

УДК 544.4

## Численный алгоритм уточнения механизма химической реакции DRGEP-методом

© Е. В. Степашина<sup>1</sup>, С. А. Мустафина<sup>2</sup>

**Аннотация.** В работе построен численный алгоритм уточнения механизма химической реакции на основе DRGEP-метода. Проведен вычислительный эксперимент для процесса получения фталевого ангидрида. Получен сокращенный механизм схемы реакции.

**Ключевые слова:** граф реакции, механизм реакции, уточнение схемы реакции.

### 1. Введение

Одной из главных трудностей, возникающих при исследовании механизма сложных реакций, является их большая размерность. Необходимость учета большого количества веществ и реакций между ними делает громоздким математическое описание и усложняет анализ кинетических и термодинамических моделей сложных реакций. Поэтому возникает задача сокращения механизма реакции до минимально возможного размера, сохраняющее при этом динамику изменения концентраций выбранных веществ.

В настоящее время широко применяется геометрическая трактовка механизма реакции. Одним из методов, реализующий графовый подход к механизму реакции, является метод анализа графа прямых связей с распространением ошибки (Direct Relation Graph with Error Propagation (DRGEP))[1], учитывающий косвенное влияние веществ друг на друга, т.е. случай, когда вещества связаны через промежуточные вещества.

### 2. Постановка задачи

Для сокращения схемы химической реакции используется коэффициент зависимости между веществами  $r_{AB}$  [1]:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^m |\nu_{Ai}\omega_i\delta_{Bi}|}{\sum_{i=1}^m |\nu_{Ai}\omega_i|} \quad (2.1)$$

где  $\omega_i$  – скорость  $i$ -й реакции;  $\nu_{Ai}$  – стехиометрический коэффициент вещества  $A$  в  $i$ -й реакции (стехиометрический коэффициент положительный, если  $A$  – продукт, и отрицательный, если  $A$  – реагент);  $\delta_{Bi} = 1$ , если вещество  $B$  участвует в  $i$ -й реакции,  $\delta_{Bi} = 0$ , в противном случае;  $m$  – количество реакций в системе.

Коэффициент зависимости между каждой парой веществ является элементом матрицы. Каждый ее элемент удовлетворяет соотношению  $0 \leq r_{AB} \leq 1$ .

Если вещество  $A$  связано с веществом  $C$  косвенно (реакция вида  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ), то коэффициент зависимости между веществами  $A$  и  $C$  рассчитывается по формуле:

$$r_{AC} = r_{AB} \cdot r_{BC}. \quad (2.2)$$

<sup>1</sup>Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак; zhenja05@rambler.ru.

<sup>2</sup>Заведующая кафедрой математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак.

Если в схеме реакций вещество  $A$  связано с веществом  $C$  как прямо, так и косвенно, то определяется обобщенный коэффициент зависимости между веществами  $A$  и  $C$ :

$$R_{AC} = \max\{r_{AC_j}\}, \quad j = \overline{1, p}, \quad (2.3)$$

где  $p$  – количество путей, соединяющих вершины  $A$  и  $C$ .

Каждое вещество связано с другими веществами с различными обобщенными коэффициентами зависимости. Любое вещество  $X$  будет выбрано в качестве вещества, связанного с целевым веществом  $A$ , если  $R_{AX} \geq \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  является определенным пороговым значением ( $0 < \varepsilon < 1$ ).

Результирующими веществами сокращенного механизма является объединение веществ из всех подмножеств каждого целевого вещества. Остальные вещества на данный момент являются избыточными по отношению к целевым веществам и могут быть безопасно удалены из списка продуктов химической реакции. Следовательно, все стадии, которые потребляют избыточные вещества, могут быть удалены.

### 3. Вычислительный эксперимент

Рассмотрим химическую реакцию получения фталевого ангидрида [2]:



где  $A_1$  – исходное вещество – нафталин,  $A_2$  – нафтохинон,  $A_3$  – целевой продукт – фталевый ангидрид,  $A_4$  – углекислый газ,  $A_5$  – малеиновый ангидрид.

Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1C_1 - k_3C_1 - k_4C_1, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_2C_2 - k_5C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_3C_1 + k_5C_2 - k_6C_3, \\ \frac{dC_4}{dt} = k_2C_2 + k_4C_1, \\ \frac{dC_5}{dt} = k_6C_3, \end{cases} \quad (3.2)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го вещества ( $i = \overline{1, 5}$ ) (мольная доля),  $k_i$  – константа скорости  $i$ -й реакции, принимается в соответствии с литературными данными [2]:

$$k_i = e^{k_{i0} - \frac{B_i}{T}}, \quad (3.3)$$

i	1	2	3	4	5	6
$k_{i0}$	11,514	9,227	14,32	13,01	7,48	32,428
$B_i$	6400	6000	8500	8500	4000	22150

Начальные концентрации веществ были приняты  $C_1 = 1$ ,  $C_i(0) = 0$  ( $i = \overline{1, 5}$ ).

Первоначально была решена прямая задача химической кинетики. Исходя из полученного решения рассчитаны коэффициенты зависимости  $r_{AB}$  для всех веществ. Сокращение схемы реакции проводилось с точностью  $\varepsilon = 0,001$  в момент времени  $t = 0,1$  ч. В качестве

целевого вещества было выбрано вещество  $A_3$ . Для представления связей между веществами построен ориентированный граф, отражающий зависимость веществ друг от друга. Вершины графа соответствуют веществам, участвующим в реакции. Ребро, направленное от  $i$ -й вершины к  $j$ -й вершине, соответствует образованию вещества  $A_j$  из  $A_i$ .

На основе алгоритма поиска графа в глубину определены все пути, соединяющие каждое целевое вещество с остальными. По найденным путям рассчитаны обобщенные коэффициенты связи веществ.

#### 4. Результаты

Исходя из полученных значений обобщенных коэффициентов связей и точности расчета из схемы реакции были исключены вещества  $A_4$  и  $A_5$ . В соответствии с этим сокращенная схема реакции имеет вид:



На рис.1 представлена динамика концентраций веществ сокращенного механизма и концентраций этих же веществ в исходном механизме. Как видно из рисунка, уточнение механизма реакции (3.1) не изменило общую динамику изменения концентраций веществ во времени.

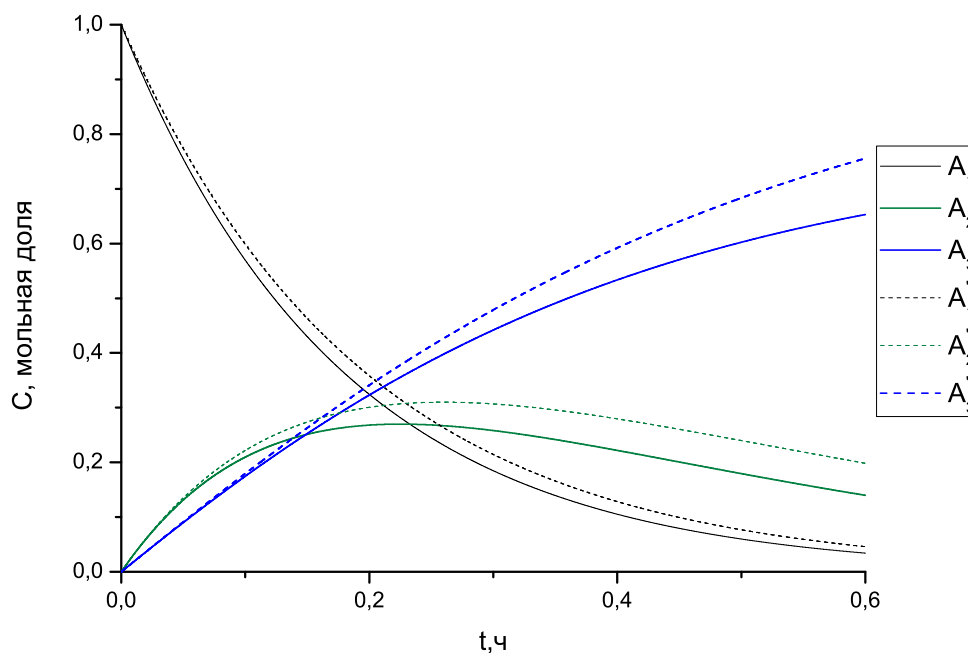


Рис.1. Изменение концентраций веществ ( $A_i$  – вещества исходного механизма,  $A'_i$  – вещества сокращенного механизма,  $i = 1, 2, 3$ )

Исследуем системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику исходной и сокращенной схем реакции, качественными и асимптотическими методами.

Система (3.2) имеет два стационарных состояния  $C^*(0, 0, 0, C_1(0), C_3(0))$ ,  $C^*(0, 0, 0, C_2(0), C_3(0))$ . Определим характер особых точек. Для этого перейдем к новым переменным (отклонениям от координат стационарной точки):  $u_i = C_i - C_i^*$ , и подставим их в кинетическую модель схемы реакций (3.2). Получаем новую систему дифференциальных уравнений, для которой определяем собственные значения ее матрицы коэффициентов. Получаем вектор собственных значений  $\lambda = (-k_1 - k_3 - k_4, -k_2 - k_5, -k_6, 0, 0)^T$ .

Аналогично исследуем схему реакции (4.1). Кинетическая модель системы (4.1) имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 - k_3 C_1, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_5 C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_3 C_1 + k_5 C_2. \end{cases} \quad (4.2)$$

Система (4.2) имеет также два стационарных состояния  $C^*(0, 0, C_1(0))$ ,  $C^*(0, 0, C_2(0))$ . После преобразования системы (4.2) получаем вектор собственных значений  $\lambda = (0, -k_5, -k_1 - k_3)^T$ .

Если имеются равные нулю собственные значения матрицы коэффициентов, то стационарное состояние является нейтральным: при отклонении от него не появляются ни возвращающие, ни отклоняющие силы. Так как характер поведения систем (3.2) и (4.2) в целом не изменяется, то для анализа кинетических и термодинамических моделей реакции (3.1) можно использовать схему реакции (4.1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia A.G., Michelangeli D.V., Makar P.A. Mechanism reduction for the formation of secondary organic aerosol for integration into a 3-dimensional regional air quality model:  $\alpha$ -pinene oxidation system // Atmospheric Chemistry and Physics. Vol.9. 2009. P. 4341-4362.
2. Плауль П.А., Фукс И.С. К вопросу расчета оптимальной температурной последовательности реактора идеального вытеснения методом динамического программирования // Труды III Всесоюзной конференции по химическим реакторам. Ч. II. Новосибирск-Киев. 1970. С.244-246.

## The numerical algorithm the refine of the mechanism of chemical reactions by the DRGEP method

© E. V. Stepashina<sup>3</sup>, S. A. Mustafina<sup>4</sup>

**Abstract.** In this paper the numerical algorithm the refine of the mechanism of chemical reactions based on the DREGEP method was designed. A computer experiment for the process of obtaining phthalic anhydride is conducted. Obtained reduced mechanism of reaction scheme.

**Key Words:** graph of the reaction, mechanism of the reaction, refinement of reaction scheme.

<sup>3</sup>Graduate student of mathematical modeling, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak; zhenja05@rambler.ru.

<sup>4</sup>Head of Mathematical Modelling Chair, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak.