d[x]}{dt} = 0,56 \cdot [x] + 0,44 \cdot [x]^2$
		[39905;60005]	C	31	69	$\frac{d[x]}{dt} = 0,31 \cdot [x] + 0,69 \cdot [x]^2$
	60	[0;9287]	A	85	15	$\frac{d[x]}{dt} = 0,85 \cdot [x] + 0,15 \cdot [x]^2$
		[9287;17687]	B	52	48	$\frac{d[x]}{dt} = 0,52 \cdot [x] + 0,48 \cdot [x]^2$
		[17687;26687]	C	21	79	$\frac{d[x]}{dt} = 0,21 \cdot [x] + 0,79 \cdot [x]^2$
	70	[0;4442]	A	97	3	$\frac{d[x]}{dt} = 0,97 \cdot [x] + 0,03 \cdot [x]^2$
		[4442;8942]	B	71	29	$\frac{d[x]}{dt} = 0,71 \cdot [x] + 0,29 \cdot [x]^2$
		[8942;13442]	C	15	85	$\frac{d[x]}{dt} = 0,15 \cdot [x] + 0,85 \cdot [x]^2$

Система	$T^{\circ}C$	Диапазон режима, c	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Уравнение скорости
ММА и ПБ	60	[0;9901)	A	96	4	$\frac{d[x]}{dt} = 0,96 \cdot [x] + 0,04 \cdot [x]^2$
ММА и ПБ	60	[9901;20701)	B	64	36	$\frac{d[x]}{dt} = 0,64 \cdot [x] + 0,36 \cdot [x]^2$
		[20701;30601]	C	14	86	$\frac{d[x]}{dt} = 0,14 \cdot [x] + 0,86 \cdot [x]^2$
	70	[0;4945)	A	92	8	$\frac{d[x]}{dt} = 0,92 \cdot [x] + 0,08 \cdot [x]^2$
		[4945;10945)	B	77	23	$\frac{d[x]}{dt} = 0,77 \cdot [x] + 0,23 \cdot [x]^2$
		[10945;15745]	C	9	91	$\frac{d[x]}{dt} = 0,09 \cdot [x] + 0,91 \cdot [x]^2$
	80	[0;2644)	A	96	4	$\frac{d[x]}{dt} = 0,96 \cdot [x] + 0,04 \cdot [x]^2$
		[2644;6544)	B	49	49	$\frac{d[x]}{dt} = 0,49 \cdot [x] + 0,49 \cdot [x]^2$
		[6544;8044]	C	5	95	$\frac{d[x]}{dt} = 0,05 \cdot [x] + 0,95 \cdot [x]^2$

Сравним полученные результаты с данными, представленными в работе Корниловой А.А. [151].

Математическое описание механизма радикальной полимеризации ММА с АИБН и ПБ, приведенное в работе [151], имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{d[I]}{dt} = -k_{init}[I], \\ \frac{d[M]}{dt} = -\left(k_{prop} + k_{tr}\right)[R^{\bullet}][M], \\ \frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = k_{init}[I] - (k_{termd} + k_{termr})[R^{\bullet}]^2. \end{cases} \quad (3.11)$$

где I – инициатор; R_0 – первичный радикал; M – мономер; R_n – растущий радикал длины n; A_p – агент-передатчик (например, мономер, полимер или растворитель); P_n – полимерная цепь длины n; R_m – растущий радикал длины m; P_m – полимерная цепь длины m; $k_{init}, k_{rad}, k_{prop}, k_{tr}, k_{termd}, k_{termr}$ – константы скоростей соответствующих реакций, $\frac{л}{моль \cdot с}$.

Первое уравнение системы описывает мономолекулярный распад инициатора и является уравнением первого порядка по концентрации инициатора.

Второе и третье уравнения описывают рост, передачу и обрыв цепи и являются уравнениями второго порядка, поскольку скорость этих стадий определяется частотой бимолекулярных столкновений активных частиц.

Таким образом, вся кинетика процесса исчерпывающе описывается совокупностью функций первого (F1) и второго (F2) порядков, то есть структурой, которая была восстановлена разработанным алгоритмом непосредственно по экспериментальным данным.

Сопоставление уравнений из таблицы 3.5 с системой (3.11) показывает, что долевые коэффициенты α_i количественно выражают относительные вклады групп стадий в суммарную скорость превращения на рассматриваемом

режиме. Тогда система (3.11), например, для системы ММА и АИБН при температуре 50 °С будет иметь следующий вид:

режим А

$$\begin{cases} \dfrac{d[I]}{dt} = -0{,}85 \cdot k_{init}[I], \\ \dfrac{d[M]}{dt} = -0{,}15 \cdot \left(k_{prop} + k_{tr}\right)[R^{\bullet}][M], \\ \dfrac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0{,}85 \cdot k_{init}[I] - 0{,}15 \cdot (k_{termd} + k_{termr})[R^{\bullet}]^2, \end{cases} \quad (3.12)$$

режим В

$$\begin{cases} \dfrac{d[I]}{dt} = -0{,}52 \cdot k_{init}[I], \\ \dfrac{d[M]}{dt} = -0{,}48 \cdot \left(k_{prop} + k_{tr}\right)[R^{\bullet}][M], \\ \dfrac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0{,}52 \cdot k_{init}[I] - 0{,}48 \cdot (k_{termd} + k_{termr})[R^{\bullet}]^2, \end{cases} \quad (3.13)$$

режим С

$$\begin{cases} \dfrac{d[I]}{dt} = -0{,}21 \cdot k_{init}[I], \\ \dfrac{d[M]}{dt} = -0{,}79 \cdot \left(k_{prop} + k_{tr}\right)[R^{\bullet}][M], \\ \dfrac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0{,}21 \cdot k_{init}[I] - 0{,}79 \cdot (k_{termd} + k_{termr})[R^{\bullet}]^2, \end{cases} \quad (3.14)$$

где I – инициатор; R_0 – первичный радикал; M – мономер; R_n – растущий радикал длины n; A_p – агент-передатчик (например, мономер, полимер или растворитель); P_n – полимерная цепь длины n; R_m – растущий радикал длины m; P_m – полимерная цепь длины m; $k_{init}, k_{rad}, k_{prop}, k_{tr}, k_{termd}, k_{termr}$ – константы скоростей соответствующих реакций, $\frac{л}{моль \cdot с}$.

Сопоставление результатов вычислительного эксперимента с классической схемой позволяет сформулировать следующее.

Во-первых, разработанная методика восстанавливает по экспериментальным данным уравнения скоростей изменения конверсии

мономера, которые структурно эквивалентны известной системе дифференциальных уравнений радикальной полимеризации, при этом без предварительного задания кинетической схемы.

Во-вторых, полученные долевые коэффициенты отображают вклад реакционных моделей в суммарную скорость режима. Так, например, значение долевого коэффициента реакции первого порядка α_1 характеризует долю процесса, контролируемую распадом инициатора, а значение долевого коэффициента α_2 реакции второго порядка долю процесса, контролируемую бимолекулярными стадиями роста и обрыва цепи. Монотонное убывание α_1 и возрастание α_2 при переходе от режима А к режиму С количественно воспроизводит известную последовательность смены лимитирующих стадий радикальной полимеризации.

В-третьих, выявленные значения долевых коэффициентов согласуются с температурными закономерностями процесса. На режиме А доля реакции первого порядка возрастает с 75% при 50 °С до 97% при 70 °С, что отвечает экспоненциальному росту константы скорости распада инициатора и, как следствие, более чистой реализации стадии инициирования. На режиме С доля реакции второго порядка возрастает с 69% при 50 °С до 85% при 70 °С, что отвечает более резкому развитию гель-эффекта.

В-четвертых, полученное описание инвариантно относительно природы инициирующей системы. Замена АИБН на ПБ не изменяет ни структуры уравнений, ни последовательности смены режимов.

Обобщение результатов вычислительных экспериментов позволяет записать формальную кинетическую схему процесса радикальной полимеризации ММА (рис. 3.16).

В приведенной схеме каждому режиму соответствует отдельный блок, содержащий реакции первого (F1) и второго (F2) порядков.

Режим А. Доминирование реакции первого порядка при малом вкладе реакции второго порядка. Скорость процесса определяется

мономолекулярным распадом инициатора и накоплением первичных радикалов.

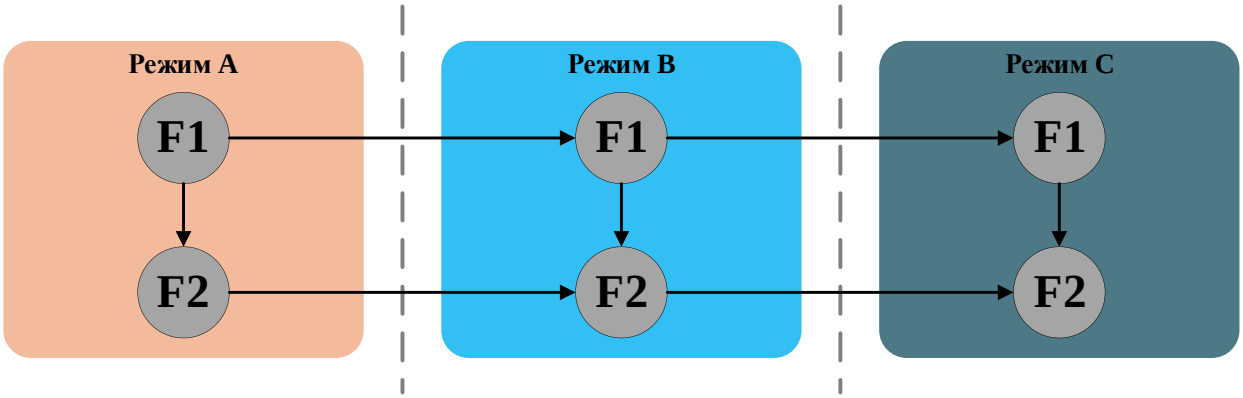


Рис. 3.16. Формальная кинетическая схема радикальной полимеризации ММА

Режим B. Конкуренция реакций первого и второго порядков. Стадия инициирования еще не завершена, однако параллельно с ней развивается реакция роста цепи, и оба слагаемых уравнения вносят сопоставимый вклад в суммарную скорость.

Режим C. Доминирование реакции второго порядка. Инициатор практически полностью израсходован, кинетика процесса определяется бимолекулярными стадиями роста и обрыва цепи в гель-эффекта.

Вертикальные стрелки отвечают передаче вещества внутри режима. Радикалы, образующиеся при распаде инициатора, расходуются в реакциях роста и обрыва цепи, вследствие чего продукт стадии, описываемой моделью F1, служит реагентом стадии, описываемой моделью F2. Горизонтальные стрелки отвечают сохранению каждой модели при переходе к следующему режиму.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что разработанная методика успешно решает обратную задачу восстановления механизма радикальной полимеризации по экспериментальным данным конверсии без предварительного предложения о структуре механизма. Алгоритм устойчиво идентифицирует смену

кинетических режимов, корректно определяет доминирующие реакционные модели на каждом из них и обеспечивает высокое качество аппроксимации в широком диапазоне экспериментальных условий.

Данные выводы служат основанием для применения методики к процессам термической деструкции парафина.

3.4. Чувствительность алгоритма к погрешности в экспериментальных данных

Результаты вычислительных экспериментов, представленные в п. 3.3, были получены на основе экспериментальных данных, не содержащих аномальных значений. Вместе с тем в реальных промышленных условиях передаваемые данные нередко содержат погрешности, возникающие вследствие сбоев оборудования, помех при передаче данных по сети или случайных ошибок измерения. Выбросы оказывают непропорционально большое влияние на результаты аппроксимации, поскольку алгоритм стремится минимизировать суммарную ошибку по всем точкам и вынужден подстраиваться под аномальные значения в ущерб точности описания основного тренда.

В общем случае подобные аномалии устраняются стандартными методами сглаживания, например методом скользящего среднего [154]. Однако применительно к кинетическим данным такой подход недопустим, так как классические методы сглаживания неизбирательно подавляют не только шумовые выбросы, но и резкие изменения наклона конверсионной кривой, характерные для точек смены кинетического режима. Между тем именно эти перегибы несут ключевую кинетическую информацию и служат основой для разбиения данных на режимы.

Для решения данной задачи существуют специализированные методы, способные локализовать и исключить аномальные значения, не затрагивая физически значимые особенности кривой. Одним из таких методов является фильтр Хампеля [138]. Метод был предложен Фрэнком Хампелем в 1974 году.

В данной работе ученый предложил использовать медианное абсолютное отклонение как альтернативу среднему значению и среднеквадратическому отклонению, используемым в классических методах. Ключевое преимущество данного подхода состоит в том, что медианные статистики устойчивы к самим выбросам и не искажаются ими при оценке типичного разброса соседних точек, что делает фильтр особенно эффективным для локализации аномальных значений в зашумленных рядах.

Наряду с фильтром Хампеля существует метод Савицкого-Голея [140], предназначенный для очистки зашумленных данных. Его отличительная особенность состоит в том, что он позволяет обрабатывать наборы значений без риска потери пиков и перегибов, свойственных конкретным реакциям и не являющихся выбросами как таковыми. В основе метода лежит аппроксимация данных в скользящем окне полиномом с помощью классического метода наименьших квадратов, что обеспечивает сглаживание шума при сохранении формы исходной кривой.

Еще одним устойчивым к выбросам инструментом является метод средних квадратов последовательных разностей, впервые предложенный Джоном фон Нейманом в 1940-х годах [139]. Метод основан на расчете отношения среднего квадрата разности между соседними членами ряда к дисперсии и широко используется для количественной оценки равномерности шума и изменчивости среднего значения временного ряда.

Совокупность перечисленных методов положена в основу многоступенчатого алгоритма предобработки данных кинетических экспериментов, реализованного в программном комплексе «АппроксимаГен». Последовательное применение фильтра Хампеля, критерия фон Неймана и фильтра Савицкого-Голея позволяет устранять выбросы различной интенсивности без искажения физически значимых особенностей конверсионной кривой. Описание алгоритма представлено ниже.

Алгоритм, используемого в программном комплексе «АппроксимаГен», включает следующие шаги.

Шаг 1. Фильтр Хампеля. Алгоритм выявляет точки, значение которых аномально относительно значений соседних точек.

Для каждой точки x_i формируется симметричное окно из $k = 4$ соседей с каждой стороны, после чего вычисляется медиана:

$$M_i = \text{median}\left(x_{i-k},\ldots,x_{i+k}\right), \tag{3.15}$$

где M_i – медиана локального окна вокруг точки i; $x_{i-k},\ldots,x_{i+k}$ – значения точек в окне шириной $2k+1$; k – половина ширины окна, и медианное абсолютное значение, масштабированное к нормальному распределению:

$$S_i = 1{,}4826 \cdot \text{median}\left(\left|x_{i-k} - M_i\right|,\ldots,\left|x_{i+k} - M_i\right|\right), \tag{3.16}$$

где S_i – оценка типичного разброса точек в окне вокруг точки i; $1{,}4826$ – масштабирующий коэффициент, обеспечивающий состоятельность оценки дисперсии при нормальном распределении; $|x_{i+j} - M_i|$ – абсолютное отклонение каждой точки окна от медианы.

Если значение точки отклоняется от медианы более чем в три раза относительно типичного разброса соседей, точка считается выбросом:

$$\left|x_i - M_i\right| > 3 \cdot S_i, \tag{3.17}$$

где x_i – значение проверяемой точки; M_i – медиана локального окна; S_i – масштабированное медианное абсолютное отклонение; 3 – порог чувствительности фильтра.

Обнаруженный выброс заменяется значением локальной медианы:

$$x_i^* = M_i, \tag{3.18}$$

где x_i – значение проверяемой точки; M_i – медиана локального окна

Шаг 2. Критерий фон Неймана. После применения фильтра Хампеля производится количественная оценка равномерности остаточного фонового шума. Вычисляется отношение фон Неймана:

$$\eta = \frac{\dfrac{1}{n_p - 1}\displaystyle\sum_{i=1}^{n-1}(x_{i+1} - x_i)^2}{s^2}, \tag{3.19}$$

где η – отношение фон Неймана; n_p – число точек в ряду; $x_{i+1} - x_i$ – разность между соседними членами ряда; s^2 – выборочная дисперсия ряда, вычисляемая по формуле:

$$s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x}_p)^2, \tag{3.20}$$

где s^2 – выборочная дисперсия; x_i – значение i-й точки ряда; $\overline{x}_p$ – выборочное среднее; n_p – число точек в ряду.

Если уровень шума составляет более 5%, экспериментальные данные признаются зашумленными и к ним применяется следующий шаг.

Шаг 3. Фильтр Савицкого-Голея. В основе алгоритма лежит аппроксимация данных в скользящем окне локальным полиномом методом наименьших квадратов:

$$\hat{y}_i = \sum_{j=-m}^{m} c_{polap\,j} \cdot \dot{y}_{i+j}, \tag{3.21}$$

где $\hat{y}_i$ – сглаженное значение в точке i; $\dot{y}_{i+j}$ – исходные значения точек в окне; $c_{polap\,j}$ – коэффициенты полиномиальной аппроксимации степени d; определяемые однократно для окна размером $2m+1$; m – половина ширины окна.

При уровне шума от 5% до 20% применяется окно из 5 точек ($m=2$); при уровне шума свыше 20% применяется окно из 9 точек ($m=4$), обеспечивающее более интенсивное сглаживание.

Шаг 4. Робастная нормализация. В рамках данной работы для нормализации данных используется стандартный метод минимакса [155]. Однако в случае, если уровень шума превышает 20%, границы нормализации уточняются, вместо глобальных минимума и максимума применяются перцентили 1% и 99%:

$$x_{\text{norm}} = \frac{x - P_1}{P_{99} - P_1} \tag{3.22}$$

где x_{norm} – нормализованное значение; x – исходное значение точки; P_1 – значение 1-го перцентиля ряда; P_{99} – значение 99-го перцентиля ряда.

Данная корректировка исключает некорректное масштабирование, при котором единичные аномальные значения растягивают диапазон нормализации и искажают тренд кинетических данных.

В рамках апробации описанного алгоритма используются экспериментальные данные конверсионной зависимости метилметакрилата [152], полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором азобисизобутиронитрил при температуре 80°C. В данные искусственно внесены выбросы, эмулирующие промышленные погрешности уровней 5%, 10% и 20%. Для каждого уровня погрешности проводился независимый вычислительный эксперимент.

Результаты экспериментов представлены на рис. (3.17) – (3.18). Отметим, что масштаб рис. (3.17) и (3.18) выбран для отображения предсказанных значений. Вследствие этого часть исходных данных с выбросами расположена вне области визуализации, так как их значения превышают 300%.

Также по результатам вычислительных экспериментов составлена таблица 3.7, содержащая долевые коэффициенты реакционных моделей, и таблица 3.6, содержащая метрики качества проведенных расчетов [160].

Таблица 3.6. Количественная оценка результатов вычислительного эксперимента в системе ММА и АИБН в условиях наличия шума в экспериментальных данных

№ эксп.	Уровень шума, %	Диапазон режима, c	MSE	RMSE	MAE	R^2
1	5	[0;2644)	0,0000	0,0009	0,0007	0,9993
		[2644;6244)	0,0000	0,0033	0,0026	0,9965
		[6244;8044]	0,0002	0,0141	0,0110	0,9875
2	10	[0;2644)	0,0000	0,0014	0,0011	0,9980
		[2644;6244)	0,0000	0,0034	0,0028	0,9966
		[6244;8044]	0,0002	0,0138	0,0107	0,9879

№ эксп.	Уровень шума, %	Диапазон режима, *c*	MSE	RMSE	MAE	R^2
3	20	[0;2644)	0,0000	0,0010	0,0007	0,9990
		[2644;6244)	0,0000	0,0034	0,0028	0,9966
		[6244;8044]	0,0001	0,0094	0,0076	0,9948

Таблица 3.7. Результаты вычислительного эксперимента в системе ММА и АИБН в условиях наличия шума в экспериментальных данных

№ эксп.	Уровень шума, %	Диапазон режима, *c*	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная реакция на границе раздела фаз, %	Трехмерная диффузия Яндера, %
			F1	F2	R2	R3	D3
1	5	[0;2644)	98	1	--	1	--
		[2644;6244)	64	32	--	3	1
		[6244;8044]	3	91	--	--	6
2	10	[0;2644)	98	--	1	1	--
		[2644;6244)	27	62	9	1	1
		[6244;8044]	--	92	2	--	6
3	20	[0;2644)	96	--	1	3	--
		[2644;6244)	69	30	1	--	--
		[6244;8044]	--	95	5	--	--

Эксперимент 1. Система ММА и АИБН *при температуре 80*°С *и погрешности в экспериментальных данных 5%.*

Режим А. Алгоритм с вероятностью 98% предсказывает реакцию первого порядка (F1), что однозначно соответствует стадии термического распада инициатора, описанной в п. 3.1.

Суммарный вклад прочих функций не превышает 2% и носит характер погрешности алгоритма.

Режим В. Алгоритм предсказывает конкуренцию реакций первого (F1, 64%) и второго порядков (F2, 32%), что также воспроизводит переходный режим одновременного протекания инициирования и роста цепи.

Незначительный вклад остальных функций следует рассматривать как погрешность.

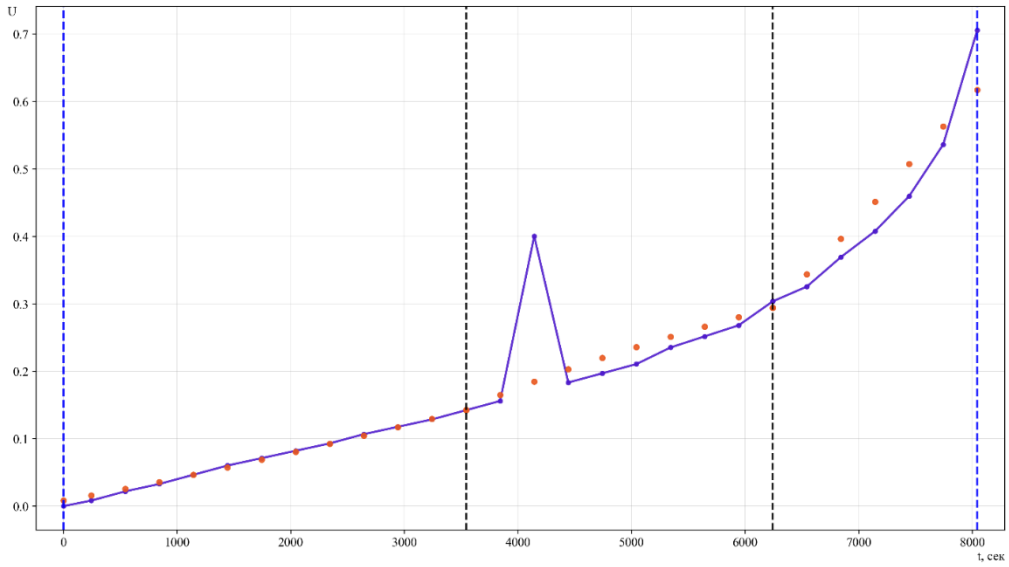


Рис. 3.17. Результаты расчета по экспериментальным данным с ошибкой 5% конверсионной зависимости ММА, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором АИБН при температуре 80°С

Режим С. На заключительном участке алгоритм с вероятностью 91% идентифицирует реакцию второго порядка (F2), что соответствует стадии активного роста цепи в условиях гель-эффекта. Вклад реакции первого порядка (F1, 3%) отражает завершение стадии инициирования. Незначительный вклад трехмерной диффузии Яндера (D3, 6%) носит характер погрешности алгоритма.

Коэффициент детерминации для данного эксперимента подтверждают высокую точность аппроксимации. Некоторое снижение R^2 на третьем режиме объясняется нелинейным характером гель-эффекта, описание которого представлено в п. 3.2.

Идентифицированная структура механизма и достигнутые метрики качества полностью воспроизводят результаты расчета на эталонных данных, что свидетельствует об эффективности предобработки при уровне шума 5%.

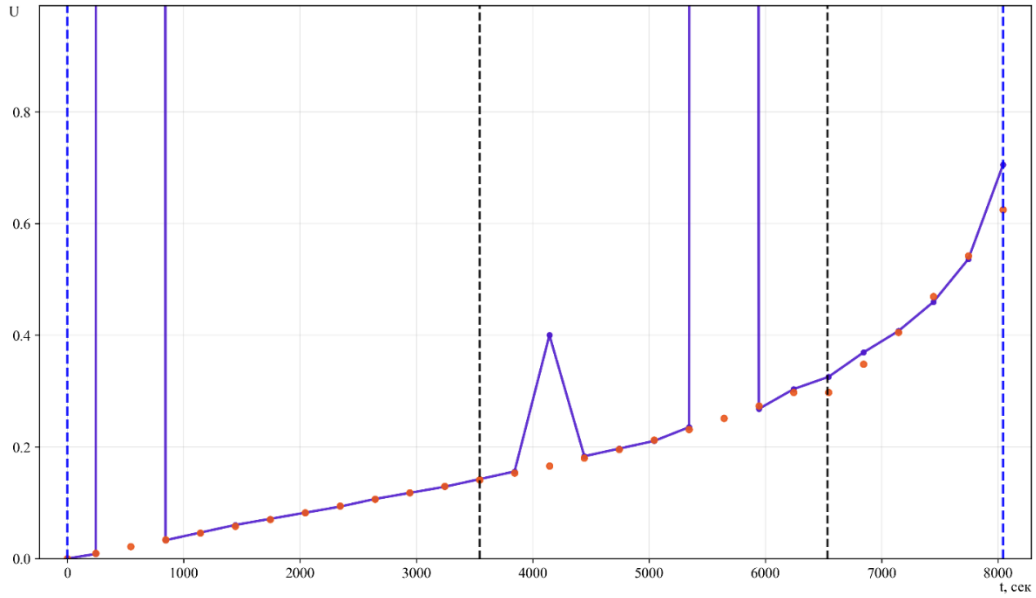


Рис. 3.18. Результаты расчета по экспериментальным данным с ошибкой 10% конверсионной зависимости метилметакрилата, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором азобисизобутиронитрил при температуре 80°C

Эксперимент 2. Система ММА и АИБН *при температуре 80°C и погрешности в экспериментальных данных 10%.*

Режим А. Модель полностью воспроизводит результаты эксперимента на эталонных данных. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 98%. Двукратное увеличение уровня шума не оказало влияния на идентификацию первого режима, что свидетельствует об качественной работе фильтра Хампеля на данном участке.

Режим В. Вероятности реакций первого (F1, 27%) и второго (F2, 62%) порядков сохраняют характерное соотношение переходного режима, наблюдавшееся в эксперименте на эталонных данных. Незначительные вклады остальных функций (R2, R3, D3) не имеют физического смысла и являются погрешностью алгоритма.

Режим С. Доминирование реакции второго порядка (F2, 92%) воспроизводится устойчиво.

По сравнению с экспериментом на эталонных данных вероятность F2 незначительно возросла, что может быть связано с некоторым перераспределением долевых коэффициентов при повышенном уровне шума.

В рамках эксперимента значения R^2 практически идентичны результатам эксперимента на эталонных данных, что подтверждает устойчивость алгоритма к увеличению уровня шума 10%.

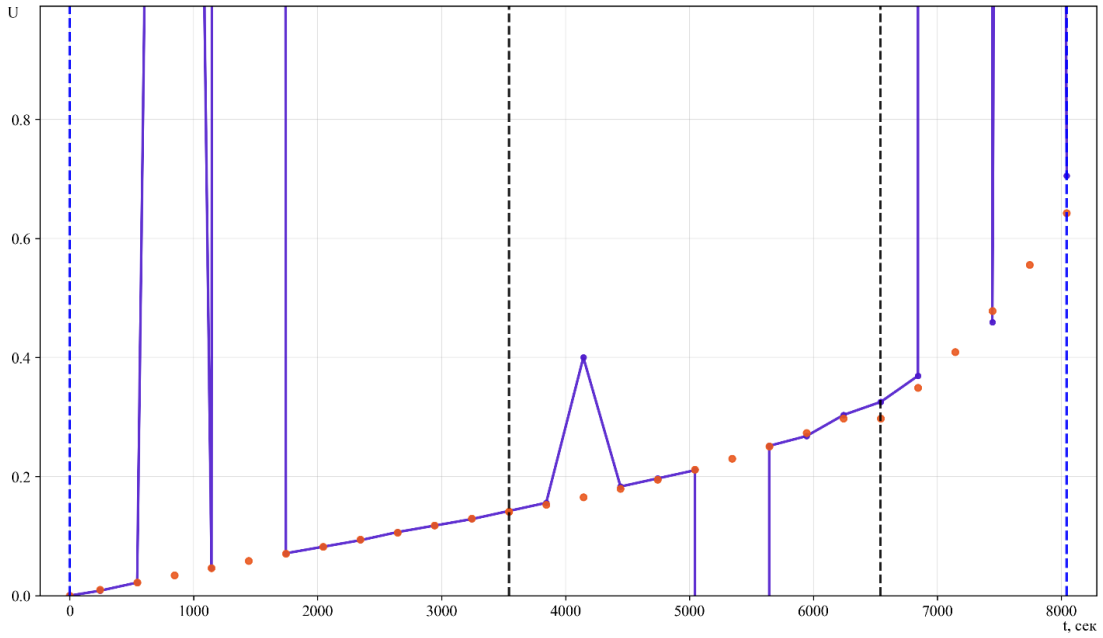


Рис. 3.19. Результаты расчета по экспериментальным данным с ошибкой 20% конверсионной зависимости метилметакрилата, полученные в процессе радикальной полимеризации с инициатором азобисизобутиронитрил при температуре 80°C

Эксперимент 3. Система ММА и АИБН *при температуре 80°C и погрешности в экспериментальных данных 20%.*

Режим А. Алгоритм предсказывает реакцию первого порядка (F1) с вероятностью 96%, что сопоставимо с результатами предыдущих экспериментов. Суммарный вклад прочих функций (R2, R3) не превышает 4% и рассматривается как погрешность алгоритма.

Режим В. Алгоритм предсказывает конкуренцию реакции первого порядка (F1, 69%) и второго порядка (F2, 30%), что с высокой точностью

воспроизводит структуру переходного режима на эталонных данных. Расхождение с эталонными данными не превышает 1-2%. Незначительный вклад двумерной реакции на границе фаз (R2, 1%) носит характер погрешности алгоритма.

Режим С. На заключительном участке алгоритм идентифицирует реакцию второго порядка (F2, 95%), что подтверждает корректную идентификацию стадии активного роста цепи даже при максимальной зашумленности. Вклад двумерной реакции на границе раздела фаз (R2) составляет 5 % и рассматривается как погрешность алгоритма.

Идентифицированная структура механизма во всех трех режимах практически полностью воспроизводит результаты на эталонных данных, что подтверждает устойчивость алгоритма к уровню шума до 20%.

Полученные механизмы во всех трех экспериментах полностью соответствуют общеизвестной кинетике радикальной полимеризации, описанной в п. 3.1. Режим А определяется унимолекулярным распадом инициатора (F1). Режим В отражает конкуренцию инициирования и роста цепи (F1 + F2). Режим С соответствует диффузионно-контролируемому росту цепи в условиях гель-эффекта (F2).

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что разработанный алгоритм предобработки данных обеспечивает устойчивую работу разработанного алгоритма при уровне выбросов в экспериментальных данных до 20%. При этом качество аппроксимации и идентифицированная структура механизма остаются физически корректными и практически не зависят от уровня шума. Таким образом, реализованный модуль предобработки удовлетворяет требованиям, предъявляемым к промышленному применению алгоритма в условиях реальной погрешности измерений.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПАРАФИНА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

4.1. Описание процесса термической деструкции парафина

В рамках текущего исследования проводится восстановление механизма реакции термодеструкции парафина по экспериментальным данным термогравиметрического анализа с применением методики на основе генетического алгоритма, разработанной и апробированной в предыдущих главах.

Термическая деструкция представляет собой процесс разрыва химических связей под действием температуры в цепях высокомолекулярных соединений с образованием более низкомолекулярных продуктов [156]. По своей природе этот процесс является обратным полимеризации, поэтому структурно его стадии во многом аналогичны стадиям полимеризации, что позволяет применять схожие подходы к математическому описанию.

Кинетическая схема процесса термической деструкции включает следующие элементарные стадии:

1. инициирование:

$$P_{N_1} \xrightarrow{k_{init}} 2R_{M_1}, \tag{4.1}$$

2. расщепление цепи:

$$R_{M_1} \xrightarrow{k_{split}} R_{M_1-L} + C_L, \tag{4.2}$$

3. передача цепи:

$$R_{M_1} + P_{N_1} \xrightarrow{k_{tr}} R_{N_1} + B_{M_1}, \tag{4.3}$$

4. обрыв цепи:

$$R_{M_1} + R_{N_1} \xrightarrow{k_{term}} D \xrightarrow{k_c} D_{кокс}. \tag{4.4}$$

где P_{N_1} – молекула парафина длины N_1; R_{M_1} – макрорадикал длины M_1; R_{M_1-L} – укороченный макрорадикал длины $M_1 - L$; C_L – летучий низкомолекулярный фрагмент длины L; R_{N_1} – макрорадикал длины N_1; B_{M_1} – высокомолекулярный углеводородный фрагмент длины M_1; D – нелетучий высокомолекулярный углеродистый остаток; $D_{кокс}$ – термически стабилизированный коксовый продукт; $k_{init}, k_{split}, k_{tr}, k_{term}$ – константы скорости, $\frac{л}{моль \cdot с}$.

Стадия инициирования заключается в термическом разрыве наиболее слабых связей углерод-углерод в основной цепи макромолекулы парафина с образованием двух радикальных фрагментов [157].

На стадии расщепления происходит последовательное отщепление низкомолекулярных фрагментов от конца радикальной цепи. Данный процесс является кинетически обратным росту цепи при полимеризации и служит основным источником низкомолекулярных летучих продуктов деструкции (алканов и олефинов).

Передача цепи на молекулу парафина приводит к возникновению нового активного центра, что способствует разветвлению цепного процесса и вовлечению в деструкцию новых молекул. В отличие от аналогичной стадии полимеризации, здесь передача цепи ускоряет общий распад системы, а не ограничивает молекулярную массу продукта.

Обрыв цепи происходит при рекомбинации двух макрорадикалов с образованием неактивного продукта. В условиях высоких температур и развитой деструкции концентрация радикалов в системе высока, поэтому реакции обрыва приобретают заметный вклад на завершающих стадиях процесса, формируя концентрированный углеродистый остаток.

Вместе с тем характер протекания каждой из описанных стадий существенно зависит от условий реакции, так как термическая деструкция парафинов может протекать как в отсутствие катализатора,

то есть исключительно за счет тепловой энергии, так и в присутствии металлсодержащих добавок, выступающих в роли катализаторов и влияющих на скорость и механизм процесса. Понимание различий между этими двумя режимами является необходимым условием для корректной интерпретации расчетных данных и последующего восстановления механизма. Основные отличия термического процесса деструкции от каталитического состоят в следующем [158, 159].

В отсутствие катализатора для преодоления энергетического барьера термической реакции требуется значительно большая тепловая энергия, вследствие чего процесс смещается в область более высоких температур.

При термической деструкции реакция происходит во всем объеме реакционной массы равномерно, тогда как при каталитической реакция локализована на специфических активных центрах катализатора, определяющих направление превращений.

Термическая деструкция протекает через стадию образования свободных радикалов по радикально-цепному механизму, тогда как каталитическая может включать ионные и координационные маршруты.

Совокупность изложенных теоретических сведений об элементарных стадиях процесса и характеристика некаталитического и каталитического режимов термической деструкции парафина составляют необходимую основу для перехода к следующему этапу решения задачи восстановления механизма реакции. Таким этапом является качественный анализ экспериментальных данных ТГА, в ходе которого устанавливаются режимы протекания процесса и границы их смены для каждой из исследуемых систем. Указанный анализ представлен в следующем разделе.

4.2. Анализ и обработка данных кинетический экспериментов процесса термической деструкции парафина

Восстановление механизма реакции по экспериментальным данным, как было показано на примере радикальной полимеризации в главе 3, начинается с качественного анализа исходных кривых.

В п. 4.1 были описаны элементарные стадии термической деструкции парафина и установлено принципиальное сходство ее кинетической схемы со схемой радикальной полимеризации [161]. Вместе с тем экспериментальная наблюдаемая, по которой восстанавливается механизм, носит иной характер. В процессе радикальной полимеризации степень конверсии мономера поддается прямому измерению, поскольку реакция протекает в закрытой системе и убыль мономера однозначно отражает ход процесса. При термической деструкции парафина ввести аналогичную характеристику затруднительно, так как парафин представляет собой смесь алканов различной молекулярной массы, а продуктами реакции являются летучие низкомолекулярные фрагменты (алканы и олефины), непрерывно покидающие систему в процессе нагрева. Отслеживать убыль каждой из фракций одновременно без привлечения дополнительных аналитических методов не представляется возможным. В таких условиях единственной непосредственно измеримой характеристикой, интегрально отражающей ход деструкции, является потеря массы образца. Данная величина регистрируется методом ТГА в виде зависимости остатка массы от температуры при заданной скорости нагрева.

Таким образом, в обратной задаче восстановления механизма для процесса термической деструкции парафина ТГА-кривая выполняет ту же роль, что конверсионная кривая для процессов радикальной полимеризации. По характеру изменения кривой, наличию перегибов и сменам темпа убывания устанавливаются границы кинетических режимов процесса и формируются гипотезы о природе доминирующих стадий.

В рамках данной диссертационной работы процесс деструкции исследуется на основе парафина в четырех системах: чистый парафин (далее – ПФ) и парафин с добавками металлсодержащих катализаторов железа (далее – ПФ+Fe), никеля (далее – ПФ+Ni) и цинка (далее – ПФ+Zn).

На рис. 4.1 представлены зависимости потери массы от температуры при термической деструкции чистого парафина и парафина в присутствии металлсодержащих катализаторов железа, никеля и цинка. Все четыре кривые имеют однотипный характер и отчетливо разделяются на четыре характерных участка.

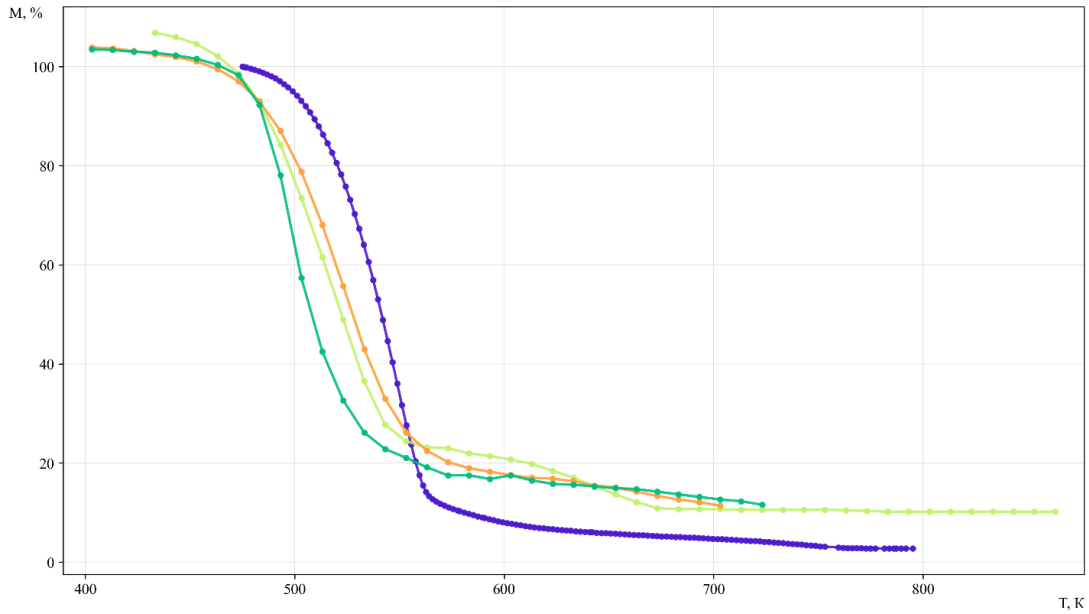


Рис. 4.1. Зависимость остатка массы от температуры при термической деструкции парафина без катализатора (фиолетовая линия) и в присутствии металлсодержащих катализаторов железа (светло-зеленая линия), никеля (оранжевая линия) и цинка (темно-зеленая линия)

Форма кривых представляет собой асимметричный ступенчатый спуск: пологий начальный участок переходит в почти вертикальный обвал, после которого убывание резко замедляется, и кривая выходит на плато. Такой ход зависимостей подтверждает реализацию радикально-цепного механизма,

описанного в п. 4.1, и отражает последовательную смену четырех режимов, различающихся по характеру изменения скорости убыли массы.

Режим A отвечает начальному участку медленного изменения массы, на котором кривая идет полого, а потеря массы невелика. Скорость убыли нарастает плавно, без перегибов и признаков самоускорения, то есть определяется повышением температуры и количеством еще не прореагировавшего вещества. Режим отвечает доминированию стадии инициирования, при которой происходит термический разрыв связей углерод-углерод в молекулах парафина.

Режим B представляет собой область максимальной скорости деструкции. Пологий участок сменяется почти вертикальным обвалом, на который приходится основная доля потери массы. Переход между режимами A и B совершается плавно, без скачка кривой. Данный режим соответствует полному развертыванию радикально-цепного расщепления.

Режим C отвечает замедлению убывания массы после достижения максимальной скорости. Кривая переходит от вертикального обвала к пологому спаду, при этом скорость убыли снижается значительно быстрее, чем уменьшается количество оставшегося вещества, что соответствует доминированию стадии передачи цепи, вовлекающей в реакцию оставшиеся неактивные компоненты.

Режим D соответствует завершающему участку медленного убывания массы. Прекращение газовыделения при дальнейшем нагреве отвечает стадии обрыва цепи и параллельно протекающей карбонизации тяжелых остатков. Для систем ПФ, ПФ+Fe кривые в пределах эксперимента выходят на плато. Для систем ПФ+Ni, ПФ+Zn регистрация завершается при сохраняющемся слабом наклоне кривой, то есть до окончания процесса.

Сопоставление четырех кривых дает дополнительную информацию о том, как природа вводимого катализатора влияет на количественные характеристики процесса при сохранении его общей структуры. Например, для чистого парафина убывание начинается при $475\,K$, тогда как введение

катализаторов смещает начало процесса в область более низких температур, на $42\,K$ для системы ПФ+Fe и на $72\,K$ для систем ПФ+Ni, ПФ+Zn. Это соответствует описанному в п. 4.1 механизму каталитического действия.

Далее, начальные значения остатка массы для каталитических систем превышают 100% и составляют 107% для системы ПФ+Fe, 105% для систем ПФ+Ni, ПФ+Zn. Это связано с тем, что нормировка выполнена по массе чистого парафина, тогда как образец содержит нелетучую каталитическую добавку, вносящую вклад в начальную массу. По той же причине конечный остаток каталитических систем превышает остаток чистого парафина, поскольку включает как частицы катализатора, так и углеродистый кокс. Отмеченное превышение носит нормировочный характер и не отражает различий в глубине превращения, вследствие чего при последующей обработке кривых оно устраняется переходом к степени превращения.

Наконец, во всех четырех системах основная доля убыли массы сосредоточена в узком температурном интервале, тогда как предшествующие и последующие участки, охватывающие значительно более широкие диапазоны, вносят в суммарную потерю массы существенно меньший вклад.

Вместе с тем визуально выделенные на кривых потери массы участки режимов носят предварительный характер и нуждаются в более строгом критерии разграничения. Наиболее чувствительным индикатором смены кинетического режима служит скорость изменения массы. Поэтому для уточнения границ режимов перейдем к анализу первой производной ТГА-кривых.

На рисунках (4.2)-(4.5) представлены графики зависимостей скоростей изменения масс от температуры в четырех системах.

На рис. 4.2 представлена производная ТГА-кривой чистого парафина. Кривая производной на всем протяжении эксперимента отрицательна и имеет один ярко выраженный экстремум, что отвечает односоставному, не осложненному побочными процессами характеру деструкции.

На начальном участке значение производной нарастает плавно и монотонно, увеличиваясь примерно вдвое на протяжении $17\,K$. Такое поведение соответствует режиму, скорость которого лимитируется медленным термическим инициированием, при котором количество вовлеченного в распад вещества мало, а образующиеся радикальные центры расходуются на дальнейший разрыв связей, не давая заметного количества летучих продуктов. Нарастание скорости на этом участке полностью объясняется повышением температуры и не содержит дополнительного ускорения.

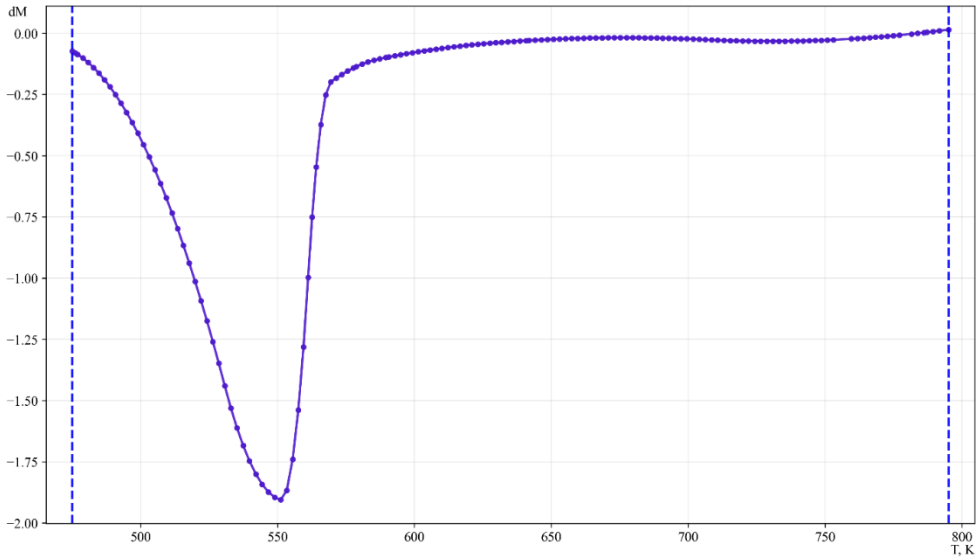


Рис. 4.2. Зависимость скорости изменения остатка массы от температуры при термической деструкции чистого парафина

Приблизительно при $492\,K$ характер нарастания меняется. Производная начинает углубляться быстро и практически линейно по температуре. Монотонность такого перехода позволяет рассматривать смену режимов не как возникновение нового процесса, а как смену определяющего элементарного акта, при которой место разрозненных актов разрыва занимают превращения, требующие участия двух частиц. Дальнейшее углубление продолжается вплоть до минимума, достигаемого при $551\,K$ и отвечающего максимальной скорости деструкции, абсолютное значение которой достигает

1,9. За минимумом следует резкий подъем производной, завершающийся при $570\,K$ выходом на пологий участок. Асимметрия пика, при которой восходящая ветвь заметно круче нисходящей, свидетельствует о том, что торможение процесса обусловлено не снижением температуры, а исчерпанием реакционноспособного вещества. Далее производная плавно убывает по абсолютной величине и примерно с $770\,K$ становится близкой к нулю, что отвечает постепенному затуханию газовыделения.

Таким образом, границей режимов A и B смена медленного нарастания производной быстрым в окрестности 490-500 K. Границей режимов B и C является минимум производной, достигаемый при $551\,K$. Границей режимов C и D является окончание резкого подъема производной около $570\,K$.

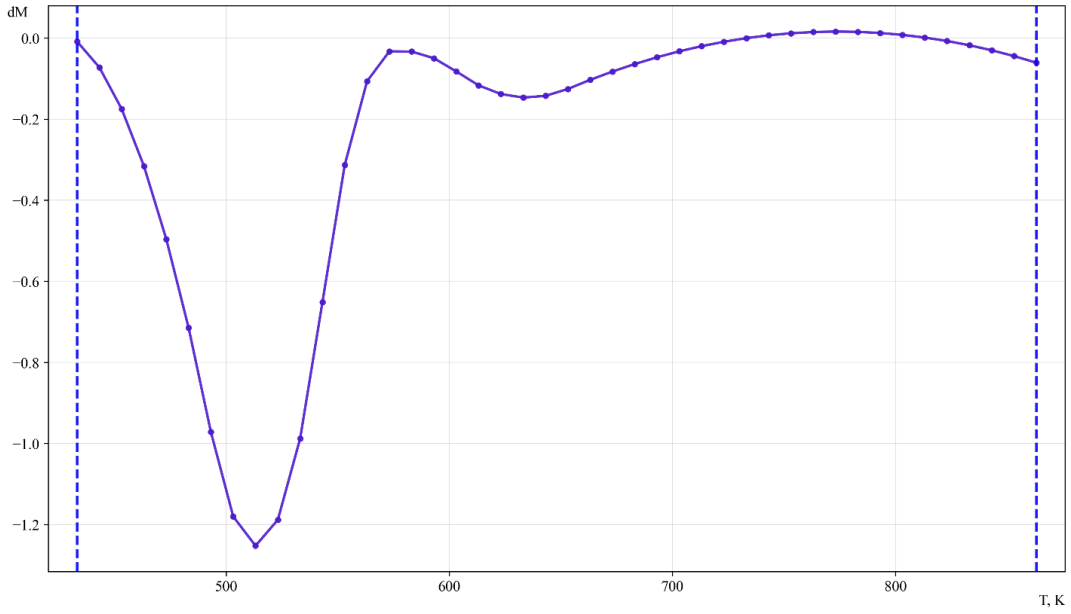


Рис. 4.3. Зависимость скорости изменения остатка массы от температуры при термической деструкции парафина в присутствии металлсодержащего катализатора железа

На рис. 4.3 представлена производная для системы ПФ+Fe. Введение железосодержащего катализатора изменяет не только положение, но и внутреннюю структуру кривой производной. В отличие от чистого парафина, здесь отсутствует начальный участок с квазипостоянной скоростью,

производная углубляется монотонно с самого начала эксперимента и достигает минимума при $513\,K$. Отсутствие протяженного участка постоянной скорости означает, что накопление радикальных центров и их расходование в реакциях расщепления протекают одновременно, начиная с наиболее низких температур. Следовательно, инициирование и развертывание этапа расщепления в присутствии железосодержащего катализатора не разрешаются как отдельные режимы и протекают слитно. Физически это отвечает представлению о том, что активные центры на поверхности частиц катализатора генерируют радикальные фрагменты непрерывно и в достаточном количестве, вследствие чего индукционный период, наблюдаемый при чисто термическом воздействии, вырождается.

Положение минимума при $513\,K$ смещено относительно чистого парафина на $38\,K$ в область более низких температур, что согласуется со сдвигом начала процесса и подтверждает снижение энергетического барьера лимитирующей стадии. За минимумом следует подъем производной, завершающийся при $573\,K$, при этом восходящая ветвь пика заметно менее крутая, чем у чистого парафина, что указывает на более растянутое по температуре завершение основной стадии расщепления.

Отличительной особенностью системы является наличие второго, существенно менее выраженного минимума производной в окрестности $633\,K$. Появление вторичного экстремума свидетельствует о дополнительном растянутом по температуре процессе, отсутствующем в остальных системах. Его малая амплитуда при значительной ширине означает, что связанная с ним убыль массы невелика, однако протекает он на протяжении более чем $100\,K$. Такое поведение согласуется с представлением о гетерогенных превращениях на активных центрах катализатора, обеспечивающих дополнительные маршруты разложения тяжелых компонентов, недоступные при чисто термическом воздействии.

Соответственно, разграничение режимов в данной системе строится иначе, чем для чистого парафина. Минимум при $513\,K$ служит границей

объединенного режима инициирования и расщепления и последующего режима передачи цепи, окончание подъема при $573\,K$ отделяет режим передачи цепи от завершающего участка, а вторичный минимум при $633\,K$ выделяется в самостоятельный режим, отвечающий каталитическому доразложению остатка.

.

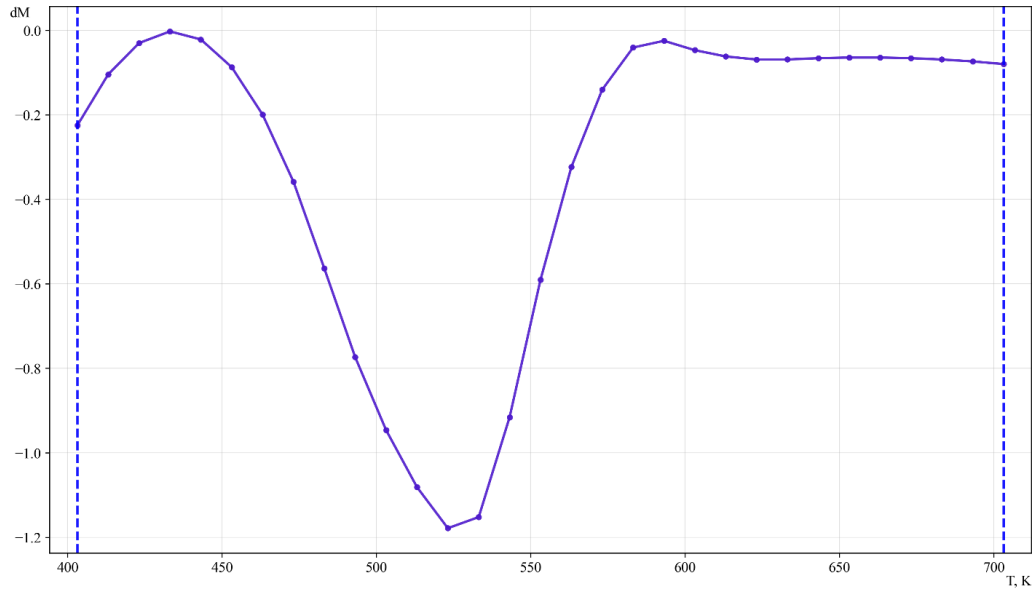


Рис. 4.4. Зависимость скорости изменения остатка массы от температуры при термической деструкции парафина в присутствии металлсодержащего катализатора никеля

На рис. 4.4 представлена производная для системы ПФ+Ni. Характер кривой на начальном участке принципиально отличается от рассмотренных выше систем. В начале эксперимента производная отлична от нуля, однако по мере нагрева ее абсолютное значение убывает и при $433\,K$ обращается в нуль. Наблюдаемое поведение отражает наложение двух вкладов. Первый связан с испарением остаточной влаги и наиболее летучих компонентов исходной смеси и убывает по мере их исчерпания. Второй отвечает медленному инициированию на активных центрах никелевого катализатора, скорость которого при столь низких температурах еще крайне мала. Обращение производной в нуль при $433\,K$ фиксирует момент, когда первый

вклад исчерпан, а второй еще не достиг заметной величины. Эта точка и служит границей режимов A и B.

Далее производная монотонно углубляется до минимума при $523\,K$. Углубление начинается почти сразу после обращения производной в нуль и происходит с высокой скоростью на всем протяжении, без промежуточного участка постоянной скорости. Это означает, что в присутствии никелевого катализатора инициирование и расщепление, как и в системе с железом, разрешаются как единый режим, однако переход к максимальной скорости выражен существенно резче. Такое поведение объясняется тем, что к моменту завершения удаления легких фракций система уже прогрета до температур, при которых генерация радикальных центров на поверхности катализатора идет интенсивно, вследствие чего расщепление охватывает весь объем расплава за короткий температурный интервал.

После минимума производная резко возрастает и при $593\,K$ выходит на пологий участок, сохраняющийся до конца эксперимента. Ширина области интенсивного расщепления, оцениваемая по расстоянию между началом углубления и выходом на плато, оказывается сопоставимой с шириной аналогичной области чистого парафина, однако вся эта область смещена в сторону меньших температур. Точка выхода на пологий участок принимается за границу режимов, отделяющую передачу цепи от завершающего обрыва.

На рис. 4.5 представлена производная для системы ПФ+Zn. Характер кривой качественно совпадает с системой ПФ+Ni. Начальное затухающее убывание, обращение производной в нуль, последующее монотонное углубление до минимума и выход на пологий участок. Совпадение общей формы кривых для двух систем указывает на то, что никель и цинк реализуют один и тот же сценарий деструкции, различаясь лишь количественными характеристиками отдельных режимов.

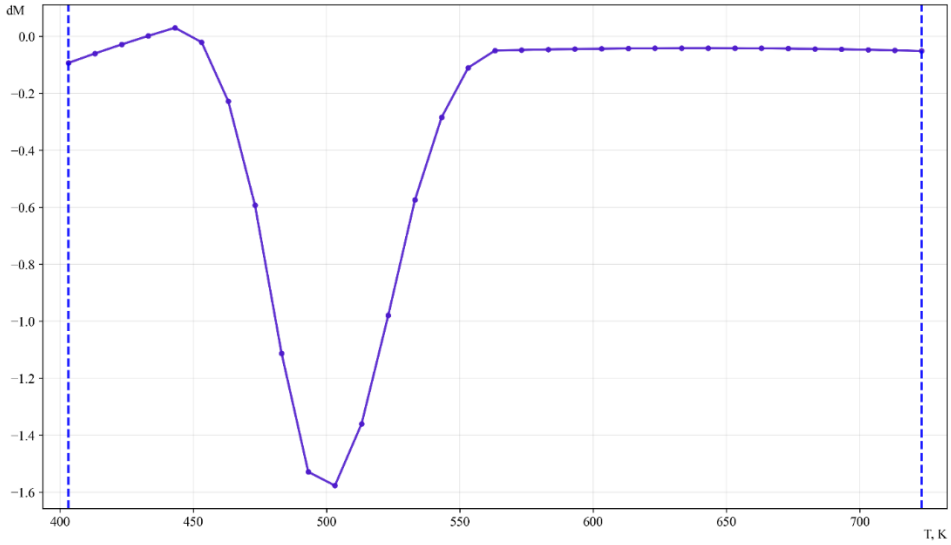


Рис. 4.5. Зависимость скорости изменения остатка массы от температуры при термической деструкции парафина в присутствии металлсодержащего катализатора цинка

Количественные отличия состоят в следующем. Во-первых, участок наложения уноса летучих компонентов и медленного инициирования завершается позже при $453\,K$, то есть первый режим охватывает на $20\,K$ более широкий диапазон. Во-вторых, минимум производной достигается раньше при $503\,K$, вследствие чего температурный интервал между окончанием первого режима и достижением максимальной скорости сокращается до $50\,K$. Следовательно, в присутствии цинкового катализатора выход на режим интенсивного расщепления происходит быстрее. В-третьих, абсолютное значение производной в минимуме является наибольшим среди всех четырех систем. Последнее указывает на наиболее интенсивное протекание расщепления в присутствии цинкового катализатора, основная убыль массы сосредоточена в наиболее узком температурном интервале, а сам переход носит наиболее резкий характер.

Проведенный анализ экспериментальных данных позволяет сформулировать следующие выводы, которые будут использоваться для начальной настройки параметров алгоритма и последующей проверки результатов вычислительного эксперимента.

Во-первых, все четыре системы демонстрируют качественно идентичную последовательность стадий радикально-цепного процесса (инициирование, интенсивное расщепление, передача цепи и обрыв). Это свидетельствует об универсальности механизма деструкции парафина вне зависимости от природы катализатора.

Во-вторых, число разрешаемых по кривой режимов во всех системах равно четырем, однако их состав различается. Для чистого парафина каждому режиму отвечает отдельная стадия цепного механизма. В системе ПФ+Fe инициирование и расщепление разрешаются как единый режим, а на завершающем участке выделяется дополнительный режим, отвечающий вторичному процессу на каталитических центрах. В системах ПФ+Ni, ПФ и Zn собственно цепному распаду предшествует режим удаления легких компонентов исходной смеси, вследствие чего инициирование и расщепление также объединяются в один режим. Таким образом, совпадение числа режимов при различии их состава требует, чтобы алгоритм восстанавливал не только границы участков, но и природу доминирующей на каждом из них стадии.

В-третьих, влияние катализатора на температурный профиль процесса зависит от природы металла. Введение любого из трех катализаторов смещает начало деструкции в область более низких температур практически одинаково, на 28-32 K относительно чистого парафина, тогда как на этапе интенсивного расщепления различия становятся заметными. В присутствии железосодержащего катализатора максимальная скорость деструкции достигается при температуре на $38\,K$ ниже, чем для чистого парафина. В присутствии никелевого катализатора смещение составляет $28\,K$. В присутствии цинкового катализатора смещение наибольшее и составляет 48 K.

В-четвертых, во всех четырех системах основная доля потери массы приходится на узкий температурный интервал шириной 50-60 K, тогда как предшествующие и последующие режимы, занимающие

значительно более широкие диапазоны, вносят существенно меньший вклад в суммарную убыль массы.

Отметим, что приведенные экспериментальные кривые удовлетворяют условиям применимости набора классических реакционных моделей, описанных в п. 1.2.

Аргументом функции в данной серии экспериментов выступает степень превращения, полученная по формуле:

$$x_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \tag{4.5}$$

где x_i – текущая степень превращения; m_0 – начальная масса образца; m_i – текущая масса образца; m_f – конечная масса образца.

Введенная таким образом величина монотонно возрастает от нуля до единицы на всем диапазоне наблюдений, поскольку остаток массы монотонно убывает, а нормировка на разность начальной и конечной масс автоматически устраняет отмеченное выше превышение начального значения над 100%, обусловленное присутствием нелетучей добавки. Тем самым одновременно обеспечиваются монотонность и нормированность аргумента на единичном интервале, что удовлетворяет ключевому критерию применимости набора реакционных моделей. Отсюда следует, что применение набора классических реакционных моделей к обработке приведенных кривых является методологически обоснованным.

Также отметим, что в рамках настоящего исследования рассматривается зависимость от температуры, а не от времени. Однако изменение температуры происходило равными единичными шагами по времени, следовательно:

$$t = \beta \cdot T \tag{4.6}$$

где t – время, β – скорость нагрева, T – температура, K.

Тогда, поскольку температурная и временная шкалы связаны линейной зависимостью, становится возможным преобразование дифференциального уравнения изменения массы от температуры к дифференциальному уравнению изменения массы от времени, что обеспечивает корректность

применения уравнения (2.3) в рамках настоящего исследования. Существенно, что при постоянной скорости нагрева такой переход сводится к линейному преобразованию аргумента и не изменяет ни числа, ни взаимного расположения режимов, установленных выше по температурной шкале.

Таким образом, выявленные закономерности, включая четырехрежимную структуру, характерные перегибы кривых и установленные по ним температурные границы режимов, составляют основу для проведения серии вычислительных экспериментов. Описание вычислительных экспериментов и анализ полученных результатов представлены в следующем разделе.

4.3. Вычислительный эксперимент и анализ данных процесса термической деструкции парафина

В рамках исследования было проведено четыре независимых вычислительных эксперимента на данных ТГА-кривых потери массы парафина марки П-1 для следующих систем: ПФ, ПФ+Fe, ПФ+Ni и ПФ+Zn. Каждый катализатор вводился в матрицу парафина в количестве 0,1% масс. Термогравиметрические измерения выполнялись на анализаторе TGA/DSC 1 фирмы «Mettler Toledo» в динамическом режиме при равномерной скорости нагрева 5°С/мин.

В качестве параметров генетического алгоритма для всех четырех экспериментов использовались следующие значения: количество поколений 250, размер популяции 100, процент мутации 70%, количество лучших особей 10. Для обеспечения корректного сравнения результатов во всех четырех экспериментах использовалась единая конфигурация параметров. Значения параметров алгоритма были определены эмпирически в ходе настройки модели. Представленная конфигурация обеспечила наилучшие результаты по метрикам качества среди рассмотренных вариантов.

Температурные границы задавались автоматически системой с помощью алгоритма, описанного в п. 2.2. Полученные границы

соответствовали результатам качественного анализа в п. 4.2, в отдельных случаях дополнительно уточнялось вручную. Рассчитанные интервалы представлены в таблицах ниже.

Состав реакционных моделей в каждом режиме определялся в автоматическом режиме. Алгоритм перебирал весь доступный набор базисных функций и формировал их оптимальную комбинацию независимо для каждого выделенного участка кривой.

Результаты экспериментов представлены в таблице 4.1 и на рис. 4.6–4.9.

Таблица 4.1. Результаты вычислительного эксперимента в системах чистого парафина и парафина с металлсодержащими катализаторами

№ эксп.	Система	Диапазон режима, ˚C	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Одномерная диффузия, %	Двумерная диффузия, %	Случайный разрыв цепи, %
				F1	F2	R2	D1	D2	L2
1	ПФ	[475;491)	A	74	0	0	0	0	26
		[491;551)	B	0	63	35	0	0	0
		[551;570)	C	0	87	0	0	13	0
		[570;795)	D	0	100	0	0	0	0
2	ПФ+Fe	[433;513)	A	87	0	0	0	0	13
		[513;573)	B	27	68	5	0	0	0
		[573;633)	C	0	71	29	0	0	0
		[633;863)	D	0	100	0	0	0	0
3	ПФ+Ni	[403;433)	A	94	0	0	0	0	6
		[433;523)	B	14	72	14	0	0	0
		[523;593)	C	0	90	0	2	8	0
		[593;703)	D	0	95	0	1	4	0
4	ПФ+Zn	[403;453)	A	98	0	0	0	0	2
		[453;503)	B	10	84	0	6	0	0
		[503;563)	C	0	100	0	0	0	0
		[563;723)	D	0	99	0	1	0	0

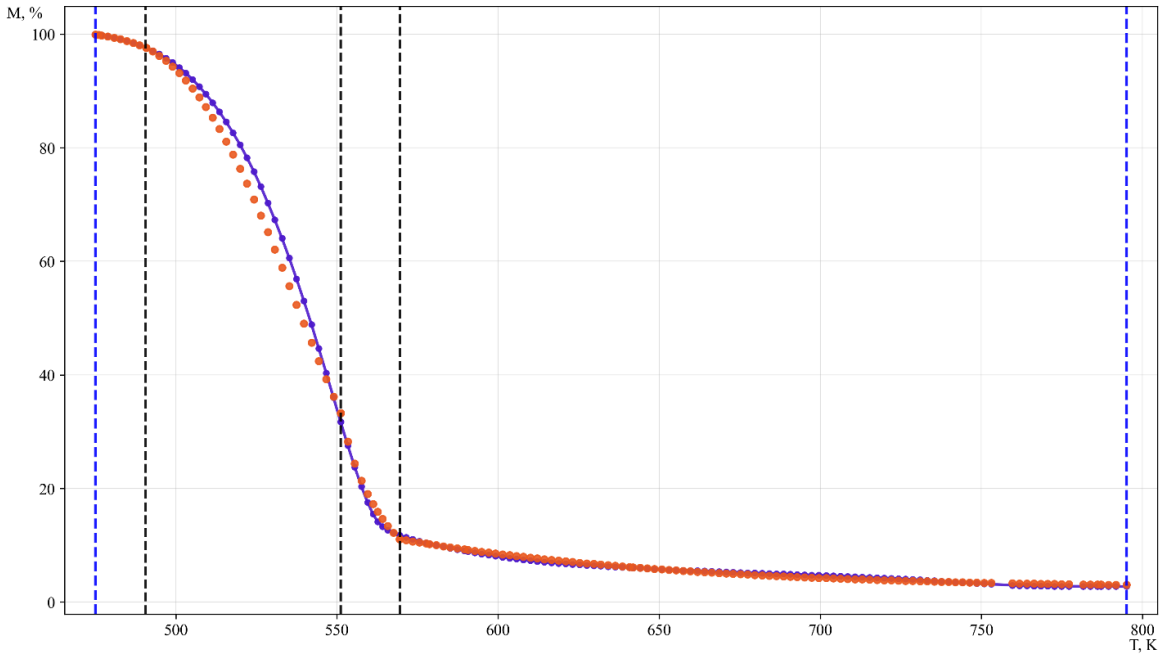


Рис. 4.6. Результаты расчета по экспериментальным данным потери массы парафина, полученные в процессе термической деструкции без добавления катализаторов

Эксперимент 1. Чистый парафин.

Режим А. Алгоритм с вероятностью 74% предсказывает реакцию первого порядка (F1) при вкладе модели случайного разрыва цепи (L2, 26%).

Полученный состав подтверждает вывод, сделанный при анализе производной ТГА-кривой в п. 4.2. Доминирование F1 отвечает медленному термическому инициированию, при котором скорость процесса пропорциональна доле непрореагировавшего вещества, а ее рост определяется только повышением температуры. Вклад L2 отвечает разрыву связей углерод-углерод в произвольных точках основной цепи. Поскольку связи основной цепи молекул н-алканов энергетически практически равноценны, образующиеся фрагменты в большинстве своем остаются слишком длинными для перехода в газовую фазу. Это согласуется с отмеченным в п. 4.2 расходованием радикальных центров на дальнейший разрыв связей без образования заметного количества летучих продуктов.

Таким образом, режим A описывается как термическое инициирование с разрывом цепей в случайных точках, что полностью соответствует стадии инициирования, описанной в п. 4.1.

Режим B. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 63%) при значительном вкладе двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 35%).

Смена F1 на F2 химически обоснована. К моменту достижения 491 K в системе накапливается достаточное количество радикалов, и основным источником летучих продуктов становится взаимодействие радикалов с непрореагировавшими молекулами парафина. Скорость такого взаимодействия пропорциональна концентрациям обеих реагирующих частиц, что и выражается реакцией второго порядка. Это согласуется с установленной в п. 4.2 сменой определяющего элементарного акта, при которой место разрозненных актов разрыва занимают превращения, требующие участия двух частиц. Отсутствие вклада L2 означает, что к этому моменту цепи укорачиваются до длины, при которой фрагменты улетучиваются непосредственно после отщепления, и случайный характер первичного разрыва перестает быть кинетически различимым.

Вклад R2 отвечает зависимости скорости газовыделения от размеров реакционной зоны, сокращающейся по мере потери массы. Наличие геометрической составляющей объясняет то, что минимум производной достигается лишь при потере около 70% общей убыли массы, когда скорость определяется не только количеством оставшегося вещества и продолжает нарастать вплоть до высоких степеней превращения. Следствием этого является и асимметрия пика производной, отмеченная в п. 4.2.

Данный режим отвечает полному развертыванию радикально-цепного расщепления.

Режим C. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 87%) при вкладе двумерной диффузии (D2, 13%).

Сохранение F2 при исчезновении R2 отражает качественное изменение природы лимитирующей стадии. К моменту достижения максимальной скорости основная часть молекул парафина израсходована, и газовыделение поддерживается передачей цепи, при которой активный радикал взаимодействует с оставшейся неактивной молекулой, вовлекая ее в процесс. Скорость такого взаимодействия имеет второй порядок по концентрации реагирующих частиц, вследствие чего по мере исчерпания вещества она падает значительно быстрее, чем уменьшается его количество. Это согласуется с описанным в п. 4.2 резким подъемом производной за минимумом.

Появление D2 отвечает накоплению к данному моменту уплотненного остатка, обогащенного тяжелыми фрагментами, сквозь который отвод летучих продуктов начинает лимитироваться диффузией. Двумерный характер диффузии согласуется с геометрией реакционной зоны, установленной на режиме B. Асимметрия пика производной, отмеченная в п. 4.2, получает здесь количественное объяснение. Торможение обусловлено одновременно исчерпанием реакционноспособного вещества и нарастанием диффузионного сопротивления.

Режим D. Алгоритм однозначно предсказывает реакцию второго порядка (F2, 100%).

Монодоминантное описание завершающего участка реакцией второго порядка химически обосновано. Неактивные молекулы парафина к этому моменту практически исчерпаны, и бимолекулярные акты представлены главным образом рекомбинацией остаточных макрорадикалов, то есть обрывом цепи. Скорость рекомбинации пропорциональна квадрату концентрации радикалов, поэтому газовыделение затухает постепенно. Это согласуется с описанным в п. 4.2 плавным убыванием производной по абсолютной величине вплоть до выхода кривой на плато.

Исчезновение диффузионной составляющей объясняется тем, что количество образующихся летучих продуктов на данном участке мало и их отвод больше не лимитирует скорость процесса.

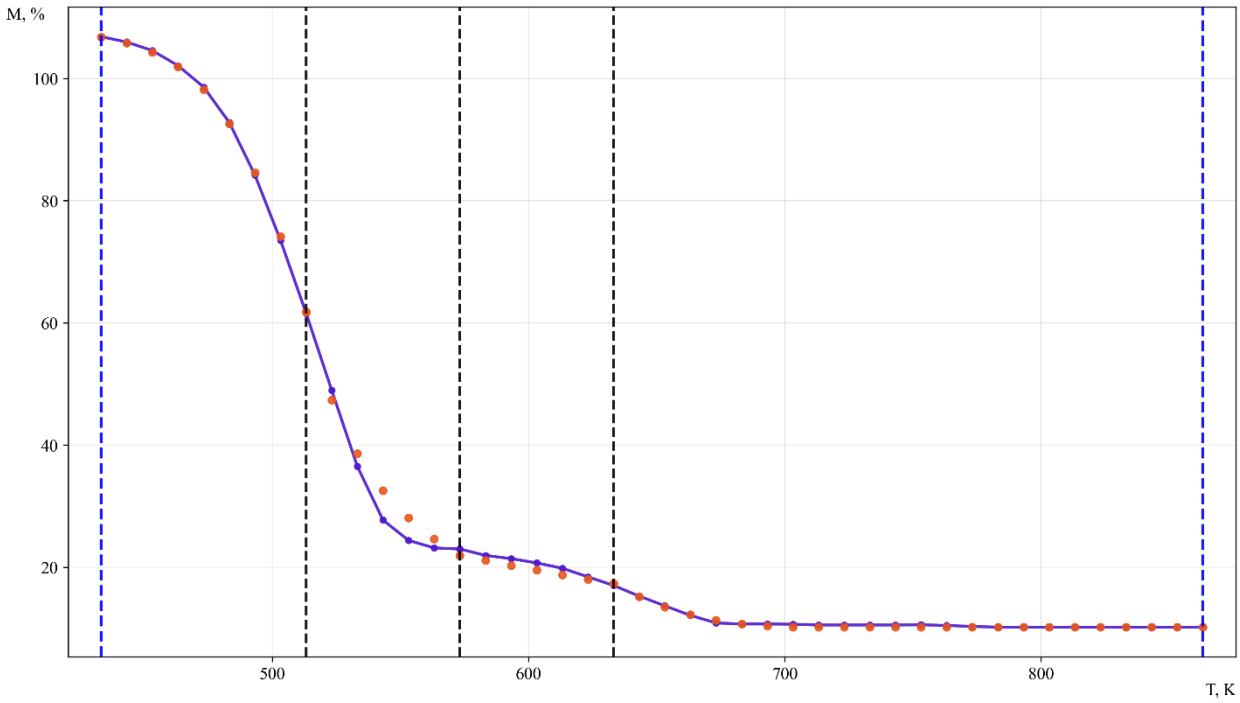


Рис. 4.7. Результаты расчета по экспериментальным данным потери массы парафина, полученные в процессе термической деструкции в присутствии металлсодержащего катализатора железа

Эксперимент 2. Парафин с катализатором Fe.

Режим А. Алгоритм с вероятностью 87% предсказывает реакцию первого порядка (F1) при вкладе модели случайного разрыва цепи (L2, 13%).

Состав функций качественно совпадает с режимом А чистого парафина, однако охватывает весь участок от начала регистрации до точки максимальной скорости при $513\,K$. Это полностью соответствует установленному в п. 4.2 факту слитного протекания инициирования и расщепления. В отличие от чистого парафина, где эти стадии разрешаются как два режима с разным составом функций, в системе с железом весь диапазон описывается единой моделью первого порядка. Физически это означает, что активные центры на поверхности частиц катализатора генерируют радикальные фрагменты

непрерывно, каждый акт инициирования быстро завершается образованием летучих продуктов, и скорость убыли массы на всем режиме лимитируется скоростью инициирования, пропорциональной количеству непрореагировавшего парафина.

Снижение доли L2 с 26% до 13% по сравнению с чистым парафином закономерно. В присутствии катализатора разрыв связей в значительной мере локализуется на активных центрах поверхности частиц и в меньшей степени носит случайный характер по длине цепи.

Максимальная скорость деструкции, отвечающая верхней границе режима, достигается при температуре на $38\,K$ ниже, чем для чистого парафина, что согласуется со снижением энергетического барьера лимитирующей стадии.

Режим B. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 68%) при вкладе реакции первого порядка (F1, 27%) и малом вкладе двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 5%).

Доминирование F2 на участке торможения после максимальной скорости соответствует бимолекулярной передаче цепи, как и на режиме C чистого парафина. Это означает, что стадия передачи цепи реализуется по одному и тому же механизму вне зависимости от присутствия катализатора. Катализатор изменяет температурную локализацию стадии и ее протяженность, но не природу элементарных актов.

Вместе с тем сохранение заметного вклада F1 указывает на то, что инициирование на активных центрах катализатора продолжается и после прохождения точки максимальной скорости, частично поддерживая газовыделение. Именно этим объясняется отмеченная в п. 4.2 меньшая крутизна восходящей ветви пика по сравнению с чистым парафином и более растянутое по температуре торможение процесса.

Отсутствие R2 на режиме A и малый ее вклад на режиме II согласуются с отмеченной в п. 4.2 практической симметричностью пика производной. В присутствии железа распад протекает на поверхности частиц катализатора,

распределенных по всему объему расплава, и размеры реакционной зоны практически не влияют на скорость процесса.

Режим C. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 71%) при значительном вкладе двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 29%).

Данный режим приходится ровно на участок развития вторичного процесса, выделенного в п. 4.2 как уникальный для системы с железом на основании наличия вторичного минимума производной в окрестности $633\,K$. Возрастание доли R2 с 5% на режиме B до 29% фиксирует смену основного процесса вторичным. Значительный вклад R2 является прямым кинетическим выражением гетерогенных превращений, скорость которых определяется продвижением реакционного фронта по границе раздела фаз между частицами катализатора и тяжелым остатком. Это согласуется с отмеченным в п. 4.2 медленным и равномерным нарастанием скорости при малом количестве превращающегося вещества. Тем самым качественная гипотеза о каталитическом доразложении тяжелых компонентов на поверхности частиц железа, недоступном при чисто термическом воздействии, получает количественное подтверждение.

Доминирование F2 отвечает бимолекулярному характеру самих превращений, при которых тяжелые фрагменты вовлекаются в распад при взаимодействии с радикальными центрами, генерируемыми на поверхности катализатора.

Режим D. Алгоритм однозначно предсказывает реакцию второго порядка (F2, 100%). Состав функций совпадает с режимом D чистого парафина. Исчезновение R2 означает, что к моменту прохождения вторичного минимума превращения на границе раздела фаз затухают, а выделение газов поддерживается рекомбинацией остаточных радикалов. Это согласуется с описанным в п. 4.2 постепенным затуханием процесса по мере исчерпания реагентов и выходом кривой на плато. Совпадение состава завершающих

режимов в системах с катализатором и без него получено независимо и означает, что стадия обрыва цепи не зависит от присутствия железа.

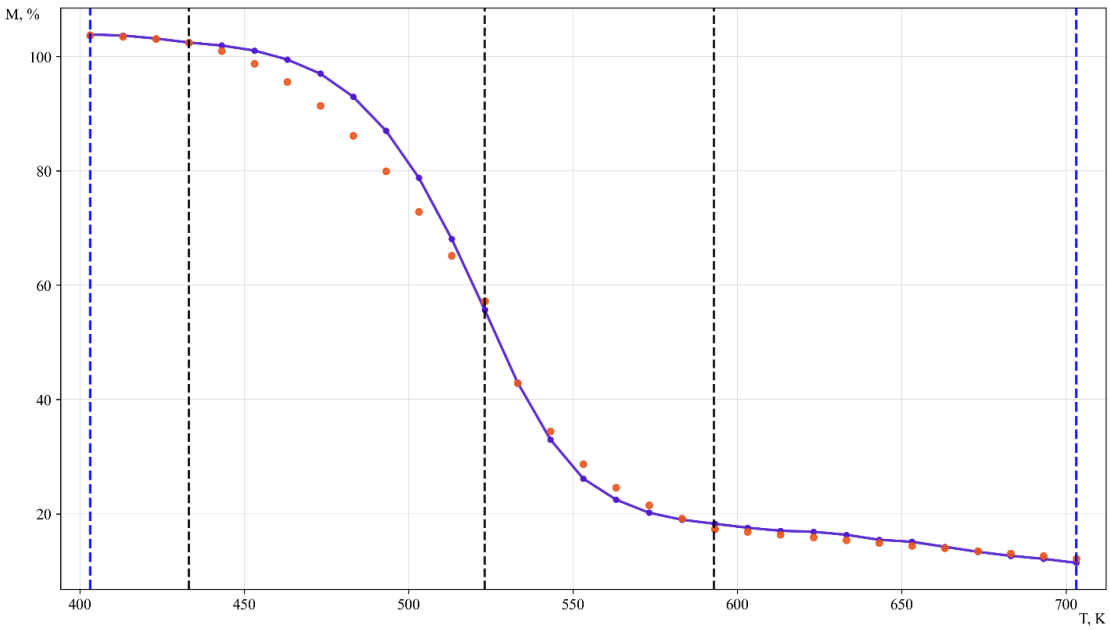


Рис. 4.8. Результаты расчета по экспериментальным данным потери массы парафина, полученные в процессе термической деструкции в присутствии металлсодержащего катализатора никеля

Эксперимент 3. Парафин с катализатором Ni.

Режим А. Алгоритм с вероятностью 94% предсказывает реакцию первого порядка (F1) при малом вкладе модели случайного разрыва цепи (L2, 6%).

Согласно п. 4.2, данный участок отвечает наложению двух вкладов: испарения остаточной влаги и наиболее летучих компонентов исходной смеси и медленного инициирования на активных центрах никелевого катализатора. Оба процесса описываются реакцией первого порядка. Скорость испарения легких компонентов пропорциональна количеству еще не удаленного вещества и снижается по мере его исчерпания, а скорость инициирования пропорциональна количеству непрореагировавшего парафина. Поэтому уверенное доминирование F1 полностью согласуется с качественным анализом.

Малая доля L2 по сравнению с чистым парафином (26%) и системой с железом (13%) закономерна. При столь низких температурах разрыв цепей только начинается, а основной вклад в убыль массы вносит удаление легких компонентов, не связанное с разрывом связей основной цепи.

Режим B. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 72 %) при равных вкладах реакции первого порядка (F1, 14%) и двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 14%).

Состав функций качественно совпадает с режимом B чистого парафина: доминирует бимолекулярное расщепление при заметном вкладе геометрической составляющей. Вместе с тем доля R2 здесь в 2,5 раза ниже, чем у чистого парафина. Это согласуется с установленной в п. 4.2 умеренной асимметрией пика производной, по которой система с никелем занимает промежуточное положение между чистым парафином и системой с железом. Основная часть распада протекает на поверхности частиц катализатора, однако часть его по-прежнему происходит в объеме расплава вне непосредственного контакта с частицами, и влияние размеров реакционной зоны сохраняется, хотя и выражено слабее.

Вклад F1 отвечает продолжающемуся инициированию на активных центрах катализатора, которое на данном режиме еще не завершено и сдерживает переход к максимальной скорости. Этим объясняется отмеченное в п. 4.2 наиболее растянутое по температуре развертывание расщепления в присутствии никеля.

Режим C. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 90%) при малых вкладах двумерной (D2, 8%) и одномерной (D1, 2%) диффузии.

Как и в двух предыдущих системах, стадия передачи цепи описывается реакцией второго порядка. Суммарный вклад диффузионных моделей (10%) близок к чистому парафину (D2, 13%), что указывает на аналогичное нарастание сопротивления отводу летучих продуктов сквозь уплотняющийся

остаток. Преобладание двумерной диффузии согласуется с геометрией реакционной зоны, установленной на режиме B.

Вклад D1 (2%) мал и самостоятельной интерпретации не требует.

Режим D. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 95%) при малых вкладах двумерной (D2, 4%) и одномерной (D1, 1%) диффузии.

Состав функций совпадает с завершающими режимами чистого парафина и системы с железом, что указывает на общий механизм завершающей стадии, связанный с рекомбинацией остаточных радикалов. Сохранение малого диффузионного вклада согласуется с отмеченным в п. 4.2 продолжением газовыделения с малой, практически постоянной скоростью вплоть до конца регистрации. Процесс в пределах эксперимента не завершается, и отвод летучих продуктов сквозь слой остатка по-прежнему оказывает некоторое влияние на скорость.

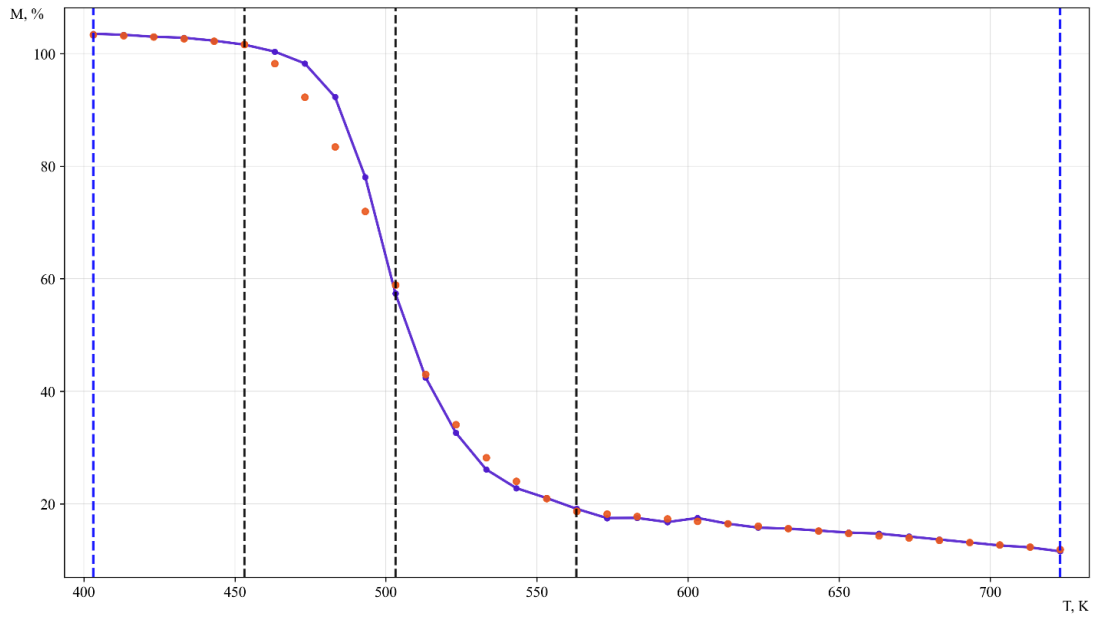


Рис. 4.9. Результаты расчета по экспериментальным данным потери массы парафина, полученные в процессе термической деструкции в присутствии металлсодержащего катализатора цинка

Эксперимент 4. Парафин с катализатором Zn.

Режим А. Алгоритм с вероятностью 98% предсказывает реакцию первого порядка (F1) при малом вкладе модели случайного разрыва цепи (L2, 2%).

Полученный состав качественно идентичен режиму А системы с никелем, что подтверждает сделанный в п. 4.2 вывод о реализации никелем и цинком одного и того же сценария деструкции. Доля F1 достигает здесь максимального значения по всей серии первых режимов, а доля L2 минимального. Это означает, что убыль массы на данном участке практически полностью определяется удалением легких компонентов, а разрыв цепей перестает быть кинетически различимым фактором. Отмеченная в п. 4.2 большая протяженность данного режима не сопровождается изменением состава функций, то есть увеличивается длительность стадии, но не изменяется ее природа.

Режим В. Алгоритм предсказывает доминирование реакции второго порядка (F2, 84%) при вкладе реакции первого порядка (F1, 10%) и малом вкладе одномерной диффузии (D1, 6%).

Доля F2 здесь наибольшая среди всех вторых режимов серии, а геометрическая составляющая R2 не выбирается. Наблюдается отчетливая закономерность: доля R2 на режиме развертывания расщепления убывает в ряду чистый парафин, никель, цинк (35%, 14 %, 0%), что соответствует установленному в п. 4.2 ослаблению асимметрии пика производной. Химически это означает, что в присутствии цинка расщепление определяется количеством реагирующего вещества и практически не зависит от размеров реакционной зоны.

Доля F1 ниже, чем в системе с никелем (14%), то есть инициирование в меньшей степени сдерживает развертывание расщепления. Это согласуется с отмеченным в п. 4.2 наиболее резким переходом к интенсивному расщеплению в присутствии цинка. Малый вклад D1 отвечает начальному затруднению отвода летучих продуктов, возникающему вследствие того,

что около 48% общей убыли массы приходится на интервал шириной всего $50\,K$.

Режим C. Алгоритм однозначно предсказывает реакцию второго порядка (F2, 100%).

Стадия передачи цепи, как и во всех остальных системах, описывается реакцией второго порядка. В отличие от чистого парафина и системы с никелем, диффузионная составляющая здесь не выбирается. Это можно объяснить отсутствием геометрической составляющей на предшествующем режиме, когда при распаде, распределенном по поверхности частиц катализатора, не формируется сплошной слой остатка, лимитирующий отвод продуктов.

Режим D. Алгоритм предсказывает практически монодоминантную реакцию второго порядка (F2, 99%) при пренебрежимо малом вкладе одномерной диффузии (D1, 1%).

Состав функций совпадает с завершающими режимами всех остальных систем, а вклад D1 лежит в пределах погрешности алгоритма. Как и в системе с никелем, процесс в пределах эксперимента не завершается, что соответствует отмеченному в п. 4.2 сохранению малой, практически постоянной скорости газовыделения.

Таким образом, все четыре системы завершают деструкцию по единому механизму рекомбинации остаточных радикалов. Каталитическое действие проявляется не на завершающей стадии, а на предшествующих режимах: в характере инициирования, в соотношении бимолекулярной и геометрической составляющих при развертывании расщепления и, для системы с железом, в появлении вторичного гетерогенного процесса. Это различие является ключевым для характеристики каталитического действия и будет использовано при построении кинетического механизма в п. 4.4.

Количественная оценка качества аппроксимации представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Количественная оценка результатов вычислительного эксперимента в системах чистого парафина и парафина с металлсодержащими катализаторами

№ эксп.	Система	Диапазон режима, С	MSE	RMSE	MAE	R^2
1	ПФ	[475;491)	0,0196	0,1399	0,1194	0,9844
		[491;551)	9,3193	3,0527	2,5681	0,9761
		[551;570)	1,3437	1,1592	1,0315	0,9681
		[570;795)	0,1221	0,3495	0,3142	0,9763
2	ПФ+Fe	[433;513)	0,0521	0,2283	0,1885	0,9998
		[513;573)	6,7059	2,5896	2,1059	0,9653
		[573;633)	0,8288	0,9194	0,8462	0,7748
		[633;863)	0,0729	0,2700	0,1878	0,9753
3	ПФ+Ni	[403;433)	0,0195	0,1395	0,1133	0,9347
		[433;523)	1,5378	4,4202	3,6980	0,9164
		[523;593)	2,2278	1,4926	1,2636	0,9859
		[593;703)	0,4613	0,6792	0,6293	0,9024
		[403;453)	0,0173	0,1313	0,1142	0,9596
4	ПФ+Zn	[453;503)	2,3716	5,1353	4,0995	0,8943
		[503;563)	1,5464	1,2435	1,0549	0,9906
		[563;723)	0,1153	0,3395	0,2593	0,9728
		[475;491)	0,0196	0,1399	0,1194	0,9844
		[491;551)	9,3193	3,0527	2,5681	0,9761

В 11 из 16 режимов коэффициент детерминации превышает 95%, при этом наибольшее значение достигается на режиме А системы ПФ+Fe и составляет 99,98%.

Значения MAE во всех режимах не превышают соответствующих значений RMSE и близки к ним по порядку величины, что указывает на равномерное распределение ошибок и отсутствие единичных аномальных отклонений.

Первая закономерность состоит в том, что во всех четырех системах наибольшие абсолютные ошибки приходятся на режимы, прилегающие к точке максимальной скорости деструкции. RMSE составляет 3,0527

для чистого парафина, 2,5896 для системы с железом, 4,4202 для системы с никелем и 5,1353 для системы с цинком, тогда как во всех остальных режимах не превышает 1,4926. Наибольшая ошибка приходится на систему с цинком, для которой в п. 4.2 установлен наиболее резкий переход к интенсивному расщеплению. Тем не менее R^2 на этих режимах остается в диапазоне 89-97%, поскольку велик и сам размах изменения аппроксимируемой величины.

Вторая закономерность зеркальна первой и относится к режимам, на которых кривая близка к горизонтальной. Здесь абсолютные ошибки минимальны, но относительная метрика закономерно снижается. На режимах A систем с Ni и Zn при RMSE 0,1395 и 0,1313 коэффициент детерминации равен 93,47% и 95,96%, на режиме D системы с Ni равен 90,24%. Снижение R^2 в этих случаях носит методический характер, так как при малой дисперсии целевой переменной неизбежные флуктуации экспериментальных точек вокруг практически горизонтальной линии дают ощутимый вклад в относительную метрику.

Отдельного рассмотрения заслуживают два случая. Наименьшее по серии значение R^2 (77,48%) получено на режиме C системы с железом на участке между локальным максимумом производной при $573\,K$ и вторичным минимумом при $633\,K$. Здесь малая убыль массы сочетается с наложением затухающей передачи цепи и развивающегося вторичного процесса на частицах катализатора. Абсолютные ошибки при этом остаются умеренными. Режим B системы с цинком является единственным случаем, где снижение R^2 до 89,43% сопровождается наибольшей по серии абсолютной ошибкой (RMSE 5,1353), то есть отражает реальное затруднение аппроксимации наиболее резкого участка, на который приходится около 48% общей убыли массы в интервале шириной $50\,K$. Затруднение носит строго локальный характер: на остальных режимах данной системы R^2 составляет 95,96%, 99,06% и 97,28%.

В целом наиболее однородное качество аппроксимации демонстрирует чистый парафин (R^2 от 96,81% до 98,44%), тогда как каталитические системы

характеризуются большим разбросом метрик, что закономерно при усложнении структуры процесса за счет удаления легких компонентов и вторичного процесса на частицах железа.

Таким образом, результаты вычислительного эксперимента, проведенного на ТГА-данных парафина в четырех системах, позволяют сформулировать следующие выводы.

Во всех четырех независимых экспериментах генетический алгоритм устойчиво восстанавливает четырехрежимную структуру процесса, качественно совпадающую с результатами анализа ТГА-кривых, проведенного в п. 4.2. При этом, как и было установлено при качественном анализе, совпадение числа режимов не означает совпадения их состава. Так, для чистого парафина каждому режиму отвечает отдельная стадия цепного механизма. В системе с железом инициирование и расщепление разрешаются как единый режим при выделении дополнительного режима вторичного процесса. В системах с никелем и цинком на стадию инициирования накладывается удаление легких компонентов. Алгоритм воспроизводит это различие не только по расположению границ, но и по набору выбираемых базисных функций.

Доминирующие механизмы, предсказанные алгоритмом на каждом режиме, физически обоснованы и согласуются с элементарными реакциями кинетической схемы термической деструкции, описанными в п. 4.1. Восстановленная последовательность моделей образует непротиворечивую картину: на стадии инициирования мономолекулярное инициирование с разрывом цепей в случайных точках (F1, L2); на стадии интенсивного расщепления бимолекулярное расщепление при влиянии размеров реакционной зоны (F2, R2); на стадии передачи цепи бимолекулярная передача цепи в условиях нарастающего диффузионного торможения (F2, D2); на завершающей стадии рекомбинация остаточных радикалов (F2); для вторичного процесса на частицах железа гетерогенное превращение на границе раздела фаз (F2, R2).

Смена состава моделей при переходе от одной системы к другой отражает различия в механизме каталитического действия железа, никеля и цинка, выявленные в п. 4.2. Наиболее показательными являются три результата:

монотонное снижение доли случайного разрыва цепи на начальном режиме в ряду чистый парафин, железо, никель, цинк;

монотонное снижение доли геометрической составляющей на режиме развертывания расщепления в ряду чистый парафин, никель, цинк, воспроизводящее установленное в п. 4.2 ослабление асимметрии пика производной;

единый состав завершающего режима во всех четырех системах.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что разработанный генетический алгоритм успешно решает задачу подбора оптимальных реакционных функций для каждого температурного режима и обеспечивает статистически значимое соответствие расчетных кривых экспериментальным данным. Выявленные случаи снижения коэффициента детерминации допускают исчерпывающее объяснение через особенности соответствующих участков кривой и не связаны с некорректностью восстановленного состава моделей.

Полученные данные о составе и соотношении реакционных моделей в каждом режиме каждой из четырех систем служат отправной точкой для формирования математического описания механизма термической деструкции парафинов, построение которого представлено в п. 4.4.

4.4. Построение механизма реакции термической деструкции парафина на основе результатов вычислительного эксперимента

В рамках данной диссертационной работы на основании совокупности результатов, полученных в п. 4.1-4.3, предложен механизм термической деструкции парафинов, воспроизводящийся во всех четырех исследованных системах.

В отличие от процесса радикальной полимеризации, где определяющий вклад вносили только две базисные функции, а остальные модели проявлялись как нерегулярная погрешность, в серии экспериментов по термической деструкции практически каждая выбранная алгоритмом функция имеет устойчивый вклад. Исключение составляют вклады одномерной диффузии (D1), не превышающие 2%, на режимах C и D системы ПФ+Ni и на режиме D системы ПФ+Zn, которые лежат в пределах погрешности алгоритма и самостоятельной интерпретации не требуют

Для получения итогового описания были повторно проведены эксперименты с исключением функции одномерной диффузии (D1) для режимов C и D системы ПФ+Ni и на режиме D системы ПФ+Zn. Сокращение базиса не привело к ухудшению качества аппроксимации: значения R^2 изменились в пределах четвертого знака после запятой, значения RMSE в пределах третьего.

В соответствии с формулой (2.3) были составлены описания механизмов реакций каждого режима для систем ПФ, ПФ+Fe, ПФ+Ni, ПФ+Zn. Описания представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Итоговые математические описания механизмов процессов термической деструкции в системах ПФ, ПФ+Fe, ПФ+Ni, ПФ+Zn

Система	Диапазон режима, °C	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Одномерная диффузия, %	Двумерная диффузия, %	Случайный разрыв цепи, %	Уравнение скорости
			F1	F2	R2	D1	D2	L2	
ПФ	[475;491)	A	74	0	0	0	0	26	$\frac{d[x]}{dt} = 0,74 \cdot x + 0,26 \cdot 2(\sqrt{x} - x)$
	[491;551)	B	0	63	35	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,74 \cdot x^2 + 0,35 \cdot 2\sqrt{x}$
	[551;570)	C	0	87	0	0	13	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,87 \cdot x^2 + 0,13 \cdot \left(-\frac{1}{\ln(x)}\right)$
	[570;795)	D	0	100	0	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 1,00 \cdot x^2$
ПФ+Fe	[433;513)	A	87	0	0	0	0	13	$\frac{d[x]}{dt} = 0,87 \cdot x + 0,13 \cdot 2(\sqrt{x} - x)$
	[513;573)	B	27	68	5	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,27 \cdot x + 0,68 \cdot x^2 + 0,05 \cdot 2\sqrt{x}$

Система	Диапазон режима, ˚C	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Одномерная диффузия, %	Двумерная диффузия, %	Случайный разрыв цепи, %	Уравнение скорости
			F1	F2	R2	D1	D2	L2	
ПФ+Fe	[573;633)	C	0	71	29	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,71 \cdot x^2 + 0,29 \cdot 2\sqrt{x}$
	[633;863)	D	0	100	0	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 1,00 \cdot x^2$
ПФ+Ni	[403;433)	A	94	0	0	0	0	6	$\frac{d[x]}{dt} = 0,94 \cdot x + 0,06 \cdot 2(\sqrt{x} - x)$
	[433;523)	B	14	72	14	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,14 \cdot x + 0,72 \cdot x^2 + 0,14 \cdot 2\sqrt{x}$
	[523;593)	C	0	92	0	0	8	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,92 \cdot x^2 + 0,08 \cdot \left(-\frac{1}{\ln(x)}\right)$
	[593;703)	D	0	96	0	0	4	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0,96 \cdot x^2 + 0,04 \cdot \left(-\frac{1}{\ln(x)}\right)$
ПФ+Zn	[403;453)	A	98	0	0	0	0	2	$\frac{d[x]}{dt} = 0,98 \cdot x + 0,02 \cdot 2(\sqrt{x} - x)$

Система	Диапазон режима, ˚C	Режим	Реакция 1-го порядка, %	Реакция 2-го порядка, %	Двумерная реакция на границе раздела фаз, %	Одномерная диффузия, %	Двумерная диффузия, %	Случайный разрыв цепи, %	Уравнение скорости
			F1	F2	R2	D1	D2	L2	
ПФ+Zn	[453;503)	B	10	84	0	6	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 0{,}10 \cdot x + 0{,}84 \cdot x^2 + 0{,}06 \cdot \frac{1}{2(1-x)}$
	[503;563)	C	0	100	0	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 1{,}00 \cdot x^2$
	[563;723)	D	0	100	0	0	0	0	$\frac{d[x]}{dt} = 1{,}00 \cdot x^2$

Полученные описания следует интерпретировать с учетом природы самого набора базисных функций. Каждая из моделей, приведенных в таблице, представляет собой формально-кинетическое выражение определенного типа превращения, при этом ни одна из них не фиксирует конкретный химический акт, а лишь описывает характер зависимости скорости процесса от накопленного превращения и на пространственные условия его протекания. Именно поэтому восстановленный алгоритмом состав функций требует последующей содержательной интерпретации, приведенной ниже.

Долевые коэффициенты, приведенные в таблице 4.3, представляют собой веса базисных функций в линейной комбинации (2.3) и выражают относительные вклады соответствующих типов реакций в суммарную скорость режима, но не являются константами скорости отдельных стадий, как было указано в п. 2.2.

Существенно, что из полного набора базисных функций, рассмотренного в п. 1.2, алгоритм устойчиво отобрал лишь шесть, причем выбранные функции разделяются на две группы, различные по физическому смыслу. К первой относятся модели, описывающие элементарный акт через зависимость его скорости от количества реагирующего вещества (F1, F2). Ко второй относятся модели, описывающие условия протекания акта: характер разрыва цепи (L2), геометрию реакционной зоны (R2) и перенос продуктов (D1, D2). Во всех режимах всех четырех систем доминирующей является функция первой группы. Функции второй группы выступают как модифицирующая составляющая, природа которой закономерно меняется от режима к режиму, а на завершающем режиме практически исчезает. Это позволяет рассматривать полученные описания не как формальную аппроксимацию, а как разложение скорости процесса на химическую составляющую и составляющую, отражающую условия ее реализации.

Дополнительно отметим, что состав функций на начальном и завершающем режимах инвариантен относительно природы катализатора

и различается только соотношением вкладов. На режиме A во всех системах выбирается пара F1 и L2, на режиме D выбирается реакция второго порядка F2. Различия в наборе функций проявляются на режимах развертывания расщепления и передачи цепи.

Формальная кинетическая схема процесса представлена на рисунке 4.10.

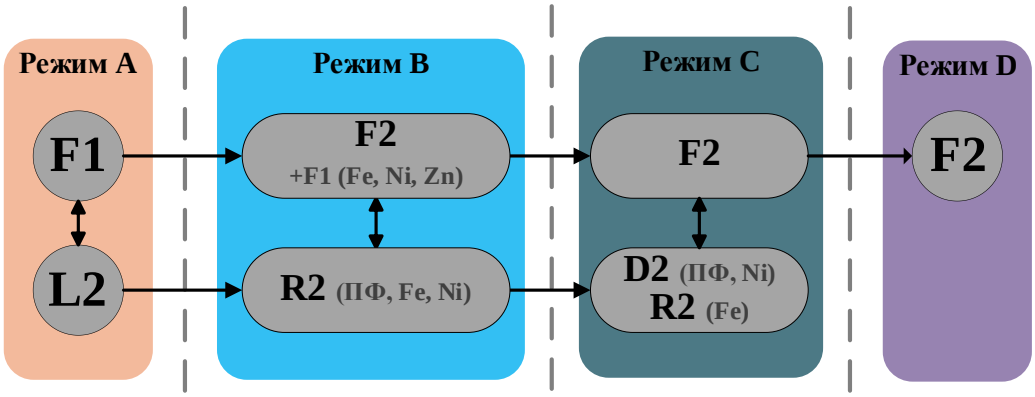


Рис. 4.10. Формальная кинетическая схема процесса термический деструкции парафина

Схема состоит из двух сопряженных линий моделей, соответствующих двум выше выделенным группам базисных функций. Верхняя линия объединяет модели, описывающие элементарный акт, нижняя объединяет модели, описывающие условия его протекания. Каждый столбец схемы отражает отдельный режим с указанием реакционных моделей по таблице 4.3. В скобках указаны системы, в которых соответствующая модель вносит вклад, модели без указания систем реализуются во всех четырех системах.

Горизонтальные стрелки в пределах каждой линии отвечают преобразованию одного и того же носителя процесса при переходе к следующему режиму. Для верхней линии таким носителем является элементарный акт, который при переходе от режима A к режиму B сменяет мономолекулярный характер на бимолекулярный и далее сохраняет его до конца процесса. Для нижней линии носителем являются условия протекания акта, которые последовательно определяются длиной

разрываемых цепей, размерами реакционной зоны и сопротивлением слоя остатка отводу продуктов, а в системе ПФ+Fe на режиме C площадью границы раздела фаз с частицами катализатора.

Вертикальные двусторонние стрелки отвечают сопряжению линий в пределах одного режима, в рамках которого химический акт определяет расходование вещества и накопление продуктов, а условия его протекания, в свою очередь, определяют, какая доля актов приводит к убыли массы, вследствие чего обе модели входят в уравнение скорости режима. На режиме D нижняя линия обрывается, поскольку ни геометрия реакционной зоны, ни транспорт продуктов более не лимитируют скорость процесса.

Для систем ПФ, ПФ+Ni, ПФ+Zn режимы A, B, C, D однозначно соотносятся со стадиями I–IV. Для системы ПФ+Fe соответствие смещено. В случае ПФ+Fe режим A соответствует совмещенным стадиям I и II, режимы B и C соответствуют стадии III, причем на режиме C завершение передачи цепи сопровождается подпроцессом каталитического доразложения остатка, а режим D соответствует стадии IV.

Совокупность представленных выше результатов позволяет сформулировать описание механизма термической деструкции парафинов.

Наблюдаемый процесс представляет собой радикально-цепную деструкцию, инициируемую разрывом связей углерод-углерод в произвольных точках цепи, развивающуюся за счет взаимодействия радикалов с молекулами парафина и завершающуюся рекомбинацией радикалов с образованием нелетучего углеродистого остатка. Элементарные стадии описаны в п. 4.1 уравнениями (4.1)-(4.4). При этом переход между стадиями обусловлен не сменой природы активных частиц, которые на всем протяжении процесса остаются свободными радикалами, а последовательным исчерпанием доступного реагента и изменением условий протекания реакции.

Стадия I. Инициирование. При нагреве расплава в молекулах парафина происходит гомолитический разрыв связей углерод-углерод с образованием первых макрорадикалов. Поскольку связи основной цепи

н-алканов энергетически практически равноценны, в некаталитической системе разрыв происходит в произвольных точках цепи. В каталитических системах разрыв в значительной мере локализуется на активных центрах поверхности частиц металла и в меньшей степени носит случайный характер.

Каждый акт разрыва затрагивает одну молекулу, вследствие чего скорость стадии пропорциональна количеству непрореагировавшего вещества, а ее рост определяется только повышением температуры.

Убыль массы на этой стадии мала, поскольку образующиеся фрагменты в большинстве своем остаются слишком длинными для перехода в газовую фазу, а радикальные центры расходуются на дальнейший разрыв связей. В системах ПФ+Ni, ПФ+Zn убыль массы на данной стадии обеспечивается главным образом испарением остаточной влаги и наиболее летучих компонентов, удерживаемых поверхностью частиц катализатора.

Стадия завершается, когда концентрация радикалов становится достаточной для того, чтобы образование летучих продуктов определялось их взаимодействием с молекулами парафина.

Формально стадия описывается реакцией первого порядка (F1) при вкладе модели случайного разрыва цепи (L2).

Стадия II. Расщепление цепи. Накопленные макрорадикалы претерпевают β-разрыв, при котором от радикального конца последовательно отщепляются летучие низкомолекулярные фрагменты (алканы и олефины), а укороченный макрорадикал сохраняет активный центр и вступает в следующий цикл.

Каждый акт одновременно дает летучий продукт и воспроизводит радикальный центр, вследствие чего число параллельно распадающихся цепей не убывает, а образующиеся продукты необратимо покидают расплав, исключая обратное направление процесса. Отщепляющиеся низкомолекулярные радикалы продолжают цепь, отрывая атом водорода от окружающих молекул парафина, поэтому скорость газовыделения определяется частотой встреч двух частиц, радикала и молекулы парафина.

Одновременно скорость газовыделения зависит от размеров реакционной зоны. В чистом парафине распад протекает в слое расплава, площадь которого сокращается по мере потери массы, вследствие чего скорость продолжает нарастать вплоть до глубоких степеней превращения. В каталитических системах распад распределен по поверхности частиц катализатора, и влияние размеров реакционной зоны ослабевает вплоть до полного исчезновения в системе ПФ+Zn. Кроме того, в каталитических системах инициирование на активных центрах частиц продолжается и на данной стадии, частично поддерживая образование новых радикалов.

Совместное действие этих факторов приводит к тому, что именно на данной стадии теряется основная доля массы образца в узком температурном интервале.

Стадия завершается при достижении максимальной скорости по мере исчерпания молекул парафина, доступных для распада по цепному механизму.

Формально стадия описывается реакцией второго порядка (F2) при вкладе двумерной реакции на границе раздела фаз (R2), а в системах ПФ+Ni, ПФ+Zn также при вкладе реакции первого порядка (F1).

Стадия III. Передача цепи. К началу стадии в системе сосуществуют накопленные макрорадикалы и остаточные, еще не вовлеченные в распад молекулы парафина, а сам расплав загустевает вследствие накопления тяжелых фрагментов.

Макрорадикал отрывает атом водорода от нетронутой молекулы, сам он при этом насыщается и становится неактивным, а атакованная молекула приобретает радикальный центр и включается в цепной процесс. Тем самым в распад вовлекаются новые молекулы без затрат энергии на термическое инициирование, чем и обеспечивается охват остаточного вещества.

Вместе с тем каждый такой акт требует сближения двух частиц, вследствие чего скорость процесса определяется частотой их столкновений и по мере расходования молекул парафина падает значительно быстрее, чем уменьшается их количество.

Параллельно накапливающийся уплотненный остаток затрудняет вывод летучих продуктов из зоны реакции, и отвод продуктов частично лимитируется диффузией. Это затруднение проявляется в чистом парафине и в системе ПФ+Ni, тогда как в системах ПФ+Zn и ПФ+Fe, где распад распределен по поверхности частиц катализатора, сплошной слой остатка, лимитирующий отвод продуктов, не формируется. В системе ПФ+Fe на данной стадии также сохраняется заметный вклад продолжающегося инициирования на частицах катализатора, а на ее завершающем режиме передача цепи сопровождается подпроцессом каталитического доразложения остатка.

Стадия завершается с исчерпанием запаса нетронутых молекул.

Формально стадия описывается реакцией второго порядка (F2) при вкладе двумерной диффузии (D2), а в системе ПФ+Fe при вкладе реакции первого порядка (F1) и двумерной реакции на границе раздела фаз (R2).

Подпроцесс каталитического доразложения остатка. Подпроцесс реализуется исключительно в системе ПФ+Fe на режиме С и накладывается на завершение стадии передачи цепи. В самостоятельную стадию механизма он не выделяется, поскольку не образует отдельного режима на кривой, а проявляется в изменении состава функций в пределах режима С.

Тяжелый углеродистый остаток, находящийся в непосредственном контакте с частицами железа, подвергается дальнейшему превращению при взаимодействии с радикальными центрами, генерируемыми на поверхности катализатора. Фронт превращения продвигается по границе раздела фаз между частицами и остатком. Скорость процесса определяется не только количеством оставшегося вещества, но и площадью этой границы, вследствие чего скорость нарастает медленно, а сам процесс растянут более чем на $150\,K$ и с учетом последующего затухания обеспечивает около 13% общей убыли массы.

Формально подпроцесс проявляется во вкладе двумерной реакции на границе раздела фаз (R2, 29%) на режиме С системы ПФ+Fe.

Стадия IV. Обрыв цепи и карбонизация. Радикальные центры более не воспроизводятся, и преобладающим направлением становится столкновение двух макрорадикалов с образованием стабильной ковалентной связи. Продукт рекомбинации представляет собой нелетучий высокомолекулярный фрагмент, лишенный регулярного строения исходного н-алкана.

Скорость рекомбинации определяется частотой встреч двух радикалов и по мере их расходования падает, вследствие чего газовыделение затухает постепенно.

Параллельно тяжелые фрагменты, удерживаемые в расплаве и на поверхности остатка, подвергаются дегидрированию и ароматизации. Освобождающийся водород уходит в газовую фазу, а углеродный скелет конденсируется в полиароматические структуры, предшественники кокса. Вследствие малой молекулярной массы водорода эти превращения вносят незначительный вклад в убыль массы и в виде самостоятельного режима на ТГА-кривой не разрешаются.

Для чистого парафина и системы ПФ+Fe газовыделение практически прекращается, и кривая потери массы выходит на плато. В системах ПФ+Ni, ПФ+Zn стадия в пределах эксперимента не завершается.

Существенно, что состав функций на данной стадии одинаков во всех четырех системах, то есть стадия обрыва цепи не зависит от присутствия катализатора.

Формально стадия описывается реакцией второго порядка (F2).

Перейдем к рассмотрению влияния металлсодержащих катализаторов на процесс термической деструкции парафина.

Природа катализатора не изменяет ни последовательности стадий, ни характера элементарных актов, но определяет условия, в которых эти акты протекают.

Железо действует как гетерогенный катализатор инициирования. Активные центры на поверхности его частиц генерируют радикальные

фрагменты непрерывно, начиная с наиболее низких температур наблюдения. Вследствие этого накопление активных центров и их расходование в реакциях расщепления перестают быть разделены по температуре, и стадии A и B протекают слитно. Инициирование на частицах железа продолжается и после достижения максимальной скорости, что проявляется в значительном вкладе реакции первого порядка (27%) на стадии передачи цепи. Одновременно железо открывает дополнительный маршрут превращения углеродистого остатка, реализующийся в виде подпроцесса каталитического доразложения на режиме C.

Никель и цинк реализуют одинаковый сценарий деструкции. Развитая поверхность их частиц удерживает влагу и низкомолекулярные компоненты, испарение которых при нагреве протекает в том же температурном режиме, что и инициирование, и описывается той же реакцией первого порядка, вследствие чего в самостоятельную стадию механизма не выделяется.

Различие между этими катализаторами проявляется на стадии расщепления цепи. В присутствии цинка максимальная скорость деструкции достигается при температуре на $48\,K$ ниже, чем для чистого парафина, а переход к интенсивному расщеплению происходит наиболее резко. В присутствии никеля эта разница составляет лишь $28\,K$, а расщепление наиболее растянуто по температуре. Это согласуется с большим вкладом продолжающегося инициирования на стадии расщепления в системе с никелем (F1, 14%) по сравнению с системой с цинком (F1, 10%).

Влияние катализатора прослеживается и количественно. Доля случайного разрыва цепи на стадии инициирования снижается от 26% для чистого парафина до 13%, 6% и 2% для систем с железом, никелем и цинком соответственно, что отражает локализацию разрыва на активных центрах катализатора, а в системах с никелем и цинком также преобладание испарения легких компонентов на данной стадии.

На стадии расщепления цепи доля двумерной реакции на границе раздела фаз снижается в ряду ПФ, ПФ+Ni, ПФ+Zn и составляет

соответственно 35%, 14% и 0%, тогда как доля реакции второго порядка возрастает (63%, 72% и 84%). Другими словами, чем сильнее каталитическое действие, тем в большей степени скорость расщепления определяется количеством реагирующего вещества, а не размерами реакционной зоны. На стадии передачи цепи диффузионная составляющая, заметная для чистого парафина (13%), снижается в системе с никелем (10%) и отсутствует в системах с цинком и железом.

Таким образом, на основании результатов вычислительного эксперимента установлен механизм термической деструкции парафинов, включающий четыре последовательные стадии: инициирование, расщепление цепи, передачу цепи и обрыв цепи. Для системы с железом стадия передачи цепи на завершающем ее режиме сопровождается подпроцессом каталитического доразложения углеродистого остатка на частицах катализатора.

Показано, что природа катализатора не изменяет ни последовательности стадий, ни описания элементарного акта, которое во всех системах сменяется с реакции первого порядка на стадии инициирования на реакцию второго порядка на последующих стадиях. Катализатор определяет температурные границы протекания стадий, степень случайности разрыва цепей на стадии инициирования, соотношение вкладов химической составляющей и составляющей, отражающей геометрию реакционной зоны и транспорт продуктов, а в случае железа также открывает дополнительный маршрут превращения остатка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сводятся к следующим выводам:

1. На основе анализа современных подходов к идентификации кинетических схем сложных химических процессов и методов решения обратных задач химической кинетики разработана методика компьютерной идентификации физико-химических механизмов многостадийных процессов с неизвестной кинетической схемой и сложной формой кинетических кривых. Методика основана на стохастическом переборе комбинаций классических реакционных моделей и обеспечивает глобальный поиск в пространстве параметров без предварительного задания схемы процесса и независимо от начального приближения. Предложенный подход развивает физико-химические методы анализа сложных реакций и может рассматриваться как инструмент установления механизмов процессов, недоступных для прямого кинетического анализа.

2. Проведена верификация разработанной методики на экспериментальных данных радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и полибутадиена. Показано, что методика устойчиво восстанавливает трехрежимную структуру процесса со значениями коэффициента детерминации R^2 не ниже 99 % при погрешности исходных данных до 20 %. Тем самым подтверждена применимость предложенного подхода для идентификации механизмов сложных радикально-цепных процессов.

3. Установлены физико-химические закономерности термической деструкции парафинов на каждой последовательной стадии процесса. Стадия инициирования протекает как мономолекулярный разрыв связей углерод-углерод в произвольных точках цепи. Стадия расщепления цепи реализуется по бимолекулярному механизму взаимодействия радикалов с молекулами парафина, при этом скорость процесса дополнительно определяется размерами сокращающейся реакционной зоны. Стадия передачи

цепи протекает по бимолекулярному механизму в условиях частичного диффузионного торможения отвода продуктов. Стадия обрыва цепи протекает путем бимолекулярной рекомбинации радикалов.

4. Установлены дополнительные подпроцессы, реализующиеся в присутствии металлсодержащих катализаторов. Для системы с железосодержащим катализатором обнаружен подпроцесс каталитического доразложения углеродистого остатка на частицах катализатора, сопровождающий завершение стадии передачи цепи и протекающий по механизму двумерной реакции на границе раздела фаз. В системах с катализаторами на основе никеля и цинка на стадии инициирования наблюдается испарение легких компонентов, удерживаемых поверхностью частиц катализатора.

5. Показано, что природа металлсодержащего катализатора не изменяет последовательности стадий механизма и характера элементарных актов, однако определяет температурные диапазоны их протекания и условия, в которых эти акты реализуются. В присутствии катализаторов разрыв связей на стадии инициирования в меньшей степени носит случайный характер, а влияние размеров реакционной зоны на стадии расщепления цепи ослабевает вплоть до полного исчезновения в системе с катализатором на основе цинка. Для системы с железосодержащим катализатором установлено вырождение индукционного периода, при котором стадии инициирования и расщепления цепи протекают слитно. Стадия обрыва цепи во всех системах описывается одинаково и не зависит от присутствия катализатора.

6. Создан программный комплекс «АппроксимаГен», объединяющий модуль предобработки данных на основе фильтра Хампеля, модуль сегментации кинетических кривых и модуль стохастической оптимизации. Комплекс адаптирован для исследования широкого класса физико-химических процессов и использован для практической реализации предложенной методики при установлении механизмов термической деструкции парафинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилова А.А., Гиззатова Э.Р., Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н., Корнилов Д.А. Кинетическое моделирование процесса деструкции твердоплавкого парафина // Булатовские чтения. 2025. Т. 3. С. 85-88.
2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука. 2009. 278 с.
3. Ломакин С.М., Шаулов А.Ю., Коверзанова Е.В., Усачев С.В., Шилкина Н.Г., Берлин А.А. Кинетические особенности термодеструкции поливинилового спирта в композициях с полиоксидом бора. Ч. 1. Кинетика термодеструкции // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – №. 4. – С. 74-83.
4. Muravyev N.V., Pivkina A.N., Koga N. Critical appraisal of kinetic calculation methods applied to overlapping multistep reactions // Molecules. – 2019. – Т. 24. – №. 12. – С. 2298-2302.
5. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – №. 1-1. – С. 150-153.
6. Подвальный С.Л., Хвостов А.А., Карманов А.В., Математическое моделирование процесса термомеханической деструкции облученных резин // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2020. – Т. 16. – №. 2. – С. 11-17.
7. Николаева Н.Н., Ручкин С.В., Рычагов М.Н., Ягола А.Г. Численное моделирование задачи двумерной реконструкции аксиальных осесимметричных профилей скорости // Вычислительные методы и программирование. – 2005. – Т. 6. – №. 1. – С. 9-16.
8. Зотьев Д.В., Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Ягола А.Г. Решение обратной задачи самодиффузии в сложных полимерных системах при наличии априорной информации // Вычислительные методы и программирование. – 2005. – Т. 6. – №. 1. – С. 249-252.

9. Семендяева Н.Л., Кучанов С.И. Математическое моделирование RAFT-полимеризации // Прикладная Математика и информатика. – 2014. – №46. – С. 60-76.
10. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Моделирование непрерывного процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте-Карло // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – №. 2 (68). – С. 210-217.
11. Moles C.G., Mendes P., Banga J.R. Parameter estimation in biochemical pathways: a comparison of global optimization methods // Genome research. – 2003. – Т. 13. – №. 11. – С. 2467-2474.
12. Villaverde A.F., Fröhlich F., Weindl D., Hasenauer J., Banga Benchmarking optimization methods for parameter estimation in large kinetic models // Bioinformatics. – 2019. – Т. 35. – №. 5. – С. 830-838.
13. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Гибридный алгоритм многокритериальной оптимизации химико-технологических процессов на основе метода моментов и генетического алгоритма // Информационные технологии. – 2026. – Т. 32, № 2. – С. 59–66.
14. Коледин С.Н., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Муллаянова А.Ф., Габитов С.А. Информационная система последовательного анализа каталитических реакций математическими методами // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2019. – Т. 15. – №. 1. – С. 79-86.
15. Мифтахов Э.Н., Иванов Д.В. Поиск оптимального температурного профиля химического процесса на основе генетического алгоритма // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2025. – Т. 25. – №. 6. – С. 1168-1176.
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: учеб. для хим. – технол. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1974. – 400 с.
17. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учебное пособие. – Высшая школа, 1988. 390 с.

18. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – 3-е изд., доп. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
19. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций / под ред. М. Г. Слинько. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1983. – 254 с.
20. Vinu R., Broadbelt L.J. Unraveling reaction pathways and specifying reaction kinetics for complex systems // Annual review of chemical and biomolecular engineering. – 2012. – Т. 3. – №. 1. – С. 29-54.
21. Laidler K.J. The development of the Arrhenius equation //Journal of chemical Education. – 1984. – Т. 61. – №. 6. – С. 494.
22. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
23. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А., Спивак С.И. Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – №. 2. – С. 336-338.
24. Гиззатова Э.Р., Спивак С.И., Мингалеев В.З., Монаков Ю.Б. О решении прямой кинетической задачи для процессов сополимеризации на катализаторах Циглера-Натта // Журнал Средневолжского математического общества. – 2010. – Т. 12. – №. 4. – С. 104-109.
25. Brin E.F. Study of converse problems in chemical kinetics as a method for the investigation of the mechanisms of complex reactions // Russian Chemical Reviews. – 1987. – Т. 56. – №. 3. – С. 252-263.
26. Спивак С.И., Кантор О.Г. Mathematical Modeling and Optimization of Chemical and Technological Processes // 2019 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modelling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – Липецк, 2019. – С. 35–40.
27. Брин Е.Ф. Изучение обратных задач химической кинетики как метод исследования механизмов сложных реакций // Успехи химии. – 1987. – Т.56, Вып. 3. – С. 401–424.

28. Янбеков М.С., Гиззатова Э.Р., Спивак С.И. Моделирование различных режимов поведения конверсии мономера в процессах радикальной полимеризации диенов // Журнал Средневолжского математического общества. – 2016. – Т. 18. – №. 4. – С. 159-167.
29. Мифтахов Э.Н, Мустафина (Никонова) С.И., Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Имитационный подход к моделированию с целью оценки молекулярно-массового распределения полимеров // Вестник Башкирского университета. – 2024. – Т. 29. – №. 1. – С. 43-48.
30. Huang W., Chen M., Chen Y., Guo L. The status and Progress of thermal analysis kinetics // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2018. – Т. 170. – №. 4. – С. 042101.
31. Бигаева Л.А., Усманов А.С., Гайсин Ф.Р., Усманов С.М. Обратная задача молекулярно-массового распределения и анализ функций распределения // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – №. 2. – С. 65-69.
32. Ким И.П., Колесникова А.М. Термогравиметрический метод измерения молекулярно-массового распределения перфторированных олигомеров // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – №. 9. – С. 1782-1787.
33. Мануйко Г.В., Аминова Г.А., Башкиров Д.В., Дьяконов Г.С., Фаракшина Э.И., Семенова И.О., Герке Р.А. Расчет и анализ молекулярно-массового распределения полимера, синтезированного в каскаде реакторов смешения на полицентровом катализаторе // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46. – №. 1. – С. 61-68.
34. Muravyev N.V., Koga N., Meerov D.B., Pivkina A.N. Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Т. 19. – №. 4. – С. 3254-3264.
35. Muravyev N.V., Pivkina A.N., Koga N. Critical appraisal of kinetic calculation methods applied to overlapping multistep reactions // Molecules. – 2019. – Т. 24. – №. 12. – С. 2298.

36. Смирнов П.С., Гиззатова Э.Р. Об аппроксимации конверсионных кривых радикальной полимеризации полиномиальными функциями // Современная математика и ее приложения. – 2017. – С. 219-223.
37. Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. Химическая термодинамика и кинетика. - Тверь: Тверской государственный технический университет, 2017. 140 с.
38. Белов А.А., Калиткин Н.Н. Метод обработки экспериментальных данных по скоростям химических реакций в малоатомных газах // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2020. – Т. 60. – №. 7. – С. 1239-1247.
39. Алоев В.З., Жирикова З.М. Прогнозирование свойств полимерных материалов с учетом переменных условий эксплуатации // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 8. – №. 3. – С. 194-197.
40. Vyazovkin S., Wight C. A. Kinetics in solids // Annual review of physical chemistry. – 1997. – Т. 48. – №. 1. – С. 125-149.
41. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // Journal of polymer science part C: polymer symposia. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1964. – Т. 6. – №. 1. – С. 183-195.
42. Burkeev M.Z. et al. Kinetic parameters of thermal destruction of the copolymer of polyethylene glycol fumarate with acrylic acid in inert medium // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2022. – Т. 105. – №. 2. – С. 26-33.
43. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data //Bulletin of the chemical society of Japan. – 1965. – Т. 38. – №. 11. – С. 1881-1886.
44. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Храмцова А.П., Чередникова Д.С., Константинова Е.М. Исследование твердофазных процессов в смесях метакаолина и гидроксида натрия с использованием изоконверсионного анализа // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 5. – С. 796-803.
45. Куликов А.П., Миронов В.Г. Исследование кинетики пиролиза сшитого полиэтилена с использованием безмодельных изоконверсионных методов //

Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2025. – №. 9. – С. 123-133.

46. Doyle C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data // Journal of applied polymer science. – 1961. – Т. 5. – №. 15. – С. 285-292.
47. Flory P.J. Molecular size distribution in ethylene oxide polymers // Journal of the American chemical society. – 1940. – Т. 62. – №. 6. – С. 1561-1565.
48. Янборисов В.М. К определению констант скоростей реакций при цепной полимеризации // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 2. – С. 28-31.
49. Хасанов А.А., Ефимов В.А., Жулева Ж.С. Некоторые методологические аспекты расчета молекулярно-массового распределения // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – №. 6. – С. 64-67.
50. Flory P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers1 // Journal of the American Chemical Society. – 1936. – Т. 58. – №. 10. – С. 1877-1885.
51. Zhang Xinghui, Wang Jun Альтернативный дедуктивный метод для установления функции распределения молекулярных масс линейных полимеров // Gaofenzi xuebao = Acta polym. sin. - 2005. - № 5. - С. 725-730. - Кит.
52. Zimm B.H. Apparatus and methods for measurement and interpretation of the angular variation of light scattering; preliminary results on polystyrene solutions // The Journal of Chemical Physics. – 1948. – Т. 16. – №. 12. – С. 1099-1116.
53. Клушин Л.И., Скворцов А.М. Полидисперсная щетка с линейным профилем плотности // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2018. – Т. 60. – №. 2. – С. 181-192.
54. Sharp J.H., Wentworth S.A. Kinetic analysis of thermogravimetric data // Analytical chemistry. – 1969. – Т. 41. – №. 14. – С. 2060-2062.
55. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Подвальный С.Л., Насыров И.Ш., Захаров В. П. Исследование гидродинамического влияния на молекулярные параметры продукта полимеризации изопрена в присутствии

неодимсодержащего каталитического комплекса / /Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Естественные науки». – 2022. – №. 5 (104). – С. 120-138.

56. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Алгоритм поиска оптимальных начальных концентраций веществ каталитической реакции на основе эволюционных вычислений // Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Естественные науки». – 2024. – №. 2 (113). – С. 4-21.
57. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory //The Journal of Chemical Physics. 1939. Vol. 7, № 12. P. 1103–1112.
58. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. Reactions in the Solid State. Amsterdam: Elsevier, 1980. Vol. 22 of Comprehensive Chemical Kinetics. 340 p.
59. Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2000. Т. 60. №. 2. С. 641-658.
60. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica acta. 2011. Т. 520. №. 1-2. С. 1-19.
61. Šesták J., Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures // Thermochimica Acta, 1971. Vol. 3. pp. 1–12.
62. Mampel K.L. Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper // Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1940. Vol. 187A, pp. 43–57.
63. Sharp J.H., Brindley G.W., Achar B.N.N. Numerical data for some commonly used solid state reaction equations // Journal of the American Ceramic Society, 1966. Vol. 49. pp. 379–382.
64. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs //Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1933. Vol. 21B, pp. 25–41.

65. Valensi G. Cinétique de l'oxydation de sphérules et de poudres métalliques //CR Acad Sci. – 1935. – Т. 202. – №. 4. – С. 309-312.
66. Jander W. Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. I. Mitteilung // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1927, Vol. 163, pp. 1–30.
67. Гинстлинг А.М., Брауштейн Б.И. О диффузионной кинетике реакций в сферических частицах // Журнал прикладной химии, 1950, Т. 23, С. 1249–1259.
68. Prout E.G., Tompkins F.C. The thermal decomposition of potassium permanganate // Transactions of the Faraday Society, 1944, Vol. 40, pp. 488–498.
69. Šesták J. Diagnostic limits of phenomenological kinetic models // Journal of Thermal Analysis, 1990, Vol. 36, pp. 1997–2001.
70. Kamal M.R. Thermoset characterization for moldability analysis // Polymer Engineering & Science, 1974, Vol. 14, pp. 231-239.
71. Kamal M.R., Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure // Polymer Engineering & Science. 1973. Vol. 13. № 1. P. 59–64.
72. Avrami M. Kinetics of phase change. I. General theory // Journal of Chemical Physics, 1939, Vol. 7, pp. 1103–1112.
73. Avrami M. Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei // Journal of Chemical Physics, 1940, Vol. 8, pp. 212–224.
74. Avrami M. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure // Journal of Chemical Physics, 1941, Vol. 9, pp. 177–184.
75. Simha R., Wall L. A. Kinetics of chain depolymerization // The Journal of Physical Chemistry. – 1952. – Т. 56. – №. 6. – С. 707-715.
76. Sánchez-Jiménez P.E. et al. A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission // Polymer degradation and stability. – 2010. – Т. 95. – №. 5. – С. 733-739.

77. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. Т. 110. № 35. С. 17315-17328.
78. Carlsen L., Feldthus A., Bo P. An approach to solid state kinetics // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1989. – Т. 15. – С. 373-381.
79. Opfermann J., Kaisersberger E. An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis // Thermochimica acta. 1992. Т. 203. С. 167-175.
80. Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics. – 1963. – Т. 11. – №. 2. – С. 431-441.
81. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical chemistry. – 1957. – Т. 29. – №. 11. – С. 1702-1706.
82. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature. – 1964. – Т. 201. – №. 4914. – С. 68-69.
83. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Известия Российской академии наук. Серия математическая. – 1937. – Т. 1. – №. 3. – С. 355-359.
84. Белянин А.М., Плотников А.В. Методы решения прямой и обратной кинетических задач в зависимости от сложности химической системы // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8. – №. 5. – С. 18-21.
85. Скворцов Л.М. Явные методы Рунге–Кутты для умеренно жестких задач // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2005. – Т. 45. – №. 11. – С. 2017-2030.
86. Арушанян О.Б., Волченскова Н.И., Залеткин С.Ф. О применении рядов Чебышева к интегрированию обыкновенных дифференциальных уравнений с быстрорастущими решениями // Вестник Московского университета. Серия 1. Математика. Механика. – 2015. – №. 5. – С. 57-60.
87. Васин В.В., Пересторонина Г.Я. Метод Левенберга–Марквардта и его модифицированные варианты для решения нелинейных уравнений с

приложением к обратной задаче гравиметрии // Труды института математики и механики УрО РАН. – 2011. – Т. 17. – №. 2. – С. 53-61.

88. Хуен Л.В. Коэффициентная обратная задача в математической модели кинетики процесса нефтепереработки // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2022. – Т. 18. – №. 5. – С. 64-72.
89. Hooke R., Jeeves T. A. Direct Search Solution of Numerical and Statistical Problems // Journal of the ACM (JACM). – 1961. – Т. 8. – №. 2. – С. 212-229.
90. Cauchy A. Méthode générale pour la résolution des systemes d'équations simultanées // Comp. Rend. Sci. Paris. – 1847. – Т. 25. – №. 1847. – С. 536-538.
91. Kantorovich L.V. On Newton's method for functional equations //Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1948. – Т. 59. – №. 7. – С. 1237-1240.
92. Davidon W.C. Variable metric method for minimization //SIAM Journal on optimization. – 1991. – Т. 1. – №. 1. – С. 1-17.
93. Hestenes M.R., Stiefel E. Methods of conjugate gradients for solving linear systems // Journal of research of the National Bureau of Standards. – 1952. – Т. 49. – №. 6. – С. 409-436.
94. Levenberg K.A method for the solution of certain non-linear problems in least squares // Quarterly of applied mathematics. – 1944. – Т. 2. – №. 2. – С. 164-168.
95. Дашкина А.Р., Нигматуллин В.Р., Максютов В.А. Реконструкция установки гидроочистки и легкого гидрокрекинга // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2019. – №. 5. – С. 144-161.
96. Ильин В.П., Моргунов К.Г., Чайко А.Н. О методе внутренних точек для решения задачи термодинамического равновесия // Сибирский журнал индустриальной математики. – 2011. – Т. 14. – №. 2. – С. 69-77.
97. Икрамов Р.Д., Мустафина С.А. Численное исследование колебательных процессов в химической кинетике на основе метода Розенброка с комплексными коэффициентами // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – №. 4-1 (23). – С. 12-14.

98. Иванов Д.В., Мифтахова Э.Н. Интервальные методы оценивания молекулярных характеристик в решении прямых задач химической кинетики // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 7. – С. 16-20.
99. Сафиуллина Л.Ф., Губайдуллин И.М. Анализ идентифицируемости математической модели пиролиза пропана // Компьютерные исследования и моделирование. – 2021. – Т. 13. – №. 5. – С. 1045-1057.
100. Филиппов С.С., Тыглиян А.В. ABC-схемы для численного решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2012. – №. 4 (4). – С. 23.
101. Мифтахов Э.Н., Иванов Д.В. Поиск оптимального состава реакционной смеси с использованием алгоритма имитации отжига // Автометрия. – 2024. – Т. 60. – №. 5.
102. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Использование метода Монте-Карло в моделировании процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии // Информационные технологии моделирования и управления. – 2014. – №. 6. – С. 488-496.
103. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Эволюционные алгоритмы поиска приближенного решения задач оптимального управления // Труды Института математики и механики УРО РАН. – 2024. – Т. 30. – №. 1. – С. 21-31.
104. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш. Исследование кинетической неоднородности катализаторов полимеризации с использованием генетического алгоритма // Вестник Башкирского университета. – 2025. – Т. 30. – №. 1. – С. 56-61.
105. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Поиск оптимального температурного режима химической реакции на основе генетического алгоритма // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2019. № 3 (37). С. 14-23.

106. Степашина Е.В., Мустафина С.А. Поиск оптимального температурного режима процесса димеризации α-метилстирола на основе генетических алгоритмов // Журнал Средневолжского математического общества. – 2012. – Т. 14. – №. 3. – С. 80-85.
107. Сенотова С.А. Сравнительный анализ методов аппроксимации с помощью регрессионных зависимостей и нейронных сетей для линейных моделей // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2021. – Т. 1. – №. 18. – С. 31.
108. Amato F., González-Hernández J.L., Havel J. Artificial neural networks combined with experimental design: a “soft” approach for chemical kinetics // Talanta. – 2012. – Т. 93. – С. 72-78.
109. Staszak M. Artificial intelligence in the modeling of chemical reactions kinetics // Physical Sciences Reviews. – 2023. – Т. 8. – №. 1. – С. 51-7
110. Beniwal K., Kumar V. Gradient-based physics-informed neural network // Congress on Intelligent Systems. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. – С. 749-761.
111. Li D. et al. PINN model of diffusion coefficient identification problem in Fick’s laws // ACS omega. – 2024. – Т. 9. – №. 3. – С. 3846-3857.
112. Карасева Т.С., Митрофанов С.А. Решение задач символьной регрессии алгоритмом генетического программирования с оператором равномерного скрещивания // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2017. – Т. 2. – №. 13. – С. 24-26.
113. Li Q., Chen H., Koenig B. C., Deng S. Bayesian chemical reaction neural network for autonomous kinetic uncertainty quantification // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Т. 25. – №. 5. – С. 3707-3717.
114. Diveev A. I., Gubaidullin I. M., Sofronova E. A. The network operator method for identifications of chemical reactions // IFAC Proceedings Volumes. – 2014. – Т. 47. – №. 3. – С. 7061-7066.
115. Holland J. Adaptation in Natural and Artificial Systems // Ann Arbor: University of Michigan Press, 1975. – 211 p.

116. Zames G. Genetic algorithms in search, optimization and machine learning // Inf Tech J. – 1981. – Т. 3. – №. 1. – С. 301.
117. Back T., Hammel U., Schwefel H. P. Evolutionary computation: Comments on the history and current state // IEEE transactions on Evolutionary Computation. – 1997. – Т. 1. – №. 1. – С. 3-17.
118. Polifke W., Geng W., Döbbeling K. Optimization of rate coefficients for simplified reaction mechanisms with genetic algorithms // Combustion and Flame. – 1998. – Т. 113. – №. 1-2. – С. 119-134.
119. Jiang L. et al. Application of genetic algorithm to pyrolysis of typical polymers // Fuel Processing Technology. – 2015. – Т. 138. – С. 48-55.
120. Silva C.M., Biscaia Jr E.C. Genetic algorithm development for multi-objective optimization of batch free-radical polymerization reactors // Computers & chemical engineering. – 2003. – Т. 27. – №. 8-9. – С. 1329-1344.
121. Chakravarthy S., Saraf D.N., Gupta S.K. Use of genetic algorithms in the optimization of free radical polymerizations exhibiting the Trommsdorff effect // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Т. 63. – №. 4. – С. 529-548.
122. Eiben A.E., Smith J.E. Introduction to evolutionary computing. – Berlin: springer, 2003. – Т. 53. – С. 18.
123. Гиззатова Э.Р., Никонова С.И., Корнилова А.А. Программа для интеллектуального анализа кинетических закономерностей полимерных систем на основе методов глобальной оптимизации // Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). №. 2026616598, дата рег. 10.03.2026.
124. Гиззатова Э.Р., Никонова С.И., Корнилова А.А. Программный комплекс сегментированного моделирования данных по термической деструкции генетическим алгоритмом // Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). №. 2026616287, дата рег. 05.03.2026.
125. Карпенко А.П. Современные алгоритмы поисковой оптимизации. Алгоритмы, вдохновленные природой. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2016. 52 с.

126. Ершов Н.М. Неоднородные клеточные генетические алгоритмы // Компьютерные исследования и моделирование. – 2015. – Т. 7. – №. 3. – С. 775-780.
127. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П., Марченко А.П., Махонина Л.И. Химическое конструирование густосетчатых макромолекулярных структур на основе диметакрилатов путем радикальной полимеризации в присутствии агентов, содержащих тетраметилтиурамдисульфид // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т. 45. – №. 1. – С. 33.
128. Лощилов С.А., Коробейничев О.П., Масленников Д.А., Котова Ю.В., Катаева Л.Ю., Палецкий А.А., Гончикжапов М.Б. Обработка экспериментальных данных термогравиметрии на основе интегральных оценок изменения скоростей реакции с ростом температуры // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №. 6. – С. 867-867.
129. Trefethen L.N., Weideman J.A. The exponentially convergent trapezoidal rule // SIAM review. – 2014. – Т. 56. – №. 3. – С. 385-458.
130. Сысоев И.В. Численные методы обработки сигналов в условиях помех. – Саратов: КУБиК, 2019. – 64 с.
131. Kraft D.A software package for sequential quadratic programming // Forschungsbericht- Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt fur Luft- und Raumfahrt. – 1988.
132. Pearson K. Contributions to the mathematical theory of evolution // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A. – 1894. – Т. 185. – С. 71-110.
133. De Jong K.A. An analysis of the behavior of a class of genetic adaptive systems. – University of Michigan, 1975.
134. Eiben Á.E., Hinterding R., Michalewicz Z. Parameter control in evolutionary algorithms // IEEE Transactions on evolutionary computation. – 1999. – Т. 3. – №. 2. – С. 124-141.

135. Willmott C. J., Matsuura K. Advantages of the mean absolute error (MAE) over the root mean square error (RMSE) in assessing average model performance // Climate research. – 2005. – Т. 30. – С. 79-82.
136. Chicco D., Warrens M. J., Jurman G. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation // Peerj computer science. – 2021. – Т. 7. – С. e623.
137. Hansen N., Ros R., Mauny N., Schoenauer M., Auger A. Impacts of invariance in search: When CMA-ES and PSO face ill-conditioned and non-separable problems // Applied Soft Computing. – 2011. – Т. 11. – №. 8. – С. 5755-5769.
138. Hampel F. R. The influence curve and its role in robust estimation // Journal of the american statistical association. – 1974. – Т. 69. – №. 346. – С. 383-393.
139. Von Neumann J. Distribution of the ratio of the mean square successive difference to the variance // The Annals of Mathematical Statistics. – 1941. – Т. 12. – №. 4. – С. 367-395.
140. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // Analytical chemistry. – 1964. – Т. 36. – №. 8. – С. 1627-1639.
141. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А., Захаров В.П. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – №. 1. – С. 81-87.
142. Янбеков М.С., Гиззатова Э.Р., Спивак С.И. Моделирование различных режимов поведения конверсии мономера в процессах радикальной полимеризации диенов // Журнал Средневолжского математического общества. – 2016. – Т. 18. – №. 4. – С. 159-167.
143. Жаворонков Д.А. Физико-химические закономерности полимеризации изопрена непрерывным способом в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках: дис. - Башкир. гос. ун-т. - Уфа, 2020. - 151 с.

144. Гиззатова Э.Р. Обратные задачи химической кинетики для кинетически неоднородных реакций полимеризаций: дис. – Башкир. гос. ун-т, 2015.
145. Flory P J. The mechanism of vinyl polymerizations1 // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – Т. 59. – №. 2. – С. 241-253.
146. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. – М.: Химия, 1978. 368 с.
147. Гиззатова Э.Р., Спивак С.И. Пакет программ для решения прямой и обратной кинетических задач для полицентровых процессов безобрывной полимеризации // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов Наука и образование. – 2015. – №. 8-9. – С. 48-48.
148. Khalsaraei M.M. An improvement on the positivity results for 2-stage explicit Runge–Kutta methods // Journal of computational and applied mathematics. – 2010. – Т. 235. – №. 1. – С. 137-143.
149. Perez-Garcia V.M., Torres P. J., Montesinos G.D. The method of moments for nonlinear Schrödinger equations: theory and applications // SIAM Journal on Applied Mathematics. – 2007. – Т. 67. – №. 4. – С. 990-1015.
150. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Методы моделирования и исследования процессов промышленного синтеза свободно-радикальных сополимеров. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ. 2016. 107 с.
151. Султанова А.А. Моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена методом Монте-Карло: дис. – Башкир. гос. ун-т, 2016.
152. Balke S.T., Hamielec A.E. Bulk polymerization of methyl methacrylate // Journal of applied Polymer science. – 1973. – Т. 17. – №. 3. – С. 905-949.
153. O'Neil G. A., Wisnudel M.B., Torkelson J.M. A critical experimental examination of the gel effect in free radical polymerization: Do entanglements cause autoacceleration? // Macromolecules. – 1996. – Т. 29. – №. 23. – С. 7477-7490.

154. Slutzky E. The summation of random causes as the source of cyclic processes // Econometrica: Journal of the Econometric Society. – 1937. – С. 105-146.
155. Huber P.J. Robust estimation of a location parameter // Breakthroughs in statistics: Methodology and distribution. – New York, NY: Springer New York, 1992. – С. 492-518.
156. Muravyev N.V. et al. Macro-vs microcrystalline wax: interplay of evaporation and decomposition under pressure variation // Energy & Fuels. – 2017. – Т. 31. – №. 8. – С. 8534-8539.
157. Poutsma M.L. Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2000. – Т. 54. – №. 1-2. – С. 5-35.
158. Liu L. et al. Thermal reaction characteristics of paraffin in the presence of combustion catalysts // Thermochimica Acta. – 2021. – Т. 695. – С. 178836.
159. Gönen M. et al. The effect of zinc stearate on thermal degradation of paraffin wax // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2008. – Т. 94. – №. 3. – С. 737-742.
160. Корнилова А.А., Гиззатова Э.Р., Мустафина (Никонова) С.И., Корнилов Д.А., Подвальный С.Л. Моделирование реакций полимеризации метилметакрилата в присутствии динитрилазобисизомасляной кислоты // Вестник Башкирского университета. 2025. Т.30. №3. С. 147-152.
161. Корнилова А.А., Никонова С.И., Гиззатова Э.Р., Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н. Кинетические закономерности и многостадийный механизм термической деструкции парафина // Вестник Башкирского университета. 2026. Т.31. №2. С.108-113.

Приложение. СВИДЕТЕЛЬСТВА О РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2026616598

Программа для интеллектуального анализа кинетических закономерностей полимерных систем на основе методов глобальной оптимизации

Правообладатель: ***федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (RU)***

Авторы: ***Гиззатова Эльвира Раисовна (RU), Никонова Софья Ильшатовна (RU), Корнилова Алия Адиповна (RU)***



Заявка № **2026615299**

Дата поступления **03 марта 2026 г.**

Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ ***10 марта 2026 г.***

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570e4f7...d1f0531b4b8818e75f29506
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 28.11.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2026616287

Программный комплекс сегментированного моделирования данных по термической деструкции генетическим алгоритмом

Правообладатель: ***федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (RU)***

Авторы: ***Гиззатова Эльвира Раисовна (RU), Никонова Софья Ильшатовна (RU), Корнилова Алия Адиповна (RU)***

Заявка № **2026615326**

Дата поступления **03 марта 2026 г.**

Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ ***05 марта 2026 г.***

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570ba8f7ad03ef531b4b8818e75f29506
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.03.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов