

Е. В. Степашина (асп.), А. И. Байтимерова (к.ф.-м.н., доц.),  
С. А. Мустафина (д.ф.-м.н., проф.)

## Программный комплекс автоматизации процедуры уточнения механизма химической реакции на основе DRGEP-метода

*Стерлитамакская государственная педагогическая академия им. Зайнаб Бишевой,  
кафедра математического моделирования  
453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 37; тел./факс. (347) 3431039, e-mail: zhenja05@rambler.ru*

E. V. Stepashina, A. I. Baitimerova, S. A. Mustafina

## The software package for the computer-aided procedure of qualified mechanism of chemical reactions based on DRGEP-method

*Sterlitamak State Pedagogical Academy named Zaynab Biisheva  
37, Lenina pr., 453103, Sterlitamak, Russia; ph./ fax. (347) 3431039, e-mail: zhenja05@rambler.ru*

Для автоматизации процедуры уточнения механизма химической реакции разработан программный комплекс. Данный программный продукт позволяет осуществить построение кинетической модели, решить прямую задачу химической кинетики и на основе DRGEP-метода исключать из механизма вещества, мало влияющие на образование целевых веществ.

**Ключевые слова:** граф реакции; DRGEP-метод; механизм реакции.

Кинетические модели, основанные на детальных механизмах сложных химических реакций, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений большой размерности. Размерность определяется списком веществ, который часто превышает  $10^2$ – $10^3$  реагентов (например, нефтехимические процессы, некоторые реакции горения). Для анализа механизма реакции большой размерности требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ, которые называются целевыми. Возникает задача замены исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющей при этом изменение концентраций целевых веществ.

За последнее десятилетие предложено большое количество методов, нацеленных на сокращение механизмов реакций. Один из подходов к решению этой задачи — анализ матрицы чувствительности веществ к константам скоростей элементарных реакций. Методами, реализующими данный подход, являются метод анализа главных компонент матрицы чув-

The software package was designed for the computer-aided procedure of qualified mechanism of chemical reactions. The package allows to carry out construction of kinetic models, to solve a direct problem of chemical kinetics, and to exclude substances a little influencing formation of target substances on the basis of DRGEP-method.

**Key words:** graph of the reaction; DRGEP-method; reaction mechanism.

ствительности (Principal Components Analysis (PCA))<sup>1</sup> и прямой анализ чувствительности (Direct Sensitivity Analysis (DSA))<sup>2</sup>. Для того, чтобы применять эти алгоритмы, необходимо рассчитать матрицу чувствительности во всех анализируемых моментах времени реакции. Расчет такой матрицы представляет собой отдельную, достаточно ресурсоемкую задачу.

В настоящее время широко применяется геометрическая трактовка механизма реакции. На основе теории двудольных графов возможен анализ существования и свойств решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений кинетической модели схемы реакции<sup>3</sup>.

Одним из методов, реализующих графовый подход к механизму реакции, является метод анализа графа прямых связей (Direct Relation Graph (DRG))<sup>4</sup>. Для того, чтобы применять этот алгоритм, необходимо знать скорости всех реакций в анализируемые моменты времени, то есть достаточно иметь только численное решение кинетической задачи. Как правило, от упрощенного механизма требуется точное описание поведения лишь нескольких

Дата поступления 17.05.11

веществ. Поэтому выбирается набор целевых веществ, который является стартовым набором для итерационной процедуры построения упрощенного механизма. Хотя метод DRG рассматривает только прямые связи между веществами, тем не менее, вещества могут быть связаны через промежуточные вещества, то есть косвенно. В связи с этим на основе метода DRG был разработан метод анализа графа прямых связей с распространением ошибки (Direct Relation Graph with Error Propagation (DRGEP))<sup>5</sup>, учитывающий косвенное влияние веществ. По сравнению с методом DRG, метод DRGEP позволяет более точно сократить механизм, так как в схеме реакции связь между косвенно связанными веществами может превосходить прямую зависимость между ними.

Для автоматизации процедуры уточнения механизма химической реакции в среде визуального программирования Delphi на языке Object Pascal был разработан программный комплекс «ChemReductor». Данный программный продукт позволяет осуществить построение кинетической модели, решить прямую задачу химической кинетики и на основе DRGEP-метода исключить из механизма вещества, мало влияющие на образование целевых веществ.

### Постановка задачи

DRGEP-метод сокращения схемы химической реакции, использует коэффициент зависимости между веществами  $r_{AB}$ .

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

где  $\omega_i$  – скорость  $i$ -й реакции;

$v_{Ai}$  – стехиометрический коэффициент вещества А в  $i$ -й реакции (стехиометрический коэффициент положительный, если А – продукт, и отрицательный, если А – реагент);

$\delta_{Bi} = 1$ , если вещество В участвует в  $i$ -й реакции,  $\delta_{Bi} = 0$ , в противном случае;

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

$$r_{AC} = r_{AB} \times r_{BC}, \quad (2)$$

где  $r_{AB}$  – коэффициент зависимости между веществами А и В;

$r_{BC}$  – коэффициент зависимости между веществами В и С.

Если в схеме реакций вещество А связано с веществом С как прямо, так и косвенно, рассчитывается обобщенный коэффициент зависимости между веществами А и С:

$$R_{AC} = \max_{\text{all path } i} \{r_{AC,i}\} \quad (3)$$

Каждое вещество связано с другими веществами с различными обобщенными коэффициентами зависимости. Любое вещество X будет выбрано в качестве вещества, связанного с целевым веществом А, если

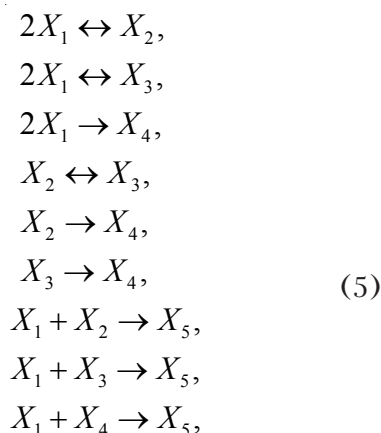
$$R_{AX} \geq \varepsilon, \quad (4)$$

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.

### Вычислительный эксперимент

Рассмотрим работу программного комплекса на примере сокращения механизма димеризации  $\alpha$ -метилстирола в присутствии цеолита NaHY<sup>6</sup>. Схема реакции имеет вид:



где  $X_1$  –  $\alpha$ -метилстирол;  
 $X_2$  – 4-метил – 2,4 – дифенилпептен-1 ( $\alpha$ -димер);  
 $X_3$  – 4-метил – 2,4 – дифенилпептен-2 ( $\beta$ -димер);  
 $X_4$  – 1,1,3 – триметил-3-фенилиндан (циклический димер);  
 $X_5$  – тримеры.

**1 этап. Построение кинетической модели.** Схеме реакции (5) соответствуют уравнения скоростей стадий:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 u_1^2, \\ w_2 &= k_2 u_2, \\ w_3 &= k_3 u_1^2, \\ w_4 &= k_4 u_3, \\ w_5 &= k_5 u_1^2, \\ w_6 &= k_6 u_2, \\ w_7 &= k_7 u_3, \\ w_8 &= k_8 u_2, \\ w_9 &= k_9 u_3, \\ w_{10} &= k_{10} u_1 u_2, \\ w_{11} &= k_{11} u_1 u_3, \\ w_{12} &= k_{12} u_1 u_4. \end{aligned} \quad (6)$$

где  $u_i$  – концентрация вещества  $X_i$ ; константы скоростей  $k_s(T)$ ,  $s=1, \dots, 12$ , зависят от температуры  $T$ , исходя из уравнения Аррениуса:

$$k_s(T) = k_s^0 e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (7)$$

С учетом матрицы стехиометрических коэффициентов дифференциальные уравнения, описывающие схему реакций, имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{du_1}{dt} = -2\omega_1 + 2\omega_2 - 2\omega_3 + 2\omega_4 - 2\omega_5 - \omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12}, \\ \frac{du_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_6 + \omega_7 - \omega_8 - \omega_{10}, \\ \frac{du_3}{dt} = \omega_3 - \omega_4 + \omega_6 - \omega_7 - \omega_9 - \omega_{11}, \\ \frac{du_4}{dt} = \omega_5 + \omega_8 + \omega_9 - \omega_{12}, \\ \frac{du_5}{dt} = \omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12}. \end{cases}$$

**2 этап. Решение прямой задачи химической кинетики.** Пользователем вводятся исходные данные: начальные концентрации веществ ( $u_i$ , мольная доля), опорная температура ( $T_{op}$ , K), значение констант скоростей реакций при этой температуре ( $k_0(T_{op})$ , м<sup>3</sup>/кг·ч, значения энергий активации ( $E_i$ , ккал/моль), температура, при которой протекает реакция ( $T$ , K), время протекания реакции ( $t$ , ч) и шаг расчета ( $h$ , ч). По введенным данным рассчитываются константы скоростей реакций

$$k_i = k_{oi}(T_{op}) \cdot e^{-\frac{E_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{op}}\right)},$$

решается система дифференциальных уравнений (кинетическая модель схемы реакции) явным методом Рунге – Кутты четвертого порядка. Полученное решение представляется в численном и графическом виде.

**3 этап. Сокращение механизма химической реакции на основе DRGEP-метода.** Для наглядного представления связей между веществами строится ориентированный граф, отражающий зависимость веществ друг от друга (рис. 1). Вершины графа соответствуют веществам, участвующим в реакции; ребро, направленное от  $i$ -й вершины к  $j$ -й вершине, соответствует образованию вещества  $X_j$  из  $X_i$ .

В качестве целевых веществ были выбраны вещества  $X_2$  и  $X_3$ . Расчет проводился с точностью  $\varepsilon=0.001$  в момент времени  $t=0.04$  ч. Рассчитываются коэффициенты зависимости  $r_{AB}$  для всех веществ. С помощью алгоритма поиска графа в глубину определяются все пути, соединяющие каждое целевое вещество с остальными. По найденным путям рассчитываются обобщенные коэффициенты связи веществ (рис.2).

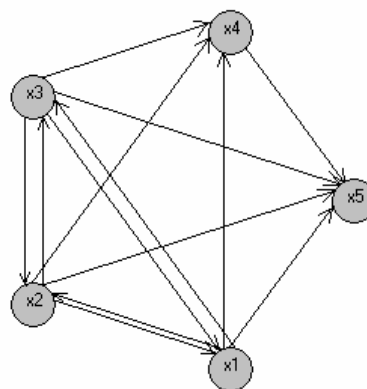


Рис. 1. Граф связей между веществами

Обобщенный коэффициент связи R:					
	x1	x2	x3	x4	x5
x1	1	0,001380	0,000426	0	0
x2	0,949961	1	0,000405	0	0
x3	0,651590	0,204660	1	0	0
x4	0,959459	0,035307	0,005035	1	0
x5	1	0,203815	0,995872	0,000850	1

Рис. 2. Таблица обобщенных коэффициентов связей веществ

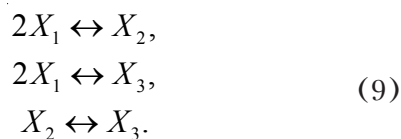
На основе рассчитанных обобщенных коэффициентов связей и точности определяются исключаемые вещества и реакции (рис. 3).

Сокращенный механизм	
Вещества, оставляемые в схеме:	Реакции, оставляемые в схеме:
x2 x3 x1	2*x1->x2 x2->2*x1 2*x1->x3 x3->2*x1 x2->x3 x3->x2

Рис. 3. Сокращенный механизм реакции

### Результаты и обсуждение

Исходя из полученных значений обобщенных коэффициентов связей и точности расчета, из схемы реакции были исключены вещества  $X_4$  и  $X_5$ . В соответствии с этим сокращенная схема реакции имеет вид:



На рис. 4 представлена динамика концентраций веществ сокращенного механизма и концентраций этих же веществ в исходном механизме.

Как видно из рисунка, уточнение механизма реакции (5) не изменило общую динамику изменения концентраций целевых веществ во времени. Поэтому для анализа кинетичес-

ких и термодинамических моделей реакции (5) можно использовать схему реакции (9), которая является в каком-то смысле эквивалентной

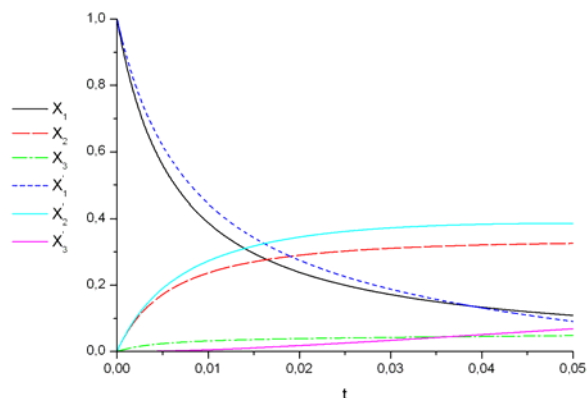


Рис. 4. Изменение концентраций веществ ( $X_i$  – вещества исходного механизма,  $X_i'$  – вещества сокращенного механизма,  $i=1,2,3$ )

Таким образом, программный комплекс позволяет уточнить механизм химической реакции при заданной точности и в заданный момент времени протекания реакции; решить прямую задачу для не жестких систем дифференциальных уравнений при заданных единицах измерения температуры, констант скоростей реакции, начальных концентраций, энергий активации. Полученное решение представляется в численном и графическом виде. Для работы с программой необходимо иметь персональный компьютер типа IBM PC Pentium IV с операционной системой Windows 2000 и выше и оперативной памятью от 512 Мб.

### Литература

1. Nancy J. Brown, Guoping Li. // International Journal of Chemical Kinetics.— 1997.— V.29.— P.393.
2. Robert P. Dickinson and Robert J. Gelinias. — A Direct Method. // Journal of Computational Physics.— 1976.— V.21.— P.123.
3. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики.— М: Наука, 1975.— 395 с.
4. T. Lu and C.K. Law. // Proceedings of the Combustion Institute.— V. 30.— 2005.— P. 1333.
5. A. G. Xia, D. V. Michelangeli, P. A. Makar. // Atmospheric Chemistry and Physics.— 2009.— V.9.— P. 4341.
6. Байтимерова А. И. Математическое моделирование и численное исследование каталитических процессов в каскаде реакторов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Уфа.— 2009.— 127 с.