

УДК 544.431.2, 519.688

Программная реализация алгоритма определения кинетического уравнения химической реакции

© З. А. Хамидуллина¹, А. С. Исмагилова², С. И. Спивак³

Аннотация. Данная работа посвящена изучению сложных химических реакций методами теории графов. Рассмотрен теоретико-графовый алгоритм определения кинетического уравнения механизма химической реакции. Разработано программное обеспечение для исследования механизмов химических реакций, основанное на алгоритмах нахождения базисных маршрутов и записи уравнения стационарной скорости по базисным маршрутам. Выражены кинетические уравнения образования продуктов реакции через кинетические уравнения маршрутов. В основе метода лежит теория квазистационарных реакций Дз. Хориути – М. И. Темкина. В программе реализована теоретико-графовая интерпретация механизмов сложных химических реакций для построения стационарных кинетических моделей каталитических реакций, линейных относительно промежуточных веществ. Полученные в результате работы программы кинетические уравнения по отдельным компонентам применяются при исследовании механизмов химических реакций. Работа программы проиллюстрирована на примере механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе.

Ключевые слова: механизм химической реакции, маршрут, граф Темкина, кинетическое уравнение реакции, константа скорости.

1. Введение

Основным в теории сложных стационарных реакций является понятие об их маршрутах. Каждый набор стехиометрических чисел, приводящий к исключению промежуточных веществ, называется маршрутом реакции [1]–[2].

Каждый маршрут можно представить как линейную комбинацию базисных маршрутов. Для небольших схем механизмов сложных химических реакций базис маршрутов нетрудно найти непосредственно. При нахождении базиса маршрутов для систем, содержащих большое количество участников реакции и стадий, более наглядным является использование аппарата теории графов.

В работах [3]–[4] описан теоретико-графовый метод декомпозиции по базисным маршрутам для применения общей теории анализа информативности кинетических параметров. Авторы используют методологию исследования систем дифференциальных уравнений химической кинетики на графах, предложенных А. И. Вольпертом [5].

В [2] приводится методика для построения системы уравнений стационарных реакций, основанная на теоретико-графовой интерпретации химической реакции. В графе вершинами являются промежуточные вещества, а дугами – элементарные стадии, направление

¹ Хамидуллина Зульфия Абударовна, аспирант кафедры математического моделирования, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.), ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0135-317X>, shakirova111@mail.ru

² Исмагилова Альбина Сабирьяновна, профессор кафедры математического моделирования, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.), доктор физико-математических наук, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0135-317X>, ismagilovaas@rambler.ru

³ Спивак Семен Израилевич, зав. кафедрой математического моделирования, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.), доктор физико-математических наук, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0135-317X>, semen.spivak@mail.ru

которых указывает на направление реакции. Графы, введенные М. И. Темкиным, удобно применять при исследовании механизмов химических реакций, линейных относительно промежуточных веществ.

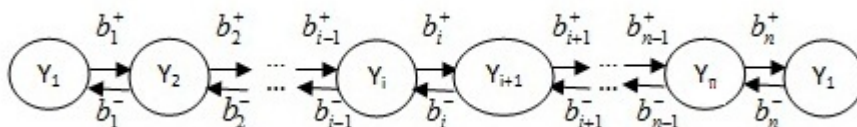
Кинетические уравнения сложных реакций в стационарных режимах могут быть представлены в виде скоростей накопления соответствующих продуктов [2]:

$$W_{A_j} = \sum_p v_j W^{(p)} - \sum_{p'} v_j' W^{(p')},$$

где W_{A_j} – скорость образования вещества A_j , $W^{(p)}$ и $W^{(p')}$ – скорости по маршрутам p и p' соответственно; p и p' – маршруты образования и расходования вещества A_j соответственно. Уравнения данных маршрутов содержат стехиометрические коэффициенты при этом веществе v_j и v_j' .

Таким образом, скорость химического превращения в системе может быть охарактеризована скоростями накопления соответствующих продуктов W_{A_j} и увязана со скоростями реакции по базисным маршрутам. Скоростью реакции по базисному маршруту называется число пробегов по базисному маршруту в единицу времени в единичном реакционном пространстве при условии, что все пробеги стадий распределены по маршрутам базиса.

Следует отметить, что базисный маршрут реакции представляет собой одномаршрутную реакцию, общий вид графа которой изображен на (Рис. 1.1). Теоретико-графовый метод нахождения скорости реакции по базисному маршруту аналогичен выводу скорости одномаршрутной химической реакции.



Р и с у н о к 1.1

Граф Темкина одномаршрутной сложной каталитической реакции

В работе [6] приводится упрощенная форма записи кинетического уравнения одномаршрутной сложной каталитической реакции, основанная на теоретико-графовом анализе механизма химической реакции:

$$W = \frac{\prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^-}{\sum_{i=1}^n B_{pr,i} + \sum_{i=1}^n B_{obr,i} + \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^{n-2} B_{sm,i}},$$

где $B_{pr,i}$, $B_{obr,i}$, $B_{sm,i}$ – веса прямых, обратных и смешанных каркасов соответственно, b_j^+ , b_j^- – веса дуг, входящих в данный каркас в прямом и обратном направлениях соответственно.

Вес дуги графа, соответствующего механизму реакции, определяется в виде $b_s = k_s$ или $b_s = k_s c_j$ в зависимости от того, участвует ли в s -й реакции наблюдаемое вещество, где c_j – концентрация j -го наблюдаемого вещества, k_s – константа скорости s -й стадии.

Каркас вершины – незамкнутая последовательность дуг, проходящая через все вершины и входящая в данную вершину. Запишем выражение для веса k -го каркаса i -й вершины, полученное устранением из цикла k -ой стадии:

$$B_{k,i} = \prod_{j=k+1}^{i-1} b_j^+ \cdot \prod_{j=i}^{k-1} b_j^-, \quad k = 1, \dots, n.$$

Прямыми и обратными называются каркасы, составленные из дуг, которые обходятся только в прямом или обратном направлениях соответственно. Смешанные каркасы – каркасы, содержащие дуги, которые обходятся как в прямом, так и в обратном направлении. Выражения для $B_{pr,i}$, $B_{obr,i}$, $B_{sm,i}$, полученные в работе [5], структурированы с учетом вершин графа механизма реакции, в которых претерпевают изменения:

$$k = 1 : B_{pr,1} = \prod_{j=2}^n b_j^+, \quad k = 2, \dots, n-1 : B_{pr,k} = \prod_{j=k+1}^n b_j^+ \cdot \prod_{j=1}^{k-1} b_j^+, \quad k = n : B_{pr,n} = \prod_{j=1}^{n-1} b_j^+,$$

$$k = 1 : B_{obr,1} = \prod_{j=1}^{n-1} b_j^-, \quad k = 2 : B_{obr,2} = \prod_{j=2}^n b_j^-, \quad k = 3, \dots, n : B_{obr,k} = \prod_{j=i}^n b_j^- \cdot \prod_{j=1}^{i-2} b_j^-,$$

$$k = 1, \dots, n : B_{sm,k} = \prod_{j=k+i}^{i-1} b_j^+ \cdot \prod_{j=i}^{k-i} b_j^-, \quad i \neq k, \quad i \neq k+1.$$

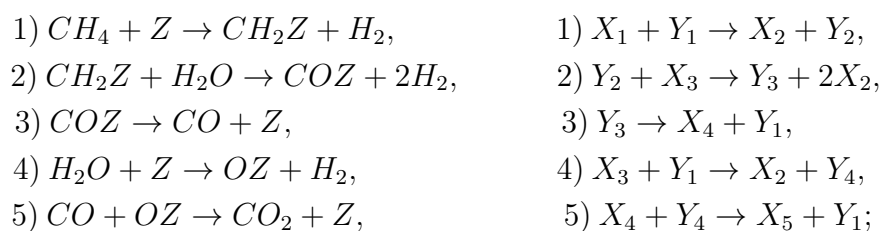
Отличительной чертой скорости реакции по базисному маршруту и кинетического уравнения химической реакции по отдельным компонентам является то, что они могут быть записаны непосредственно из графа реакции, необходимо лишь знать веса дуг и стехиометрические коэффициенты, которые однозначно определяются механизмом реакции.

Реальные механизмы сложных реакций часто включают в себя большое количество веществ и реакций между ними. Поэтому возникает вопрос об автоматизации решения задачи, которое ускорит исследование химических реакций и повысит уровень надежности полученных результатов.

Результатом настоящей работы является программная реализация алгоритма определения уравнения стационарной скорости по базисным маршрутам и кинетических уравнений образования продуктов реакции.

2. Описание программного обеспечения

Программа разработана авторами в среде Microsoft Visual C++ 2012. Интерфейс программы представляет собой окно с полями и таблицами для ввода входных данных, с вкладками и с кнопками для выполнения расчетов и получения результатов. Рассмотрим механизм паровой конверсии метана на никелевом катализаторе [7] :



где $X_1 = CH_4$, $X_2 = H_2$, $X_3 = H_2O$, $X_4 = CO$, $X_5 = CO_2$ – исходные вещества и продукты реакции; $Y_1 = Z$, $Y_2 = CH_2Z$, $Y_3 = COZ$, $Y_4 = OZ$ – промежуточные вещества.

Входными данными программы являются количество стадий в механизме, общее количество участников, количество промежуточных веществ, обозначения участников реакции, матрица стехиометрических коэффициентов, матрица весов (Рис. 2.1).

О программе Закрыть

Введите название реакции:

Введите количество элементарных стадий:

Введите количество участников реакции:

Введите количество промежуточных веществ:

Заполните стехиометрическую матрицу:

Матрица	X3	X4	X5	Y1	Y2	Y3	Y4
3	0	1	0	1	0	-1	0
4	-1	0	0	-1	0	0	1
5	0	-1	1	1	0	0	-1

Веса стадий:

Веса стадий	1	2	3	4
b+	k1k1	k2k3	k3	k4k3
b-	0	0	0	0
*				

Обозначения веществ:

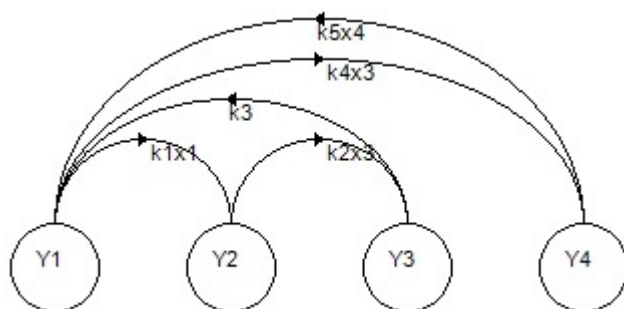
	X1	X2	X3	X4	X5	Y1	Y2
Вещество	CH4	H2	H2O	CO	CO2	Z	CH2Z

Р и с у н о к 2.1
Окно для ввода данных

Отображение механизма реакции построено на построении матрицы. Строкам матрицы соответствуют элементарные стадии, столбцам – участники реакции. Обратимость стадии учтена в матрице весов: если $b^- = 0$, то стадия необратима (знак \rightarrow), иначе – обратима (знак \Leftrightarrow). Механизм химической реакции отображается также через введенные обозначения.

В программе построение графа Темкина основано на анализе матрицы стехиометрических коэффициентов, содержащей информацию о промежуточных веществах. В центре области геометрического отображения графа изображены вершины графа. Элементарные стадии в прямом направлении изображены дугами в верхней части графа, а в обратном направлении – в нижней. Ребра имеют соответствующие направления и отмечены соответствующими значениями из матрицы весов (Рис. 2.2).

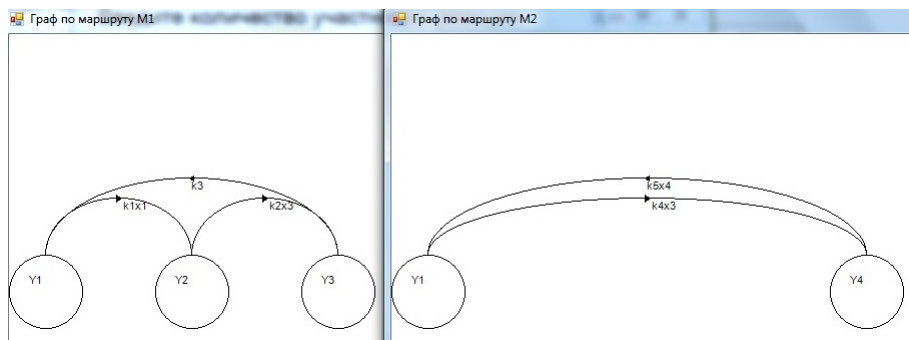
Нахождение базисных маршрутов реализовано в программе инструментами математического аппарата линейной алгебры. Рассматривается часть матрицы стехиометрических коэффициентов, отвечающей промежуточным веществам. Поиск маршрута начинается со столбца с максимальным количеством единиц. Осуществляется переход от 1 к -1 в строке, далее – от -1 к 1 в столбце и т. д. Процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнут элемент, с которого началось движение. При переходе к новому столбцу программа «запоминает» участника реакции и номер стадии. Последовательность столбцов и строк определяет базисный маршрут сложной химической реакции.



Р и с у н о к 2.2

Граф Темкина механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

Для реакции паровой конверсии метана на никелевом катализаторе программой были найдены два базисных маршрута: $M_1 = (11100)^T$, $M_2 = (00011)^T$. Для каждого маршрута программа строит подграф с аналогичным алгоритмом рисования графа исходного механизма (Рис. 2.3).



Р и с у н о к 2.3

Подграфы, соответствующие базисным маршрутам M_1 , M_2

Основной результат работы программы – уравнение стационарной скорости по базисным маршрутам (Рис. 2.4) и кинетическое уравнение образования продуктов паровой конверсии метана на никелевом катализаторе (Рис. 2.5).

Механизм реакции | Граф | Маршруты | Скорость по маршруту | Кинетические уравнения

W 2 OK

Скорость по маршруту

W	
▶	$(k_1x_1k_2x_3k_3)/(k_2x_3k_3+k_1x_1k_3+k_1x_1k_2x_3)$
*	$(k_4x_3k_5x_4)/(k_4x_3+k_5x_4)$

Скорость реакции по маршруту M1:
 $W_1 = (k_1x_1k_2x_3k_3)/(k_2x_3k_3+k_1x_1k_3+k_1x_1k_2x_3)$
 Скорость реакции по маршруту M2:
 $W_2 = (k_4x_3k_5x_4)/(k_4x_3+k_5x_4)$

Р и с у н о к 2.4

Скорости по маршрутам для механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

Механизм реакции | Граф | Маршруты | Скорость по маршруту | Кинетические уравнения

Кинетические уравнения

$$(dX_2/dt) = (k_1x_1k_2x_3k_3)/(k_2x_3k_3+k_1x_1k_3+k_1x_1k_2x_3) + 2*(k_1x_1k_2x_3k_3)/(k_2x_3k_3+k_1x_1k_3+k_1x_1k_2x_3) + (k_4x_3k_5x_4)/(k_4x_3+k_5x_4)$$

$$(dX_4/dt) = (k_1x_1k_2x_3k_3)/(k_2x_3k_3+k_1x_1k_3+k_1x_1k_2x_3) - (k_4x_3k_5x_4)/(k_4x_3+k_5x_4)$$

$$(dX_5/dt) = (k_4x_3k_5x_4)/(k_4x_3+k_5x_4)$$

Р и с у н о к 2.5

Кинетические уравнения образования продуктов паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

Программа апробирована на линейных механизмах сложных химических реакций и способна корректно работать с массивами, состоящими из нескольких десятков кинетических параметров.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 17-47-020068.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Horiuti, "Stoichiometrische zahlen und die kinetik der chemischen reaktionen", *J. Res. Inst. Catal., Hokkido University*, **5**:1 (1957), 1–26.
2. М. И. Темкин, "Кинетика стационарных сложных реакций", *Механизм и кинетика сложных каталитических реакций*, Наука, М., 1970, 57–72.
3. С. И. Спивак, А. С. Исмагилова, "Декомпозиция систем дифференциальных уравнений химической кинетики на основе теории графов", *Журнал Средневолжского математического общества*, **15**:1 (2013), 23–27.
4. С. И. Спивак, А. С. Исмагилова, "Декомпозиция сложных механизмов протекания химических реакций по независимым маршрутам", *ДАН*, **455**:5 (2014), 547–549.
5. А. И. Вольперт, "Дифференциальные уравнения на графах", *Математический сборник*, **88**:4 (1972), 578–588.
6. Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань, *Кинетические модели каталитических реакций*, Наука, Новосибирск, 1983, 255 с.
7. О. В. Крылов, *Гетерогенный катализ*, Академкнига, М., 2004, 679 с.

Поступила 16.12.2017

MSC2010 68R10

Software implementation of the algorithm for determining the kinetic equation of the chemical reaction

© Z. A. Khamidullina ⁴, A. S. Ismagilova ⁵, S. I. Spivak ⁶

Abstract. In the present paper we study complex chemical reactions by methods of graph theory. A graph-theoretic algorithm for determining the kinetic equation of the chemical reaction mechanism is considered. The software for studying the mechanisms of chemical reactions, based on algorithms for finding the basic routes and recording the stationary velocity equation along these routes is developed. Kinetic equations of product formation by kinetic equations of routes were expressed. The method is based on Horiuti-Temkin's theory of quasistationary reactions. The program implements a graph-theoretic interpretation of the mechanisms of complex chemical reactions for the construction of stationary kinetic models of catalytic reactions linear with respect to intermediate substances. The obtained kinetic equations for individual components are used to study the mechanisms of chemical reactions. Program is tested on the example of the mechanism of methane vapor conversion on a nickel catalyst.

Key Words: chemical reaction mechanism, route, Temkin's graph, kinetic equation, rate constant.

REFERENCES

1. J. Horiuti, "Stoichiometrische zahlen und die kinetik der chemischen reaktionen", *J. Res. Inst. Catal., Hokkido University*, **5:1** (1957), 1–26.
2. M. I. Temkin, "[Kinetics of stationary complex reactions]", *Mekhanizm i kinetika slozhnykh kataliticheskikh reaktsiy [Mechanism and kinetics of complex catalytic reactions]*, Nauka Publ., Moscow, 1970, 57–72 (In Russ.).
3. S. I. Spivak, A. S. Ismagilova, "[Decomposition of systems of differential equations of chemical kinetics on the basis of graph theory]", *Zhurnal Srednevolzhskogo matematicheskogo obshchestva*, **15:1** (2013), 23–27 (In Russ.).
4. S. I. Spivak, A. S. Ismagilova, "[Decomposition of complex mechanisms of chemical reactions through independent routes]", *DAN*, **455:5** (2014), 547–549 (In Russ.).
5. A. I. Volpert, "[Differential equations on graphs]", *Matematicheskii sbornik [Math. USSR-Sb.]*, **88:4** (1972), 578–588 (In Russ.).
6. G. S. Yablonskiy, V. I. Bykov, A. N. Gorban, *Kineticheskiye modeli kataliticheskikh reaktsiy [Kinetic models of catalytic reactions]*, Nauka Publ., Novosibirsk, 1983 (In Russ.), 255 p.
7. O. V. Krylov, *Geterogennyy kataliz [Heterogeneous catalysis]*, Akademkniga Publ., Moscow, 2004 (In Russ.), 679 p.

Submitted 16.12.2017

⁴ **Zul'fiya A. Khamidullina**, Postgraduate Student, Department of Mathematical Modeling, Bashkirsky State University (32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia), ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7983-9663>, shakirova111@mail.ru

⁵ **Albina S. Ismagilova**, Associate Professor, Department of Mathematical Modeling, Bashkirsky State University (32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia), Dr.Sci. (Physics and Mathematics), ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8539-5974>, ismagilovaas@rambler.ru

⁶ **Semen I. Spivak**, Head of Department of Mathematical Modeling, Bashkirsky State University (32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia), Dr.Sci. (Physics and Mathematics), ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0911-7446>, semen.spivak@mail.ru