

УДК 517.9

## Анализ чувствительности кинетических кривых к изменению констант скоростей реакции модели реакции гидроалюминирования олефинов

© Н. М. Байназарова<sup>1</sup>, Л. Ф. Нурисламова<sup>2</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>3</sup>

**Аннотация.** Одна из задач исследования химических реакций - это оценивание значимости влияния ее стадий на весь ход протекания реакции. Поэтому при математическом моделировании химического процесса первоочередным шагом является анализ чувствительности кинетических кривых к константам скорости каждой стадии. Рассматривается классический подход анализа чувствительности применительно к реакции гидроалюминирования олефинов (ГАО) с диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ), диизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ). Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-07-00324 и № 12-07-31029)

**Ключевые слова:** реакция гидроалюминирования олефинов, задача Коши, анализ чувствительности.

### 1. Введение

Кинетические модели, основанные на детальном механизме сложных химических реакций, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений большой размерности. Важным этапом при моделировании различных химических процессов является анализ чувствительности концентрации веществ реакции к изменению констант скоростей отдельных стадий.

Локальный анализ чувствительности, состоящий в вычислении коэффициентов чувствительности первого порядка, дает возможность оценить, насколько сильно исследуемая функция зависит от изменений того или иного параметра; какие параметры главные в модели, а изменения каких из них оказывает незначительные влияния на механизм [1].

Также анализ чувствительности помогает в замене исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющей при этом изменение концентраций целевых веществ, т.е. осуществить редукцию [2].

### 2. Математическая постановка

Задачи химической кинетики с математической точки зрения сводятся к задаче исследования и решения систем нелинейных ОДУ первого порядка с коэффициентами, роль которых играют константы скоростей реакции  $k_i (i = 1, 2, \dots, n)$  [3]. При этом

<sup>1</sup> Студентка 4 курса, Башкирский государственный университет, г. Уфа; nurzilyasha@mail.ru.

<sup>2</sup> Аспирант первого года обучения, Институт нефтехимии и катализа, г. Уфа; Nurislamova\_LF@mail.ru.

<sup>3</sup> Старший научный сотрудник института нефтехимии и катализа, г. Уфа; IrekMars@mail.ru.

$$\begin{aligned} \frac{dX_j}{dt} &= f_j(k, X), \\ f_j &= \sum_{i=1}^N S_{ji} \cdot W_i, \quad j = \overline{1, n}, \\ W_i &= k_i \prod_{j=1}^M (X_j)^{|\alpha_{ji}|} - k_j^- \prod_{j=1}^M (X_j)^{\beta_{ji}}, \\ X_i(0) &= X_i^0, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где  $X_i$  – концентрации веществ (мольные доли), участвующих в реакции;  $M$  – количество веществ;  $N$  – количество стадий;  $S_{ji}$  – стехиометрическая матрица;  $W_i$  – скорость  $i$ -ой стадии (1/ч);  $k_j, k_j^-$  – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции (1/ч), соответственно;  $\alpha_{ji}$  – отрицательные элементы  $S_{ji}$ ,  $\beta_{ji}$  – положительные элементы  $S_{ji}$ .

Решения системы (2.1) являются функциями времени и зависят от  $k_j$  как от параметров [4]. Из линейности и непрерывности правых частей системы (2.1) относительно  $k$  следует существование и непрерывность производных  $dX_j(t, k)/dk_i$ . При этом определены и непрерывны вторые смешанные производные функций  $X_j(t, k)$  по  $t$  и  $k_i$ . Дифференцируя систему уравнений (2.1) по  $k_i$  (при заданной совокупности значений  $k_i$ ) и обозначая

$$u_{ji}(t, k) = \frac{dX_j}{dk_i}$$

Получаем систему уравнений для  $u_{ji}$ :

$$\begin{aligned} \frac{du_{ji}}{dt} &= F_{ji}(X, u, k), \\ F_{ji}(X, u, k) &= \frac{\delta f_j(X, k)}{\delta k_i} + \sum_{l=1}^N a_{jl}(X, k) u_{li}(X, k), \\ a_{jl}(X, k) &= \frac{\delta f_j(X, k)}{\delta X_l}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Так как функции  $F_{ji}$  зависят не только от  $u_{ji}$ , но и от  $X_j$ , системы уравнений (2.1) и (2.2) следует решать совместно, при следующих начальных условиях:

$$X_j(0) = X_j^0, u_{ji}(0) = 0. \quad (2.3)$$

В литературе подробно изучены критерии чувствительности решений системы уравнений химической кинетики (2.1) к изменению входящих в них констант скоростей реакции [5].

В качестве такого критерия могут быть использованы функции

$$u_{ji}(t, k) = \frac{\delta X_j}{\delta k_i}, \quad (2.4)$$

но, так как константы скоростей чаще всего обладают различной размерностью, значения их могут отличаться друг от друга по величине на много порядков. Также различные концентрации  $X_j$  могут очень сильно отличаться друг от друга и существенно изменяться в ходе реакции. В связи с этим традиционными являются следующие критерии чувствительности [4]:

$$\frac{k_i \delta X_j(t, k)}{\delta k_i} = \frac{\delta X_j(t, k)}{\delta \ln k_i} = k_i u_{ji}(t, k), \quad (2.5)$$

$$\frac{\delta X_j(t, k)}{X_j(t, k) \delta k_i} = \frac{\delta \ln X_j(t, k)}{\delta k_i} = \frac{u_{ji}(t, k)}{X_j(t, k)}, \quad (2.6)$$

$$\frac{k_i \delta X_j(t, k)}{X_j(t, k) \delta k_i} = \frac{\delta \ln X_j(t, k)}{\delta \ln k_i} = \frac{u_{ji}(t, k) k_i}{X_j(t, k)}, \quad (2.7)$$

Критерий (2.4) позволяет (при всех значениях  $t$ ) определить насколько изменяется концентрация  $X_j$  в результате изменения константы скорости  $k_i$  на  $\Delta k_i$  при  $\Delta k_i \rightarrow 0$ .

Критерий (2.7) определяет для каждого момента времени относительные изменения концентрации  $X_j$ , вызываемые относительными изменениями  $\Delta k_i/k_i$  константы  $k_i$ .

Критерии чувствительности ((2.5)-(2.7)) позволяют оценить влияние изменения каждой из констант  $k_i$  на любую из концентраций  $X_j$  для любого момента времени  $t$ , и оценить влияние какой-либо одной из констант на все (или часть) концентраций для любого момента времени. При этом удается определить, какие из констант и на каких стадиях реакции являются определяющими или мало влияющими на реакцию [6].

### 3. Анализ чувствительности модели реакции гидроалюминирования олефинов

Большинство задач, изучаемых в Институте нефтехимии и катализа 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. Поэтому на начальном этапе построения кинетической модели реакции необходимо провести анализ чувствительности внутренних параметров модели реакции к выходным параметрам.

Нами были рассмотрены частные реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийгидридом и диизобутилалюминийхлоридом.

Для ГАО с ДИБАГ система дифференциальных уравнений, выписанная по (2.1) имеет вид [7]:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1 x_1 + k_2 x_2^2 - k_3 x_1 x_3, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1 x_1 - 2k_2 x_2^2 + k_3 x_1 x_3 - k_4 x_2 x_3, \\ \frac{dx_3}{dt} = -k_3 x_1 x_3 - k_4 x_2 x_3, \\ \frac{dx_4}{dt} = k_3 x_1 x_3 + k_4 x_2 x_3 \end{cases} \quad (3.1)$$

Начальные данные:

$$x_1(0) = 0.086, x_2(0) = 0, x_3(0) = 0.903, x_4(0) = 0.11. \quad (3.2)$$

где  $x_i$  – концентрации соответствующих веществ  $X_i$ :  $X_1 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$ ,  $X_2 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ ,  $X_3 = HAlBu_2$ ,  $X_4 = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$ ,  $Cp = C_5H_5$ ,  $Bu = C_4H_9$ .

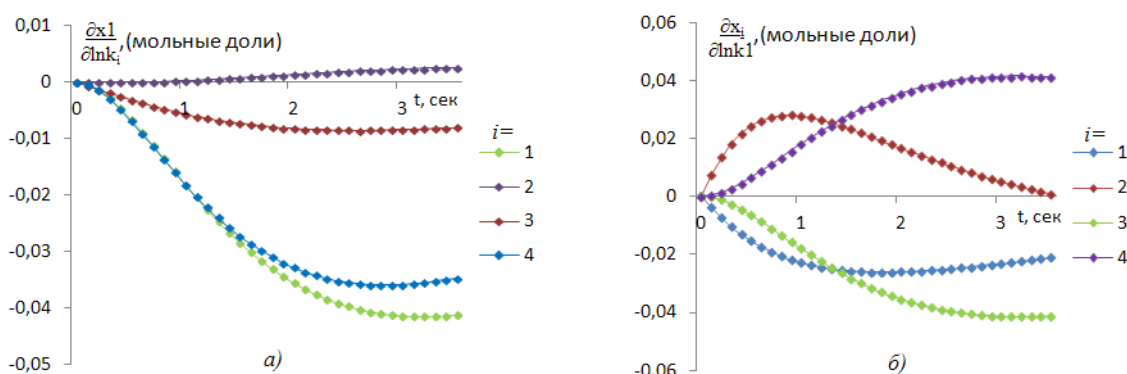
Константы скоростей для данной реакции при температуре  $-65^\circ C$  представлены в табл. 1.

Таблица 1: Константы скоростей для частной схемы реакции ГАО с ДИБАГ, для температуры  $-65 \text{ }^\circ\text{C}$

$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
0.48	0.86	0.08	1.05

Из приведенных ниже рисунков видно, что значения критериев чувствительности могут быть положительными, отрицательными или обращаться в нуль. Положительное (отрицательное) значение критерия чувствительности в момент времени  $t$  означает, что при принятых значениях констант увеличение данной константы скорости приводит к возрастанию (уменьшению) значения концентрации  $X_j$  в данный момент времени. Равенство значения критерия нулю в момент времени  $t$  означает, что в данной временной точке малое изменение  $k_i$  не приводит к какому-либо изменению  $X_j$  [4].

Для реакции ГАО с ДИБАГ проведен анализ чувствительности: решалась система уравнений (2.1), (2.2) при начальных данных (2.3). На рис. 3.1,а приведены кинетические кривые вещества  $X_1$  к изменению констант скоростей реакции. Видим, что  $x_1$  наиболее чувствителен к изменению константы  $k_1$ : ее увеличение приведет к уменьшению концентрации вещества  $X_1$ . Влияние же остальных констант на  $X_1$  не столь существенно.



Р и с у н о к 3.1

Зависимость от времени чувствительности концентрации  $X_1$  к изменению констант  $k_i$  и чувствительности концентрации  $X_i$  к изменению константы  $k_1$ .

На рис. 3.1,б показана зависимость концентрации веществ  $X_i$  от константы скорости  $k_1$ . Видим, что значение критерия чувствительности может существенно меняться в ходе реакции. Симметричное расположение кривых  $\delta x_3 / \delta \ln k_1$  и  $\delta x_4 / \delta \ln k_1$  обусловлено механизмом протекания реакции.

Для ГАО с ДИБАХ система дифференциальных уравнений, выписанная по (2.1) имеет вид [7]:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 + k_2x_2^2 - k_5x_1x_5 - k_3x_1x_3, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - 2k_2x_2^2 - k_6x_2x_5 + k_7x_3x_6 - k_4x_5x_6 + k_3x_1x_3, \\ \frac{dx_3}{dt} = k_6x_2x_5 - k_7x_3x_6 - k_4x_2x_3 - k_3x_1x_3, \\ \frac{dx_4}{dt} = k_5x_1x_5 + k_4x_2x_3 + k_3x_1x_3, \\ \frac{dx_5}{dt} = -k_6x_2x_5 + k_7x_3x_6 - k_5x_1x_5 - k_8x_5x_6, \\ \frac{dx_6}{dt} = k_6x_2x_5 - k_7x_3x_6 + k_5x_1x_5 - k_8x_5x_6, \\ \frac{dx_7}{dt} = k_8x_5x_6, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_8x_5x_6 \end{cases} \quad (3.3)$$

Начальные данные:

$$x_1(0) = 0.086, x_4(0) = 0.034, x_5(0) = 0.88, x_i(0) = 0, i = 2, 3, 5, 6, 7, 8. \quad (3.4)$$

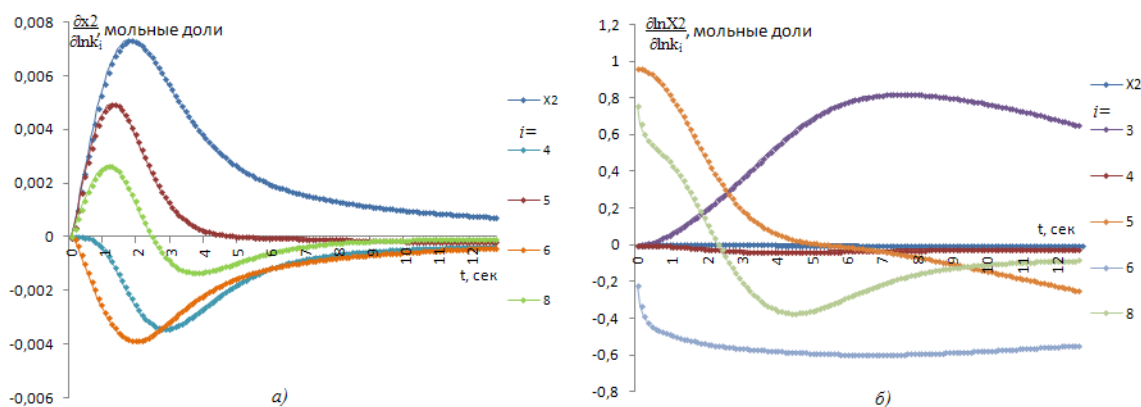
где  $x_i$  – концентрации соответствующих веществ  $X_i$ :  $X_1 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$ ,  $X_2 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ ,  $X_3 = HAlBu_2$ ,  $X_4 = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$ ,  $X_5 = ClAlBu_2$ ,  $X_6 = [Cp_2ZrHCl \cdot ClAlBu_2]$ ,  $X_7 = [Cl_2AlBu]$ ,  $X_8 = Cl_2AlBu$ ,  $Cp = C_5H_5$ ,  $Bu = C_4H_9$ .

Константы скоростей для данной реакции при температуре  $-40^\circ C$  представлены в табл. 2.

Таблица 2: Константы скоростей для частной схемы реакции ГАО с ДИБАХ, для температуры  $-40^\circ C$

$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$
0.0011	0.088	0.0017	19.2919	0.189	9.9984	2.9309	9.9745

На рис (3.2) приведена зависимость от времени чувствительности концентрации вещества  $X_2$  к изменению наиболее значимых констант для данной реакции. Концентрация  $x_2$  обладает наибольшей чувствительностью (с положительным знаком критерия) к изменению  $k_5$  и несколько меньшей по абсолютной величине (но при обратном по знаку значении критерия) чувствительностью к изменению  $k_6$ . Изменения констант  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_7$  оказывают наименьшее влияние на концентрацию вещества  $X_2$ .



Р и с у н о к 3.2

Зависимость от времени чувствительности концентрации  $X_2$  к изменению констант  $k_i$ .

В один и тот же момент времени и при одинаковых условиях реакции разные критерии чувствительности имеют различные численные значения одного и того же знака. Действительно, анализируя графики для критерия  $\frac{k_i \delta X_j(t,k)}{\delta k_i} = \frac{\delta X_j(t,k)}{\delta \ln k_i}$  и для критерия  $\frac{k_i \delta X_j(t,k)}{X_j(t,k) \delta k_i} = \frac{\delta \ln X_j(t,k)}{\delta \ln k_i} = \frac{u_{ji}(t,k) k_i}{X_j(t,k)}$ , видим, что характер кривых совпадает.

Величина и знак значения критерия чувствительности какой-либо концентрации веществ к одной и той же константе может в ходе реакции существенно изменяться, как например, для вещества  $X_2$  к изменению константы  $k_8$ . Отсюда следует, что при сравнении значений критериев чувствительности для различных концентраций  $x_i$  и констант  $k_j$  необходимо оговаривать время, в которое анализируется чувствительность параметров реакции.

Аналогичные выводы можно сделать, проанализировав матрицу чувствительности  $U_{ji} = \frac{\delta \ln X_j(t,k)}{\delta \ln k_i}$  (табл. 2) [8]. Чем больше абсолютное значение соответствующего элемента  $u_{ji}$ , тем большее влияние оказывает данная константа на данное вещество.

На основании анализа чувствительности двух моделей выделенных реакций гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ и ДИБАГ следует важный физико-химический вывод. Первые стадии процессов можно считать необратимыми при использовании разработанных кинетических моделей, так как влияние константы  $k_2$ , отвечающей за обратимость, несущественно. Поскольку первая стадия является одной и той же для двух описанных химических процессов, и в обочих случаях обратимая стадия оказывает незначительное влияние на весь процесс реакции, то предстоит задача рассмотрения других возможных детализированных схем указанных реакций.

Таблица 3: Матрица чувствительности для реакции ГАО с ДИБАХ для момента времени  $t=1.42$

$\frac{\delta x_j}{\delta \ln k_i}$ , мол.доли · $10^{-3}$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$
$k_1$	-0.099	0.078	0.529	0.047	-1.079	0.074	0.503	0.503
$k_2$	0.002	-0.002	-0.007	-0.001	0.013	-0.002	-0.006	-0.006
$k_3$	-0.003	0.001	0.001	0.003	-0.007	0.001	-0.174	0.003
$k_4$	-0.018	-1.182	-5.143	2.115	5.159	-0.897	-2.131	-2.131
$k_5$	-14.644	4.864	30.520	18.659	-92.592	5.765	43.414	43.414
$k_6$	0.275	-3.589	22.451	-0.159	-41.387	3.198	19.095	19.095
$k_7$	0.000	0.057	-0.239	0.006	0.407	-0.059	-0.174	-0.174
$k_8$	0.010	2.411	17.792	1.932	-44.467	-5.020	24.743	24.743

#### 4. Заключение

Используя информацию о чувствительности системы по параметрам, можно сократить время поиска констант скорости, которые наилучшим образом описывают набор экспериментальных данных. Сначала следует, зафиксировав все константы скорости, к которым чувствительность невелика, найти значение параметров, к которому чувствительность системы максимальна. На следующем этапе можно подобрать остальные константы. Выявлено, что для реакции ГАО с ДИБАГ наиболее значительное влияние оказывают константы  $k_1$  и  $k_4$ , наименьшее влияние –  $k_2$  (обратная константа); для реакции ГАО с ДИБАХ наиболее значительное влияние оказывают константы  $k_4$ ,  $k_5$  и  $k_6$ , наименьшее влияние –  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_7$ . Первые стадии процессов можно считать необратимыми при использовании разработанных кинетических моделей, так как влияние константы  $k_2$ , отвечающей за обратимость несущественно. Предстоит задача рассмотрения других возможных детализированных схем указанных реакций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turanyi T., *Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry*, Hungary, 1997.
2. Губайдуллин И. М., Маничев В. Б., Нурисламова Л. Ф., “Редуктивный подход при моделировании сложных задач химической кинетики”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **4:4** (2012), 26–33.
3. Быков В. И., *Моделирование критических явления в химической кинетике*, КомКнига, М., 2006.
4. Полак Л. С., *Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике*, Наука, М., 1969.
5. Helton J. C., “Uncertainty and Sensitivity Analysis for Models of Complex Systems. Computational Methods in Transport: Verification and Validation”, *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, **62** (2008), 207–228.
6. Oran E. S., Boris J. P., *Numerical Simulation of Reactive Flow*, New York, 1987.
7. Коледина К. Ф., *Последовательно-параллельное определение кинетических параметров при моделировании детального механизма гидроалюминирования олефинов: дис. ... канд. хим. наук.*, Уфа, 2011.
8. Rebeca V. Jacques R., “Kinetic and sensitivity approach to the mechanism of inhibited polymerization of vinyl acetate in the presence of furan compounds”, *Polimeros*, **7:4** (1997), 22–26.

## Sensitivity analysis to changes in the kinetic curves of the reaction rate constants for the reaction of olefins hydroalumination.

© N. M. Baynazarova<sup>4</sup>, L. F. Nurislamova<sup>5</sup>, I. M. Gubaidullin<sup>6</sup>,

### Abstract.

**Key Words:** One of the objectives of the study of chemical reactions - is the significance assessment of its impact on all stages of the mechanism of the reaction. Therefore, a sensitivity analysis of the kinetic curves to the rate constants of each stage is an important problem in mathematical modeling of chemical processes. In present paper the classical approach of sensitivity analysis for the reaction of olefins hydroalumination is considered. This work are supported by RFBR grants (projects № 12-07-00324 and № 12-07-31029)  
Hydroalumination reaction of olefins, the Cauchy problem, the sensitivity analysis.

<sup>4</sup> Fourth year student at the Department of mathematical modelling, Bashkir State University, Ufa; Nurzilyasha@mail.ru.

<sup>5</sup> First year postgraduate student, nstitute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa; Nurislamova\_LF@mail.ru.

<sup>6</sup> Senior Research Associate in the Laboratory of Mathematical Chemistry, Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa; IrekMars@mail.ru.