

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРАФОВ К ПОСТРОЕНИЮ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

М.В.Клибанов, М.Г.Слинько, С.И.Спивак, В.И.Тилищенко

При построении кинетической модели сложной химической реакции решаются две основные задачи: выбор вида модели и определение значения ее параметров [1,2]. Для практического использования полученной модели необходимо, чтобы она правильно отражала основные особенности исследуемой реакции. Это достигается в том случае, если модель построена на основании представлений о механизме реакций. Выбор гипотез о возможных механизмах реакции чаще всего базируется на интуиции исследователей. Первой попыткой формализовать этот этап исследований является метод, предложенный Хоугеном и Батсоном [3,4]. Он основывается на систематическом рассмотрении природы веществ, адсорбированных на поверхности катализатора, и возможных лимитирующих стадий реакции. Существенным ограничением этого метода является допущение о наличии лимитирующей стадии, что далеко не обязательно в случае сложных реакций [5,6].

Для сопоставления возможного механизма реакции с экспериментальными данными о ее скорости необходимо получение соответствующих ему кинетических уравнений. Общий метод их вывода из механизма дан М.И.Темкиным [5,6]. Полезным аппаратом для решения этой задачи в линейном случае является теория графов. Она была использована М.И.Темкиным [7] для построения системы уравнений стационарности, из которой выводятся кинетические уравнения. Эти методы позволяют также непосредственно получить кинетическое уравнение одномолекулярной реакции [8,9].

Задачей данной работы является алгоритмизация построения линейных механизмов и систематическое применение теории графов для анализа и вывода кинетических уравнений сложных многомаршрутных каталитических реакций.

Все участвующие в каталитической реакции вещества можно разделить на две группы: не включающие в свой состав катализатор /реагенты/ и включающие катализатор /промежуточные вещества/. Состав реагентов обычно известен. Пусть все реагенты состоят из двух химических элементов:  $A$  и  $B$ . Тогда химическая формула каждого из них имеет вид:  $A_\ell B_m$ , где множества целочисленных пар  $(\ell; m)$  является заданным. Химическая формула любого промежуточного вещества имеет вид:  $A_i B_j K$ , где  $K$  - катализатор, целочисленные пары  $(i, j)$  принадлежат некоторому ограниченному множеству. Естественными ограничениями данного множества будут:

$$\ell_{\min} \leq i \leq \ell_{\max}; m_{\min} \leq j \leq m_{\max}.$$

Кроме того, это множество должно включать точку  $(0,0)$ , соответствующую свободному катализатору.

Предлагаемый нами способ построения механизма реакции основан на том, что каждому линейному механизму может быть поставлен в соответствии граф,<sup>\*</sup> вершинами которого являются промежуточные вещества, а дугами-стадии реакции [7-9].

Стадия, приводящая к превращению промежуточного вещества  $A_i B_j K$  в промежуточное вещество  $A_{i'} B_{j'} K$  возможна лишь в том случае, если в наборе реагентов существуют такие, которые обеспечивают выполнение материального баланса этой стадии. Другими словами, вершины  $A_i B_j K$  и  $A_{i'} B_{j'} K$  соединяются дугой тогда и только тогда, когда в множестве пар  $(\ell; m)$  найдутся такие, что

$$\begin{aligned} i + \ell &= i' + \ell', \\ j + m &= j' + m'. \end{aligned} \quad /2/$$

С помощью системы уравнений /2/ при учете ограничений /1/ можно построить искомый граф. Соответствующий этому графу механизм реакции включает в себя все допустимые по материальному балансу стадии. В связи с тем, что ограничения, наложенные при построении механизма, достаточно слабы, можно с большой достоверностью утверждать, что истинный механизм является частью построенного механизма реакции. Для установления истинного механизма необходимо наложение более жестких условий как физических /например, термодинамических/, так и математических и его экспериментальное подтверждение. В этой работе в основном будут рассматриваться только математические ограничения.

Рассмотрим построение такого механизма на примере превращения углеводов  $C_7 - C_4$ . В данном случае ограничения на множество пар  $(\ell; m)$  имеют вид:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \ell \leq 4, \\ 0 &\leq m(\ell) = (2\ell - 2) \vee 2\ell \vee (2\ell + 2), \end{aligned} \quad /3/$$

а ограничения /1/ обращаются в

$$\begin{aligned} 0 &\leq i \leq 4, \\ 0 &\leq j \leq 10. \end{aligned} \quad /4/$$

Удобно интерпретировать соответствующий механизму граф на координатной плоскости  $(i, j)$  /см. рис. 1/.

Все целочисленные точки, находящиеся внутри и на границе выделенного прямоугольника, суть вершины данного графа.

Из уравнений /2/ с учетом ограничений /3/, /4/ следует, что две вершины соединяются дугой, если и только если они имеют ординаты одинаковой четности. Отсюда следует, что рассматриваемый нами граф несвязен, он распадается на две компоненты связности,

<sup>\*</sup> В данной работе используется терминология теории графов, введенная А.А.Зыковым [10].

соответствующие нечетным и четным значениям  $j$ . Компонента связности о нечетным  $j$  не включает в себя вершины  $(0; 0)$ . В связи с этим отсутствует соответствующий данному подграфу механизм реакции. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только четной компоненты связности.

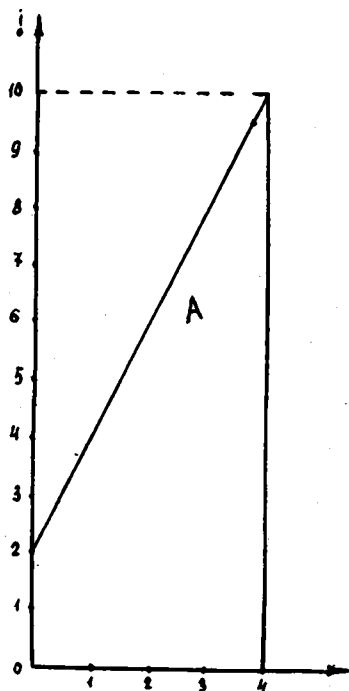


Рис. 1.

Учитывая химические особенности системы, можно отбросить все вершины графа, для которых не выполняется соотношение

$$j \leq 2i + 2. \quad /5/$$

Полученный граф соответствует трапеции А на рис. 1.

Проанализируем построенный нами граф.

Пусть  $i' = i + \chi$  /не ограничивая общности, можно считать  $\chi \geq 0$  /. Тогда из первого из уравнения /2/ следует  $\ell = \ell' + \chi$ . Из /3/ вытекают следующие возможности для  $m$  и  $m'$ :

$$\begin{array}{ll} m_1 = 2(\ell' + \chi) - 2; & m'_1 = 2\ell' - 2; \\ m_2 = 2(\ell' + \chi); & m'_2 = 2\ell'; \\ m_3 = 2(\ell' + \chi) + 2; & m'_3 = 2\ell' + 2. \end{array} \quad /6/$$

Пусть сначала  $j \leq j'$  и тогда

$$p_1 = \max_{\substack{1 \leq s \leq 3 \\ 1 \leq k \leq 3}} (m_s - m'_k) = 2\chi + 4;$$

$$p_2 = \min_{\substack{1 \leq s \leq 3 \\ 1 \leq k \leq 3 \\ 0 \leq m_s - m'_k}} (m_s - m'_k) = \begin{cases} 0 & \chi = 0; 1; \\ 2\chi - 4 & \chi > 1. \end{cases}$$

Тогда две вершины  $(i; j)$  и  $(i'; j')$  соединяются дугой, если

$$p_2 \leq j' - j \leq p_1.$$

Пусть  $j > j'$ . Тогда если  $\chi \neq 0$ , то они соединяются в случае  $j - j' = 2$ . Если  $\chi = 0$ , то этот случай рассмотрен выше.

Доказательство этих фактов легко следует из анализа соотношений /2/ и /6/.

Алгоритм построения графа и его анализ может быть обобщен на случай, если реагенты и промежуточные вещества построены из  $N$  химических элементов.

В этом случае для каждого элемента добавятся соотношения типа /1/, соответственно увеличится размерность системы /2/, разрешимость которой и обозначает существование дуги. Для использованной нами геометрической интерпретации потребуется  $N$ -мерное пространство.

Рассмотрим теперь вывод кинетических уравнений сложной много-маршрутной реакции методами теории графов. При этом будем опираться на теорию стационарных реакций, развитую М.И.Темкиным [5, 6]. Она использует понятия маршрута реакции, для определения скоростей по которым необходимо решать систему уравнений стационарности:

$$\sum_{p=1}^P v_s^{(p)} r^{(p)} = r_s - r_{-s} \quad (s=1, \dots, S), \quad /7/$$

где  $S$  - номер стадии или соответствующей ей дуги графа;

$S$  - число стадий;

$P$  - число независимых маршрутов реакции;

$r^{(p)}$  - скорость по  $p$ -му маршруту;

$r_s$  - скорость  $S$ -й стадии в прямом направлении;

$r_{-s}$  - скорость  $S$ -й стадии в обратном направлении;

$\|v_s^{(p)}\|$  - матрица стехиометрических чисел.

Уравнение скорости элементарной реакции может быть записано в виде

$$r_s = K_s X_y \prod_{i=1}^M C_i^{\mu_{is}} \quad (s=1, \dots, S), \quad /8/$$

где  $K_s$  - константа скорости элементарной реакции;

$X_y$  и  $C_i$  - концентрации соответственно промежуточного вещества и реагентов, расходуемых в этой реакции;

$\mu_{is}$  - стехиометрические коэффициенты;

$M$  - число реагентов.

Нашей задачей является выделение в системе /7/ базиса независимых маршрутов, выражение концентраций промежуточных веществ  $X_y$  в /8// и скоростей по независимым маршрутам через концентрации реагентов.

В [7] показано, что каждому маршруту реакции соответствует цикл в графе, базису маршрутов соответствует базис циклов.

Выбор базиса циклов является неоднозначным. Удобно выбирать его так, чтобы в каждом базисном маршруте нашлась хотя бы одна стадия, не входящая в остальные базисные маршруты. Тогда система уравнений стационарности /7/ распадается на две подсистемы /7а/ и /7б/. Не нарушая общности, перенумеруем стадии так, чтобы каждая из стадий с номерами от 1 до  $P$  входила в один маршрут. Тогда

$$r^{(q)} = r_q - r_{-q} \quad (q=1, \dots, P); \quad /7а/$$

$$\sum_{\rho=1}^{\rho} v_t^{(\rho)} r^{(\rho)} = r_t - r_{-t} \quad (t = \rho+1, \dots, S). \quad /7в/$$

Такой выбор базиса удобен тем, что система /7а/ дает в явном виде скорости по независимым маршрутам как функцию концентраций реагентов и промежуточных веществ.

Покажем возможность такого выбора базиса. Пусть  $D$  - некоторый каркас графа,  $d$  - число дуг в  $D$ ,  $\bar{D}$  - множество дуг, не входящих в этот каркас,  $\bar{d}$  - число дуг в  $\bar{D}$ . В [10] показано, что  $\bar{d} = \rho$ . Будем брать по очереди каждую из дуг, принадлежащую  $\bar{D}$  и рассматривать ее в совокупности с дугами из  $D$ . Из [10] следует, что в каждом графе  $S_i UD$ , /где  $S_i$  - вышеупомянутая дуга из  $\bar{D}$ ,  $i = 1, \dots, \rho$  / существует и притом единственный цикл. Оттуда же следует, что множество этих циклов есть базис циклов. Тот факт, что построенному таким образом базису соответствует система /7а/-/7в/, показывается следующим образом. Каждое из ребер  $S_i$  участвует только в одном цикле, т.е. оно участвует в единственном маршруте, т.е.  $v_{S_i}^{(i)} = 1$ , а  $v_{S_i}^{(k)} = 0$  ( $i \neq k$ ). Таким образом, наше утверждение доказано.

Для исключения из системы /7а/ концентраций промежуточных веществ, входящих в  $r_q$  и  $r_{-q}$ , необходимо выразить их через концентрации реагентов. Для этого воспользуемся методикой, предложенной для одномаршрутных реакций в [8-9].

Пусть  $X_\alpha$  - концентрация промежуточного вещества, соответствующего вершине графа с номером  $\alpha$ . Тогда

$$X_\alpha = \frac{D_\alpha}{\sum_{\gamma=1}^{\Gamma} D_\gamma}, \quad /9/$$

где  $D_\alpha$  - базовый определитель в вершине  $\alpha$ ;  
 $\Gamma$  - число вершин графа;

Базовый определитель строится следующим образом. Каждой дуге графа приписывается определенный вес. Он представляет собой произведение константы скорости соответствующей элементарной реакции на функцию концентраций реагентов, записанную в соответствии с законом действующих масс. Затем рассматриваются все каркасы /максимальные деревья/, входящие в данную вершину. Каждому каркасу приписывается вес, равный произведению весов составляющих его дуг. И, наконец базовый определитель равен сумме весов всех каркасов, входящих в данную вершину.

С учетом /8/ и /9/ /7а/ обращается в

$$r^{(q)} = K_q \frac{D_\alpha}{\sum_{\gamma=1}^{\Gamma} D_\gamma} \prod_{i=1}^M C_i^{\mu_{is}} - K_{-q} \frac{D_\beta}{\sum_{\gamma=1}^{\Gamma} D_\gamma} \prod_{i=1}^M C_i^{\mu_{is}} \quad /10/$$

/стадия  $q$  протекает в направлении от вершины с номером  $\alpha$  в вершину с номером  $\beta$  /.

Систематическое применение методов теории графов позволяет поставить вопрос о реализации вывода кинетических уравнений с помощью ЭВМ.

Авторы благодарны члену-корреспонденту АН СССР Д.Г.Кнорре за полезное обсуждение при постановке задачи.

Поступила в редакцию 22.10.1970 г.

### Л и т е р а т у р а

1. М.Г.Слинько, Моделирование химических реакторов, "Наука", Сибирское отделение, Новосибирск, 1968.
2. М.Г.Слинько, Математическое моделирование химических реакторов, Кинетика и катализ, 10,5,1969, 957.
3. D.A.Hougen, K.M.Watson, Solid Catalysts and Reaction Rates, Ind. Eng. Chem, 35, (1943), 529.
4. O.A.Hougen, K.M.Watson, Chemical Process Principles, Part III, Wiley, New York, 1947.
5. М.И.Темкин, Кинетика стационарных реакций, ДАН СССР, 152, 1963, 156.
6. М.И.Темкин, Теория стационарных реакций, Сб. "Научные основы подбора и производства катализаторов", стр.46, РИО СО АН СССР, Новосибирск, 1964.
7. М.И.Темкин, Кинетика сложных реакций, Труды III Всесоюзной конференции по химическим реакторам, Новосибирск, т.IV, 1966, стр.628.
8. Л.Уэбб, Ингибиторы ферментов и метаболизма, "Мир", М, 1966.
9. М.В.Волькенштейн, В.Н.Гольдштейн, Новый метод решения задач стационарной кинетики ферментативных реакций, Биохимия, 31,3, 1966, 541.
10. А.А.Зыков, Теория конечных графов, т.1, "Наука", Сибирское отделение, Новосибирск, 1969.