

УДК 519.6:665.6-405

## Решение обратной задачи химической кинетики на примере реакции синтеза бензилиденбензиламина

© А. А. Мазитов<sup>1</sup>, А. Г. Осипова<sup>2</sup>, И. В. Ахметов<sup>3</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>4</sup>

**Аннотация.** В работе построена новая математическая модель реакции синтеза бензилиденбензиламина. На основе модели решены прямая и обратная задачи химической кинетики. В качестве численного метода решения прямой задачи описан метод Розенброка 4 порядка точности, для обратной задачи – метод покоординатного спуска. В статье приведены экспериментальные данные концентраций веществ в зависимости от времени для исходной реакции, а также значения кинетических констант скоростей отдельных стадий реакции, полученных химиками-экспериментаторами. Результаты решения задач представлены в виде таблиц. Также описаны структура и задачи информационно-вычислительной аналитической системы, с помощью которой проводились расчеты.

**Ключевые слова:** бензилиденбензиламин, жесткая система, кинетическая модель, прямая и обратная задачи химической кинетики, метод Розенброка, метод покоординатного спуска, информационно-вычислительная аналитическая система

### 1. Введение

Объектом исследования данной работы является каталитическая реакция синтеза бензилиденбензиламина реакцией бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1]. Продукт этой реакции – бензилиденбензиламин имеет широкий спектр применения в медицине и органическом синтезе.

N-бензилиденбензиламин известен как индикатор для количественного определения литийорганических соединений титриметрическим методом. Кроме того, N-бензилиденбензиламин служит исходным соединением для синтеза ряда гетероциклов, обладающих широким спектром физиологической активности.

В работе исследуется математическая модель реакции синтеза бензилиденбензиламина с точки зрения химической кинетики, которая позволяет изучать закономерности протекания реакции во времени. Применение средств и методов химической кинетики позволяет построить кинетическую модель процесса, которая представляет собой совокупность элементарных стадий реакции и уравнений, характеризующую зависимость скорости химического превращения от параметров реакции, таких как концентрация, давление, температура и других. Данные зависимости определяются на основе экспериментальных данных.

<sup>1</sup> Студент 4-го курса бакалавриата, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа; mazitov.ainur13@gmail.com

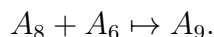
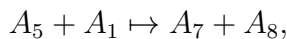
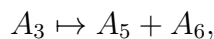
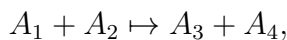
<sup>2</sup> Студент 2-го курса магистратуры, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа; anna.osipova@gmail.com

<sup>3</sup> Исполняющий обязанности заведующего кафедрой информатики, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа; ilnurakhmetov@gmail.com

<sup>4</sup> Старший научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа; irekmars@mail.ru

## 2. Математическая модель процесса реакции синтеза бензилиденбензиламина

Исходная реакция протекает по схеме, включающей в себя 4 стадии:



В качестве реагентов ( $A_i$ ) выступают следующие вещества:

$A_1 = C_7H_9N$  – бензиламин,

$A_2 = CCl_4$  – четыреххлористый углерод,

$A_3 = C_7H_8NCl$  – хлорбензиламин,

$A_4 = CHCl_3$  – хлороформ,

$A_5 = C_7H_7N$  – 1-фенилметанимин,

$A_6 = HCl$  – соляная кислота,

$A_7 = C_{14}H_{13}N$  – бензилиденбензиламин,

$A_8 = NH_3$  – аммиак,

$A_9 = NH_4Cl$  – хлористый аммоний.

Уравнения скоростей отдельных стадий имеют вид:

$$w_1 = k_1 x_1 x_2,$$

$$w_2 = k_2 x_3,$$

$$w_3 = k_3 x_5 x_1,$$

$$w_4 = k_4 x_8 x_6,$$

где  $w_j$  – скорость  $j$ -ой стадии, моль/(л\*ч);

$k_j$  – кинетическая константа скорости  $j$ -ой стадии, л/(моль\*ч) ( $j=1,3,4$ ), 1/ч ( $j=2$ );

$x_i$  – концентрация  $i$ -го вещества (соответствует  $A_i$ ), моль/л.

Математическая модель, представляющая собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, которая описывает исходную реакцию, и построенная с помощью [2, с.17-21], имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -w_1 - w_3, \\ \frac{dx_2}{dt} = -w_1, \\ \frac{dx_3}{dt} = w_1 - w_2, \\ \frac{dx_4}{dt} = w_1, \\ \frac{dx_5}{dt} = w_2 - w_3, \\ \frac{dx_6}{dt} = -w_2 - w_4, \\ \frac{dx_7}{dt} = w_3, \\ \frac{dx_8}{dt} = w_3 - w_4, \\ \frac{dx_9}{dt} = w_4. \end{cases} \quad (2.1)$$

Начальными данными для системы являются ненулевые концентрации двух веществ и концентрации остальных веществ, в начальный момент времени равные нулю и представленные в мольных долях (в сумме дают единицу):

$$x_1 = 0.3738, \quad x_2 = 0.6262, \quad k_i = 0, \quad i = \overline{3, 9}. \quad (2.2)$$

Проведенный в лаборатории ряд химических опытов по синтезу бензилиденбензиламина при различных температурах и начальными данными (2.2) дали результаты, представленные в таблицах 3 и 4.

Таблица 3: Экспериментальные данные кинетических констант скоростей

| Температура опыта, °С | Кинетические константы скоростей |             |                    |                    |
|-----------------------|----------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|
|                       | $k_1$ , л/(моль*ч)               | $k_2$ , 1/ч | $k_3$ , л/(моль*ч) | $k_4$ , л/(моль*ч) |
| 23                    | 0.01525                          | 4.772       | 14.49              | 1.073              |
| 85                    | 0.3206                           | 804.6       | 337.4              | 0.06742            |

Таблица 4: Экспериментальные данные концентраций веществ

| Температура опыта, °С | Время, ч | Концентрации измеряемых веществ в долях |        |
|-----------------------|----------|---|--------|
|                       |          | $A_1$                                   | $A_7$  |
| 23                    | 0.5      | 1.0                                     | 0.0    |
|                       | 1.5      | 0.9938                                  | 0.0062 |
|                       | 2.0      | 0.9844                                  | 0.0156 |
|                       | 4.0      | 0.9658                                  | 0.0342 |
|                       | 6.0      | 0.9437                                  | 0.0563 |
| 85                    | 0.5      | 0.85                                    | 0.15   |
|                       | 1.5      | 0.74                                    | 0.26   |
|                       | 2.0      | 0.62                                    | 0.38   |
|                       | 4.0      | 0.54                                    | 0.46   |
|                       | 6.0      | 0.22                                    | 0.78   |
|                       | 8.0      | 0.04                                    | 0.96   |

Как видно из таблицы 3, порядок констант для обеих температур сильно отличается, поэтому далее система (2.1) рассматривается как жесткая [3].

Конечной задачей построения математической модели является определение кинетических параметров скоростей реакций для построенной модели на основе экспериментальных данных о скоростях химических превращений [4, с.4-5].

### 3. Численные методы решения прямой и обратной задач химической кинетики для процесса синтеза бензилиденбензиламина

#### 3.1. Решение прямой задачи методом Розенброка

Прямая задача химической кинетики представляет собой расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции на основе кинетической модели с известными параметрами.

Математически прямая задача представляет собой задачу Коши для системы из  $n$  уравнений:

$$x' = f(x), \quad x(t_0) = x_0, \quad t \in [t_0; t_k],$$

где  $x, x_0$  – вещественные  $n$ -мерные функции,  $t$  – независимая переменная, которая изменяется на заданном интервале  $[t_0; t_k]$ .

Начальными данными в прямой задаче являются: начальное  $t_0$  и конечное  $t_k$  значения времени, а также исходные концентрации реагентов  $x_0$ .

Так как система жесткая, то для решения прямой задачи используется метод Розенброка 4 порядка точности [5]. В данном методе приближенное значение функции в следующий момент времени вычисляется по формуле:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{13}{6}p_1 + \frac{1}{6}p_2 - 2p_3 + \frac{2}{3}p_4,$$

здесь  $p_i$  – числовые коэффициенты, определяющие свойства точности и устойчивости.

Для 4 порядка точности данные коэффициенты вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} p_1 &= h[E - hA(x_n)]^{-1}f(x_n), \\ p_2 &= h[E - hA(x_n)]^{-1}f(x_n - p_1), \\ p_3 &= h[E - hA(x_n)]^{-1}f(x_n + \frac{1}{8}p_1 + \frac{3}{8}p_2), \\ p_4 &= h[E - hA(x_n)]^{-1}f(x_n + \frac{3}{8}p_1 + \frac{19}{24}p_2 - \frac{1}{6}p_3), \end{aligned}$$

где  $h$  – шаг интегрирования,  $E$  – единичная матрица,  $A(x_n)$  – якобиан системы (2.1) в момент времени  $t = t_n$ ,  $f(x_n)$  – вектор-функция правых частей системы (2.1) в момент времени  $t = t_n$ .

Таким образом решением прямой задачи является пара чисел  $(t_i; x_i)$ , где  $t_i$  – момент времени,  $x_i$  – вектор-функция концентраций всех реагентов системы в данный момент времени.

Решая систему (2.1) методом Розенброка 4 порядка, используя в качестве начальных данных значения концентраций (2.2) и значения кинетических констант скоростей из таблицы 3 для разных температур, приняв  $h=0.0001$ , получим результаты, представленные в таблице 5.

Таблица 5: Сравнение расчетных и экспериментальных значений при решении прямой задачи

| Температура опыта, °С | Время, ч | Эксперимент    |                | Метод Розенброка |                |
|-----------------------|----------|----------------|----------------|------------------|----------------|
|                       |          | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub> | A <sub>1</sub>   | A <sub>7</sub> |
| 23                    | 0.5      | 1.0            | 0.0            | 0.9983           | 0.0017         |
|                       | 1.5      | 0.9938         | 0.0062         | 0.9895           | 0.0105         |
|                       | 2.0      | 0.9844         | 0.0156         | 0.9847           | 0.0153         |
|                       | 4.0      | 0.9658         | 0.0342         | 0.9658           | 0.0342         |
|                       | 6.0      | 0.9437         | 0.0563         | 0.9472           | 0.0528         |
| 85                    | 0.5      | 0.85           | 0.15           | 0.9038           | 0.0962         |
|                       | 1.5      | 0.74           | 0.26           | 0.7286           | 0.2714         |
|                       | 2.0      | 0.62           | 0.38           | 0.6507           | 0.3493         |
|                       | 4.0      | 0.54           | 0.46           | 0.4023           | 0.5977         |
|                       | 6.0      | 0.22           | 0.78           | 0.2387           | 0.7613         |
|                       | 8.0      | 0.04           | 0.96           | 0.1390           | 0.8610         |

### 3.2. Решение обратной задачи методом покоординатного спуска

Решение обратной задачи позволяет восстановить вид кинетической модели реакции и ее параметры, то есть обратная задача химической кинетики состоит в построении такой модели, которая удовлетворяет экспериментальным данным и позволяет извлечь всю возможную информацию о кинетических параметрах рассматриваемой реакции.

Решение обратной задачи химической кинетики сводится к поиску минимума целевой функции. В данной работе в качестве критерия минимизации выбрана целевая функция вида [4, с.31]:

$$EE = \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^Q (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{calc})^2,$$

где  $x_{ij}^{exp}$ ,  $x_{ij}^{calc}$  – экспериментальные и расчетные значения концентраций компонентов (измеряются в мольных долях);  $P$  – количество моментов времени, для которых проводился эксперимент;  $Q$  – количество измеряемых веществ (для которых проводится оптимизация, в данной работе это вещества  $A_1$  и  $A_7$ ).

Значение  $EE$  представляет собой погрешность отклонения вычислительного результата от экспериментального. Примем  $EE = 0.00001$ .

Поскольку основным методом решения обратных кинетических задач является метод многократного решения прямой кинетической задачи, то основой алгоритма решения обратной кинетической задачи является блок решения прямой кинетической задачи. В качестве метода оптимизации рассмотрим метод покоординатного спуска [6], который является методом прямого поиска или методом нулевого порядка для определения минимума функций  $m$  ( $m$  – количество стадий исходной реакции, т.е.  $m=4$ ) переменных.

Решая обратную задачу методом покоординатного спуска относительно веществ  $A_1$  и  $A_7$ , получим результаты, представленные в таблице 6.

Таблица 6: Полученные значения кинетических констант скоростей отдельных стадий при решении обратной задачи

| Температура опыта, °С | Кинетические константы скоростей |             |                    |                    |
|-----------------------|----------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|
|                       | $k_1$ , л/(моль*ч)               | $k_2$ , 1/ч | $k_3$ , л/(моль*ч) | $k_4$ , л/(моль*ч) |
| 23                    | 0.04                             | 1.21        | 0.96               | 1.0                |
| 85                    | 0.36                             | 35.66       | 6.06               | 1.0                |

Сравним решение прямой задачи с использованием констант, полученных экспериментальным и расчетным путями, результат представим в таблице 7.

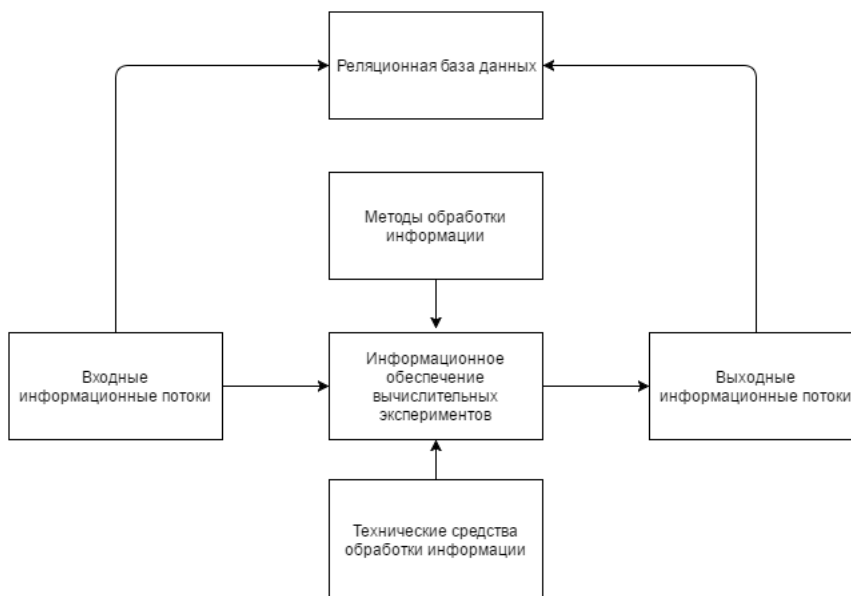
## 4. Структура и задачи ИВАС

Для исследования данной реакции реализована информационно-вычислительная аналитическая система (ИВАС), которая включает в себя базу данных и комплекс программ для решения прямой и обратной задачи химической кинетики [7]. Данная ИВАС позволяет построить кинетическую модель химического процесса, находить взаимосвязь между различными объектами и определять возможные закономерности, характерные для исследуемой химической реакции. За счет применения в ИВАС основных принципов и методов математического моделирования возможно наиболее полно исследовать любые химико-технологические процессы, а за счет этого возможно повышение управляемости процесса и проведение его оптимизации.

Таблица 7: Сравнение решения прямой задачи с константами, полученными экспериментальным и расчетным путями

| Температура опыта, °С | Время, ч | Эксперимент    |                | Расчет         |                |
|-----------------------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                       |          | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub> |
| 23                    | 0.5      | 1.0            | 0.0            | 0.9998         | 0.0002         |
|                       | 1.5      | 0.9938         | 0.0062         | 0.9969         | 0.0031         |
|                       | 2.0      | 0.9844         | 0.0156         | 0.9937         | 0.0063         |
|                       | 4.0      | 0.9658         | 0.0342         | 0.9713         | 0.0287         |
|                       | 6.0      | 0.9437         | 0.0563         | 0.9392         | 0.0608         |
| 85                    | 0.5      | 0.85           | 0.15           | 0.96           | 0.04           |
|                       | 1.5      | 0.74           | 0.26           | 0.7853         | 0.2147         |
|                       | 2.0      | 0.62           | 0.38           | 0.6963         | 0.3037         |
|                       | 4.0      | 0.54           | 0.46           | 0.4078         | 0.5922         |
|                       | 6.0      | 0.22           | 0.78           | 0.2256         | 0.7744         |
|                       | 8.0      | 0.04           | 0.96           | 0.1058         | 0.8942         |

Структура ИВАС включает в себя 4 основных компонента: входные информационные потоки, выходные информационные потоки, методы обработки информации, технические средства обработки информации. Структура ИВАС [2, с.8-10] представлена на рисунке 4.1.



Р и с у н о к 4.1

## Структура ИВАС

Для ИВАС входными информационными потоками могут являться: условия проведения экспериментов, концентрации веществ по времени (экспериментальные данные), схема реакции (в матричной форме). Выходными же потоками являются: графики сравнения, концентрации веществ по времени (расчетные данные), кинетические константы, энергии активации. Под методами обработки информации подразумеваются различные численные методы, алгоритмы, программы. К техническим средствам обработки информации относятся: компьютеры, экспериментальные установки.

Для ИВАС ставятся следующие задачи:

- 1) составить систему дифференциальных уравнений для заданной схемы реакции;
- 2) проверить произведение атомарно-молекулярной и стехиометрической матриц;
- 3) решить прямые задачи с готовыми константами и сравнить результаты в те моменты времени, где известны экспериментальные данные;
- 4) решить обратную задачу для всех заданных температур и найти кинетические константы, при которых достигается наименьшая разность между расчетом и экспериментом;
- 5) поиск энергий активации для каждой стадии.

Программная часть ИВАС написана на языке программирования Fortran, поскольку данный язык отлично подходит для решения подобных задач, связанных с большим количеством вычислений, а также он поддерживает технологию параллельного программирования, которая позволяет значительно ускорить процесс решения задачи, а значит и повысить производительность всей системы. Кроме того, Fortran является стандартизированным языком, что позволяет переносить программы, написанные на нем, на любые платформы.

## 5. Заключение

В статье построена новая математическая модель реакции синтеза бензилиденбензиламина реакцией бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . На основе модели проведены расчеты по решению прямой и обратной задач химической кинетики. Получены результаты, представленные в виде таблиц сравнения экспериментальных и расчетных данных.

По результатам решения обратной задачи можно сделать вывод, что значения концентраций реагентов системы, полученные расчетным путем с найденными кинетическими константами скоростей отдельных стадий реакции, незначительно (не более чем на 12 %) отличаются от результатов, полученных химиками-экспериментаторами. Отличие обуславливаются локальными погрешностями численных методов. Поэтому найденные кинетические константы можно использовать в дальнейшем для проведения экспериментов.

*Дата поступления 15.08.2016*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Ахметов, И. М. Губайдуллин, "Построение кинетических моделей химических реакций на основе многоядерных систем.", *Журнал Средневолжского математического общества*, **14:3** (2012), 38–42.
2. И. М. Губайдуллин, Л. В. Сайфуллина, М. Р. Еникеев, *Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики: учебное пособие*, Изд-е Башкирск. Ун-та, Уфа, 2011, 89 с.
3. Дж. Уатт, Дж. Холл, *Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений*, Мир, М., 1979, 312 с.
4. С. И. Спивак, И. М. Губайдуллин, Е. В. Вайман, *Обратные задачи химической кинетики: учебное пособие*, РИО БашГУ, Уфа, 2003, 110 с.

5. М. В. Тихонова, И. М. Губайдуллин, С. И. Спивак, “Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишельсона для жестких систем дифференциальных уравнений”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **12:2** (2010), 26–33.
6. В. И. Рейзлин, *Численные методы оптимизации: учебное пособие*, ТПУ, Томск, 2011, 105 с.
7. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, Р. Р. Сафин, “Автоматизированная система структурной и параметрической идентификации кинетических моделей химических реакций с участием металлоорганических соединений на основе базы данных кинетических исследований”, *Системы управления и информационные технологии*, **58:4** (2014), 10–16.

## Solution of inverse problem of chemical kinetics of synthesis reaction benzyldenebenzylamine

© А. А. Мазитов<sup>5</sup>, А. Г. Осипова<sup>6</sup>, И. В. Ахметов<sup>7</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>8</sup>

**Abstract.** In the paper a new mathematical model of reaction of benzyldenebenzylamine synthesis is constructed. Basing on the model direct and inverse problems of chemical kinetics are solved. Fourth order Rosenbrock method is used for directional solution of direct problem and coordinate-wise descent method is used to solve the inverse problem. The paper presents experimental data such as reagent concentrations versus time for the initial reaction. Kinetic rate constants for individual reaction steps, obtained by chemists experimenters, are presented, too. The results of problems' solution are listed in tabular form. Structure and objectives of the information and computer analysis system which was used to maintain the calculations are also described.

**Key Words:** benzyldenebenzylamine, stiff system, kinetic model, Rosenbrock method, direct and inverse problems of chemical kinetics, coordinate-wise descent method, information and computational analysis system

<sup>5</sup> BSc student, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; mazitov.ainur13@gmail.com

<sup>6</sup> MSc student, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; anna.osipova@gmail.com

<sup>7</sup> Acting head of Informatics Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; ilnurakhmetov@gmail.com

<sup>8</sup> Senior Researcher of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa; professor of Petroleum and Gas Technology Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; irekmars@mail.ru