

УДК 544.431

**ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ДЕКОМПОЗИЦИЯ
КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ НЕЗАВИСИМЫХ МАРШРУТОВ
СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ**

Спивак С.И., Исмагилова А.С.

**ОБЕРНЕНІ ЗАДАЧІ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ І ДЕКОМПОЗИЦІЯ КІНЕТИЧНОЇ
МОДЕЛІ НА ОСНОВІ НЕЗАЛЕЖНИХ МАРШРУТІВ СКЛАДНОЇ РЕАКЦІЇ**

Співак С.І., Ісмагілова А.С.

**INVERSE PROBLEMS OF CHEMICAL KINETICS AND DECOMPOSITION OF
THE KINETIC MODEL ON THE BASIS OF INDEPENDENT ROUTES FROM OF
A COMPLEX REACTION**

Spivak S.I., Ismagilova A.S.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

semen.spivak@mail.ru, ismagilovaas@rambler.ru

Предложен метод определения числа и вида нелинейных функциональных комбинаций констант и концентраций промежуточных веществ, допускающих однозначное оценивание из моделей химической кинетики при помощи декомпозиции исходной задачи на подзадачи, которые отвечают за протекание сложной химической реакции по каждому из независимых маршрутов.

Ключевые слова: Кинетическая модель, обратная задача, информативность, константы скоростей реакций

Запропоновано метод визначення числа і виду нелінійних функціональних комбінацій констант і концентрацій проміжних речовин, що допускають однозначне оцінювання з моделей хімічної кінетики за допомогою декомпозиції вихідної задачі на підзадачі, які відповідають за протікання складної хімічної реакції по кожному з незалежних маршрутів.

Ключові слова: Кінетична модель, зворотна задача, інформативність, константи швидкостей реакцій

Is proposed a method for decomposing complex reaction schemes into sub-schemes, each corresponding to a reaction route. The number of such sub-schemes equals the number of independent routes. The basis of routes is selected in such a way that each subscheme has a much smaller dimensionality. Analysis of the informativity of kinetic measurements for the initial complex scheme is thus reduced to analysis of the informativity of each sub-scheme.

Keywords: Kinetic model. Inverse problem. Informativity. The constants of rate reaction

Методология математического моделирования химических процессов и реакторов была разработана в классических работах академика РАН Г.К.Борескова и члена-корреспондента РАН М.Г. Слинько [1-3]. В ее основу легли знания кинетики

химических реакций. Сформировалось понятие кинетической модели как основы понимания механизма сложной химической реакции. Кинетическая модель дает необходимую теоретическую и практическую информацию для математического моделирования каталитических реакций, конструирования реактора и определения оптимальных условий проведения промышленного процесса [4-6].

Построение кинетических моделей сложных химических реакций осуществляется циклически при постоянном чередовании двух видов эксперимента: натурный эксперимент – включает проведение реакции в различных условиях с разными концентрациями исходных реагентов; вычислительный – предполагает определение констант скоростей и энергий активации решением обратной задачи химической кинетики на основе натуральных экспериментальных данных [7].

Кинетическая модель имеет решающее значение при идентификации механизма сложных реакций на основе кинетического эксперимента [8].

Математическое описание кинетической задачи необходимо для определения кинетических параметров, к которым относятся значения кинетических констант скоростей стадий и энергии активации стадий. Для нахождения кинетических параметров необходимо сформулировать и решить прямую и обратную кинетические задачи.

Прямой задачей является задача расчета состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции в любой момент времени прохождения реакции на основании заданной кинетической модели с известными параметрами. При этом решается задача Коши.

Постановка обратной задачи состоит в том, что предполагается известным стадийный механизм. Задача состоит в определении кинетических констант, в рамках этой схемы описывающих имеющийся экспериментальный материал.

Основная проблема, возникающая при идентификации механизмов сложных химических реакций, – недоинформативность доступных массивов кинетических измерений. Сложность состоит в том, что проанализировать можно только часть веществ. Как правило, это исходные вещества и продукты реакции. Промежуточные вещества (интермедиаты, радикалы, катализаторы и др.) невозможно подвергнуть анализу в ходе реакции. Отсутствие этой информации приводит к неопределенности при оценивании параметров математических моделей кинетики сложных реакций. Возникает неоднозначность решения обратной задачи [9]. Это снижает уровень надежности принимаемых на основе кинетических моделей технологических решений [10].

Проведено детальное математическое исследование проблемы информативности [9], [10]. Построена методология анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, позволяющая выделить число и вид нелинейных параметрических функций (НПФ) констант скоростей реакций, допускающих однозначную оценку по кинетическому эксперименту разных типов [11].

Основным результатом настоящей работы является построение методологии анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, позволяющей выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей реакций при помощи алгоритма декомпозиции механизма сложной реакции на ряд более простых составляющих [13-14].

Рассмотрим систему кинетических уравнений

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x', y, k) \\ f_2(x', y, k) = 0 \\ x'(0) = x'_0 \end{cases} \quad (1)$$

Будем считать, что $x' = x + F(x, \varepsilon)$, где функция $F(x, \varepsilon)$ включает в себе информацию о погрешности измерения, $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$, где ε_1 – предельно допустимая погрешность эксперимента. Параметр ε входит в вектор определяемых параметров $k' = k'(k, \varepsilon)$. Это значит, что ε ($0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$) становится дополнительным параметром системы, хотя он и не входит в систему уравнений, а входит в выражение для измеряемого отклика [11]. Новый вектор определяемых параметров при решении обратной задачи будет зависеть и от ε и будет иметь вид $k' = k'(k, \varepsilon)$. Другими словами, если ε изменяется в пределах, допустимых $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$, то x' находится внутри некоторого коридора $x' = x + F(x, \varepsilon)$. Отсюда следует, что и k' должно определяться внутри некоторого интервала. Возникает аналогия со статистическим доверительным интервалом.

Для решения задачи определения вида нелинейных параметрических функций достаточно исследовать матрицу,

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right),$$

явный вид которой определяется правыми частями системы (1). Следовательно, существует ненулевая матрица A , зависящая от k и ε , такая, что $U \cdot A \equiv 0$. Если эта матрица найдена, то базис независимых частных решений системы:

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0,$$

где $\rho_1(k, \varepsilon), \dots, \rho_m(k, \varepsilon)$ – система нелинейных параметрических функций, m – число линейно независимых столбцов матрицы Якоби. Матрицу A называют матрицей связей.

Очевидно, подобного рода задачи в вычислительном плане крайне трудоемки. Трудность состоит в том, что использование этой теории связано со сложными аналитическими вычислениями, применение которых сильно затрудняется из-за большой размерности в реальных задачах построения кинетических моделей.

При декомпозиции механизма сложной реакции каждая из составляющих, отвечает за самостоятельное физико-химическое содержание. Вместо одной сложной системы исследуются несколько существенно более простых схем реакций. Число таких простых подсистем равно числу независимых маршрутов. Вид подсистем определяется видом независимых маршрутов.

Маршрут был введен как вектор, умножение элементов которого на соответствующие стадии механизма сложной реакции вместе с последующим сложением стадий приводит к суммарному уравнению реакции, которое уже не содержит промежуточных веществ [12].

В работе [13] приведена графическая интерпретация маршрутов реакции на основе анализа матрицы инцидентности. Анализ проводился на графе сложной реакции, введенном А.И.Вольпертом, с целью изучения качественного поведения решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики [15].

Опишем теоретико-графовый алгоритм поиска независимых маршрутов и выписывания суммарных уравнений сложных химических реакций по матрице индексов.

1) Построение графа Вольперта для системы химических реакций. Индексация вершин графа Вольперта [14].

2) Индексация вершин графа позволяет отыскать маршруты сложной реакции.

3) Нахождение цикла по матрице индексов.

Под матрицей индексов будем понимать $(m \times n_2)$ -матрицу элементами которой являются индексы вершин графа сложной реакции взятые со значком «-» для исходных веществ данной стадии, продуктов реакции – со знаком «+»:

$$S = (s_{ij}), 1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n_2,$$

где m – число стадий, n_2 – число промежуточных веществ (в каталитических реакциях маршрут проходит через вершины-реакции и вершины-промежуточные вещества). Если вещество не участвует в данной стадии, то соответствующий ему элемент в матрице индексов обозначается ∞ . Таким образом, строкам поставлены в соответствие стадии, столбцам – промежуточные вещества.

Поиск цикла начинаем со столбца, обозначающего вершину-вещество. Осуществляем переход от (W_q, Y_i) к (W_k, Y_i) , далее, от (W_k, Y_i) к (W_k, Y_j) и т.д. $(1 \leq q \neq k \leq m, 1 \leq i, j \leq n_2)$. Процесс продолжаем до тех пор, пока не придем к (W_q, Y_i) , с которого начали «движение». При переходе к следующему элементу матрицы индексов, запоминаем «адрес» предыдущего. Сопоставляя последовательность элементов матрицы с графом реакции, получаем цикл, т.е. последовательность вершин-реакций и вершин-веществ, входящих в него.

4) Проверка балансных соотношений уравнений, соответствующих найденным подграфам. Сумма весов исходящих и входящих дуг в вершину-промежуточное вещество должна быть равна нулю. Иначе, надо подобрать коэффициент, при умножении на который выполняется данное условие.

Использование геометрической интерпретации маршрутов полезно для программного обеспечения. Например, используя графические аналогии, были написаны программы определения маршрутов [16], выделения базиса ключевых веществ [17], [18].

Основным результатом является следующая теорема:

Совокупность стадий химической реакции можно разбить на подсистемы, в которые входят части стадий исходного механизма. Число таких подсистем равно числу независимых маршрутов. Соединение U -матриц для каждой подсистемы позволяет выписать U -матрицу всей системы и найти базис НПФ исходной сложной системы реакций.

Из теоремы следует алгоритм:

1. Нахождение маршрутов химической реакции, разложение исходной системы на подсистемы, соответствующим маршрутам.

2. Нахождение матрицы U для каждой из подсистем. Объединение U -матриц.

3. Нахождение базиса НПФ кинетических параметров для исходной системы.

Таким образом, понятие независимого маршрута становится принципиально важным при исследовании информативности измерений в обратных задачах химической кинетики.

Описанные в настоящей работе алгоритмы легли в основу математического обеспечения решения обратных задач химической кинетики. Результаты апробированы на конкретных примерах определения кинетических параметров для реакции пиролиза этана, механизма гетерогенно-каталитического дегидрирования бутана, циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии катализатора, реакции окисления сероводорода с учетом адсорбции кислорода и сероводорода.

Литература

1. Боресков Г.К., Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов // Теоретические основы химической технологии. – 1967. – Т. 1, №1. – С. 5-16.
2. Боресков Г.К., Слинько М.Г. Расчет каталитических процессов в промышленных реакторах // Химическая промышленность. – 1960. – №3. – С.193.
3. Слинько М.Г. Кинетические исследования – основа математического моделирования каталитических процессов // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. XIII, вып. 3. – С. 566-580.
4. Слинько М.Г. Основные проблемы химической кинетики и моделирование химических реакторов // Теоретические основы химической технологии. – 1972. – Т. VI, № 6. – С. 807.
5. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. – Новосибирск: Наука, 2004. – 488 с.
6. Слинько М.Г. Задачи кинетики гетерогенных каталитических реакций для моделирования химических реакторов // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. XXII, вып. 1. – С. 5-14.
7. Киперман С.Л. Адекватность кинетических моделей // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 11-21.
8. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука, 1983. – 255 с.
9. Спивак С.И., Горский В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук. – 1981. – Т.257, №2. – С.412-415.
10. Горский В.Г., Спивак С.И. Исследование идентифицируемости параметров – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии. – 1988. – Т.29, №6. – С.119.
11. Кудашев В.Р., Спивак С.И. Информативность кинетических измерений при определении параметров математических моделей нестационарной химической кинетики // Теоретические основы химической технологии. – 1992. – Т.26, №6. – С.872-879.
12. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций / Темкин М.И. // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. – М.: Наука, 1970. – С. 57-76.
13. Спивак С.И., Исмаилова А.С., Хамитова И.А. Теоретико-графовый метод определения маршрутов сложных химических реакций // Доклады Академии наук. –

2010. – Т.434, № 4. – С.499-501.

14. Спивак С.И., Исмагилова А.С. Информативность кинетических измерений и обратные задачи химической кинетики. // Доклады Академии наук. – 2013. – Т.451, №3. – С.296-298.

15. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М: Наука, 1975. – 394 с.

16. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19024. Программа для нахождения независимых маршрутов сложной химической реакции / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 27 марта 2013 г.

17. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19433. Программа для нахождения базиса ключевых веществ / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 1 августа 2013 г.

18. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19737. Программа для нахождения базиса ключевых веществ путем декомпозиции химической реакции по маршрутам / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И.. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 9 декабря 2013 г.

УДК 622.646.023:536.24

ДЕЯКІ АСПЕКТИ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ БОРУ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА ПОВЕРХНЮ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Скачков В.О., Иванов В.И., Нестеренко Т.М., Бережна О.Р., Мосейко Ю.В.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ БОРА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Скачков В.А., Иванов В.И., Нестеренко Т.Н., Бережная О.Р., Мосейко Ю.В.

SOME ASPECTS FOR KINETIC ОСАЖДЕНИЯ BORON FROM GAS PHASE ON SURFACE OF CARBON FIBRES

Skachcov V.A., Ivanov V.I., Nesterenko T.N., Berezhnaya O.R., Mosejko Yu.V.

Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя, Україна
colourmet@zgia.zp.ua

Запропоновано підхід до визначення константи швидкості розкладання диборану та товщини дифузійного шару в проточному термохімічному реакторі ізобарного типу за умов осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон.

Ключові слова: диборан, розкладання, термохімічний реактор, кристалічний бор, вуглецеві волокна

Предложен подход для определения константы скорости разложения диборана и толщины дифузионного слоя в проточном термохимическом реакторе изобарного типа в