

УДК 544.431.2, 519.688

Разработка программного обеспечения для составления уравнений скоростей по базисным маршрутам

А.С. Исмагилова¹, Э.А. Хамидуллина¹, С.И. Спивак¹

Башкирский государственный университет¹

В данной работе описана программа для записи кинетического уравнения ката-литической реакции по базисным маршрутам. Программа разработана для ис-следования линейных механизмов химических реакций, определения уравнения стационарной скорости. В основе метода лежит теория стационарных реакций Дз. Хориути – М.И. Темкина.

Ключевые слова: маршрут реакции, граф Темкина, кинетическое уравнение ре-акции

Для определения скоростей по маршруту необходимо решать систему уравнений ста-ционарности [1, 2]:

$$\sum_{p=1}^P v_s^{(n)} W^{(n)} = w_{+s} - w_{-s}, \quad s = 1, \dots, S,$$

где s – номер стадии и соответствующей ей дуги графа, S – число стадий, P – число независимых маршрутов, $W^{(n)}$ – скорость по p -му маршруту, w_{+s} , w_{-s} – скорости стадий в прямом и обратном направлениях соответственно.

В [2] предложена методика для построения системы уравнений стационарных реак-ций, основанная на теоретико-графовой интерпретации химической реакции. В графе вер-шинами являются промежуточные вещества, дугами – элементарные стадии, направление которых указывает на направление реакции. Графы, введенные М.И. Темкиным, удобно применять при исследовании линейных механизмов химических реакций. В работе [3] раз-работан метод декомпозиции по базисным маршрутам для применения общей теории ана-лиза информативности кинетических параметров. Здесь авторы используют методологию исследования систем дифференциальных уравнений химической кинетики на графах, пред-ложенных А.И. Вольпертом [4].

При составлении кинетического уравнения одномаршрутной сложной каталитической реакции достаточно знать лишь веса стадий, определяемые механизмом реакции [5]:

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

где b^+ , b^- – веса реакций в прямом и обратном направлениях соответственно.

Для $B_{pr,i}$, $B_{obr,i}$, $B_{sm,i}$ имеют место выражения, полученные в работе [5]:

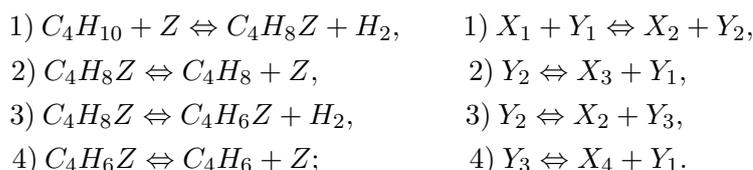
$$k = 1 : B_{pr,1} = \prod_{j=2}^n b_j^+, \quad k = 2, \dots, n-1 : B_{pr,k} = \prod_{j=k+1}^n b_j^+ \cdot \prod_{j=1}^{k-1} b_j^+, \quad k = n : B_{pr,n} = \prod_{j=1}^{n-1} b_j^+,$$

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

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

В настоящее время, благодаря компьютерным технологиям, доступна автоматизация определения кинетического уравнения стационарной скорости сложной химической реакции, что является целью настоящей работы.

Программа разработана 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. Входными данными программы являются количество стадий в механизме, общее количество участников, количество промежуточных веществ, обозначения участников реакции, матрица стехиометрических коэффициентов, матрица весов. На рисунках скриншоты работы программы, апробируемой на механизме реакции дегидрирования бутана [6]:



$X_1 = C_4H_{10}$, $X_2 = H_2$, $X_3 = C_4H_8$, $X_4 = C_4H_6$ – исходные вещества и продукты реакции.
 $Y_1 = Z$, $Y_2 = C_4H_8Z$, $Y_3 = C_4H_6Z$ – промежуточные вещества.

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 \rightleftharpoons). Механизм химической реакции отображается и через введенные обозначения.

В программе построение графа Темкина основано на анализе подматрицы 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. 1).

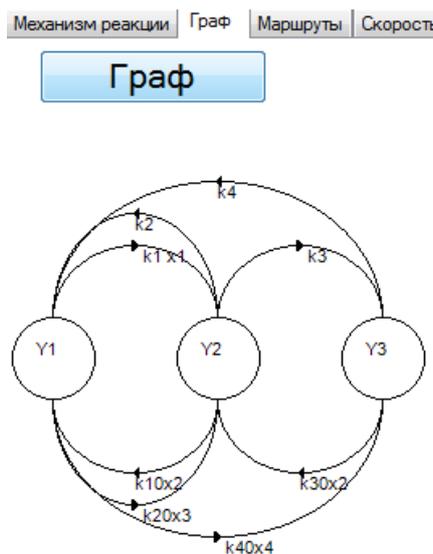


Рис. 1. Граф Темкина механизма реакции дегидрирования бутана

Нахождение базисных маршрутов реализовано в программе инструментами математического аппарата линейной алгебры. Рассматривается подматрица стехиометрических коэффициентов, соответствующая промежуточным веществам. Поиск маршрута начинается

со столбца с максимальным количеством 1. 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 достигнем 1, с которой начали движение. При переходе к новому столбцу программа «запоминает» участника реакции и номер стадии. Последовательность столбцов и строк определяет базисный маршрут сложной химической реакции.

Для реакции дегидрирования бутана программой найдены два базисных маршрута: $M_1 = (1100)^T$, $M_2 = (1011)^T$. Для каждого маршрута программа строит подграф с аналогичным алгоритмом рисования графа исходного механизма.

Основной результат работы программы – уравнение стационарной скорости по базисным маршрутам (Рис. 2).

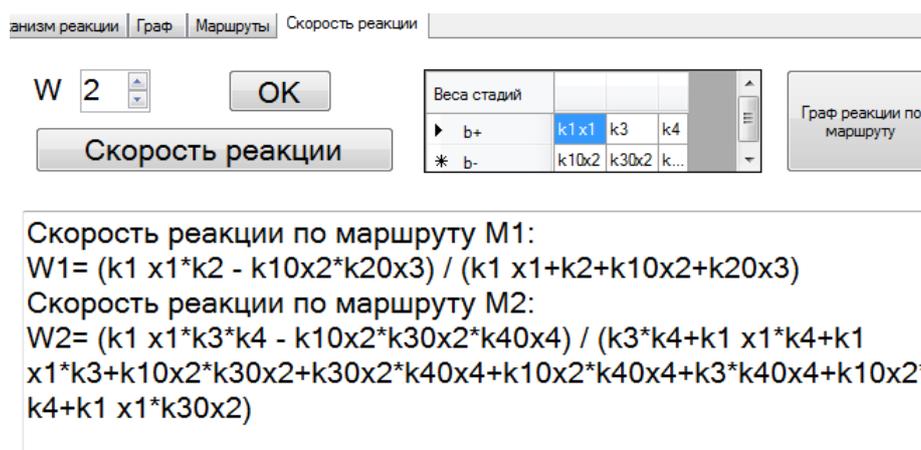


Рис. 2. Скорость по маршрутам для реакции дегидрирования бутана

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

Литература

1. Horiuti J. Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reaktionen // J. Res. Inst. Catal. Hokkido University. 1957. V. 5. No. 1. P. 1-26.
2. Темкин М. И. Кинетика стационарных сложных реакций. В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970. С. 57-72.
3. Исмагилова А. С., Спивак С. И. Математическое моделирование химических процессов. Уфа: РИЦБашГУ, 2014. 116 с.
4. Вольперт А. И. Дифференциальные уравнения на графах // Математический сборник. 1972. Т. 88. № 4. С. 578-588.
5. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 355 с.
6. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608 с.

MSC 68R10

Software development for compose of rate equations by basic walk

A.S. Ismagilova¹, Z.A. Khamidullina¹, S.I. Spivak¹

Bashkirsky State University¹

In this paper, we describe program which was developed for calculate the kinetic equation of a catalytic reaction by basic routes. Program is for studying the linear mechanisms of chemical reactions and determination of the stationary rate equation. The method is based on the theory of stationary reactions proposed by Dz. Khoruti and M. Temkin.

Keywords: reaction route, Temkin graph, kinetic equations of reaction

References

1. Horiuti J. Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reaktionen // J. Res. Inst. Catal. Hokkido University. 1957. V. 5. No 1. P. 1-26.
2. Temkin M.I. Kinetika statsionarnykh slozhnykh reaktsii [Kinetics of stationary complex reactions]. In book "Mechanizm i kinetika slozhnykh kataliticheskikh reaktsii" ["Mechanism and kinetics of complex catalytic reactions"]. Moscow, Publishing of the "Nauka", 1970. P. 57-72.
3. Ismagilova A. S., Spivak S. I. Matematicheskoe modelirovanie khimicheskikh protsessov [Mathematical modeling of chemical processes]. Ufa, RITSBashGU, 2014. 116 p.
4. Vol'pert A. I. Differentsial'nye uravneniya na grafakh [Differential equations on graphs] // Matematicheskii sbornik [Math. USSR-Sb.] 1972. V. 88. No. 4. P. 578-588.
5. Yablonskii G. S., Bykov V. I., Gorban' A. N. Kineticheskie modeli kataliticheskikh reaktsii [Kinetic models of catalytic reactions]. Novosibirsk, Publishing of the "Nauka", 1983. 355 p.
6. Kiperman S. L. Vvedenie v kinetiku geterogennykh kataliticheskikh reaktsii [Introduction to heterogeneous kinetic catalytic reactions]. Moscow, Publishing of the "Nauka", 1964. 608 p.