

УДК 517.9

Редуктивный подход при моделировании сложных задач химической кинетики

© И. М. Губайдуллин¹, В. Б. Маничев², Л. Ф. Нурисламова³

Аннотация. В статье описан редуктивный подход, применяемый в Институте нефтехимии и катализа РАН, для установления механизмов протекания сложных химических реакций. Применение данного подхода описано на примере установления кинетики конкретных химических реакций. Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-07-00324 и № 12-07-31029)

Ключевые слова: механизм реакции, реакция гидроалюминирования олефинов, редукция, задача Коши, жесткая задача.

1. Введение

Большинство химических реакций, например реакции металлокомплексного катализа, идущие с участием комплексов переходных металлов, а также реакции ингибированного окисления, относятся к разряду сложных процессов, характеризующихся наличием большого числа промежуточных стадий. Современные физико-химические методы не позволяют установить структуру всех интермедиатов, участвующих в сложных каталитических процессах и из-за трудности идентификации промежуточных продуктов, вследствие их малой концентрации и лабильности, химики-экспериментаторы предоставляют неполный объем информации, необходимый для однозначного построения математической модели реакции. Из-за этого возникает математическая неоднозначность решения обратных задач определения кинетических параметров. Поэтому для успешного построения модели необходимо проводить анализ не только одной кинетической модели исследуемой реакции, необходимо заботиться о системе частных моделей, каждая из которых передает наиболее важные черты для решения заданной задачи. Кроме того, необходимо проводить редукцию ошибочных данных и выбирать тот метод решения задачи, который позволяет за разумное время построить верную кинетическую модель сложной реакции.

2. Математическая постановка задач химической кинетики

В задачу построения кинетической модели химической реакции входит рассмотрение процесса как совокупности стадий (механизм реакции).

Нестационарная кинетическая модель, отвечающая заданной схеме превращений стадий реакции имеет вид:

$$\frac{dc}{dt} = S \cdot \omega(c), \quad (2.1)$$

¹ С.н.с лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; IrekMars@mail.ru.

² Доцент кафедры РК6, Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва; Manichev@bmstu.ru

³ Магистрант второго года обучения, Башкирский государственный университет, г. Уфа; Nurislamova_LF@mail.ru.

где c – вектор концентраций реагентов, $\omega(c)$ – вектор скоростей реакции, входящих в данный механизм, S – матрица, составленная из стехиометрических коэффициентов отдельных стадий.

В рамках заданного класса кинетики $\omega(c)$ решаются прямая и обратная кинетические задачи. Для процессов изотермической равновесной химической кинетики в закрытых системах, которые рассматриваются в данной работе, прямая задача, описывающая изменение концентраций компонентов на основе заданной кинетической модели, согласно закону действующих масс представляет собой задачу Коши:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^N S_{ij} \cdot \omega_j, i = \overline{1, M}; \quad (2.2)$$

$$\omega_j = k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}; \quad (2.3)$$

$$x_i(0) = x_i^0, \quad (2.4)$$

где x_i – концентрации веществ (мольные доли), участвующих в реакции; M – количество веществ; N – количество стадий; S_{ij} – стехиометрическая матрица; ω_j – скорость j -ой стадии (1/ч); k_j, k_{-j} – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции (1/ч), соответственно; α_{ij} – отрицательные элементы S_{ij} , β_{ij} – положительные элементы S_{ij} .

Обратной задачей является восстановление на основе натуральных экспериментальных данных вида кинетической модели и ее параметров. Математически данная задача представляет собой задачу минимизации функционала

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^K \|x_{ij}^P - x_{ij}^Э\|, \quad (2.5)$$

отражающего степень близости между экспериментальными и расчетными значениями наблюдаемых переменных (N – количество веществ, участвующих в реакции, K – количество точек эксперимента).

3. Редукция на уровне механизмов (на примере реакции гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ)

Большинство задач, изучаемых в ИНК РАН, представляют собой сложный многостадийный процесс, где в схемы протекания реакций включают большое количество промежуточных веществ (радикалы и их комплексы), непосредственное экспериментальное изучение которых, как правило, затруднено, либо невозможно. Это приводит к значительным трудностям решения как прямых, так и обратных задач химической кинетики для данных реакций. Из-за ограниченного количества экспериментальных данных решение обратной задачи представляет собой всевозможный набор констант скоростей, которые с математической точки зрения адекватно описывают эксперимент.

Проблема редукции систем дифференциальных уравнений химической кинетики к системам меньшей размерности является одной из классических задач математического моделирования механизмов сложных химических реакций.

При исследовании реакций гидроалюминирования олефинов (ГАО) экспериментаторам удалось произвести декомпозицию сложной общей схемы на более простые независимые

реакции [1]. На начальном этапе изучения реакции ГАО удалось выделить частные реакции с алюминийорганическими соединениями и олефинами в виде итоговых уравнений. Далее велись работы по детализации этого механизма до элементарных стадий. В ходе вычислительных экспериментов, на основе анализа полученных констант, удалось выделить из механизма реакции стадии, которые являются значимыми при моделировании процесса. На основании второй детализации был выписан механизм протекания общей реакции ГАО алкилаланами, катализируемой Cp_2ZrCl_2 в присутствии ДИБАХ. В табл.1 представлены общая и детализированная схемы для реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ).

Таблица 2: Предложенные схемы химических превращений реакции гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ

Общая схема реакции	Детализированные схемы
$X_9+X_{15} \leftrightarrow X_{11}+X_{18}$	<i>Итоговое уравнение</i>
$X_9+X_{18} \rightarrow X_{10}+X_{13}$	$X_2+2X_9 \rightarrow X_8+X_{13}$
$X_9+X_{10} \rightarrow X_2+X_{11}+X_{13}$	<i>Первая детализация</i>
$2X_2 \leftrightarrow X_1$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$
$X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$	$X_2+X_9 \rightarrow X_5+X_{10}$
$X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$	$X_9+X_{10} \rightarrow X_{11}+X_{12}$
$X_2+X_5 \rightarrow X_8$	$X_{12} \rightarrow X_2+X_{13}$
$X_3+X_8 \rightarrow X_4+2X_5$	$X_2+X_5 \leftrightarrow X_8$
$X_4+X_5 \rightarrow X_6+X_7$	<i>Вторая детализация</i>
$X_1+X_9 \rightarrow X_8+X_{10}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$
$X_5+X_7 \rightarrow X_2$	$X_2+X_9 \rightarrow X_5+X_{10}$
$X_5+X_7 \rightarrow X_2$	$X_1+X_9 \rightarrow X_8+X_{10}$
$X_7+X_9 \rightarrow X_{10}$	$X_9+X_{10} \rightarrow X_2+X_{11}+X_{13}$
$X_6+X_{11} \leftrightarrow X_9+X_{19}$	$X_2+X_5 \rightarrow X_8$
$X_5+X_{15} \leftrightarrow X_{10}$	$X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$
$X_5+X_{10} \leftrightarrow X_2+X_9$	

Здесь приняты следующие обозначения: $X_1 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$; $X_2 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$; $X_3 = CH_2CHR$; $X_4 = Cp_2ZrCl(CH_2CH_2R)$; $X_5 = HAlBu_2$ - ДИБАГ; $X_6 = Bu_2Al(CH_2CH_2R)$; $X_7 = Cp_2ZrHCl$; $X_8 = [Cp_2ZrH_2 \cdot AlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$; $X_9 = ClAlBu_2$ - ДИБАХ; $X_{10} = [Cp_2ZrHCl \cdot ClAlBu_2]$; $X_{11} = Cl_2AlBu$; $X_{12} = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$; $X_{13} = C_4H_8$; $X_{14} = AlBu_3$ - ТИБА; $X_{15} = Cp_2ZrCl_2$; $X_{16} = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot 2(ClAlBu_2)]$; $X_{17} = [Cp_2ZrH_2 \cdot AlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$; $X_{18} = Cp_2ZrClBu$; $X_{19} = ClBuAl(CH_2CH_2R)$; $X_{20} = Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2$; $Bu = C_4H_9$; $Cp = C_5H_5$.

Таким образом, часть констант для общей реакции ГАО с могут быть определены из систем дифференциальных уравнений для частных реакций по второй детализации, выписанных для реакций ГАО с алюминийорганическими соединениями (ДИБАХ, триизобутилалюминий (ТИБА), диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ)) и олефинами (табл.2)). При решении данных систем надо иметь в виду, константы k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 входящие в системы, должны быть одинаковыми в каждой из них. Данная редукция позволяет упро-

Таблица 3: Системы дифференциальных уравнений для частных реакций ГАО по второй детализации

ДИБАГ	$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 + k_{-1}x_2^2 - k_2x_1x_5, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - 2k_{-1}x_2^2 + k_2x_1x_5 - k_3x_2x_5, \\ \frac{dx_5}{dt} = -k_2x_1x_5 - k_3x_2x_5, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_2x_1x_5 + k_3x_2x_5 \end{cases}$
ТИБА	$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 + k_{-1}x_2^2 - k_4x_1x_{14}, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - 2k_{-1}x_2^2 - k_5x_2x_{14} + k_4x_1x_{14}, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_5x_2x_{14} + k_4x_1x_{14}, \\ \frac{dx_{13}}{dt} = k_5x_2x_{14} + k_4x_1x_{14}, \\ \frac{dx_{14}}{dt} = -k_5x_2x_{14} - k_4x_1x_{14} \end{cases}$
ДИБАХ	$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 + k_{-1}x_2^2 - k_6x_1x_9 - k_2x_1x_5, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - 2k_{-1}x_2^2 - k_7x_2x_9 + k_{-7}x_5x_{10} - k_3x_2x_5 + k_2x_1x_5, \\ \frac{dx_5}{dt} = k_7x_2x_9k_{-7}x_5x_{10} - k_3x_2x_5 - k_2x_1x_5, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_6x_1x_9 + k_3x_2x_5 + k_2x_1x_5, \\ \frac{dx_9}{dt} = -k_7x_2x_9 + k_{-7}x_5x_{10} - k_6x_1x_9 - k_8x_9x_{10}, \\ \frac{dx_{10}}{dt} = k_7x_2x_9 - k_{-7}x_5x_{10} + k_6x_1x_9 - k_8x_9x_{10}, \\ \frac{dx_{11}}{dt} = k_8x_9x_{10}, \\ \frac{dx_{13}}{dt} = k_8x_9x_{10} \end{cases}$
Олефин	$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 + k_{-1}x_2^2 - k_2x_1x_5, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - 2k_{-1}x_2^2 - k_9x_2x_3 + k_{11}x_5x_7 + k_2x_1x_5 - k_3x_2x_5, \\ \frac{dx_3}{dt} = -k_9x_2x_3 - k_{12}x_3x_8, \\ \frac{dx_4}{dt} = k_9x_2x_3 - k_{10}x_4x_5 + k_{12}x_3x_8, \\ \frac{dx_5}{dt} = k_9x_2x_3 - k_{10}x_4x_5 - k_{11}x_5x_7 - k_2x_1x_5 - k_3x_2x_5 + 2k_{12}x_3x_8, \\ \frac{dx_6}{dt} = k_{10}x_4x_5, \\ \frac{dx_7}{dt} = k_{10}x_4x_5 - k_{11}x_5x_7, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_2x_1x_5 + k_3x_2x_5 - k_{12}x_3x_8 \end{cases}$

стить решение задачи Коши для общей схемы ГАО с ДИБАХ, т.к. при решении обратной задачи необходимо варьировать только те константы, которые не были определены для частных реакций. Это в свою очередь существенно уменьшает степень неоднозначности решения обратной задачи, т.е. область допустимых значений констант скоростей, адекватно описывающих эксперимент. Данный подход удачен при нехватке данных, необходимых для математической постановки обратной задачи.

4. Редукция при решении прямой и обратной задач

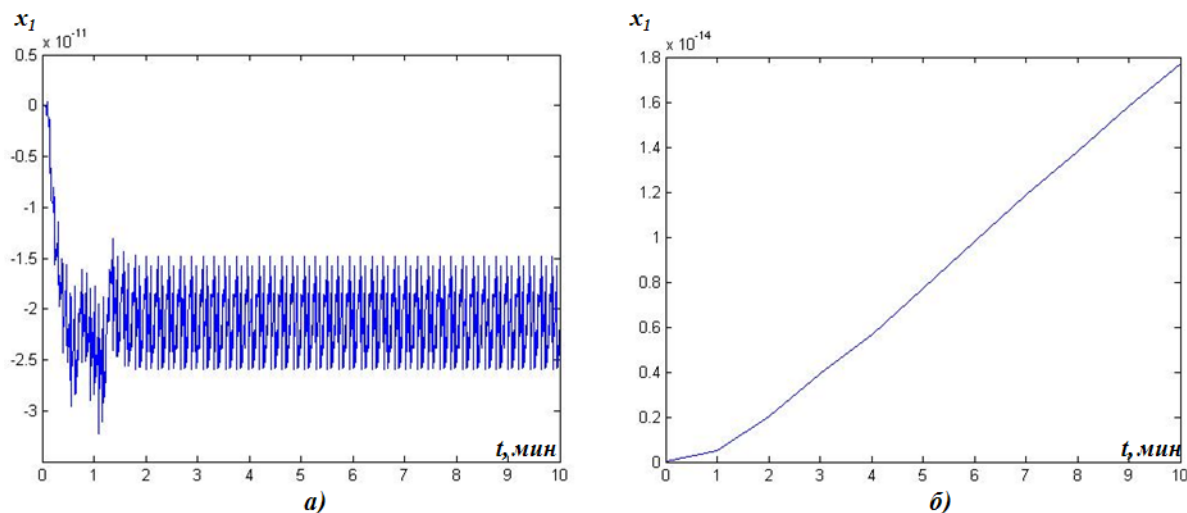
Подробное описание решения задачи для реакции гидроалюминирования олефинов представлено в работе [2], где константы скоростей были найдены с применением многократной ручной коррекции. При этом относительная ошибка отклонения расчета от эксперимента общей реакции ГАО с ДИБАХ составила в среднем 15%.

Ниже представлена полученная математическая модель для общей реакции гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dx_1}{dt} = 97x_2^2 - 5x_1 - 10.7x_1x_5 - 2.9x_1x_9, \\
 \frac{dx_2}{dt} = 412x_9x_{10} - 194x_2^2 + 10x_1 - 313x_2x_3 + 10.7x_1x_5 - 467x_2x_5 + 0.86x_7x_5 + 757x_{10}x_5 - \\
 - 4x_2x_9, \\
 \frac{dx_3}{dt} = -313x_2x_3 - 0.006x_3x_8, \\
 \frac{dx_4}{dt} = 313x_2x_3 + 0.006x_3x_8 - 734x_4x_5, \\
 \frac{dx_5}{dt} = 313x_2x_3 - 10.7x_1x_5 - 467x_2x_5 + 0.012x_8x_3 - 734x_4x_5 - 0.86x_7x_5 - 2 \cdot 10^{-6}x_{15}x_5 + \\
 + 0.04x_{10} - 757x_{10}x_5 + 4x_2x_9, \\
 \frac{dx_6}{dt} = 734x_4x_5 - 383x_6x_{11} + 3 \cdot 10^{-7}x_{19}x_9, \\
 \frac{dx_7}{dt} = 734x_4x_5 - 0.86x_7x_5 - 0.426x_7x_9, \\
 \frac{dx_8}{dt} = 10.7x_1x_5 + 467x_2x_5 - 0.006x_8x_3 + 2.9x_1x_9, \\
 \frac{dx_9}{dt} = -0.001x_9x_{15} + 3 \cdot 10^{-7}x_{18}x_{11} - 0.3x_{18}x_9 - 2.9x_1x_9 - 0.426x_7x_9 + 383x_6x_{11} - \\
 - 3 \cdot 10^{-7}x_{19}x_9 + 757x_{10}x_5 - 4x_2x_9, \\
 \frac{dx_{10}}{dt} = 0.3x_{18}x_9 - 412x_{10}x_9 + 2.9x_1x_9 + 0.426x_7x_9 + 2 \cdot 10^{-6}x_{15}x_5 - 0.04x_{10} - 757x_{10}x_5 + \\
 + 4x_2x_9, \\
 \frac{dx_{11}}{dt} = 0.001x_{15}x_9 - 3 \cdot 10^{-7}x_{18}x_{11} + 412x_{10}x_9 - 383x_6x_{11} + 3 \cdot 10^{-7}x_{19}x_9, \\
 \frac{dx_{13}}{dt} = 0.3x_{18}x_9 + 412x_{10}x_9, \\
 \frac{dx_{15}}{dt} = -0.001x_{15}x_9 + 3 \cdot 10^{-7}x_{18}x_{11} - 2 \cdot 10^{-6}x_{15}x_5 + 0.04x_{10}, \\
 \frac{dx_{18}}{dt} = 0.001x_{15}x_9 - 3 \cdot 10^{-7}x_{18}x_{11} - 0.3x_{18}x_9, \\
 \frac{dx_{19}}{dt} = 383x_6x_{11} - 3 \cdot 10^{-7}x_{19}x_9,
 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

$$t = 0 \text{ (в долях)} : x_3 = 0.451, x_9 = 0.541, x_{15} = 0.008, x_i = 0, i \neq 3, 5, 15. \quad (4.2)$$

Данная реакция характеризуется наличием очень медленно и очень быстро протекающих химических стадий, в которых значения констант скоростей отличается на порядки величин. Так как стадии реакций протекают с различными скоростями, то решение прямых кинетических задач осложняются жесткостью систем дифференциальных уравнений, что является одной из причин такого грубого решения обратной задачи. При решении прямой задачи в работе [2] использовался явный метод Кутты-Мерсона, который дает неустойчивое, а для некоторых концентраций веществ и неверное решение для данной жесткой СДУ с приведенными константами (рис. 4.1).



Р и с у н о к 4.1

График зависимости концентрации x_1 от времени, $Rtol = 10^{-6}$: а) расчет методом Кутты-Мерсона; б) расчет методом Радо II А.

Строго общепринятого определения жестких ОДУ нет. Принято считать, что жесткие системы дифференциальных уравнений – это те уравнения, решения которых получить намного проще с помощью неявных методов, чем с помощью явных. В литературе можно встретить следующее формальное определение жесткой задачи Коши [3]:

Задача Коши $y'_i = f(t, \bar{y}), \bar{t}_0 = \bar{y}^0, t_0 \leq t \leq T$ называется жесткой, если в какой-либо точке фазового пространства спектр матрицы Якоби делится на 2 части:

- 1) $|\lambda_i| \leq l, i = \overline{1, k}; lT = O(l)$; – мягкий спектр;
- 2) $|Im(\lambda_i)| \leq l, Re(\lambda_i) < -L, L \gg l, i = \overline{k+1, N}$; – жесткий спектр и $M = \max Re(-\lambda_i(t)) / \min Re(-\lambda_i(t)) \gg 1$.

В задаче (4.1)-(4.2), несмотря на то, что коэффициент жесткости принимает очень большое значение (порядка 10^{15}), вещественные части собственных чисел якобиана не велики по модулю (не более 1000), поэтому можно сказать данная задача является умеренно жесткой и явные методы решают ее с требуемой точностью 10^{-6} . «Разболтка» решения наблюдается для тех переменных, которые описывают очень медленно протекающие реакции, как в случае переменной x_1 .

При решении данной задачи неявными методами получается гладкое решение, в то время как явный метод проделывает тысячи ненужных шагов и дает неустойчивое решение. А скорость решения особенно важна при решении обратной задачи, т.к. решение обратной задачи сводится к многократному решению прямой задачи перебором по некоторому алгоритму вектора констант скоростей стадий реакции при разных температурах.

Таким образом, необходимо обосновано подбирать методы решения прямой и обратной задач химической кинетики.

Ближайшая наша задача касаето реакции ГАО олефинов – совместное, одновременное решение четырех систем ОДУ для определения интервалов значений кинетических параметров частных реакций гидроалюминирования олефинов и нахождение констант скоростей реакции для общей реакции ГАО, удовлетворяющих критерию разности экспериментальных и расчетных данных.

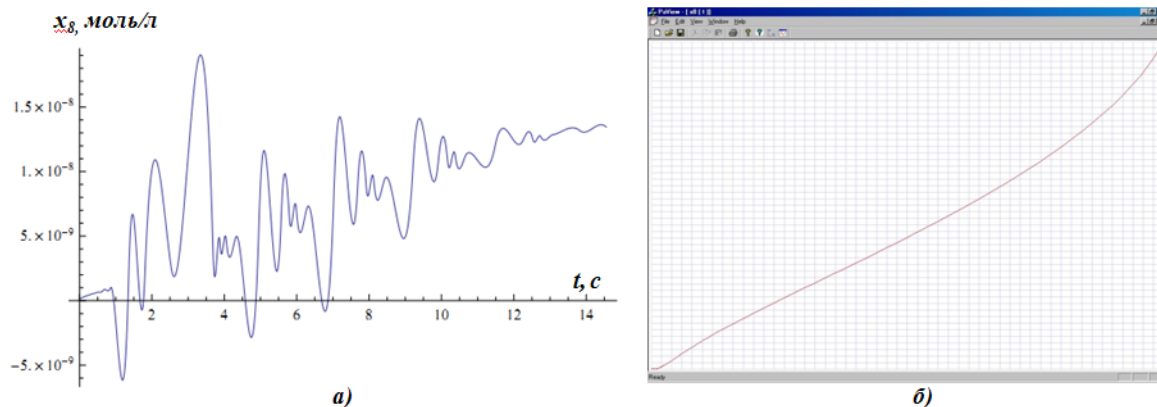
Теперь рассмотрим пример более жесткой системы дифференциальных уравнений (4.3) с начальными условиями (4.4), описывающей реакцию термического разложения этана [4].

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 - k_2x_1x_2 - k_4x_1x_6 + k_8x_4^2 - k_{14}x_1x_{12}, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - k_2x_1x_2 - k_6x_2x_5 + k_7x_8 - k_{10}x_2x_5 - k_{11}x_2x_9 + k_{14}x_1x_{12}, \\ \frac{dx_3}{dt} = k_2x_1x_2 + k_{10}x_2x_5 + k_{11}x_2x_9, \\ \frac{dx_4}{dt} = k_2x_1x_2 - k_3x_4 + k_4x_1x_6 + k_5x_5x_6 - 2k_8x_4x_4 + k_9x_5x_8, \\ \frac{dx_5}{dt} = k_3x_4 - k_5x_5x_6 - k_6x_2x_5 + k_7x_8 + k_8x_4^2 - k_9x_5x_8 - k_{10}x_2x_5 - k_{13}x_5, \\ \frac{dx_6}{dt} = k_3x_4 - k_4x_1x_6 - k_5x_5x_6 - k_{12}x_9x_6, \\ \frac{dx_7}{dt} = k_4x_1x_6 + k_{12}x_9x_6, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_6x_2x_5 - k_7x_8 - k_9x_5x_8 + k_{14}x_1x_{12}, \\ \frac{dx_9}{dt} = k_{10}x_2x_5 - k_{11}x_2x_9 - k_{12}x_6x_9, \\ \frac{dx_{10}}{dt} = k_{11}x_2x_9 + k_{12}x_6x_9, \\ \frac{dx_{11}}{dt} = k_9x_5x_8, \\ \frac{dx_{12}}{dt} = k_{13}x_5 - k_{14}x_1x_{12} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

$$t = 0 \text{ (в моль/л)} : x_1(0) = 0.04, x_5(0) = 0.004, x_i(0) = 0, i = \overline{2, 12}, i \neq 5. \quad (4.4)$$

$k_1 = 0.002, k_2 = 24415734.9, k_3 = 41502.8, k_4 = 813084797.8, k_5 = 9143838074, k_6 = 1499208614, k_7 = 5523511.4, k_8 = 3640227503.7, k_9 = 907807.4, k_{10} = 5907025.7, k_{11} = 6064721569.9, k_{12} = 10^10, k_{13} = 0.03, k_{14} = 130.2$.

Данная задача является жесткой за счет большого разброса порядков в константах скоростей реакции и собственных значений матрицы Якоби. Коэффициент жесткости $M > 10^6$. Для решения задачи (4.3)-(4.4) сначала был выбран пакет математических программ Mathematica 8.0. Для проверки достоверности и точности полученного решения была выбрана библиотека программ-решателей систем ОДУ на языке Си SADEL [5]-[6].



Р и с у н о к 4.2

График зависимости концентрации x_8 от времени, $Rtol = 10^{-6}$: а) Mathematica 8.0; б) SADEL-PA10.

Как видно из рис. 4.2, неявный метод, выбранный в пакете Mathematica 8.0 по умолчанию выдал колебательный график решения. Неявный метод, реализованный в библиотеке SADEL по умолчанию, выдал правильный график решения. Значения решения в конечный момент времени совпали в обоих случаях вплоть до 6-ой значащей цифры. Следует отметить, что после настройки параметров методов интегрирования, реализованных в пакете Mathematica 8.0, был также получен правильный график решения, однако большинство пользователей математических программ не являются профессиональными специалистами в численных методах и программах для решения систем ОДУ, поэтому достоверность и требуемая точность решения систем ОДУ должна быть обеспечена для параметров программ-решателей этих уравнений, рекомендуемых для этих решателей по умолчанию.

5. Заключение

В Институте нефтехимии и катализа при моделировании задач химической кинетики используется подход, основанный на редукции, применяемой на различных уровнях построения модели. Редукция на уровне механизмов позволяет выделить частные, наиболее важные для исследования стадии реакции и исследовать характер протекания данных стадий. Благодаря этому упрощается задача моделирования общей схемы реакции за счет снижения перебираемого вектора констант. Также ввиду жесткости систем дифференциальных уравнений, описывающих механизмы этих реакций, необходимо обоснованно подбирать метод решения прямой задачи. Хорошо зарекомендовали себя неявные методы для решения подобных систем.

С применением описанного подхода к решению задач химической кинетики в настоящее время ведется построение математической модели общих реакций гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ, ТИБА и ДИБАГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губайдуллин И. М., Линд Ю. Б., Коледина К. Ф., “Методология распараллеливания при решении многопараметрических обратных задач химической кинетики”, *Вычислительные методы и программирование*, **13** (2012), 28–36.
2. Коледина К. Ф., *Последовательно-параллельное определение кинетических параметров при моделировании детального механизма гидроалюминирования олефинов: дис. ... канд. хим. наук.*, Уфа, 2011.
3. Холодов А. С., Лобанов А. И., Евдокимов А. В., *Разностные схемы для решений жестких обыкновенных дифференциальных уравнений в пространстве неопределенных коэффициентов*, М., 2001.
4. Snytnikov V.N., Mishchenko T.I., Snytnikov V.I., Malykhin S.E., Avdeev V.I., Parmon V.N., “Autocatalytic gas-phase dehydrogenation of ethane”, *Research on Chemical Intermediates*, **38**:3–5 (2012), 1133–1147.
5. Андронов А. В., Жук Д. М., Кожевников Д. Ю., Маничев В. Б., “Библиотека математических программ-решателей на языке Си: SADEL”, <http://pa10.ru>, 2011.
6. Жук Д. М., Маничев В. Б., Сахаров М. К., “SADEL – библиотека «сверхточных» решателей для программного комплекса ПА10 (SADEL-PA10)”, *В сб. научных трудов МЭС - 2012- М.: ИППМ РАН*, 2012.

Reductive approach for modeling complex chemical kinetics problems.

© I. M. Gubaidullin⁴, V. B. Manichev⁵, L. F. Nurislamova⁶

Abstract. In this paper the reductive approach applied in Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, to establish the mechanisms of complex chemical reactions is described. The application of this approach is described on an example of determination of the kinetics concrete chemical reactions. This work are supported by RFBR grants (projects № 12-07-00324 and № 12-07-31029).

Key Words: reaction mechanism, the reaction of olefins hydroalumination, reduction, a Cauchy problem, stiff problem.

⁴ Senior Research Associate in the Laboratory of Mathematical Chemistry, Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa; IrekMars@mail.ru.

⁵ Associate Professor RK6, Moscow State Technical University n.a. N.E. Bauman, Moscow; Manichev@bmstu.ru

⁶ Graduate of the second year the Department of mathematical modelling, Bashkir State University, Ufa; Nurislamova_LF@mail.ru.