

С. И. СПИВАК, В. И. ТИМОШЕНКО,  
член-корреспондент АН СССР М. Г. СЛИНЬКО

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫРАВНИВАНИЯ ПО П. Л. ЧЕБЫШЕВУ  
ПРИ ПОСТРОЕНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ  
СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При построении кинетической модели сложной химической реакции возникает задача определения величин скоростей по линейно независимым маршрутам <sup>(1)</sup> на основе экспериментальных данных о скоростях превращения каждого из реагирующих веществ. Математически эта задача сводится к решению системы  $m$  (количество веществ) линейных алгебраических уравнений с  $n$  (количество линейно независимых маршрутов) неизвестных:

$$\eta_i(R) \equiv v_{i1}R_1 + \dots + v_{in}R_n - W_i = 0, \quad 1 \leq i \leq m, \quad (1)$$

где  $(R_1 \dots R_n)$  — вектор скоростей по маршрутам реакций;  $(W_1 \dots W_m)$  — вектор скоростей превращений веществ;  $\|v_{ij}\|_{m, n}$  — матрица стехиометрических коэффициентов.

Несмотря на то, что система содержит больше уравнений, чем неизвестных, она в принципе совместна. В реальном случае, однако, ее совместность нарушается из-за неизбежного искажения величин  $W_i$  ошибками эксперимента. Поэтому точное решение системы (1) становится невозможным и нужно пользоваться приближенными методами. Для этой цели обычно пользуются методом, аналогичным методу ключевых веществ <sup>(2)</sup>, или методом наименьших квадратов Гаусса <sup>(3)</sup>.

При использовании первого из этих методов мы выбираем какие-либо  $n$  веществ в качестве ключевых, после чего получается система  $n$  уравнений с  $n$  неизвестными, которая и решается классическими методами линейной алгебры. При этом происходит потеря части экспериментально полученной информации, так как измеренные значения скоростей превращений реагентов, соответствующих  $m - n$  уравнениям из (1), никак не учитываются в расчетах. Кроме того, результаты существенно зависят от выбора ключевых веществ.

Метод наименьших квадратов Гаусса состоит в разыскании такого вектора  $R$ , при котором  $\sum_{i=1}^m [\eta_i(R)]^2$  становится минимальной. При решении

этой задачи мы должны найти нормальное решение системы (1), А. Н. Тихоновым в <sup>(4)</sup> показано, что нахождение нормального решения является некорректным по Адамару, т. е. как угодно малые ошибки исходных данных могут вызвать как угодно большие отклонения решения. Поэтому приближенное решение очень чувствительно к ошибкам измерения  $W_i$ . При использовании метода наименьших квадратов неоднократно были получены абсурдные решения <sup>(5)</sup>.

На недостатки обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов было указано Л. В. Канторовичем <sup>(6)</sup>. Там же рекомендуется применять для этих целей методы линейного программирования. Нами был использован метод выравнивания по П. Л. Чебышеву <sup>(7)</sup>.

Задача чебышевского приближения системы (1) состоит в отыскании чебышевской точки этой системы, т. е. точки  $R^*$ , для которой

$$\max_{1 \leq i \leq m} |\eta_i(R^*)| = \inf_R \max_{1 \leq i \leq m} |\eta_i(R)| = L. \quad (2)$$

Геометрически чебышевская точка  $R^*$  является точкой, наименее уклоняющейся по модулю от всей системы плоскостей (1) в том смысле, что всякая другая точка будет уклоняться по модулю от некоторой из плоскостей системы (1) более, чем точка  $R^*$ , т. е. более чем на  $L$ .

Введем дополнительную переменную  $\lambda$  и составим систему линейных неравенств

$$|\eta_i(R)| \leq \lambda \quad (1 \leq i \leq m),$$

т. е. систему

$$\begin{aligned} y_i &\equiv \eta_i + \lambda \equiv v_{i1}R_1 + \dots + v_{in}R_n + \lambda + W_i \geq 0, \\ y_i^* &\equiv -\eta_i + \lambda \equiv -v_{i1}R_1 - \dots - v_{in}R_n + \lambda - W_i \geq 0, \\ &1 \leq i \leq m. \end{aligned} \quad (3)$$

Рассмотрим задачу минимизации линейной формы

$$z = \lambda \quad (4)$$

при ограничениях (3). Это есть задача линейного программирования. В (7) доказано, что задача (1) — (2) чебышевского приближения эквивалентна задаче линейного программирования (3) — (4).

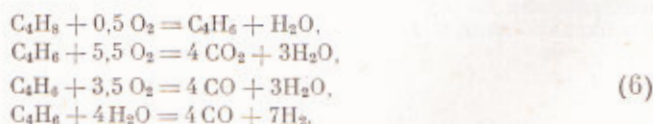
Наиболее существенным достоинством этого метода является возможность наложения ограничений на область решений системы (1). Алгоритм решения задачи линейного программирования позволяет ввести в дополнение к ограничениям вида (4) ограничения вида

$$\alpha_i \leq R_i \leq \beta_i, \quad (5)$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — любые действительные числа.

В качестве примера применения метода выравнивания по Чебышеву приводятся результаты обработки экспериментальных данных М. М. Андрушкевича (8) по кинетике окислительного дегидрирования  $n$ -бутиленов на хромкальцийникельфосфатном катализаторе, полученных проточно-циркуляционным методом. Экспериментально определялись скорости превращения  $n$ -бутиленов ( $W_1$ ), дивинила ( $W_2$ ), кислорода ( $W_3$ ), водорода ( $W_4$ ), окиси ( $W_5$ ) и двуокиси углерода ( $W_6$ ).

Задача состояла в вычислении скоростей по маршрутам



Системе (1) соответствовала система

$$\begin{aligned} -R_1 &= W_1, \\ R_1 - R_2 - R_3 - R_4 &= W_2, \\ -0,5 R_1 - 5,5 R_2 - 3,5 R_3 &= W_3, \\ 7 R_4 &= W_4, \\ 4 R_3 + 4 R_4 &= W_5, \\ 4 R_2 &= W_6. \end{aligned} \quad (7)$$

Из физических соображений ограничения (5) были выбраны в виде  $0 \leq R_i \leq 1,2 W_1$ . Расчеты производились на ЭВМ М-20 по программе, составленной в Институте математики СО АН СССР (9).

Результаты расчета для двух опытов приведены в табл. 1 (графа по Чебышеву). Там же представлены результаты расчета по методу наименьших квадратов (графа м. н. к.) и по методу ключевых веществ. В последнем случае в заголовке соответствующих граф указаны значения индексов величин  $W_i$ , выбранных в качестве ключевых.

Таблица 1

№ опыта	$W_i$ , ммоль/г·час	М. н. к.	R, ммоль/г·час						По Чебышеву
			1,2,3,4	1,2,3,5	2,3,5,6	2,3,4,5	1,3,5,6	1,2,4,5	
1	$W_1$ -9,8	$R_1$ 9,3	9,8	9,8	6,3	7,0	9,8	9,8	10,1
	$W_2$ 6,6	$R_2$ 2,3	4,5	2,1	2,4	2,5	2,4	2,1	2,5
	$W_3$ -23,9	$R_3$ 1,6	-1,6	2,1	2,1	1,8	1,7	0,4	1,4
	$W_4$ 1,0	$R_4$ -0,8	0,3	-0,9	0	0,7	-0,6	0,7	0,1
	$W_5$ 4,6								
	$W_6$ 9,5								
2	$W_1$ -10,4	$R_1$ 11,9	10,4	10,4	9,5	7,0	10,4	10,4	9,3
	$W_2$ 7,5	$R_2$ 0,8	-3,3	1,8	0,9	0,6	0,9	2,1	0,6
	$W_3$ -7,8	$R_3$ -0,8	5,8	3,6	-0,5	0,7	-0,7	0,7	0,3
	$W_4$ 3,0	$R_4$ 4,3	0,4	4,7	1,6	0,4	1,8	0,4	0,6
	$W_5$ 4,5								
	$W_6$ 3,5								

Из табл. 1 видно, что как при использовании метода наименьших квадратов, так и ключевых компонентов возникают абсурдные отрицательные скорости по маршрутам, хотя все маршруты необратимы. Из таблицы видно также, что при выборе различных веществ в качестве ключевых мы имеем весьма значительные расхождения для скоростей по маршрутам. Наконец, применяя метод выравнивания по Чебышеву, мы получаем значения для скоростей по маршрутам, не расходящиеся с физическим смыслом задачи.

Поступило  
15 XII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Темкин, ДАН, 152, № 1, 156 (1963). <sup>2</sup> Р. Арнс, Оптимальное проектирование химических реакторов, М., 1963. <sup>3</sup> И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, 1, М., 1960. <sup>4</sup> А. Н. Тихонов, Журн. вычислительн. матем. и матем. физ., 5, № 4, 718 (1965). <sup>5</sup> G. R. Kittrell, N. G. Hunter, C. S. Watson, Am. Inst. Chem. Eng. J., 11, № 6, 1051 (1965). <sup>6</sup> Л. В. Канторович, Сибирск. матем. журн., 3, № 5, 701 (1962). <sup>7</sup> С. И. Зуховицкий, Л. И. Авдеева, Линейное и выпуклое программирование, М., 1968. <sup>8</sup> М. М. Андрушкевич, Исследование процесса окислительного дегидрирования *n*-бутиленов на катализаторе КНФ, Кандидатская диссертация, Новосибирск, 1969. <sup>9</sup> Р. А. Звягина, Сборн. Оптимальное планирование, в. 1, 5, Новосибирск, 1964.