

Е. А. Алекторов (магистрант), Г. М. Шарипова (к.х.н., доц.), И. В. Сафарова (к.х.н., доц.)

ВОЗМОЖНОСТИ PTC MATHCAD PRIME ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Башкирский государственный университет, кафедра физической химии и химической экологии
450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32; e-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

E. A. Alektorov, G. M. Sharipova, I. V. Safarova

PTC MATHCAD PRIME FEATURES FOR CHEMICAL KINETICS

Bashkir State University

32, Z. Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

Пакет программного обеспечения PTC Mathcad Prime протестирован для решения прямой и обратной задач химической кинетики на примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта. Показано, что встроенные функции программного комплекса способны решать систему обыкновенных дифференциальных уравнений в задачах химической кинетики, характеризующихся высокой степенью жесткости. Выявлена функция оптимизации, способная решать обратную задачу химической кинетики, при наличии минимальных экспериментальных данных.

Ключевые слова: PTC Mathcad Prime; жесткие системы; математическая модель; механизм действия; обыкновенные нелинейные дифференциальные уравнения; химическая кинетика.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20073.

Математические методы нашли широкое применение в различных разделах химии и химической технологии, а современные системы компьютерной математики все активнее используются химиками в учебных и научных целях. Прежде всего это относится к пакету *Mathcad Prime*^{1–3}, системам *Maple*⁴ и *MATLAB*⁵, а также различным языкам программирования. Популярность *Mathcad Prime* в химии легко объяснима: арсенал встроенных функций и сравнительно простых правил их применения позволяет производить вычисления различной степени сложности, и при этом от пользователя не требуется глубоких знаний в области программирования. Ис-

The PTC Mathcad Prime software package has been tested to solve the direct and inverse problem of chemical kinetics using the example of a model reaction of the initiated oxidation of 1,4-dioxane in the presence of an antioxidant. It is shown that built-in functions are able to solve a system of ordinary differential equations in problems of chemical kinetics, characterized by a high degree of rigidity. An optimization function is revealed that is capable of solving the inverse problem of chemical kinetics in the presence of minimal experimental data.

Key words: chemical kinetics; mathematical model; mechanism of action; ordinary nonlinear differential equations; PTC Mathcad Prime; rigid systems.

This work was supported by the Russian Science Foundation grant 19-73-20073.

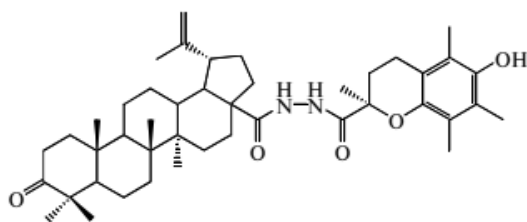
пользуемые в *Mathcad Prime* математические пакеты позволяют исследователям избежать проблем, связанных с глубоким освоением методов программирования, в связи с чем они становятся незаменимыми элементами научной работы и обучения. Однако, относящаяся к этой теме литература в большинстве касается моделирования технологических промышленных процессов, таких как процесс пред-риформинга пропана на Ni-катализаторе⁶, процесс каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции⁷ и др. При этом для корректного описания промышленного процесса необходимо построить кинетическую модель^{8,9}, для чего, в свою очередь, решить обратную задачу химической кинетики — систему обыкновенных нелинейных дифференциальных

Дата поступления 13.09.21

уравнении (СОНДУ). СОНДУ в случае кинетической модели сложной многоступенчатой химической реакции, зачастую, характеризуется высокой степенью жесткости, что приводит к затруднениям, связанным с неустойчивостью счета ⁷. Несмотря на все преимущества, в литературных данных весьма малочисленны сведения о применимости функции *Mathcad Prime* к решению задач химической кинетики, а имеющиеся касаются нежестких систем. В связи с этим, целью настоящей работы стал подбор условий для решения жестких систем ОНДУ задач химической кинетики.

Материалы и методы

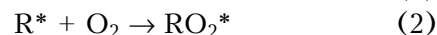
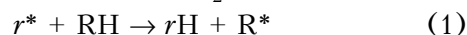
В качестве объекта исследования была принята классическая схема радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии антиоксидантов (схема 1). В качестве модели принята реакция окисления 1,4-диоксана, инициированная азобисизобутиронитрилом с использованием в качестве ингибитора одного из конъюгата бетулоновой кислоты с амидным производным кислоты Тролокс, следующей формулы (InH):



Для анализа механизма реакции использованы экспериментальные данные, полученные ранее ¹⁰.

Схема 1

Ключевые стадии радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта



где R^* и RO_2^* — алкильный и пероксильный радикалы субстрата окисления;

InH и In^* — исследуемый антиоксидант и его радикал.

Математической моделью данного механизма реакции будет система, являющаяся совокупностью ОНДУ накопления/расходования каждого компонента, то есть система кинетических уравнений, записанная согласно закону действующих масс (схема 2).

Прямая задача химической кинетики

Для численного решения системы ОНДУ в пакете *PTC Mathcad Prime* проанализированы встроенные функции-интеграторы или

Схема 2

$$\frac{d}{dt}C_i(t) = \begin{pmatrix} -(k_0 * C_0(t)) \\ -(k_1 * C_1(t) * C_3(t)) + 2 * k_0 * C_0(t) \\ k_0 * C_0(t) \\ -(C_3(t) * (k_3 * C_7(t) + k_1 * C_1(t))) \\ k_3 * C_3(t) * C_7(t) + (k_1 * C_1(t) * C_3(t) - k_2 * C_4(t) * C_6(t)) \\ k_1 * C_1(t) * C_3(t) \\ -(k_2 * C_4(t) * C_6(t)) \\ -(4 * k_4 * C_7(t)^2) - (k_3 * C_3(t) + k_6 * C_{12}(t) + k_5 * C_{11}(t)) * C_7(t) + k_2 * C_4(t) * C_6(t) \\ C_7(t) * (k_3 * C_3(t) + k_5 * C_{11}(t)) \\ 2 * k_4 * C_7(t)^2 \\ 2 * k_4 * C_7(t)^2 \\ -(k_5 * C_{11}(t) * C_7(t)) \\ -(k_6 * C_{12}(t)) + k_5 * C_{11}(t) * C_7(t) \\ k_6 * C_{12}(t) * C_7(t) \end{pmatrix},$$

где C_i — концентрация i -го компонента.

решатели СОНДУ, которые делятся на несколько видов в зависимости от жесткости.

Решатели нежестких систем:

1) *Adams* ($y, x1, x2, npoints, D, [tol]$) — использует метод Адамса-Башфорта;

2) *Rkfixed* ($y, x1, x2, npoints, D$) — использует метод Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом;

3) *Rkadapt* ($y, x1, x2, npoints, D$) — использует метод Рунге-Кутты четвертого порядка с адаптивным размером шага;

4) *Bulstoer* ($y, x1, x2, npoints, D$) — использует метод Булирша-Штера.

Решатели жестких систем:

1) *BDF* ($y, x1, x2, npoints, D, [J], [tol]$) — использует методы дифференцирования назад;

2) *Radau* ($y, x1, x2, npoints, D, [J], [M], [tol]$) — использует метод Радоу 5-го порядка точности;

3) *Stiffb* ($y, x1, x2, npoints, D, AJ$) — использует метод Булирша-Штера;

4) *Stiff* ($y, x1, x2, npoints, D, AJ$) — использует метод Розенброка.

Гибридные решатели:

AdamsBDF ($y, x1, x2, npoints, D, [J], [tol]$) — определяет, является ли система жесткой или нежесткой, и вызывает *Adams* или *BDF* соответственно.

Примечание:

y — является либо вектором n начальных значений, где n представляет количество неизвестных, либо одним скалярным начальным значением в случае единственного уравнения ОДУ;

$x1$ и $x2$ — вещественные скалярные конечные точки интервала, для которого вычисляется решение уравнений ОДУ;

$npoints$ — количество шагов интегрирования;

D — векторная функция;

tol — необязательный аргумент, является вещественным значением или вектором вещественных значений, указывающим допуски для каждой независимой переменной в системе. Допуск представляет собой требуемую точность переменной решения;

J — является функцией формы $J(x, y)$, которая возвращает якобиан: матрицу частных производных функций в D по $y_0, y_1, \dots, y_{n-1}$;

M — является вещественной матрицей, представляющей любое соединение переменных в форме $M dy/dt = f(t, y)$;

AJ — функция формы $AJ(x, y)$, возвращающей дополненный якобиан функций правой стороны системы, в первом столбце которого содержатся частные производные по x . Остальные столбцы являются столбцами якобиана J , содержащими частные производные по $y_0, y_1, \dots, y_{n-1}$.

Также в пакете ПО РТС Mathcad Prime существует функция, способная решать систему ОНДУ, анализируя ее заданные начальные условия и ограничения — *odesolve*. На основе анализа системы ОНДУ, заданных начальных условий и ограничений *odesolve* применяет одну из следующих функций: *AdamsBDF*, *Rkfixed*, *Rkadapt*, *Radau*.

Обратная задача химической кинетики

Обратная задача химической кинетики — определение кинетических параметров (энергия активации, порядок реакции, константы скоростей отдельных реакций) на основе экспериментальных данных (кинетические данные реагирующих веществ и/или продуктов реакций в определенный момент времени) и предполагаемой математической модели реакций.

Для оценки констант скоростей отдельных стадий изучаемой сложной реакций воспользовались следующими способами^{11,12}:

1) Минимизация функции $S(k_1, k_2 \dots k_n)$, которая характеризует сумму квадратов отклонений экспериментальных значений C_{ei} , от их рассчитанных $C(k_1, k_2 \dots k_n, t_{ei})$.

$$S(k_1, k_2 \dots k_n) = \sum_i [C_{ei} - C(k_1, k_2 \dots k_n, t_{ei})]^2$$

Для этого можно использовать встроенную функцию оптимизации *minimize* ($f, var1, var2, \dots$),

где f — целевая функция, которую требуется минимизировать;

$var1, var2, \dots$ — начальные приближения для каждого из аргументов целевой функции f .

2) Решение системы нелинейных алгебраических уравнений, состоящей из векторов, элементами которой являются экспериментальные и рассчитанные значения концентраций $C(k_1, k_2 \dots k_n, t_e)$.

Для решения данной системы можно воспользоваться встроенной функцией *Minerr* ($var1, var2, \dots$),

где $var1, var2, \dots$ — являются скалярами или переменными-массивами, имеющимися в системе уравнений.

Для безусловной оптимизации систем ОНДУ или связанных уравнений (линейных и нелинейных) функций *Minerr* использует алгоритм Левенберга-Марквардта (*LM*). Если происходит сбой алгоритма *LM*, то задача преобразуется в задачу оптимизации и решается при помощи модуля *KNITRO*. С помощью него решается задача оптимизации функцией *minimize*. Библиотека ПО *KNITRO* обеспечивает лучшие характеристики и надежность,

представляя собой два алгоритма: *Interior-Point* (метод барьеров) и метод *Active-Set*. Стоит отметить, что модуль *KNITRO* используется для задач оптимизации в пакетах ПО *MATLAB* и *Mathematica*.

Результаты и обсуждение

Для решения прямой и обратной задачи данной сложной реакции были опробованы различные комбинации функций решателей. После тестирования ряда решателей прямой и обратной задач химической кинетики в пакете *PTC Mathcad Prime* было выявлено, что для решения прямой задачи наиболее предпочтительно использование решателя *Odesolve*, благодаря автоматическому анализу вводимых данных, для определения жесткости системы ОНДУ и выбора функции для ее решения. Прочие решатели из-за жесткости поставленных в данных расчетах задач, выдавали некорректные кинетические кривые — нулевые или уходящие в отрицательные значения. Для решения обратной задачи наиболее предпочтительно использование решателя *Minerr*, благодаря применению лишь в блоке решения, простоте установки ограничений для нахождения искомых величин, а также их автоматическому обходу, если искомая величина не может быть найдена в заданном диапазоне. Важным шагом был подбор начальных приближений для констант скоростей реакций, которые определяются исходя из диапазона их возможных значений с учетом литературных данных^{13, 14} (табл. 1). После построения и решения обратной задачи были получены следующие значения констант скоростей реакций (табл. 1) при которых наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальной и рассчитанной кинетических кривых расхода кислорода (рис. 1).

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных и рассчитанных при решении прямой задачи химической кинетики свидетельствует об адекватности принятого в этом случае механизма.

Литература

1. Кирьянов Д. MATHCAD 15/ MATHCAD PRIME 1.— Санкт-Петербург: БХВ-Петербург, 2012.— 432с.
2. Голубева Н.В. Формирование эмпирических моделей на основе аппроксимации экспериментальных данных средствами PTC MATHCAD PRIME 3.1 // Вестник современных исследований.— 2017.— Т.10, №7.— С.136-140.

Таблица 1
Значения констант скорости элементарных стадий реакции окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта

№	Литер. значения	Нач. прибл.	Рассчитанные значения	Ед. изм.
k_0	$7.000 \cdot 10^{-5}$ [13]	10^{-5}	$4.530 \cdot 10^{-5}$	1/с
k_1	-	10^8	$8.390 \cdot 10^8$	л/ (моль·с)
k_2	-	10^8	$8.111 \cdot 10^8$	
k_3	7.900 [14]	1	11.820	
k_4	$3.500 \cdot 10^7$ [14]	10^7	$6.056 \cdot 10^6$	
k_5	-	10^5	$9.592 \cdot 10^4$	
k_6	$2.500 \cdot 10^5$ [10]	10^5	$2.762 \cdot 10^5$	

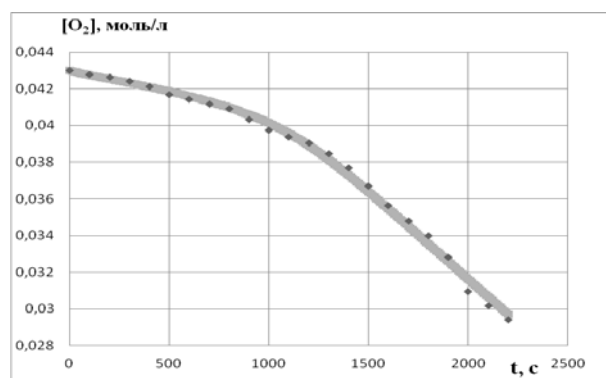


Рис. 1 Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линия) кинетические кривые расхода кислорода в реакции инициированного окисления 1,4-диоксана в присутствии InH

Найденные значения констант скорости стадий, входящих в механизм антиокислительного действия соединения InH , удовлетворительно совпадают как с найденными в работе¹⁰, так и с литературными¹³ данными. А принятые методы и алгоритмы являются достаточными для описания реакций подобного типа.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Герчикову А.Я. за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению статьи.

References

1. Kir'ianov D. MATHCAD 15/MATHCAD PRIME 1 [MATHCAD 15 /MATHCAD PRIME 1].Sankt-Peterburg, BKhV-Peterburg Publ., 2012, 432 p.
2. Golubeva N.V. *Formirovanie empiricheskikh modelei na osnove approksimatsii eksperimental'nykh dannykh sredstvami PTC MATHCAD PRIME 3.1* [Formation of empirical models based on the

3. Воскобойников Ю. Е., Задорожный А. Ф. Основы вычислений и программирования в пакете MathCAD PRIME.— Санкт-Петербург: Лань, 2016.— 224 с.
4. Дьяконов В. Maple 7.— Санкт-Петербург: Питер, 2002.— 672с.
5. <https://exponenta.ru/academy/assistants>
6. Uskov S.I., Potemkin D.I., Enikeeva L.V., Snytnikov P.V., Gubaydullin I.M., Sobyenin V.A. Propane Pre-Reforming into Methane-Rich Gas over Ni Catalyst: Experiment and Kinetics Elucidation via Genetic Algorithm // *Energies*.— 2020.— №13.— P.3393.
7. Фасхутдинова Р.И., Фасхутдинов А.Г., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М., Мугалимова Р.С. Численный анализ жесткости математического описания процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции // *Вестник Башкирского университета*.— 2021.— Т.26.— №1.— С.99-105.
8. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1983.— 255 с.
9. Курмакаева Н.В., Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. Исследование механизма ингибированного окисления 1,4-диоксана методом математического моделирования // *Вестник Башкирского университета*.— 2019.— Т.24, №4.— С.842-846.
10. Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я., Сафарова А.Б., Халитова Р.Р., Спивак А.Ю., Шакурова Э.Р., Одинокое В.Н. Антиокислительные свойства конъюгатов тритерпеновых кислот с амидными производными кислоты тролокс // *Кинетика и катализ*.— 2011.— Т.52, №2.— С.193-198.
11. Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика: введение с Mathcad / Maple / MCS.— М.: Горячая линия-Телеком Publ., 2009.— 384 с.
12. Коробов В.И., Очков В.Ф. Методы решения обратных задач химической кинетики средствами пакета Mathcad.— 2009. (https://www.researchgate.net/publication/282571393_Metody_reseniya_obratnykh_zadach_himicheskoy_kinetiki_sredstvami_paketa_Mathcad)
13. Denisov E.T., Azatian V.V. Inhibition of Chain Reactions.— London: Gordon & Breach, 2000.— 337 p.
3. approximation of experimental data by means of PTC MATHCAD PRIME 3.1]. *Vestnik sovremennykh issledovaniy* [Bulletin of modern research], 2017, vol.10, no.7, pp.136-140.
3. Voskoboinikov Yu. E., Zadorozhnyi A. F. *Osnovy vychislenii i programmirovaniia v pakete MathCAD PRIME* [Fundamentals of computation and programming in the MathCAD PRIME package]. Sankt-Peterburg, Lan' Publ., 2016, 224 p.
4. D'iakonov V. *Maple 7* [Maple 7]. St-Peterburg, Piter Publ., 2002, 672 p.
5. <https://exponenta.ru/academy/assistants>
6. Uskov S.I., Potemkin D.I., Enikeeva L.V., Snytnikov P.V., Gubaydullin I.M., Sobyenin V.A. [Propane Pre-Reforming into Methane-Rich Gas over Ni Catalyst: Experiment and Kinetics Elucidation via Genetic Algorithm]. *Energies*, 2020, no.13, p.3393.
7. Faskhutdinova R.I., Faskhutdinov A.G., Enikeeva L.V., Gubaidullin I.M., Mugalimova R.S. *Chislennyi analiz zhestkosti matematicheskogo opisaniya protsessa kataliticheskoi izomerizatsii pentan-geksanovoi fraktsii* [Numerical analysis of the rigidity of the mathematical description of the process of catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2021, vol.26, no.1, pp.99-105.
8. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban' A.N. *Kineticheskie modeli kataliticheskikh reaktsii* [Kinetic models of catalytic reactions]. - Novosibirsk, Nauka Publ., 1983, 255 p.
9. Kurmakayeva N.V., Sharipova G.M., Safarova I.V., Gerchikov A.Ya. *Issledovanie mekhanizma ingibirovannogo okisleniya 1,4-dioksana metodom matematicheskogo modelirovaniya* [Investigation of the mechanism of inhibited oxidation of 1,4-dioxane by the method of mathematical modeling]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2019, vol.24, no.4, pp.842-846.
10. Khairullina V.R., Gerchikov A.Y., Safarova A.B., Khalitova R.R., Spivak A.Y., Shakurova E.R., Odiokov V.N. [Antioxidant properties of conjugates of triterpenic acids with amido derivatives of trolox]. *Kinetics and catalysis*, 2011, vol.52, no.2, pp.186-191.
11. Korobov V.I., Ochkov V.F. *Khimicheskaya kinetika: vvedenie s Mathcad/Maple/MCS* [Chemical kinetics: An introduction with Mathcad / Maple / MCS]. Moscow, Goryachaya liniya — Telekom Publ., 2009, 384 p.
12. Korobov V.I., Ochkov V.F. *Metody resheniya obratnykh zadach khimicheskoi kinetiki sredstvami paketa Mathcad* [Methods for solving inverse problems of chemical kinetics using the Mathcad package], 2009 (https://www.researchgate.net/publication/282571393_Metody_reseniya_obratnykh_zadach_himicheskoy_kinetiki_sredstvami_paketa_Mathcad).
13. Denisov E.T., Azatian V.V. [Inhibition of Chain Reactions]. London, Gordon & Breach Publ., 2000, 337 p.