

Prefața

*Kinetics is nature's way of preventing everything
from happening all at once.*

(S.E. LeBlanc)

Datorită complexității proceselor chimice și biochimice, modelele matematice care le descriu în detaliu și, în particular, cele cinetice sunt, de cele mai multe ori complicate, cu mulți parametri și termeni, dificil de estimat din date frecvent neizoterme, cu eroare experimentală greu de controlat. În plus, metodele experimentale (Compton, 1991) și de calcul [Jolliffe (1986); Malinowski (1991); Maria & Rippin (1993), Maria (2004,2008,2016) etc.] folosite la evidențierea termenilor modelului cinetic sunt foarte costisitoare. Odată obținut modelul cinetic (matematic) extins al dinamicii procesului, complexitatea acestuia îl face greu utilizabil atât la: i) optimizarea procesului, deoarece algoritmi numerici necesită un număr foarte mare de evaluări ale modelului pentru localizarea politicii optime de operare a instalației (bio)chimice; ii) cât și la controlul on-line al procesului, deoarece acesta necesită determinarea, pe baza măsurătorilor variabilelor de stare/ieșire din proces a unei politici de operare în timp real (foarte scurt), greu de obținut cu un model cinetic foarte complicat și greu de utilizat, iii) dar și la proiectarea unei noi instalații (bio)chimice, deoarece este dificil de simulat variante constructive și de operare multiple în vederea alegerii alternativei cele mai adecvate și avantajoase economic. Însă, pe de altă parte, modelele cinetice (bio)chimice s-au dovedit a fi instrumente de lucru esențiale în calculele ingineresti de proiectare și ridicare-la-scară a procesului studiat, dar și pentru conducerea optimală a instalației industriale etc.

În aceste condiții, este necesar să se recurgă la proceduri matematice capabile să reducă complexitatea modelului cinetic al procesului (bio)chimic, păstrând însă adecvanța sa în raport cu dinamica speciilor cheie și caracteristicile esențiale ale procesului pe domeniul de operare investigat.

Tendința actuală în reducerea și discernerea între modele rivale este aceea de a utiliza teste statistice și nestatistice combinate în scopul diminuării riscului unei decizii false de eliminare a unui parametru / termen din modelul cinetic datorită testelor eronate datorate parametrilor ce au o sensibilitate redusă în model. Metode de reducere secvențială **CPEMR** (Maria, 1989), aplicarea unui criteriu de estimare **MINLP**, precum și a unei diversități de algoritmi de estimare și de reducere / adaptare a structurii în funcție de informația nou achiziționată din proces fac ca

acești pași de estimare-reducere să fie din ce în ce mai utilizați în conducerea proceselor (bio)chimice industriale folosind metode on-line / off-line de actualizare model (așa-numita metodă “tendency modelling”; Maria, 2004).

Lucrarea de față vine în întâmpinarea unei astfel de necesități izvorâte din calculele ingineresti curente și umple un gol existent în acest domeniu. Sunt prezentate succint tehnici numerice de grupare a speciilor/reacțiilor, dar și de identificare a părții redundante. Materialul se bazează și pe experiența vastă a autorului în domeniul modelării cineticii proceselor chimice și biochimice (Maria et al., 2016), a aplicării teoriei statistice a estimării (Maria, 2018) și a numeroaselor aplicații care necesită reducerea modelelor cinetice (Maria & Luță, 2015; Maria, 2017a-b, 2018a-b).

Un număr mare de exemple soluționate înlesnesc înțelegerea și aplicarea părții teoretice. Aplicațiile și exemplele soluționate provin din vasta experiență a autorului în domeniul elaborării de modele cinetice ale proceselor (bio)chimice, cel al estimării statistice a parametrilor acestor modele cinetice, cel al elaborării de metode noi și eficiente de estimare, testare și eventuala reducere a modelelor cinetice (bio)chimice (metodele MMA, MMAMI; Maria, 2003a, 1998), sau de elaborare de algoritmi numerici, și sisteme expert (KINEXP Maria, 1993, 1995, 1996, 1997; CPEMR, Maria, 1987, 1989, 1993) pentru identificarea unui model cinetic (bio)chimic neliniar.

Aceste aplicații provin din cele peste 230 publicații ISI ale autorului, menționate în pagina Web personală:

<https://sites.google.com/site/gheorghemariasite/home/cv;>

Lucrările sunt descărcabile de la pagina ResearchGate - Gheorghe Maria

Exemplele și studiile de caz provin și din monografiile sale:

1. **Maria, G.**, Analiza statistică și corelarea datelor experimentale (bio)chimice. Repartiții și estimatori statistici (**Statistical data analysis and correlations. Distributions and estimators**), Printech Publ, Bucharest, 2008 (550 pag.), ISBN 978-973-718-886-1.
2. Iordache, O., **Maria, G.**, Corbu, S., Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice (**Statistical Modelling and Estimation of Chemical Process Models**), Rom. Academy Publ. House, Bucharest, 1991, (240 pages). (ISBN 973-27-0195-1);
3. **Maria, G.**, Crișan, M., Maria, C., Estimarea parametrilor modelelor cinetice ale proceselor (bio)chimice, (**Parameter estimation of the**

(Bio)chemical process kinetic models), Printech Publ., Bucharest, 2016 (528 pag.), ISBN 978-606-23-0633-5.

Deși lucrarea se adresează cu precădere studenților de la facultățile care pregătesc (bio)chimiști sau ingineri (bio)chimiști, ea poate fi utilizată și de studenții altor specializări (petrochimie, metalurgie, inginerie de proces etc.). De asemenea, cartea permite specialiștilor care lucrează în cercetare, proiectare sau exploatarea instalațiilor (bio)chimice să înțeleagă bazele teoretice ale procedurilor curente de analiză calitativ-cantitativă a informației experimentale, tehnologice sau din bănci de date științifice, și a modului în care acestea trebuie folosite la elaborarea unor modele matematice adecvate care să caracterizeze dinamica (cinetica) fenomenului studiat.



Prof. Dr. Ing. Gheorghe MARIA
Universitatea Politehnica din București
Departamentul de Inginerie chimică și
biochimică



Membru corespondent al Academiei
Române
(secția de Științe chimice)

București, 2019

Cuprins

1	Generalități privind modelele matematice ale proceselor chimice și biochimice	1
2	Modele cinetice ale proceselor chimice și biochimice	39
3A	Problema estimării parametrilor și reducerii unui model cinetic. Tipuri de estimatori statistici	88
3B	Metode de optimizare utilizate la soluționarea problemei de estimare cinetică	160
4	Regularizarea și corectarea (reconcilierea) datelor experimentale	190
5	Generalități privind etapele estimării parametrilor modelelor cinetice ale proceselor chimice și biochimice. Analiza calității unui model cinetic identificat	248
6	Estimarea exactă a modelelor cinetice pe baza metodelor numerice de optimizare. Exemplificări ale aplicării metodei exacte de regresie NLS.	291
7	Simplificarea modelelor cinetice prin gruparea, manipularea expresiei cinetice, schimbări de variabile, eliminarea intermediarilor cvasi-staționari (QSSA) etc.	400
8	Estimarea NLS cu reducerea simultană a modelului cinetic (CPEMR)	479
8.1.	Metoda CPEMR	479
8.2.	Metoda estimării parametrilor și reducerii concomitente a modelului cinetic folosind tehnica MINLP	497
9	Reducerea modelelor cinetice pe baza analizei invarianților de reacție și a contribuției individuale a speciilor la adecvanța modelului. Validarea și corectarea stoichiometriei de reacție	515
10	Simplificarea modelelor cinetice folosind RSA, PCA, PCR, analiza de senzitivitate parametrică	597
11	Identificarea și utilizarea de modele cinetice liniare folosind estimatori recursivi on-line EKF	629
12	Estimarea recursivă EKF a stărilor și parametrilor unui model dinamic neliniar folosind reducerea sa prin liniarizare succesivă	645
13	Simplificarea modelelor cinetice prin metoda grupării, eliminării observațiilor redundante și a intermediarilor de reacție ne-observabili, aplicarea de metode fuzzy, lanțuri Markov etc.	655

	Anexa-1: Condiții de stabilitate a sistemelor dinamice caracterizate pe baza unor modele cinetice diferențiale ordinare	690
	Anexa-2: Câteva teste statistice pentru verificarea adecvănței modelului și semnificația parametrilor săi (Maria, 2008)	698
	Anexa-3A: Modele cinetice pentru câteva tipuri de reacții chimice	701
	Anexa-3B: Modele cinetice pentru câteva tipuri de reacții chimice (continuare)	714
	Anexa-3C: Modele cinetice pentru principalele tipuri de reacții enzimatică și procese biologice (modele nestructurate)	730
	Anexa-3D: Modele cinetice enzimatică (structurate)	737
	Anexa-4: Exemple de transformări liniare în modele LHHW (Ratkowsky, 1985)	774
	Bibliografie	776