



М.Г. Житарчук, И.Н. Султанов, Д.А. Попова-Коварцева

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Самарский университет)

Введение

Стремительное развитие вычислительной техники затронуло большое количество естественных наук, в том числе и химическую сферу. В настоящее время многие существующие заводы нефтепереработки и нефтехимии разработаны и построены на основе примерных, неглубоких знаний механизмов химических превращений. Недостаточная информация о структуре промежуточных веществ, о наличии обратимых реакций, о возможных альтернативных маршрутах осуществления реакций приводят к снижению качества продуктов, к дезактивации катализаторов, к увеличению материальных и энергетических затрат, а иногда и техногенным катастрофам. На сегодняшний день для глубокого понимания механизма сложных химических реакции нефтепереработки и нефтехимии в любой момент времени неоспоримым становится применение математического моделирования [1].

Основные понятия химической кинетики

В источнике [2] подробно описан процесс составления кинетических моделей химических реакций.

Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором изучаются закономерности протекания во времени химических реакций и их механизм.

Важным этапом для построения кинетической модели реакции является составление ее кинетического уравнения. Кинетическим уравнением химической реакции называют математическую формулу, связывающую скорость реакции с концентрациями веществ. В общем виде кинетическое уравнение реакции $aA + bB = cC + dD$ записывается следующим образом:

$$V = kC_A^a C_B^b,$$

где V – скорость реакции, k – константа скорости реакции, C_A и C_B – молярные концентрации реагентов, a и b – кинетический порядок реакции по веществу.

Для простоты составления кинетического уравнения сначала составляются атомно-молекулярная и стехиометрическая матрицы реакции.

Атомно-молекулярные матрицы (матрицы состава) – это матрицы, составленные из чисел атомов каждого элемента реагирующих веществ химической реакции. Строками матрицы являются вещества, а столбцами – элементы реагирующих веществ.

Общий вид атомно-молекулярной матрицы Y :



$$Y = (\beta_{jk}) = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1l} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \dots & \beta_{nl} \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_l \end{pmatrix} \quad (1)$$

β_{jk} – число гамм-атомов элемента B_k , содержащегося в одном моле вещества A_j , где

$$A_j = \sum_{k=1}^l \beta_{jk} B_k$$

Атомно-молекулярная матрица позволяет увидеть, сколько атомов каждого элемента находится в каждом реагенте химической реакции.

И одним из важных этапов в формировании кинетического уравнения является стехиометрическая матрица, содержащая стехиометрические коэффициенты реагентов реакции на каждом из ее этапов.

Общий вид стехиометрической матрицы X :

$$X = (\alpha_{jk}) = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1m} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \alpha_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \dots & \alpha_{nm} \end{pmatrix}; \quad A = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_m \end{pmatrix} \quad (2)$$

α_{jk} – стехиометрические коэффициенты, A – матрица-столбец реагирующих веществ.

В стехиометрической матрице каждая строка соответствует уравнению реакции, а каждый столбец – определенному веществу реакции. Используя матрицу, проще определить порядок реакции по каждому ее веществу.

Важнейшей количественной характеристикой процесса превращения химических веществ является его скорость – изменение количества вещества в единицу времени. Математическая запись этого определения выглядит следующим образом [4]:

$$\mathcal{V} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{d\bar{N}}{dt} = \frac{dC}{dt} = k * C_A^{n_1} * C_B^{n_2},$$

где \mathcal{V} – скорость химической реакции, V – объем, N – количество вещества, C – молярная концентрация вещества, n_1 и n_2 – частные порядки веществ.

Сумма частных порядков n называется порядком химической реакции:

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

Скорость изменения концентрации вещества, участвующего в сложной реакции, равна сумме скоростей элементарных реакций, умноженных на соответствующие веществу стехиометрические коэффициенты:

$$\frac{dC_j}{dt} = \sum \nu_i n_{i,j}, \quad \bar{\nu} = \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \dots \\ \nu_l \end{pmatrix}, \quad \nu_i = \begin{cases} \nu_{i, \text{прям}}, & \text{реакция необратима} \\ \nu_{i, \text{прям}} - \nu_{i, \text{обр}}, & \text{реакция обратима} \end{cases}$$

Основываясь на стехиометрической матрице химической реакции, можно составить дифференциальное уравнение, характеризующее изменение концен-



траций веществ в ходе реакции, математически это уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = SM^T\bar{V}$$

Для расчета скорости реакции на основе заданной кинетической модели с известными начальными параметрами решается система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений с заданными начальными условиями, фиксированными константами скорости и неизвестными концентрациями.

Функциональные возможности системы

Пользователь вводит в систему химическую реакцию. Атомно-молекулярная и стехиометрическая матрицы строятся автоматически. На основе стехиометрической матрицы формируется система кинетических уравнений, соответствующих каждой стадии реакции (рисунок 1).

Основной задачей химической кинетики для построения кинетической модели является определение состава реакционной смеси (концентраций реагентов) в любой момент времени, для этого необходимо найти зависимость скорости протекания реакции от концентраций ее реагентов.

Для определения этих зависимостей и построения полной картины кинетической модели необходимо вычислить концентрации реагентов химической реакции в определенные моменты времени. Для этого была разработана подсистема, строящая график изменения скорости протекания химической реакции. Данный график строится на основе решения системы дифференциальных уравнений, используя метод Дорманда-Принса для решения дифференциальных уравнений.

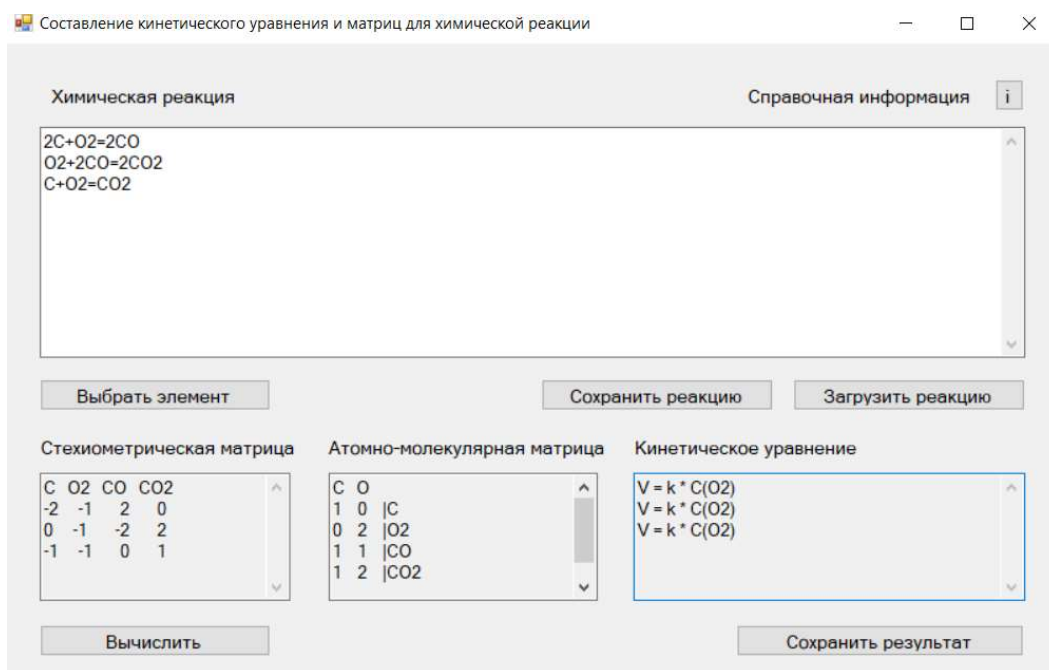


Рис. 1. Подсистема составления системы кинетических уравнений



Рисунок 2 иллюстрирует работу подсистемы решения кинетических уравнений, график - отображает значения концентраций реагентов химической реакции в выбранный момент времени. Знание этих концентраций необходимы для влияния на скорость протекания химической реакции.

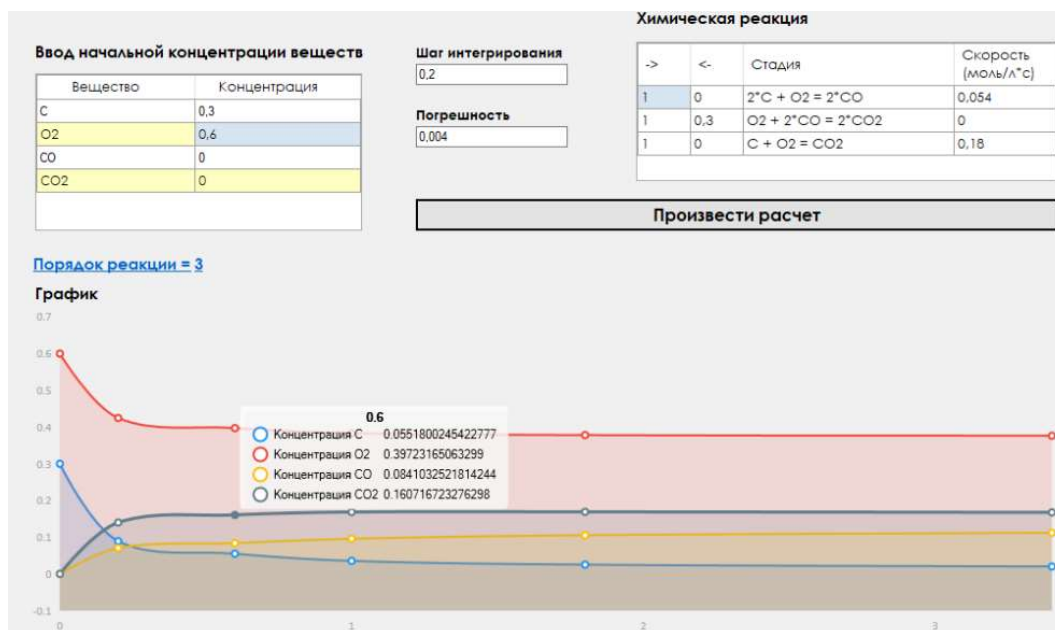


Рис. 2. Подсистема решения кинетических уравнений

График изменения скорости химической реакции в течении времени, при введенных начальных концентрациях реагентов, является основой для проведения эффективных химических экспериментов.

Заключение

Разработанная автоматизированная система имеет практическую значимость, она может использоваться в промышленной и исследовательской химии для изучения и анализа механизмов сложных химических реакций с целью увеличения качества продуктов, уменьшения материальных и энергетических затрат.

Литература

1 База данных кинетических моделей сложных реакций металлокомплексного катализа [Текст]: учебное пособие/ И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина, Р.Р. Фасхутдинов, А.Т. Гильмутдинов.- Уфа: Изд-е УГНТУ, 2018.- 61с.

2 Губайдуллин, И.М. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики [Текст]: учебное пособие/ И.М. Губайдуллин, Л.В. Сайфуллина, М.Р. .- Уфа: Изд-е Башкирск. Ун-та. – Уфа, 2003. – 89 с.