

# Декомпозиция сложных химических реакций при определении параметрических функций кинетических констант

А.С. Исмагилова<sup>1</sup>, З.А. Хамидуллина<sup>1</sup>, С.И. Спивак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, Уфа, Россия, 450057

**Аннотация.** Цель настоящей работы – автоматизация анализа информативности кинетических параметров на основе декомпозиции химической реакции по независимым маршрутам. Разработано и описано программное обеспечение определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических измерений механизма сложной химической реакции. Реализовано и описано программное обеспечение теоретико-графового алгоритма определения независимых функций кинетических констант.

## 1. Введение

Параметрическая идентифицируемость кинетической модели, поставленная и развитая, в работах М.Г. Слинько, С.И. Спивака, В.Г. Горского, А.Г. Погорелова [1-3], привлекает все большее число исследователей и разнообразные методы исследования.

Под параметрической идентификацией понимается определение независимых комбинаций кинетических констант. В [4,5] детально исследованы модельные механизмы, найдены прямые соотношения (связи) между кинетическими константами, из которых следует неединственность решения.

Определение числа и вида параметрических функций для квазистационарного случая протекания реакций исследуются в работах В.И. Быкова, Г.С. Яблонского, В.А. Евстигнеева, Л.А. Айзенберга [6,7] методами исключения промежуточных веществ. Проблема обобщения на случай нестационарного протекания процесса рассмотрен в работах Р.М. Асадуллина [8].

Разработанная Д.Хориути и М.И.Темкиным [9,10] теория стационарных реакций стала основой методологии построения кинетических моделей самого разного типа сложных химических реакций.

В работах С.И. Спивака [11,12] разработан метод декомпозиции, позволяющий разделить механизм сложной химической реакции на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов. Декомпозиция механизмов сложных химических реакций позволяет перейти к задачам существенно меньшей размерности.

В работе [13] разработан теоретико-графовый алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант непосредственно из графа реакции.

Применение метода декомпозиции для исследуемых систем большой размерности целесообразно в связи с тем, что геометрическая интерпретация механизма теряет наглядность. Физическая область экрана компьютера имеет определенные границы, потому затруднительна иллюстрация функциональных связей кинетических параметров по графу Вольперта [14].

## 2. Алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций реакций большой размерности

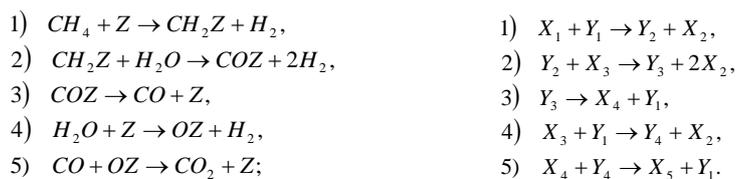
В настоящей работе предложен алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций с применением метода декомпозиции:

1. Построить граф Вольперта механизма сложной химической реакции.
2. Найти базис маршрутов  $\{M_i\}$  ( $1 \leq i \leq p$ ) по графу Вольперта.
3. Выделить для каждого подграфа графа Вольперта (маршрута реакции) путем исключения всех  $Y$ -вершин и  $X$ -вершин, имеющие только входящие ребра (вещества, которые являются продуктами в элементарных стадиях и не являются исходными веществами ни в какой другой элементарной стадии), а также  $W$ -вершин, для которых нет предшествующих  $X$ -вершин. Соответственно, исключить ребра инцидентные этим вершинам.
4. Выписать для каждой подсистемы матрицы связей  $A_{M_i}$ . Строкам данной матрицы соответствуют константы скоростей элементарных стадий и члены, обусловленные погрешностью измерения исходных веществ и продуктов реакции исследуемой подсистемы. Количество столбцов матрицы равно количеству  $X$ -вершин. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют  $W$ -вершины и  $X$ -вершины, смежные в подграфе. Значение элемента определяется ребром, соединяющим  $X$ -вершину с  $W$ -вершиной (кинетическая константа).
5. Объединить матрицы  $A_{M_i}$  исследуемых подсистем, выписать матрицу связей  $A$ , соответствующую исходной системе.
6. Решить систему дифференциальных уравнений в частных производных, соответствующих матрице связей  $A$  исходной схемы. Независимые решения образуют базис нелинейных параметрических функций кинетических параметров.

## 3. Программное обеспечение определения базиса нелинейных параметрических функций сложных каталитических реакций

На основе алгоритма определения базиса нелинейных параметрических функций с применением метода декомпозиции разработано программное обеспечение [15]. Программа реализована в среде Microsoft Visual C++ 2012 на языке программирования C++.

Опишем основные этапы построения программы и проиллюстрируем работу программы на примере механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе [16]:



Введем обозначения:  $\{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5\} = \{CH_4, H_2, H_2O, CO, CO_2\}$  – исходные вещества и продукты реакции,  $\{Y_1, Y_2, Y_3\} = \{Z, C_4H_8Z, C_4H_6Z\}$  – промежуточные вещества.

Входными данными, вводимыми пользователем, являются название механизма реакции, количество стадий в механизме реакции, общее количество участников механизма, количество промежуточных веществ. При нажатии кнопки «Далее →» формируются таблицы для ввода пользователем механизма химической реакции и химических формул участников реакции. Ввод механизма реакции осуществляется в таблицу посимвольно, за исключением обратимости ( $\leftrightarrow$ ) и необратимости стадии ( $\rightarrow$ ), их следует вводить в одну ячейку таблицы. В «Меню» программы в пункте «О программе» это правило прописано для пользователя. Также предусмотрена возможность увеличения столбцов таблицы для ввода механизма реакции.

На рисунке 1 представлен интерфейс программы для нахождения базиса нелинейных параметрических функций методов декомпозиции

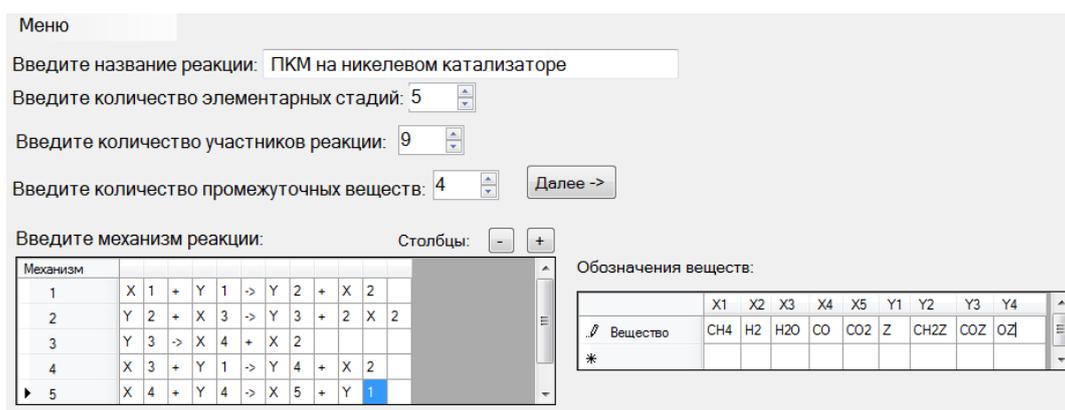


Рисунок 1. Интерфейс программы для нахождения базиса НПФ методом декомпозиции.

На основе входных данных программа формирует стехиометрическую матрицу, константы скоростей элементарных стадий по алгоритмам аналогичным предыдущей программы.

Декомпозиция многомаршрутной каталитической реакции осуществляется по матрице индексов. Для заполнения матрицы индексов необходимо проиндексировать вершины графа Вольперта механизма сложной химической реакции по следующему алгоритму. Для индексации используется матрица стехиометрических коэффициентов. В цикле по строкам стехиометрической матрицы рассматриваются столбцы с ненулевыми значениями. На первом этапе присваивается индекс 0 вершинам-веществам, отвечающим столбцам с отрицательными значениями в первой строке, т.е. индекс 0 присваивается всем исходным веществам первой стадии механизма. Далее индекс 0 присваивается вершине, отвечающей первой стадии, так как все предшествующие ей вершины получили индекс. Индекс 1 присваивается вершинам-веществам, отвечающим столбцам с положительными значениями в текущей строке, т.е. продуктам первой стадии. Осуществляется переход к следующей строке матрицы. Если все вершины-вещества, отвечающие столбцам с отрицательными коэффициентами в рассматриваемой строке, получили индекс, то соответствующей вершине-реакции присваивается индекс, равный максимальному индексу всех исходных вершин веществ в данной стадии. Иначе, исходным вершинам-веществам, не имеющим индекса, присваивается индекс 0 и вершине-реакции присваивается индекс, вычисленный аналогично индексу для первой вершины-реакции. В результате все вершины получают индекс (рисунок 2):

Индексы графа:

	X1	X2	X3	X4	X5	Y1	Y2	Y3	Y4	W1	W2	W3	W4	W5
0	1	0	3	4	0	1	2	1	0	1	2	0	3	

Рисунок 2. Таблица индексов вершин графа Вольперта.

Матрица индексов:

	X1	X2	X3	X4	X5	Y1	Y2	Y3	Y4
	-10	1	0	0	0	-10	1	0	0
	0	1	-10	0	0	0	-1	2	0
	0	0	0	3	0	10	0	-2	0
	0	1	-10	0	0	-10	0	0	1
*	0	0	0	-3	4	10	0	0	-1

Рисунок 3. Матрица индексов вершин графа Вольперта.

Используя полученные индексы и матрицу стехиометрических коэффициентов, строится матрица индексов, строкам которой поставлены в соответствие вершины-реакции, столбцам – вершины-промежуточные вещества. Элементами матрицы являются индексы вершин-веществ, взятые со знаком соответствующего коэффициента в стехиометрической матрице. Элементы, отвечающие нулевым значениям стехиометрических коэффициентов, заполняется значением 0.

Поэтому элементы матрицы индексов равные «0» и «-0» заполняются значениями «10» и «-10».

Следующим этапом алгоритма является непосредственный поиск последовательностей номеров строк матрицы индексов, образующих цикл. Поиск начинается с каждого элемента, значение которого не равно 0. Осуществляется переход в столбце к противоположному по знаку элементу, далее происходит переход в строке к любому элементу, значение которого не равно 0, и т.д., пока не приходим к элементу, от которого начали «движение». Найденные последовательности образуют базис маршрутов механизма химической реакции:

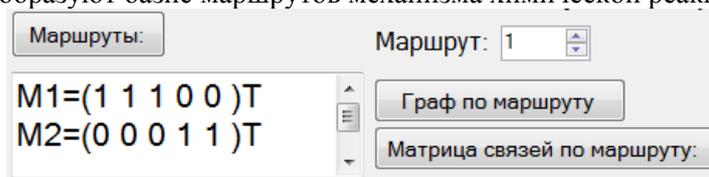


Рисунок 4. Базис маршрутов механизма химической реакции.

В программе реализовано наглядное изображение графа Вольперта по аналогичному алгоритму предыдущей программы. На рисунках 5, 6 представлены графы Вольперта по соответствующим маршрутам, которые реализованы в отдельном окне программного обеспечения. Жирными линиями выделен преобразованный подграф.

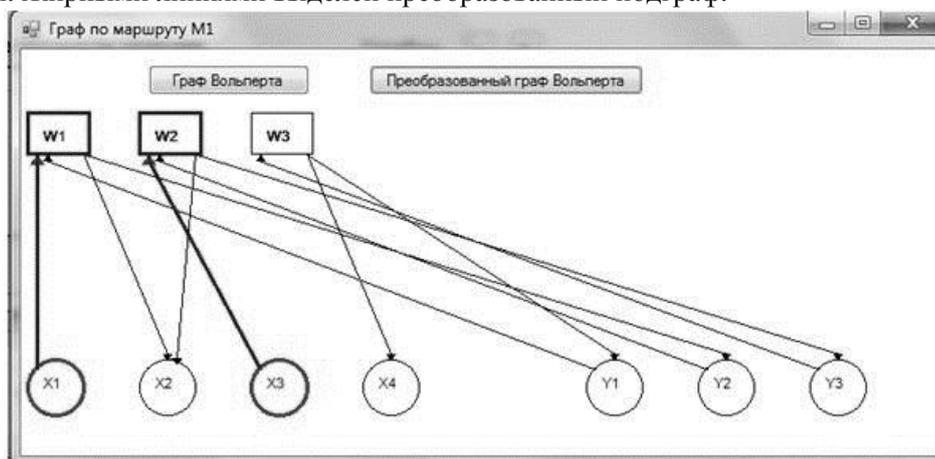


Рисунок 5. Граф Вольперта, соответствующий маршруту  $M_1$ .

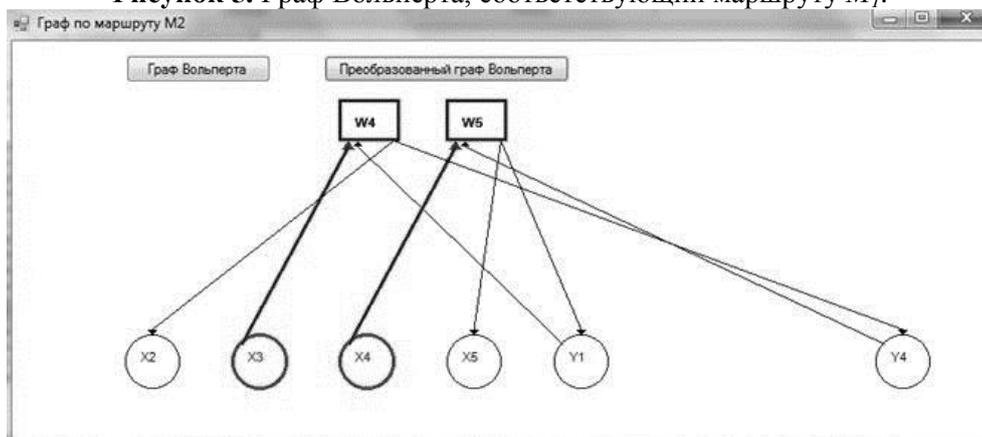


Рисунок 6. Граф Вольперта, соответствующий маршруту  $M_2$ .

На рисунках 7, 8 показаны матрицы связей по маршрутам  $M_1$  и  $M_2$ , определенные непосредственно из преобразованных подграфов Вольперта.

На рисунке 9 представлена объединенная матрица связей для механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе.

	X1	X3
k1	k1	0
k2	0	k2
ε1	-(1+ε1)	0
ε3	0	-(1+ε3)

Рисунок 7. Матрица связей, соответствующая маршруту  $M_1$ .

	X3	X4
k4	k4	0
k5	0	k5
ε2	0	0
ε3	-(1+ε3)	0
ε4	0	-(1+ε4)

Рисунок 8. Матрица связей, соответствующая маршруту  $M_2$ .

	X1	X3	X4
k1	k1	0	0
k2	0	k2	0
k4	0	k4	0
k5	0	0	k5
ε1	-(1+ε1)	0	0
ε3	0	-(1+ε3)	0
ε4	0	0	-(1+ε4)

Рисунок 9. Объединенная матрица связей механизма химической реакции.

Основным результатом программы является определение базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров (рисунок 10).

Базис нелинейных параметрических функций:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= k_1 \cdot (1 + \epsilon_1) \\ \rho_2 &= (k_2/k_4) + k_4 \cdot (1 + \epsilon_3) \\ \rho_3 &= k_5 \cdot (1 + \epsilon_4) \end{aligned}$$

Рисунок 10. Базис нелинейных параметрических функций кинетических параметров.

Таким образом, предложен и реализован теоретико-графовый алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций путем декомпозиции механизма сложной химической реакции по независимым маршрутам.

#### 4. Благодарности

Публикация подготовлена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-07-00584А).

#### 5. Литература

- [1] Слинко, М.Г. Задачи кинетики гетерогенных каталитических реакций для моделирования химических реакторов // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. XXII. – № 1. – С. 5-14.

- [2] Спивак, С.И. Исследование идентифицируемости – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии / С.И. Спивак, В.Г. Горский // Журнал структурной химии. – 1988. – Т. 29. – № 6. – С. 119-125.
- [3] Погорелов, А.Г. Обратные задачи нестационарной химической кинетики / А.Г. Погорелов. – Москва: Наука, 1988. – 392 с.
- [4] Bock, H.G. Numerical Treatment of Inverse Problems in Chemical Reaction Kinetics. Modelling of Chemical Reaction Systems // Springer Series in Chemical Physics. – 1981. – Vol. 18. – P. 102.
- [5] Damian, V. The kinetic preprocessor KPP-a software environment for solving chemical kinetics / V. Damian, A. Sandua, M. Damian, F. Potra, G.R. Carmicha // Computers & Chemical Engineering. – 2002. – Vol. 26. – P. 1567.
- [6] Яблонский, Г.С. Графы в химической кинетике. Применение теории графов в химии / Г.С. Яблонский, В.А. Евстигнеев, В.И. Быков – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 70-143.
- [7] Айзенберг, Л.А. Многомерные вычеты и их приложения. Глава 2. Многомерный логарифмический вычет и его приложения // Комплексный анализ – многие переменные – 2. Итоги науки и техн. Сер. Современ. пробл. мат. Фундам. Направления – М., ВИНТИ, 1985. – С. 29-45.
- [8] Асадуллин, Р.М. Анализ решений обратных задач химической кинетики / Р.М. Асадуллин, Р.Н. Бахтизин // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 3. – С. 755-759.
- [9] Хориути, Дз. Как найти кинетическое уравнение обратной реакции? / Дз. Хориути // Проблемы физ. химии – Москва: Госхимиздат, 1959. – С. 39-49.
- [10] Темкин, М.И. Кинетика гетерогенных каталитических реакций / М.И. Темкин // Журнал ВХО. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 7-14.
- [11] Спивак, С.И. Теоретико-графовый метод анализа информативности кинетических экспериментов при определении параметров / С.И. Спивак, А.С.Исмагилова, Р.А. Гибаева // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 1126-1130.
- [12] Спивак, С.И. Теоретико-графовый метод определения маршрутов сложных химических реакций / С.И. Спивак, А.С.Исмагилова, И.А. Хамитова // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 434, № 4. – С. 499-501.
- [13] Исмагилова, А.С. Теоретико-графовый метод нахождения базиса нелинейных параметрических функций / А.С. Исмагилова, З.А. Хамидуллина, С.И. Спивак // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» – Стерлитамак: РИЦ СФ БашГУ, 2017. – С. 365-369.
- [14] Вольперт, А.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики / А.И. Вольперт, С.И. Худяев. – Москва: Наука, 1975. – 394 с.
- [15] Хамидуллина, З.А. Анализ информативности кинетических параметров при помощи декомпозиции по независимым маршрутам / З.А. Хамидуллина, А.С. Исмагилова // ФСИС (Роспатент) № 2019665171, дата рег. 20.11.2019.
- [16] Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В.Крылов. – Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.

## Decomposing a complex chemical reaction for determining parametric functions kinetic constants

A.S. Ismagilova<sup>1</sup>, Z.A. Khamidullina<sup>1</sup>, S.I. Spivak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bashkir State University, Zaki Validi str. 32, Ufa, Russia, 450057

**Abstract.** The purpose of this work is to automation of the information content analysis of kinetic parameters based on decomposing a chemical reaction independent route. The software for determining the basis of nonlinear parametric functions of kinetic measurements for the mechanisms of complex chemical reactions is developed and described. The software for graph and theoretic algorithm for determining independent functions kinetic constants is developed and described.