

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛЕЙ НЕЧЕТКОЙ ЛОГИКИ

Н.И. Кольцов

Николай Иванович Кольцов (ORCID 0000-0003-2264-1370)*

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: koltsovni@mail.ru*

Исследована возможность применения методов «мягких» вычислений для решения обратной задачи химической кинетики по идентификации нечетких кинетических законов по данным стационарных экспериментов без априорного задания вида кинетического закона. «Мягкие» вычисления объединяют такие методы искусственного интеллекта как нечеткая логика, нейронные сети, генетические алгоритмы и др. (Ф. Розенблатт, Л. Заде, Дж. Холланд и др.). Комбинации этих методов позволяют создавать различные гибридные системы. Динамические кинетические модели химических реакций описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений (четкими детерминированными моделями), на основе которых, с применением различных оптимизационных методов (наименьших квадратов и др.), решается обратная задача химической кинетики. В. Коско доказал, что любая математическая система может быть сколько угодно точно аппроксимирована недетерминированной или слабо детерминированной моделью на основе нечеткой логики с помощью простых алгоритмических конструкций вида «если ... то» (условных операторов) без непосредственного количественного или качественного анализа систем дифференциальных уравнений. Нечеткая кинетическая модель представляет собой алгоритмическую конструкцию на основе нечеткой алгебры, которая дает возможность рассчитывать скорость реакции при любых интересующих экспериментатора значениях концентраций реагентов. Эта модель позволяет решать обратную задачу без априорного задания вида кинетического закона, не имеет однозначного формульного представления и может быть описана регрессионными (четкими) уравнениями. В данной статье на основе методов нечеткой логики получены и исследованы регрессионные кинетические модели для решения обратной задачи для простой модельной реакции и реакции гидрохлорирования ацетилена. Показано, что четкие регрессионные модели демонстрируют хорошую точность и могут быть использованы для установления альтернативных кинетических законов и механизмов осуществления химических реакций.

Ключевые слова: химические реакции, кинетические модели, обратная задача, нечеткая логика, мягкие вычисления

SOLUTION OF THE INVERSE PROBLEM OF CHEMICAL KINETICS BASED ON FUZZY LOGIC MODELS

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov (ORCID 0000-0003-2264-1370)*

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: koltsovni@mail.ru*

The possibility of using “soft” calculation methods to solve the inverse problem of chemical kinetics to identify fuzzy kinetic laws based on the data of stationary experiments without a priori

specifying the type of the kinetic law has been investigated. "Soft" computing combines artificial intelligence methods such as fuzzy logic, neural networks, genetic algorithms, etc. (F. Rosenblatt, L. Zadeh, J. Holland, etc.). Combinations of these methods will allow the creation of various hybrid systems. Dynamic kinetic models of chemical reactions are described by systems of ordinary differential equations (clear deterministic models), on the basis of which, using various optimization methods (least squares, etc.), the inverse problem of chemical kinetics is solved. B. Kosko proved that any mathematical system can be approximated as accurately as desired by a non-deterministic or weakly deterministic model based on fuzzy logic using simple algorithmic constructions of the "if ... then" type (conditional operators) without direct quantitative or qualitative analysis of systems of differential equations. A fuzzy kinetic model is an algorithmic design based on fuzzy algebra, which allows one to calculate the reaction rate for any values of reagent concentrations of interest to the experimenter. This model allows solving the inverse problem without a priori specifying the type of kinetic law, does not have an unambiguous formulaic representation and can be described by regression (clear) equations. In this article, based on fuzzy logic methods, regression kinetic models are obtained and studied to solve the inverse problem for a simple model reaction and the acetylene hydrochlorination reaction. It has been shown that clear regression models demonstrate good accuracy and can be used to establish alternative kinetic laws and mechanisms for chemical reactions.

Keywords: chemical reactions, kinetic models, inverse problem, fuzzy logic, soft computing

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики на основе моделей нечеткой логики. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 54–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7067.

For citation:

Kol'tsov N.I. Solution of the inverse problem of chemical kinetics based on fuzzy logic models. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 12. P. 54–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7067.

ВВЕДЕНИЕ

Решение обратной задачи (ОЗ) химической кинетики, связанной с установлением адекватных кинетических моделей химических реакций, является актуальной проблемой, несмотря на большое количество посвященных этой проблеме публикаций [1-19]. В работах [5-8] разработаны методы решения ОЗ для различных типов химических реакторов. В [9] рассмотрено решение ОЗ для многостадийных реакций. В [10] проанализирована эффективность применения сплайнов для решения ОЗ. В [11-12] исследованы особенности решения ОЗ в неидеальных системах. Решение ОЗ в условиях неопределенности рассмотрено в работах [13-18]. В работе [19] впервые рассмотрена возможность решения ОЗ химической кинетики по оценке констант скоростей стадий химических реакций на основе нечеткой логики. Нечеткая логика (НЛ) – одна из неклассических логик, относящаяся, наряду с искусственными нейронными сетями, а также генетическими и эволюционными алгоритмами, к «мягким» вычислениям, теория которых сформировалась в пионерских работах Ф. Розенблатта,

Л. Заде, Дж. Холланда и др. в 1950-70х гг. Она является бесконечнозначным обобщением классических конечнозначных логик (двоичной, троичной и др.) [20-25]. В ее основе лежит понятие «нечеткой» вероятности, которое имеет экспертный, субъективный (аксиологический), а не частотный смысл. Формальный аппарат нечеткой логики и алгебры был введен Л. Заде (L. Zadeh) [20]. Позднее появились теоретические обоснования этих методов. В 1992 г. П. Ванг (P. Wang) показал, что нечеткая система, использующая набор продукционных правил вида «если ... то», гауссовы функции принадлежности, композицию в виде произведения, импликацию в форме Ларсена и центроидный метод дефаззификации, является универсальным аппроксиматором любой непрерывной функции с произвольной точностью [21]. В 1993 г. В. Коско доказал следующую базовую теорему FAT (Fuzzy Approximation Theorem) [22]: любая математическая система может быть аппроксимирована системой на основе нечеткой логики. Это значит, что с помощью простых конструкций естественного языка «если ... то» (условного типа), можно сколько угодно

точно отразить произвольные связи между переменными без использования систем дифференциальных уравнений, традиционно применяемых для описания моделей физико-химических процессов. Преимущество нечетких систем – простота конструирования и хорошая адекватность. Недостаток – большой произвол при разработке нечетких правил, носящих экспертный (субъективный) характер и лежащих в основе нечеткой алгебры. В настоящее время множество универсальных математических и статистических программных пакетов включает средства, позволяющие использовать алгоритмы нечеткой логики на практике [23-29]. Для решения ОЗ химической кинетики используются те же пакеты, а также узкоспециализированные программные инструменты [30-32]. Далее под кинетической моделью будем понимать алгоритмическую структуру (компьютерную программу), основанную на законах нечеткой логики и описываемую регрессионными уравнениями (четкими моделями), которым можно поставить в соответствие определенные стадийные механизмы исследуемых реакций.

В настоящей статье рассмотрена возможность применения методов нечеткой логики для решения ОЗ химической кинетики по идентификации кинетических законов (КЗ) химических реакций компьютерными алгоритмами (программами). Результаты этих алгоритмов представлены численно, графически и в виде линейных регрессионных уравнений, на основе которых определены возможные механизмы реакций без априорного задания вида КЗ. В качестве инструмента исследований использована система нечеткой логики *Matlab Fuzzy Logic Toolbox*, которая позволяет разрабатывать два типа нечетких моделей Мамдани и Сугэно [26-29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим применение методов нечеткой логики для решения ОЗ химической кинетики на примерах конкретных реакций.

1. *Модельная реакция.* Пусть при экспериментальном исследовании стационарной кинетики химической реакции



в закрытой изотермической системе получена зависимость скорости реакции $r_{\text{ЭКСП}}$ от концентраций исходных реагентов A и B , см. табл. 1 (столбцы 2-4).

Таблица 1

Скорость реакции (1) по экспериментальным данным ($r_{\text{ЭКС}}$), моделям Мамдани ($r_{\text{мам}}$), Сугэно ($r_{\text{суг}}$) и по закону действующих масс ($r_{\text{ЗДМ}}$)

Table 1. Reaction rate (1) according to experimental data (r_{exp}), models Mamdani (r_{mam}) and Sugeno (r_{sug}) and according to the mass action law (r_{mal})

Эксперимент			Мамдани			Сугэно		ЗДМ	
№	A	B	$r_{\text{ЭКС}}$	$r_{\text{мам}}$	$\Delta r_{\text{мам}} = r_{\text{мам}} - r_{\text{ЭКС}} $	$r_{\text{суг}}$	$\Delta r_{\text{суг}} = r_{\text{суг}} - r_{\text{ЭКС}} $	$r_{\text{ЗДМ}}$	$\Delta r_{\text{ЗДМ}} = r_{\text{ЗДМ}} - r_{\text{ЭКС}} $
1	0	0	0,000	0,073	0,073	0,000	0,000	-0,010	0,010
2	0,1	0,1	0,200	0,218	0,018	0,200	0,000	0,024	0,176
3	0,2	0,1	0,500	0,512	0,012	0,499	0,001	0,055	0,445
4	0,3	0,1	1,000	0,988	0,012	0,995	0,005	0,086	0,914
5	0,4	0,1	1,300	1,280	0,020	1,290	0,010	0,118	1,183
6	0,5	0,2	1,500	1,500	0,000	1,500	0,000	0,299	1,201
7	0,6	0,4	2,000	2,000	0,000	2,000	0,000	0,720	1,280
8	0,7	0,5	2,000	2,000	0,000	2,000	0,000	1,050	0,950
9	0,8	0,6	2,100	2,110	0,010	2,100	0,000	1,438	0,662
10	0,8	0,7	2,500	2,490	0,010	2,500	0,000	1,678	0,823
11	0,9	0,8	2,800	2,790	0,010	2,800	0,000	2,155	0,645
12	1	1	3,000	2,930	0,070	3,000	0,000	2,990	0,010
Среднее	0,53	0,38	1,575	1,574	0,020	1,574	0,001	0,884	0,691
Среднее, в % к максимуму $r_{\text{ЭКС}}$					0,653		0,044		23,049

Построим на основании этих данных и опыта экспериментатора модели Мамдани и Сугэно при неизвестном априори механизме реакции и КЗ. Рассчитаем с их помощью скорость реакции.

Сравним экспериментально наблюдаемую (реальную) кинетику с идеальной (предполагаемой) кинетикой закона действующих масс (ЗДМ). Решим обратную задачу по идентификации возможного

механизма реакции, кинетические характеристики которого хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Кинетическая модель Мамдани

Разработка модели Мамдани (*Mamdani*) включает следующие действия: 1) выбор входных (*input*) и выходных (*output*) нечетких переменных; 2) задание функций распределения вероятностей для всех переменных на основе субъективных представлений экспериментатора (функций принадлежности, *membership functions*); 3) формулировка нечетких продукционных правил вида «Если $input1 = x1$ И $input2 = x2$, то $output = y$ » на основе экспериментальных данных с учетом опыта и знаний экспериментатора; 4) построение функциональной зависимости между входными и выходными переменными на основе операций нечеткой алгебры (обучение); 5) проверка соответствия модели исходным данным (тестирование). Рассмотрим подробнее эти действия при разработке модели типа Мамдани для реакции (1).

1) Выберем в качестве входных переменных концентрации исходных реагентов А и В и обозначим их через А и В соответственно. Выберем в качестве выходной переменной скорость реакции и обозначим ее через r .

2) Зададим функции принадлежности для переменных и интервалы их изменения (шкалы). Согласно табл. 1, входные переменные изменяются от 0 до 1 ($A, B \in [0, 1]$). Опишем четкие значения этих переменных их нечеткими аналогами (функциями принадлежности) с помощью функций Гаусса (*gaussmf*) с параметрами, соответствующими нашему представлению о точности экспериментальных данных

$$f(A) = \exp(-(A - \mu_A)^2/2\sigma_A^2)/(\sigma_A \sqrt{2\pi}), \quad (2)$$

$$f(B) = \exp(-(B - \mu_B)^2/2\sigma_B^2)/(\sigma_B \sqrt{2\pi}), \quad (3)$$

$$f(r) = \exp(-(r - \mu_r)^2/2\sigma_r^2)/(\sigma_r \sqrt{2\pi}), \quad (4)$$

где $\sigma_A \approx \sigma_B \approx 0,03$ и $\sigma_r \approx 0,1$ – стандартные отклонения концентраций исходных реагентов и скорости реакции; μ_A, μ_B, μ_r – средние (четкие) значения (математические ожидания) [33], равные значениям соответствующих переменных в табл. 1. Концентрация реагента А принимает 11 различных значений (два из них совпадают), а концентрация реагента В принимает 9 различных значений (четыре из них совпадают). Нечеткая переменная r , обозначающая скорость реакции, в табл. 1 принимает 11 различных значений, а шкала скоростей изменяется от 0,0 до 3,0 ($r \in [0, 3]$).

3) Сформулируем данные экспериментов из табл. 1 в виде нечетких правил с помощью условных операторов «если ... то» (продукций):

$$A \text{ is } \mu_A \text{ and } B \text{ is } \mu_B \text{ implication } r \text{ is } \mu_r, \quad (5)$$

и добавим к ним нечеткое правило, выражающее опыт экспериментатора: «если один из реагентов отсутствует, то реакция не идет»,

$$A \text{ is } 0 \text{ or } B \text{ is } 0 \text{ implication } r \text{ is } 0, \quad (6)$$

где *is*, *and*, *or* и *implication* – нечеткие операции « \Rightarrow », «и», «или» и «следование».

4) Выберем следующие (типовые) алгоритмы нечетких операций: *and* (выполняется функцией \min), *or* (выполняется функцией \max), *implication* (выполняется функцией \min) и *defuzzyfication* (дефаззификация, приведение к четкости) (выполняется функцией *centroid*). На основе этих операций и правил (5), (6) определяется нечеткая функциональная зависимость между выходной и входными переменными. Визуальное представление разработанной кинетической модели реакции (1) показано на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что если концентрации исходных реагентов принимают дефаззифицированные средние значения $A \approx 0,5$, $B \approx 0,5$, то скорость реакции будет равна $r \approx 2,0$. Перемещения красных вертикальных линий позволяют варьировать концентрации исходных реагентов и соответственно (автоматически) пересчитывать значения скорости реакции. Такие модельные эксперименты дают возможность легко рассчитать (спрогнозировать) скорость реакции для любых (в т.ч. неизвестных) значений концентраций реагентов без проведения реальных экспериментов.

5) Протестируем разработанную нечеткую модель и сравним ее с четкой моделью на основе ЗДМ. Для этого проведем серию модельных экспериментов и рассчитаем значения скорости реакции по модели Мамдани $r_{\text{мам}}$ и по ЗДМ $r_{\text{зДМ}}$. Результаты расчетов, полученные дефаззификацией методом взвешенного среднего (центроидным), приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что значения $r_{\text{экс}}$ отличаются от соответствующих значений для кинетики ЗДМ $r_{\text{зДМ}} = k_+AB - k_-(1 - A - B)^2$ рассчитанной в предположении одностадийной схемы реакции (1) при $k_+ = 3$, $k_- = 0,01$ (соответствуют минимуму $\Delta r_{\text{зДМ}}$), в среднем на $\Delta r_{\text{зДМ}} \approx 0,691$ (23%). Средняя ошибка модели Мамдани близка к нулю $\Delta r_{\text{мам}} \approx 0,020$ (0,65%), т.е. она значительно точнее описывает наблюдаемые зависимости, чем ЗДМ.

Проведем дополнительную (контрольную) серию модельных экспериментов и сравним значения скорости реакции, рассчитанные по ЗДМ и по модели Мамдани для новых данных, отсутствующим

в табл. 1. Эти эксперименты позволяют оценить способность модели Мамдани прогнозировать кинетику реакции (качество модели) по промежуточным данным (решать задачу интерполяции).

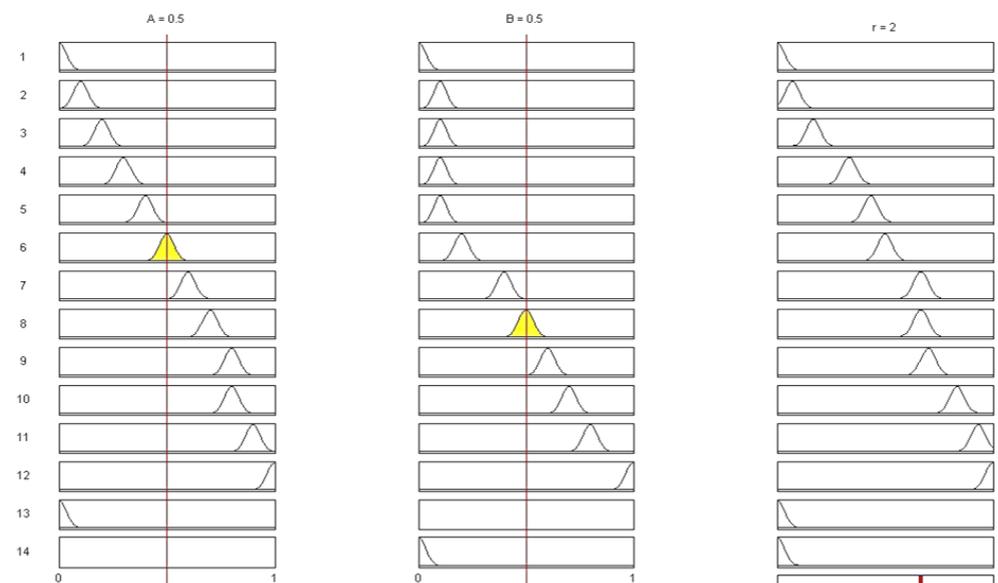


Рис. 1. Кинетическая модель Мамдани для реакции (1) (слева и в центре – правила расчета значений концентраций исходных реагентов, справа – правила расчета скорости реакции, красные вертикальные линии и цифры над ними показывают текущие дефазифицированные значения переменных)

Fig. 1. Mamdani's kinetic model for reaction (1) (on the left and in the center are the rules for calculating values of the concentrations of the initial reagents, on the right are the rules for calculating the reaction rate, the red vertical lines and the numbers above them show the current defuzzified values of the variables)

Таблица 2

Скорость реакции (1) для промежуточных данных по закону действующих масс ($r_{\text{ЗДМ}}$), моделям Мамдани ($r_{\text{Мам}}$) и Сугэно ($r_{\text{Суг}}$)

Table 2. Reaction rate (1) for intermediate data according to the mass action law (r_{mal}), models Mamdani (r_{mam}) and Sugeno (r_{sug})

Эксперимент			Мамдани			Сугэно	
№	A	B	$r_{\text{ЗДМ}}$	$r_{\text{Мам}}$	$\Delta r_{\text{Мам}} = r_{\text{Мам}} - r_{\text{ЗДМ}} $	$r_{\text{Суг}}$	$\Delta r_{\text{Суг}} = r_{\text{Суг}} - r_{\text{ЗДМ}} $
13	0,05	0,05	-0,001	0,073	0,073	0,000	0,000
14	0,15	0,15	0,063	0,218	0,018	0,200	0,000
15	0,2	0,2	0,116	0,512	0,012	0,499	0,001
16	0,25	0,25	0,185	0,988	0,012	0,995	0,005
17	0,3	0,3	0,268	1,280	0,020	1,290	0,010
18	0,4	0,4	0,480	1,500	0,000	1,500	0,000
19	0,5	0,5	0,750	2,000	0,000	2,000	0,000
20	0,6	0,6	1,080	2,000	0,000	2,000	0,000
21	0,7	0,7	1,468	2,110	0,010	2,100	0,000
22	0,8	0,8	1,916	2,490	0,010	2,500	0,000
23	0,9	0,9	2,424	2,790	0,010	2,800	0,000
24	0,95	0,95	2,699	2,930	0,070	3,000	0,000
Среднее	0,48	0,48	0,954	1,574	0,020	1,574	0,001

Регрессионный анализ экспериментальных и новых данных (на расширенной выборке) показал, что модель Мамдани описывается линейной регрессией $r_{\text{Мам}} \approx \alpha A + \beta B$ при $\alpha \approx 2,75$, $\beta \approx 0,43$ (коэффициент корреляции $R = 0,99$, стандартная ошибка

$S = 0,22$), а модель ЗДМ – при $\alpha \approx 3,78$, $\beta \approx -1,25$ ($R = 0,98$, $S = 0,33$). Как видно, модель Мамдани точнее описывает и новые (отсутствующие в эксперименте) данные, чем кинетическая модель на основе ЗДМ. Коэффициенты α и β можно назвать

обобщенными кинетическими константами, выражающими комбинации констант скоростей стадий неизвестного механизма реакции. Таким образом, экспериментальные данные реакции (1) точнее описываются моделью Мамдани в виде линейного регрессионного уравнения

$$r_{\text{мам}} \approx 2,75 A + 0,43 B, \quad (7)$$

которому можно поставить в соответствие двухстадийный параллельный механизм 1) $A \rightarrow C$, 2) $B \rightarrow C$ с константами скоростей стадий $k_{+1} \approx 2,75$, $k_{+2} \approx 0,43$.

Кинетическая модель Сугэно

Отличия модели Сугэно (*Sugeno*) от модели Мамдани заключаются в использовании для построения ее выводов нечетких правил вида

$$A \text{ is } \mu_A \text{ and } B \text{ is } \mu_B \text{ implication } r \text{ is } \alpha\mu_A + \beta\mu_B, \quad (8)$$

а также других алгоритмов нечетких операций: *and* (выполняется функцией *prod*), *or* (выполняется функцией *probor*), *implication* (выполняется функцией *prod*), *defuzzification* (выполняется функцией *wtaverd*).

Разработаем кинетическую модель реакции (1) на основе модели Сугэно. Выберем те же входные и выходные переменные и соответствующие им функции принадлежности, зададим правила вида (8), сгенерируем на их основе кинетическую модель и протестируем ее. Из табл. 1 видно, что средняя ошибка модели Сугэно $\Delta r_{\text{суг}} \approx 0,001$ (0,044%) и она тоже точнее описывает наблюдаемые зависимости, чем ЗДМ. Регрессионный анализ экспериментальных и новых данных (на расширенной выборке) показал, что модель Сугэно описывается уравнением линейной регрессии $r \approx \alpha A + \beta B$ при $\alpha \approx 2,69$, $\beta \approx 0,54$ ($R = 0,99$, $S = 0,22$)

$$r_{\text{суг}} \approx 2,69 A + 0,54 B, \quad (9)$$

которому также соответствует двухстадийный параллельный механизм 1) $A \rightarrow C$, 2) $B \rightarrow C$ при $k_{+1} \approx 2,69$, $k_{+2} \approx 0,54$.

Подчеркнем, что модели (7) и (9) описывают кинетику реакции (1) только в первом приближении. Из данных табл. 1 следует, что кинетические модели Сугэно и Мамдани реакции (1) существенно нелинейные. Увидеть (визуализировать) эту нелинейность позволяют полные (трехмерные) изображения поверхностей их отклика, см. рис. 2 и 3.

Как видно из этих рисунков, полные модели Мамдани и Сугэно также достаточно близки друг к другу. Проведенный выше анализ показывает, что точность этих моделей примерно одинакова, но выше, чем точность модели ЗДМ. Любая

из них может быть использована в качестве альтернативной кинетической модели реакции (1).

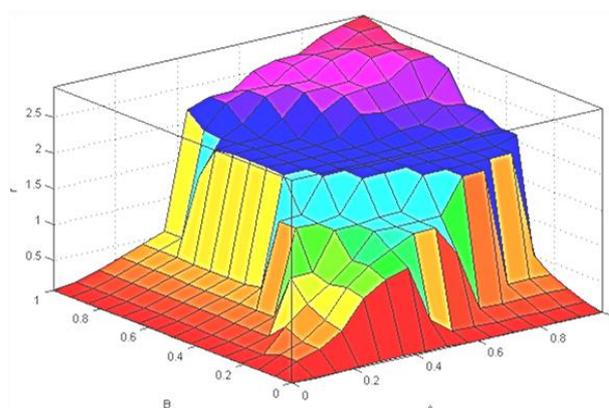


Рис. 2. Поверхность отклика модели Мамдани
Fig. 2. Response surface of the Mamdani model

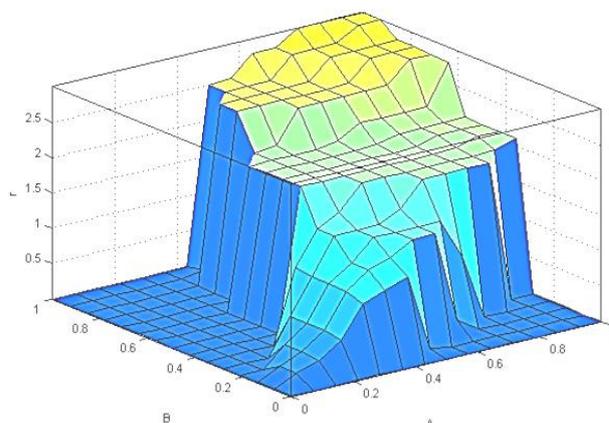


Рис. 3. Поверхность отклика модели Сугэно
Fig. 3. Response surface of the Sugeno model

2. Реакция гидрохлорирования ацетилена. В [34] экспериментально установлено, что в проточно-циркуляционной системе в изотермических условиях (181 °С) стационарная кинетика реакции газофазного гидрохлорирования ацетилена



на катализаторе $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$ описывается уравнением:

$$r^* = k_1 k_3 AB / (1 + k_1 A + k_2 B), \quad (11)$$

где $A \equiv \text{C}_2\text{H}_2$, $B \equiv \text{HCl}$,

$$k_1 = \exp(-11,01) \exp(8200/RT),$$

$$k_2 = \exp(-9,264) \exp(9800/RT),$$

$$k_3 = \exp(13,348) \exp(-2800/RT).$$

При $R = 1,986$ кал/(моль·К), $T = 181 + 243 = 424$ К константы принимают значения $k_1 = 0,280264$, $k_2 = 10,741022$, $k_3 = 22535,27$. Результаты стационарных кинетических экспериментов,

относящихся к началу работы катализатора, приведены в табл. 3. Эти данные, очевидно, содержат неустранимые ошибки (являются нечеткими), которые связаны с точностью используемых методов и опыта экспериментатора при определении концентрации реагентов и скорости реакции. Кроме того, следует учитывать, что эксперименты проводились

на «свежем» катализаторе в предположении постоянства его активности в изотермических условиях, которые также выполнялись с некоторой погрешностью. Построим на основании этих данных по описанному выше алгоритму кинетическую модель Мамдани с учетом опыта экспериментатора при неизвестном КЗ.

Таблица 3

Скорость реакции (10) по экспериментальным данным ($r_{\text{экс}}$), модели Мамдани ($r_{\text{мам}}$) и ЗДМ ($r_{\text{зdm}}$)
 Table 3. Reaction rate (10) according to experimental data (r_{exp}), Mamdani model (r_{mam}) and the mass action law (r_{mal})

Эксперимент	A	B	$r_{\text{экс}}$	$r_{\text{мам}}$	$\Delta r = r_{\text{мам}} - r_{\text{экс}} $	$r_{\text{зdm}}$	$\Delta r_{\text{зdm}} = r_{\text{зdm}} - r_{\text{экс}} $
1	0,047	0,795	39,00	39,00	0,00	24,71	14,29
2	0,045	0,794	41,70	38,40	3,30	23,65	18,05
3	0,042	0,786	45,60	38,60	7,00	22,05	23,55
4	0,042	0,398	32,80	32,80	0,00	19,97	12,83
5	0,059	0,183	30,30	18,30	12,00	22,87	7,43
6	0,056	0,177	26,00	18,70	7,30	21,46	4,54
7	0,075	0,176	37,00	17,20	19,80	28,63	8,37
8	0,080	0,164	3,54	16,6	13,06	29,76	26,22
9	0,071	0,113	2,68	5,78	3,10	22,69	20,01
10	0,086	0,100	2,48	3,79	1,31	25,89	23,41
11	0,149	0,702	7,61	18,4	10,79	76,98	69,37
12	0,223	0,544	107,00	107,00	0,00	110,95	3,95
13	0,156	0,464	72,80	105,00	32,20	75,85	3,05
14	0,168	0,327	66,10	38,1	28,00	76,10	10,00
15	0,080	0,219	36,40	25,5	10,90	32,79	3,61
16	0,076	0,508	39,60	33,2	6,40	37,64	1,96
17	0,088	0,654	44,30	8,45	35,85	45,16	0,86
18	0,086	0,365	46,40	32,8	13,60	40,10	6,30
Среднее	0,09	0,41	37,85	33,20	11,37	40,96	14,32

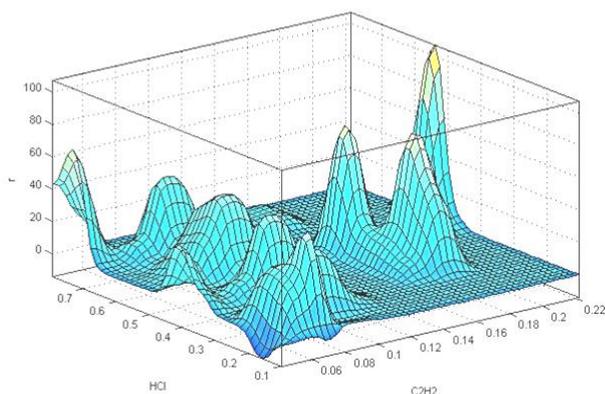


Рис. 4. Поверхность отклика кинетической модели Мамдани для реакции (10)

Fig. 4. Response surface of the Mamdani kinetic model for reaction (10)

В табл. 3 входные и выходная переменные изменяются в интервалах $A \in [0,042-0,223]$, $B \in [0,1-0,795]$, $r \in [2,48-107]$ и описываются 18 различными дискретными (четкими) значениями.

Выберем эти значения в качестве математических ожиданий для функций принадлежности нормального Гауссова типа со стандартными отклонениями $\sigma_A \approx 0,0065$, $\sigma_B \approx 0,017$, $\sigma_r \approx 0,0065$ (заданными экспертно). Сформируем набор правил с учетом опыта экспериментатора. Данные первых 15 экспериментов (это число может быть любым и включать 70-80% числа экспериментов) используем в качестве обучающих правил, а остальные – для последующего тестирования. Сгенерируем кинетическую модель реакции (10) на основе экспериментальных данных и выбранных правил и протестируем ее на данных трех последних экспериментов.

Из табл. 3 видно, что наблюдаемые в опыте величины $r_{\text{экс}}$ отличаются от соответствующих значений для кинетики ЗДМ $r_{\text{зdm}}$, рассчитанной по формуле (11), в среднем на $\Delta r_{\text{зdm}} = 14,32$ (13,38%). Средняя ошибка модели Мамдани $\Delta r_{\text{мам}} = 11,37$ (10,62%), т.е. эта модель точнее описывает экспе-

риментальные данные. Анализ показал, что в первом приближении КЗ Мамдани описывается уравнением линейной регрессии $r_{\text{мам}} \approx \alpha A + \beta B$ при $\alpha \approx 278,8231$, $\beta \approx 23,9425$, $R = 0,88$ и $S = 21,91$, которому соответствует двухстадийная схема 1) $A + Z \rightarrow AZ$, 2) $B + AZ \rightarrow Z + AB$, являющаяся одним из маршрутов механизма реакции гидрохлорирования ацетиленов (10), приведенным в [34]. Полная нелинейная кинетическая модель этой реакции, построенная по данным табл. 3, показана на трехмерной поверхности отклика, см. рис. 4.

ВЫВОДЫ

Кинетические модели на основе нечеткой логики позволяют описывать наблюдаемую экспериментально кинетику химических реакций без предварительных гипотез о виде кинетического закона (КЗ). Такие модели представляют собой компьютерные программы, рассчитывающие кинети-

ческие зависимости между концентрациями реагентов и скоростями реакций по законам нечеткой алгебры. Эти зависимости могут быть аппроксимированы КЗ в виде регрессионных уравнений, позволяющих адекватно описывать кинетику и механизмы химических реакций. Таким образом, построение с помощью методов нечеткой логики кинетических моделей представляет собой новый альтернативный подход к исследованию кинетики химических реакций, который ранее в литературе не рассматривался.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Федотову В.Х. за полезное обсуждение работы.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

The author expresses gratitude to Fedotov V.H. for a useful discussion of the work.

The author declares the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 с.
2. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
3. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х.** Инварианты и обратные задачи химической кинетики. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2022. 240 с.
4. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2023. 252 с.
5. **Кольцов Н.И.** Оценка предэкспонент констант скоростей стадий химических реакций в неизоотермическом реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 34-40. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.
6. **Кольцов Н.И.** Нелинейные кинетические законы сохранения в закрытом безградиентном реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
7. **Кольцов Н.И.** Оценка констант скоростей стадий химических реакций в закрытом неизоотермическом безградиентном реакторе. *Журн. прикл. химии.* 2021. Т. 94. № 3. С. 296-300. DOI: 10.31857/S0044461821030026.
8. **Кольцов Н.И.** Метод решения обратной задачи химической кинетики для неизоотермического безградиентного реактора по стационарным данным. *Теор. основы хим. технол.* 2020. Т. 54. № 5. С. 592-599. DOI: 10.31857/S0040357120050115.
9. **Кольцов Н.И.** Метод решения обратной задачи химической кинетики многостадийных реакций. *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 6. С. 783-788. DOI: 10.31857/S0453881120040127.
10. **Кольцов Н.И.** Решение обратной задачи химической кинетики с применением кубических сплайнов. *Изв. вузов.*

REFERENCES

1. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse Problems of Chemical Kinetics. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 p. (in Russian).
2. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
3. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh.** Invariants and inverse problems of chemical kinetics. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Univ. 2022. 240 p. (in Russian).
4. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Complex kinetics of chemical reactions. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Univ. 2023. 252 p. (in Russian).
5. **Kol'tsov N.I.** Estimation of preexponent of rate constants of stages of chemical reactions in a non-isothermal reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 1. P. 34-40 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.
6. **Kol'tsov N.I.** Nonlinear kinetic conservation laws in a closed gradientless reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 1. P. 23-29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
7. **Kol'tsov N.I.** Estimation of the Rate Constants of the Chemical Reaction Stages in a Enclosed Non-Isothermal Gradientless Reactor. *Russ. J. Applied Chem.* 2021. V. 94. N 3. P. 284-288. DOI: 10.1134/S1070427221030022.
8. **Kol'tsov N.I.** A method for solving the inverse problem of chemical kinetics for a nonisothermal gradientless reactor based on steady-state Data. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 5. 863-871. DOI: 10.1134/S004057952005036X.
9. **Kol'tsov N.I.** Method for solving the inverse problem of the chemical kinetics of multistage reactions. *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. N 6. P. 833-838. DOI: 10.1134/S0023158420040096.
10. **Kol'tsov N.I.** Solving the inverse problem of chemical kinetics using cubic splines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn.*

- Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 61-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
11. **Кольцов Н.И.** Решение обратной задачи по стационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой. *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 4. С. 404-409. DOI: 10.31857/S0453881121040055.
 12. **Кольцов Н.И.** Решение обратной задачи по нестационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой. *Журн. прикл. химии.* 2021. Т. 94. № 4. С. 535-539. DOI: 10.31857/S0044461821040137.
 13. **Мифтахов Э.Н., Зигангирова Д.Р., Мустафина С.А., Морозкин Н.Д.** Алгоритм решения обратной задачи химической кинетики в условиях неопределенности исходных данных. *Вестн. Технол. Ун-та.* 2020. Т. 23. № 11. С. 101-105.
 14. **Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Мустафина С.И.** Модифицированный метод решения обратных задач формирования молекулярно-массового распределения в условиях интервального характера исходных экспериментальных данных. *Вестн. Твер. гос. ун-та. Химия.* 2022. № 1 (47). С. 102-112. DOI: 10.26456/vtchem2022.1.10.
 15. **Широкова О.А.** Численное решение обратной задачи идентификации изотермы сорбции. *Математ. методы в технол. и технике.* 2021. № 6. С. 16-19. DOI: 10.52348/2712-8873_MMTT_2021_6_16.
 16. **Широкова О.А.** Численное решение обратной задачи идентификации. *Математ. методы в технол. и технике.* 2022. № 8. С. 63-68. DOI: 10.52348/2712-8873_MMTT_2022_8_63.
 17. **Холоднов В.А., Краснобородко Д.А., Кулишенко Р.Ю., Лебедева М.Ю.** Новый метод идентификации моделей сложных химических реакций. *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2020. № 55 (81). С. 91-96. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-55-81-91-96.
 18. **Сафиуллина Л.Ф.** Анализ чувствительности и идентифицируемость математической модели химической реакции. *Системы управления и информ. технологии.* 2021. № 2 (84). С. 14-18. DOI: 10.36622/VSTU.2021.84.2.003.
 19. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Использование нечеткой логики для построения адекватных кинетических моделей химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 50-53.
 20. **Заде Л.А.** Основы нового подхода к анализу сложных систем и процессов принятия решений. В сб. «Математика сегодня». М.: Знание. 1974. С. 5-49.
 21. **Wang P.** Non-Axiomatic Logic: A Model of Intelligent Reasoning. World Scientific Publ. Comp. 2013. 276 p. DOI: 10.1142/8665.
 22. **Kosko B.** Fuzzy thinking: the new science of fuzzy logic. New York: Hyperion. 1993. 318 p.
 23. **Гаврилова Т.А., Хорошевский В.Ф.** Базы знаний интеллектуальных систем. СПб.: Питер. 2000. 384 с.
 24. **Круглов В.В., Дли М.И., Голунов Р.Ю.** Нечеткая логика и искусственные нейросети. М.: Физматлит. 2001. 224 с.
 25. **Тэрано Т., Асаи К., Сугэно М.** Прикладные нечеткие системы. М.: Мир. 1993. 368 с.
 26. **Дьяконов В.И., Круглов В.В.** Математические пакеты расширения MATLAB. СПб.: Питер. 2001. 480 с.
 27. **Леоненков А.В.** Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH. СПб.: БХВ-Петербург. 2003. 736 с.
11. **Kol'tsov N.I.** Solution of the inverse problem by stationary data for chemical reactions with nonideal kinetics. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 4. P. 446-450. DOI: 10.1134/S0023158421040042.
 12. **Kol'tsov N.I.** Solution of the Inverse Problem Based on Non-Stationary Data for Chemical Reactions with Nonideal Kinetics. *Russ. J. Applied Chem.* 2021. V. 94. N 4. P. 528-532. DOI: 10.1134/S1070427221040142.
 13. **Miftakhov E.N., Zigangirova D.R., Mustafina S.A., Morozkin N.D.** Algorithm for solving the inverse problem of chemical kinetics under conditions of uncertainty of initial data. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2020. V. 23. N 11. P. 101-105 (in Russian).
 14. **Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.I.** A modified method for solving inverse problems of the formation of molecular weight distribution under the conditions of the interval nature of the initial experimental data. *Vestn. Tver. Gos. Univ. Khimiya.* 2022. N 1 (47). P. 102-112 (in Russian). DOI: 10.26456/vtchem2022.1.10.
 15. **Shirokova O.A.** Numerical solution of the inverse problem of identifying the sorption isotherm. *Matem. Metody Tekhnol. Tekhnike.* 2021. N 6. P. 16-19 (in Russian). DOI: 10.52348/2712-8873_MMTT_2021_6_16.
 16. **Shirokova O.A.** Numerical solution of the inverse problem of identifying. *Matem. Metody Tekhnol. Tekhnike.* 2022. N 8. P. 63-68 (in Russian). DOI: 10.52348/2712-8873_MMTT_2022_8_63.
 17. **Kholodnov V.A., Krasnoborodko D.A., Kulishenko R.Yu., Lebedeva M.Yu.** A new method for identifying patterns of complex chemical reactions. *Izv. SPbGTI(TU).* 2020. N 55 (81). P. 91-96 (in Russian). DOI: 10.36807/1998-9849-2020-55-81-91-96.
 18. **Safiullina L.F.** Sensitivity analysis and identifiability of a mathematical model of a chemical reaction. *Sistemy Upravlen. Inform. Tekhnol.* 2021. N 2 (84). P. 14-18 (in Russian). DOI: 10.36622/VSTU.2021.84.2.003.
 19. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Using fuzzy logic to construct adequate kinetic models of chemical reactions. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2013. V. 56. N 9. P. 50-53 (in Russian).
 20. **Zade L.A.** Fundamentals of a new approach to the analysis of complex systems and decision-making processes. In: *Mathematics today.* M.: Znanie. 1974. P. 5-49. (in Russian).
 21. **Wang P.** Non-Axiomatic Logic: A Model of Intelligent Reasoning. World Scientific Publ. Comp. 2013. 276 p. DOI: 10.1142/8665.
 22. **Kosko B.** Fuzzy thinking: the new science of fuzzy logic. New York: Hyperion. 1993. 318 p.
 23. **Gavrilova T.A., Khoroshevsky V.F.** Knowledge bases of intelligent systems. SPb.: Piter. 2000. 384 p. (in Russian).
 24. **Kruglov V.V., Dli M.I., Golunov R.Yu.** Fuzzy logic and artificial neural networks. M.: Fizmatlit. 2001. 224 p. (in Russian).
 25. **Terano T., Asai K., Sugeno M.** Applied fuzzy systems. M.: Mir. 1993. 368 p. (in Russian).
 26. **Dyakonov V.I., Kruglov V.V.** MATLAB Math Extension Packs. SPb.: Piter. 2001. 480 p. (in Russian).
 27. **Leonenkov A.V.** Fuzzy modeling in MATLAB and fuzzy TECH. SPb.: BKhV-Petersburg. 2003. 736 p. (in Russian).

28. **Штовба С.Д.** Проектирование нечетких систем средствами MATLAB. М.: Горячая линия-Телеком. 2007. 288 с.
29. **Леонов А.С.** Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком. 2015. 336 с.
30. **Травин С.О., Громов О.Б.** Разработка пакета программ vba-excel для моделирования задач химической кинетики. *Хим. безопасность*. 2018. Т. 2. № 1. С. 50-72. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12882.
31. **Антипин А.Ф., Антипина Е.В., Мустафина С.А.** Программное обеспечение для автоматизации процесса поиска кинетических параметров химических реакций. *Программные продукты и системы*. 2020. № 1. С. 125-131.
32. **Алекторов Е.А., Шарипова Г.М., Сафарова И.В.** Возможности ptc mathcad prime для решения задач химической кинетики. *Башкир. Хим. журн.* 2021. Т. 28. № 4. С. 76-80. DOI: 10.17122/bcj-2021-4-76-80.
33. **Орлов А.И.** Прикладной статистический анализ. М.: Ай Пи Ар Медиа. 2022. 812 с.
34. **Гельбштейн А.И., Слинко М.Г., Щеглова Г.Г., Яблонский Г.С., Тимошенко В.И., Каменко Б.Л.** Динамическая кинетическая модель процесса газофазного гидрохлорирования ацетилена. *Кинетика и катализ*. 1972. Т. 13. № 3. С. 709-718.
28. **Shtovba S.D.** Design of fuzzy systems using MATLAB. M.: Goryachaya liniya-Telecom. 2007. 288 p. (in Russian).
29. **Leonov A.S.** Solving ill-posed inverse problems: an outline of the theory, practical algorithms and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2015. 336 p. (in Russian).
30. **Travin S.O., Gromov O.B.** Development of the vba-excel software package for modeling chemical kinetics problems. *Khim. Bezopasnost'*. 2018. V. 2. N 1. P. 50-72 (in Russian). DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12882.
31. **Antipin A.F., Antipina E.V., Mustafina S.A.** Software for automating the process of searching for kinetic parameters of chemical reactions. *Programmnye Produkty Sistemy*. 2020. N 1. P. 125-131 (in Russian).
32. **Alektorov E.A., Sharipova G.M., Safarova I.V.** PTC mathcad prime features for chemical kinetics. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2021. V. 28. N 4. P. 76-80 (in Russian). DOI: 10.17122/bcj-2021-4-76-80.
33. **Orlov A.I.** Applied statistical analysis. M.: IPR Media. 2022. 812 p.
34. **Gelbshtein A.I., Slinko M.G., Shcheglova G.G., Yablonsky G.S., Timoshenko V.I., Kamenko B.L.** Dynamic kinetic model of the process of gas-phase hydrochlorination of acetylene. *Kinetika Katalis*. 1972. V. 13. N 3. P. 709-718 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.02.2024

Принята к опубликованию 14.03.2024

Received 16.02.2024

Accepted 14.03.2024