

УДК 541.12

## РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2021 г. Н. И. Кольцов\*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

\*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Описан метод решения обратной задачи химической кинетики (оценки значений констант скоростей элементарных стадий химических реакций) по данным нестационарных экспериментов в открытом изотермическом реакторе идеального вытеснения без использования оптимизационных алгоритмов. С помощью этого метода определены значения констант скоростей элементарных стадий и интервалы их изменений для реакций, протекающих по типовым нелинейным механизмам.

Ключевые слова: химическая кинетика, обратная задача, реактор идеального вытеснения, константы скоростей стадий, нестационарные данные, ошибки измерений

DOI: 10.31857/S0040357121050043

### ВВЕДЕНИЕ

Оценка значений кинетических параметров сложных реакций относится к обратным задачам (ОЗ) химической кинетики, которые не имеют точного и однозначного решения. Точность оценок зависит от погрешностей экспериментальных измерений (шума), областей устойчивости выбранного метода расчета и используемых математических моделей. Для решения ОЗ с учетом этих особенностей используются сложные методы оптимизации (см., например, [1–12]), которые характеризуются множеством решений – несколькими наборами значений констант скоростей элементарных стадий химической реакции, описывающих экспериментальные данные практически с одинаковой точностью. Эти методы применяются вместе с различными алгоритмами аппроксимации при большом числе экспериментальных данных (полиномиальными, логарифмическими и др.). Известно, что наилучшим методом аппроксимации является кусочно-полиномиальная сплайн-интерполяция, которая гарантирует “захват” всех экспериментальных точек при минимальном числе параметров (кубический сплайн) и минимальной кривизне (см., например, [8, 10]). Теория сплайнов возникла из потребностей технических задач, но вскоре стала применяться практически везде. Эффективность применения сплайнов в химической кинетике отмечена, например, в [13–23]. Так, еще в работе [13] показано, что кубические сплайны позволяют определять скорости стадий с большей точностью по сравнению с другими метода-

ми. В статье [14] установлено, что сплайн-интерполяция позволяет достаточно точно оценивать параметры зависимости доза–эффект. Для автоматизации расчетов разработана компьютерная программа DOSE@EFF. В [15] обращено внимание на то, что сплайны позволяют аналитически рассчитывать мгновенные скорости потоков вещества простым дифференцированием сплайн-кривой. В [16] предложен и реализован численный сплайн-метод интегрирования жестких дифференциальных уравнений, адаптированный для решения задач химической кинетики. В [17] сплайн-методом найдены непрерывные зависимости объемов активации от давления в различных растворителях. В [18] разработан алгоритм сплайн-аппроксимации теплоемкости. Предложена процедура выбора параметра сглаживания, основанная на априорном указании количества точек перегиба в сглаживающей зависимости. В [19] показано, что для обработки кривых релаксации давления расплавов, которые могут включать несколько релаксационных процессов, целесообразно применять сплайны 4-го порядка. В [20] предложена новая сплайн-схема для моделирования физико-химических процессов, происходящих в замкнутых объемах в случае, когда можно пренебречь конвективной составляющей и ограничиться только учетом диффузии. Тестовые расчеты показали хорошую работоспособность сплайн-схемы. В [21, 22] описан метод анализа температурно-программируемых реакций с помощью кубических сплайнов для аппроксимации зависимости константы

скорости от конверсии, позволяющий найти кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненты) всех стадий. Авторы справедливо отмечают, что форма сплайнов, описывающих изменение удельной поверхности неизвестна, но если существуют различные сплайны, хорошо описывающие процесс, возникает задача выбора “правильного” сплайна. Таким предполагается сплайн с минимальными вариациями относительной удельной поверхности. В [23] описаны технологии автоматизации сплайн-расчетов для химических предприятий с помощью термодинамических библиотек (“СТАРС”, Simulis Thermodynamics и др.). С усложнением оборудования число запросов к таким библиотекам достигает десятков тысяч, что приводит к замедлению скорости решения задач оптимизации на основе таких расчетов. Для ускорения решений предлагается заменить большинство обращений к библиотекам на результаты одномерной кубической сплайн-интерполяции по небольшому числу динамически насыщаемых точек. Проверка метода на нефтяной фракции хорошо аппроксимирует данные из термодинамической библиотеки.

Альтернативные, более простые подходы к решению ОЗ без использования алгоритмов оптимизации используются значительно реже, но часто позволяют найти достаточно точные (но не наилучшие в смысле какого-то критерия) оценки кинетических параметров и применимы даже при небольшом числе экспериментальных данных. В [24–30] апробирован подход, позволяющий получить однозначное, но необязательно наилучшее, решение ОЗ для реакций, протекающих в реакторе идеального смешения (РИС), по данным нестационарных экспериментов без использования алгоритмов оптимизации. В [24] этот подход применен к каталитическим реакциям, протекающим с участием основных веществ в каждой стадии в изотермическом РИС. В [25, 26] этот подход использован для оценки значений констант скоростей стадий адсорбции–десорбции диоксида углерода на различных катализаторах по линейным и нелинейным временам релаксации, а в [27] – по нестационарным значениям концентраций диоксида углерода. В [28–30] продолжено развитие данного подхода с использованием различных сплайнов (линейных и нелинейных), позволяющих повысить точность решения ОЗ за счет учета релаксационных особенностей различных участков переходного процесса.

Представляет теоретический и практический интерес развить этот подход для химических реакций, протекающих в реакторе идеального вытеснения (РИВ). Модели РИВ описываются системами дифференциальных уравнений в частных производных, исследование которых значительно сложнее, чем исследование моделей РИС, которые описываются системами обыкновенных дифференци-

альных уравнений. Не все известные свойства моделей РИС, в общем случае, применимы для описания аналогичных или близких свойств РИВ. В связи с этим предлагается метод решения ОЗ по определению значений констант скоростей стадий без использования оптимизационных алгоритмов на основе данных нестационарных экспериментов для реакций, протекающих в РИВ. Рассматривается модель РИВ с одномерной продольной диффузией с двумя независимыми переменными (время и длина реактора). Для повышения точности и учета особенностей различных пространственно-временных участков нестационарного процесса применена двумерная сплайн-интерполяция. Для повышения достоверности решения ОЗ использовано искусственное “зашумление” экспериментальных данных случайными погрешностями.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает по механизму, содержащему произвольное число стадий

$$\sum_j a_{ij} \mathbf{A}_j = \sum_j b_{ij} \mathbf{A}_j, \quad i=1, \dots, I, \quad (1)$$

где  $a_{ij}, b_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагента  $\mathbf{A}_j, j=1, \dots, J$  в прямом и обратном направлении протекания стадии;  $J$  – число независимых реагентов (зависит от стехиометрии и модели реактора). Динамика этой реакции в РИВ с учетом изменений концентраций реагентов во времени и по длине реактора с учетом влияния продольной диффузии описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных относительно двух независимых переменных [31–36]:

$$\begin{aligned} \partial A_j / \partial t + q A_j / \partial l = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + \\ + D_j \partial^2 A_j / \partial l^2, \quad j=1, \dots, J, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $A_j(l, t)$  – концентрации реагентов, мол. д.;  $t$  – время, с;  $l$  – безразмерная текущая длина реактора;  $q$  – линейная скорость потока,  $1/c$ ;  $r_i = k_{+i} \Pi A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \Pi A_j^{b_{ij}}$  – скорости стадий по закону действующих масс,  $1/c$ ;  $k_{+i} > 0$  и  $k_{-i} \geq 0$  – константы скоростей прямых и обратных (могут отсутствовать) стадий,  $1/c$ ;  $D_j$  – коэффициенты продольной диффузии реагентов,  $1/c$ . Зададим начальные ( $t=0$ ), входные ( $l=0$ ) и выходные ( $l=1$ ) условия

$$A_j(l, 0) = A_j^0, \quad A_j(0, t) = A_j^0, \quad \partial A_j(l, t) / \partial l = 0. \quad (3)$$

Отметим, что при  $q=0$  модель (2) описывает и закрытый РИВ, а при  $D_j=0$  открытый и закрытый РИС, т.е. применима и для этих видов реакторов.

Обозначим экспериментально измеренные концентрации реагентов в моменты времени  $t_n$  в разрезах реактора  $l_n$  через  $A_{nl}, j=1, \dots, J, n=1, 2, \dots, N, l=1, 2, \dots, N$  (квадратная решетка выбрана для упроще-

ния расчетов). Аппроксимируем их двумя способами кусочно-непрерывными многочленами, плавно проходящими через все узлы решетки в двух соответствующих направлениях (парами пересекающихся в узлах кубических сплайнов) [8, 10]:

$$A_{jnl}(t) = a_{jn}(t - t_n)^3 + b_{jn}(t - t_n)^2 + c_{jn}(t - t_n) + A_{jnl}, \quad n = 1, 2, \dots, N - 1, \quad (4)$$

$$A_{jnl}(l) = a_{jl}(l - l_n)^3 + b_{jl}(l - l_n)^2 + c_{jl}(l - l_n) + A_{jnl}, \quad l = 1, 2, \dots, N - 1, \quad (5)$$

где  $a_{jn}$ ,  $b_{jn}$ ,  $c_{jn}$  и  $a_{jl}$ ,  $b_{jl}$ ,  $c_{jl}$  – коэффициенты  $n$ -го полинома для реагента  $A_j$  во временном и продольном разрезах реактора. Для каждого реагента такие интерполяционные пары определяют непрерывную гладкую поверхность из  $(N - 1)(N - 1)$  кусочков, которые позволяют рассчитать с высокой точностью концентрации, скорости их изменения и продольные ускорения в любой точке временного  $t^*$  и продольного  $l^*$  разрезов реактора:

$$A_{jnl}^* = A_{jnl}(t^*, l^*) = A_{jnl}(t^*) = A_{jnl}(l^*), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \partial A_{jnl}^* / \partial t &= A'_{jnl}(t) = \\ &= 3a_{jn}(t^* - t_n)^2 + 2b_{jn}(t^* - t_n) + c_{jn}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \partial A_{jnl}^* / \partial l &= A'_{jnl}(l) = \\ &= 3a_{jl}(l^* - l_n)^2 + 2b_{jl}(l^* - l_n) + c_{jl}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\partial^2 A_{jnl}^* / \partial l^2 = A''_{jnl}(l) = 6a_{jl}(l^* - l_n) + 2b_{jl}. \quad (9)$$

Выберем  $N^*$  опорных точек, отвечающих качественно различным (начальному, среднему и квазистационарному) режимам работы реактора. Вычислим по формулам (4)–(9) значения концентраций, скорости их изменения и продольные ускорения в этих точках, подставим найденные значения в (2)–(3) и получим систему линейных алгебраических уравнений для определения неизвестных констант скоростей стадий (1):

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) [k_{+i} \Pi_j (A_{jnl}^*)^{aj} - k_{-i} \Pi_j (A_{jnl}^*)^{bj}] = F_{jnl}^*, \quad (10)$$

где  $F_{jnl}^* \equiv \partial A_{jnl}^* / \partial t + q \partial A_{jnl}^* / \partial l - D_j \partial^2 A_{jnl}^* / \partial l^2$ ;  $i = 1, \dots, I$ ;  $j = 1, \dots, J$ ;  $n, l = 1, \dots, N^*$ .

В зависимости от механизма (1) реакции и числа его необратимых стадий рассмотрим два качественно различных варианта решения этой системы.

**Вариант 1.** Однозначное решение, необходимым и достаточным условием (критерием) существования которого является

$$J \times N^* = I + I_-, \quad (11)$$

где  $I_-$  – число необратимых стадий. При выполнении условия (11) система (10) имеет единственное решение

$$k_{\pm i}^* = D_{\pm i} / D, \quad i = 1, \dots, I + I_-, \quad (12)$$

где  $\Delta \neq 0$  и  $\Delta_{\pm i}$  – главный и вспомогательный определители системы (10). Найденные при этом точечные значения констант скоростей стадий будут физическими решениями ОЗ при  $\Delta_{+i} \Delta > 0$ ,  $\Delta_{-i} \Delta \geq 0$ .

**Вариант 2.** Неоднозначное решение системы (10), которое существует при выполнении более слабого (необходимого) условия

$$J \times N^* < I + I_-. \quad (13)$$

Найденные при этом положительные значения констант скоростей стадий будут физическими решениями ОЗ с точностью до констант.

В обоих вариантах для полноты охвата исходных экспериментальных данных и повышения достоверности решения ОЗ точечные значения следует пересчитывать (повторно решать) с использованием нескольких различных опорных точек, расположенных (примерно) в серединах участков с разным темпом релаксации (быстрая, средняя, медленная). Минимальные и максимальные значения констант, найденных в результате пересчета, будем считать первичными интервальными оценками констант.

Границы интервалов изменения значений констант скоростей стадий и устойчивость метода уточним (скорректируем) повторными решениями ОЗ с “зашумленными” значениями концентраций реагентов  $A_{jnl}^s$ , вычисленными при различных случайных погрешностях измерений:

$$A_{jnl}^s = A_{jnl} [1 + SR_k \operatorname{sgn}(R_k - 0.5)], \quad (14)$$

где  $S$  – максимальный уровень шума (доли);  $R_k$  – случайные числа в интервале (0,1) с равновероятным выбором знака;  $\operatorname{sgn}$  – функция “сигнум”. Верхнюю и нижнюю положительные границы интервалов изменения констант будем считать интервальными оценками их физических значений. Отрицательные значения констант свидетельствуют о попадании в область неустойчивости метода. Точность метода оценим по формулам

$$R_{Aj} = 100 \sum_{nl} [(A_{jnl} - A_{jnl}^*)^2 / A_{jnl}^2]^{0.5} / N^*, \quad (15)$$

$$E = 100 \sum_i [(k_{\pm i} - k_{\pm i}^*)^2 / \max k_{\pm i}^{*2}]^{0.5} / (I + I_-), \quad (16)$$

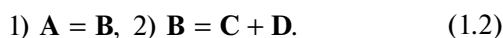
где  $R_{Aj}$  (%) и  $E$  (%) – среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений от расчетных концентраций реагентов. Исследуем точность и устойчивость описанного выше метода на примерах конкретных реакций.

**Таблица 1.** Значения констант скоростей стадий механизма (1.2) реакции (1.1) в зависимости от уровня шума и положения опорной точки

$S, \%$	Координаты точки $(l, t)$	Темп релаксации	$k_{+1}$	$k_{-1}$	$k_{+2}$	$k_{-2}$	$R_A, \%$	$E, \%$
0	(3.3)	Быстрая	0.7581	0.8546	1.4238	2.2637	1.2953	15.0464
0	(4.4)	Средняя	0.6274	0.7075	1.1411	1.8243	1.7087	13.1710
0	(5.5)	Медленная	0.6024	0.6794	0.9928	1.2236	1.8608	12.2849
20	(3.3)	Быстрая	0.6237	0.7189	1.4929	3.0100	2.0002	17.6262
20	(4.4)	Средняя	0.4919	0.5672	1.2001	2.4304	2.5244	16.3664
20	(5.5)	Медленная	0.4481	0.5169	1.0557	2.1445	2.7809	15.8601

**ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ****Пример 1.** Пусть реакция

протекает последовательно по двухстадийной схеме



Для нее соотношения (2)–(3) в открытом РИВ запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t + q \partial A / \partial l &= -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \\ \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l &= r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \\ \partial C / \partial t + q \partial C / \partial l &= r_2 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \\ \partial D / \partial t + q \partial D / \partial l &= r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$A^0 = 1, \quad B^0 = C^0 = D^0 = 0, \quad (1.4)$$

где  $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B$ ,  $r_2 = k_{+2}B - k_{-2}CD$ . Отсюда следует, что в таком реакторе все реагенты независимы,  $J = 4$ . Решим ОЗ для механизма (1.2) реакции (1.1) с помощью соотношений (4)–(16).

Предположим, что все стадии механизма (1.2) обратимы,  $I = I_- = 2$ . Смоделируем исходные данные для такого механизма, решая вначале прямую задачу. Зададим произвольно значения констант

скоростей стадий  $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1$  (будем считать их “истинными”), скорость потока  $q = 0.1$  и коэффициенты диффузии  $D_A = D_B = D_C = 0.001, D_D = 0.01$ . Проинтегрируем систему (1.3)–(1.4) в некоторой прямоугольной (соответствует геометрии пластины) области  $t \in [0, t_{\max} = 20], l \in [0, 1]$  на сетке  $10 \times 10$  и примем найденные значения концентраций за экспериментальные данные. В этом варианте согласно (11) для однозначного решения ОЗ необходимо и достаточно  $N^* = (I + I_-) / J = 4 / 4 = 1$  опорной точки. Вычислим в этой точке с помощью соотношений (4)–(9) концентрации реагентов  $A^*, B^*, C^*, D^*$ ,

мгновенные скорости  $\partial A^* / \partial t, \partial A^* / \partial l, \dots$  и продольные ускорения  $\partial^2 A^* / \partial l^2, \dots$  для всех реагентов. Подставим эти значения в (1.3) и получим четыре уравнения вида (10) относительно четырех констант скоростей стадий:

$$\begin{aligned} -k_{+1}A^* + k_{-1}B^* &= \partial A^* / \partial t + \\ &+ q \partial A^* / \partial l - D_A \partial^2 A^* / \partial l^2, \\ k_{+1}A^* - k_{-1}B^* - k_{+2}B^* + k_{-2}C^* D^* &= \\ &= \partial B^* / \partial t + q \partial B^* / \partial l - D_B \partial^2 B^* / \partial l^2. \\ k_{+2}B^* - k_{-2}C^* D^* &= \partial C^* / \partial t + \\ &+ q \partial C^* / \partial l - D_C \partial^2 C^* / \partial l^2, \\ k_{+2}B^* - k_{-2}C^* D^* &= \partial D^* / \partial t + \\ &+ q \partial D^* / \partial l - D_D \partial^2 D^* / \partial l^2. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Решим эти уравнения относительно констант скоростей стадий по формулам (12). Повторим эти вычисления для трех одиночных точек, соответствующих серединам участков с разным темпом релаксации (быстрая, средняя, медленная). Полученные результаты в зависимости от уровня шума и координат опорной точки приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что метод устойчив и физическим решением ОЗ с учетом 20% шума являются интервалы  $k_{+1} \in [0.4481, 0.7581], k_{-1} \in [0.5169, 0.8546], k_{+2} \in [0.9928, 1.4929], k_{-2} \in [1.2236, 3.0100]$ , которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий. Экспериментальные и расчетные значения концентраций для реакции (1.1), протекающей по обратимому механизму (1.2), вычисленные при разном уровне шума, показаны в виде практически сливающихся двух объемных поверхностей на рис. 1 и 2.

Как отмечено выше, в отсутствие потока и диффузии модель (1.3) описывает закрытый РИВ, в котором число независимых реагентов  $J = 2$ . В этом случае согласно (11) для однозначного реше-

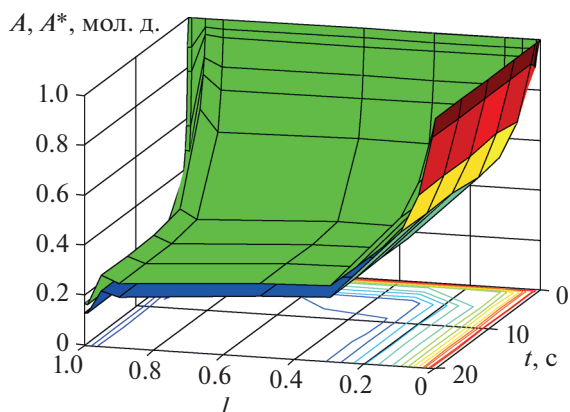


Рис. 1. Зависимости для реакции (1.1) при  $S = 0$ : верхняя поверхность –  $A(t)$ , нижняя поверхность –  $A^*(t)$ .

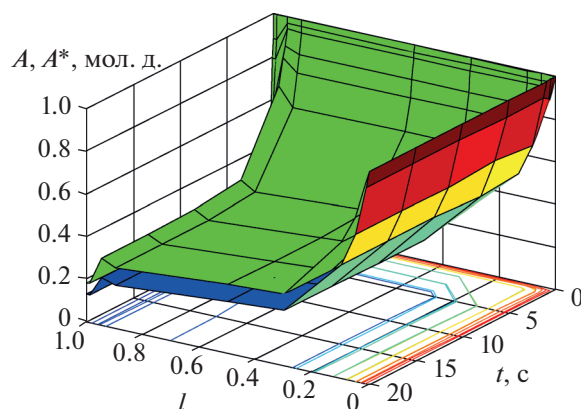
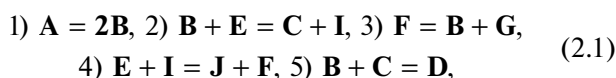


Рис. 2. Зависимости для реакции (1.1) при  $S = 20$ : верхняя поверхность –  $A(t)$ , нижняя поверхность –  $A^*(t)$ .

ния ОЗ требуется  $N^* = (I + L_-)/J = 4/2 = 2$  опорных точек. При наличии потока и отсутствии диффузии модель (1.3) описывает открытый РИС. В этом случае  $J = 3$  и условие (11) невыполнимо, но выполнимо условие (13)  $N^* < (I + L_-)/J = 4/3$  при  $N^* = 1$ , т.е. возможно только неоднозначное решение ОЗ.

**Пример 2.** Гидроалюминирование диизобутилалюминийхлорида в закрытом безградиентном реакторе протекает по механизму [4]



где  $\text{A} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$ ,  $\text{B} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$ ,  $\text{C} = \text{HAlBu}_2^i$ ,  $\text{D} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$ ,  $\text{E} = \text{ClAlBu}_2^i$ ,  $\text{F} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$ ,  $\text{G} = \text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{I} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$ ,  $\text{J} = \text{Cl}_2\text{AlBu}_2^i$ . Для этого механизма по данным нестационарных экспериментов были рассчитаны константы скоростей стадий  $k_{+1}^* \approx 0.066$ ,  $k_{-1}^* \approx 0.0829$ ,  $k_{+2}^* \approx 0.0023$ ,  $k_{-2}^* \approx 0.0$ ,  $k_{+3}^* \approx 0.0013$ ,  $k_{-3}^* \approx 0.0$ ,  $k_{+4}^* \approx 0.0013$ ,  $k_{-4}^* \approx 0.0$ ,  $k_{+5}^* \approx 0.263$ ,  $k_{-5}^* \approx 0.0287$  (1/с). Решим ОЗ для механизма (2.1) с помощью соотношений (4)–(16) и сравним полученные оценки со значениями констант, найденными в [4] экспериментально с использованием оптимизационных алгоритмов.

Уравнения (2) для механизма (2.1) в таком реакторе запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} = -r_1, \quad \frac{\partial D}{\partial t} = r_5, \\ \frac{\partial F}{\partial t} = -r_3 + r_4, \quad \frac{\partial G}{\partial t} = r_3, \quad \frac{\partial E}{\partial t} = -r_2 - r_4, \\ \frac{\partial B}{\partial t} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_5, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = r_2 - r_5, \\ \frac{\partial I}{\partial t} = r_2 - r_4, \quad \frac{\partial J}{\partial t} = r_4, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где  $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B^2$ ,  $r_2 = k_{+2}BE - k_{-2}CI$ ,  $r_3 = k_{+3}F - k_{-3}BG$ ,  $r_4 = k_{+4}EI - k_{-4}JF$ ,  $r_5 = k_{+5}BC - k_{-5}D$ . Эта система из девяти уравнений включает четыре линейно зависимых уравнения, которые можно исключить без потери информативности. С учетом этого, согласно (13), для однозначного решения ОЗ достаточно любых пяти ( $J = 9 - 4 = 5$ ) из этих уравнений и  $N^* = (I + L_-)/J = 10/5 = 2$  опорных точек. Выберем, например, в качестве независимых первые пять из уравнений (2.2), которые соответствуют реагентам **A, D, F, G, E**. Исключим концентрации остальных реагентов с помощью стехиометрических законов сохранения в закрытом реакторе  $E + I + 2J = 1$ ,  $C + D + E + J = 1$ ,  $F + G + I + E + J = 1$  и  $2A + B + D + I + F = 3$ . Выберем по экспериментальным данным [4]  $N = 7$  моментов времени  $t_n \approx (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$ , охватывающие все релаксационные периоды, и соответствующие им концентрации исходного вещества  $A_n \approx (0.72, 0.5576, 0.5542, 0.5525, 0.5523, 0.5528, 0.5536)$ , продукта  $D_n \approx (0.28, 0.6178, 0.6299, 0.6385, 0.6448, 0.6493, 0.6525)$  и т.д. (см. рис. 3). Разделим эти данные на  $N^* = 2$  фрагмента:  $F_1$  – точки быстрой релаксации {1–2} и  $F_2$  – остальные точки {2–7}. Выберем опорные точки  $t_1^*$  и  $t_2^*$  в середине этих фрагментов. Вычислим коэффициенты сплайнов (4)–(5) по всем реагентам, концентрации (6) реагентов  $A_1^*, D_1^*, F_1^*, G_1^*, E_1^*, A_2^*, D_2^*, F_2^*, G_2^*, E_2^*$  и скорости (7) изменения реагентов  $\frac{\partial A_1^*}{\partial t}, \frac{\partial D_1^*}{\partial t}, \frac{\partial F_1^*}{\partial t}, \frac{\partial G_1^*}{\partial t}, \frac{\partial E_1^*}{\partial t}, \frac{\partial A_2^*}{\partial t}, \frac{\partial D_2^*}{\partial t}, \frac{\partial F_2^*}{\partial t}, \frac{\partial G_2^*}{\partial t}, \frac{\partial E_2^*}{\partial t}$  в этих двух точках. Подставим эти значения в (2.2) и получим систему уравнений

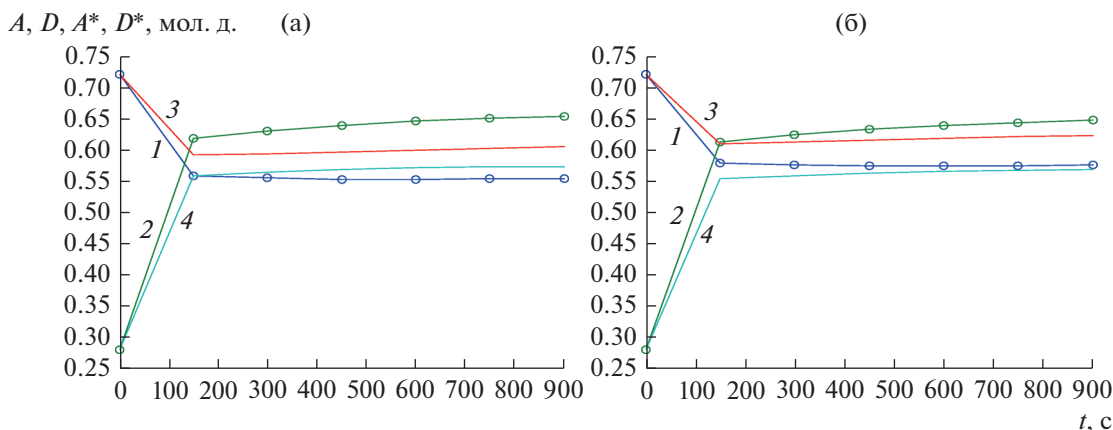


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида при уровне шума  $S = 0$  (а) и 4% (б).

$$\begin{aligned}
 \partial A_1^* / \partial t &= -k_{+1}A_1^* + k_{-1}B_1^{*2}B, \quad \partial A_2^* / \partial t = -k_{+1}A_2^* + k_{-1}B_2^{*2}, \\
 \partial D_1^* / \partial t &= k_{+5}B_1^*C_1^* - k_{-5}D_1^*, \quad \partial D_2^* / \partial t = k_{+5}B_1^*C_2^* - k_{-5}D_2^*, \\
 \partial F_1^* / \partial t &= -k_{+3}F_1^* + k_{-3}B_1^*G_1^* + k_{+4}F_1^*I_1^* - k_{-4}J_1^*F_1^*, \\
 \partial F_2^* / \partial t &= -k_{+3}F_2^* + k_{-3}B_2^*G_2^* + k_{+4}F_2^*I_2^* - k_{-4}J_2^*F_2^*, \\
 \partial G_1^* / \partial t &= k_{+3}F_1^* - k_{-3}B_1^*G_1^*, \quad \partial G_2^* / \partial t = k_{+3}F_2^* - k_{-3}B_2^*G_2^*, \\
 \partial E_1^* / \partial t &= -k_{+2}B_1^*E_1^* + k_{-2}C_1^*I_1^* - k_{+4}E_1^*I_1^* + k_{-4}J_1^*F_1^*, \\
 \partial E_2^* / \partial t &= -k_{+2}B_2^*E_2^* + k_{-2}C_2^*I_2^* - k_{+4}E_2^*I_2^* + k_{-4}J_2^*F_2^*,
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

где  $J_1^* = F_1^* + G_1^*$ ,  $C_1^* = 1 - D_1^* - E_1^* - J_1^*$ ,  $I_1^* = 1 - E_1^* - 2J_1^*$ ,  $B_1^* = 3 - 2A_1^* - D_1^* - I_1^* - F_1^*$ ,  $J_2^* = F_2^* + G_2^*$ ,  $C_2^* = 1 - D_2^* - E_2^* - J_2^*$ ,  $I_2^* = 1 - E_2^* - 2J_2^*$ ,  $B_2^* = 3 - 2A_2^* - D_2^* - I_2^* - F_2^*$ . Результаты решения этой системы по формулам (12) в зависимости от уровня шума даны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что физическим решением ОЗ с учетом 5% шума являются интервалы  $k_{+1} \in [0.0571, 0.2801]$ ,  $k_{-1} \in [0.0746, 0.4178]$ ,  $k_{+2} \in [0.0015, 0.0016]$ ,

$k_{-2} \in [0.0003, 0.0003]$ ,  $k_{+3} \in [0.0013, 0.0017]$ ,  $k_{-3} \in [0.0004, 0.0005]$ ,  $k_{+4} \in [0.0042, 0.0042]$ ,  $k_{-4} \in [0.0024, 0.0024]$ ,  $k_{+5} \in [0.0555, 0.0586]$ ,  $k_{-5} \in [0.0100, 0.0105]$ , которые близки к интервалам их изменений [4]:  $k_{+1} \in [0.0248, 0.0737]$ ,  $k_{-1} \in [0.0735, 0.2537]$ ,  $k_{+2} \in [0.0007, 0.0027]$ ,  $k_{-2} \in [0, 0]$ ,  $k_{+3} \in [0, 0.0535]$ ,  $k_{-3} \in [0, 0]$ ,  $k_{+4} \in [0, 0.0357]$ ,  $k_{-4} \in [0, 0]$ ,  $k_{+5} \in [0.0720, 0.3130]$ ,  $k_{-5} \in [0.0238, 0.1115]$ . Динамика концентраций ключевых реагентов показана на рис. 3.

Отметим, что при наличии потока и отсутствии диффузии модель (2.3) описывает открытый РИС.

Таблица 2. Константы скоростей стадий механизма (3.1) реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида с учетом шума

$S, \%$	$k_{+1}$	$k_{-1}$	$k_{+2}$	$k_{-2}$	$k_{+3}$	$k_{-3}$	$k_{+4}$	$k_{-4}$	$k_{+5}$	$k_{-5}$	$R_A, \%$	$R_D, \%$	$E, \%$
0	0.0571	0.0746	0.0016	0.0003	0.0013	0.0004	0.0042	0.0024	0.0555	0.0100	1.53	2.50	2.08
1	0.0705	0.0951	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0562	0.0101	1.51	2.50	2.08
2	0.0929	0.1297	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0568	0.0102	1.50	2.49	2.14
3	0.1385	0.1997	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0574	0.0103	1.47	2.49	2.48
4	0.2801	0.4178	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0580	0.0104	1.45	2.49	4.47
5	—	—	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0586	0.0105	—	—	—

В этом случае  $J = 8$  и условие (11) невыполнимо, но выполнимо условие (13)  $N^* < (I + I_-)/J = 10/8$  при  $N^* = 1$ , т.е. возможно только неоднозначное решение ОЗ. При наличии потока и диффузии модель (2.3) описывает открытый РИВ. В этом случае  $J = 9$  и вновь выполнимо только условие (13)  $N^* < (I + I_-)/J = 10/9$  при  $N^* = 1$ , т.е. тоже возможно только неоднозначное решение ОЗ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложен метод решения обратной задачи по нестационарным экспериментальным данным для химических реакций, протекающих в открытом или закрытом изотермическом реакторе идеального вытеснения с учетом возможной продольной диффузии. Метод продолжает цикл работ по использованию сплайн-алгоритмов в химической кинетике и основан на интерполяции экспериментальных данных парами гладких пространственно-временных поверхностей минимальной кривизны, которые позволяют с высокой точностью рассчитывать недостающие значения данных в любые моменты переходного процесса и в любой точке реактора. Такой подход дает возможность с хорошей точностью аппроксимировать динамическую модель реактора системой линейных алгебраических уравнений. В результате, без использования алгоритмов оптимизации, удастся оценивать интервалы изменения значений констант скоростей элементарных стадий химических реакций, адекватно описывающих нестационарные экспериментальные данные. Устойчивость метода проверена вариацией погрешностей измерений на примерах нелинейных реакций.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за участие в обсуждении результатов работы.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_j$	концентрации реагентов, мол. д.
$A_j^0$	концентрации реагентов на входе реактора, мол. д.
$A_{jnl}$	безразмерные экспериментальные значения концентраций реагентов
$a_{ij}, b_{ij}$	стехиометрические коэффициенты прямых и обратных стадий
$D_j$	коэффициенты продольной диффузии реагентов, 1/с
$E$	среднеквадратичное отклонение по константам скоростей стадий, %
$I, I_-$	число прямых и обратных стадий
$J$	число независимых реагентов
$k_{\pm i}$	константы скоростей прямых и обратных стадий, 1/с

$l$	безразмерная текущая длина реактора
$N^*$	число экспериментальных точек
$q$	текущая скорость потока, 1/с
$R_{A_j}$	среднеквадратичные отклонения по концентрациям реагентов, %
$r_i$	скорости стадий, 1/с
$t$	текущее время, с

## ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
$i$	номер стадии
$j$	номер реагента
$l$	номер точки в продольном направлении реактора
$n$	номер момента времени

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н.* Оптимизация в химической технологии. Казань: ФЭн, 2005.
2. *Кабанихин С.И.* Обратные и некорректные задачи. Новосибирск: Сибирское научное издательство, 2009.
3. *Kaipio J., Somersalo E.* Statistical and Computational Inverse Problems. New York: Springer, 2010.
4. *Исмаилова А.С., Спивак С.И.* Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lambert Academic, 2013.
5. *Pisarenko E.V., Pisarenko V.N.* Analysis and simulation of the nonlinear kinetics of reacting chemical systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 128. [*Писаренко Е.В., Писаренко В.Н.* Анализ и моделирование нелинейной кинетики химических реагирующих систем // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 2. С. 173.]
6. *Shatalov M.Yu., Fedotov S.I., Shatalov Yu.M.* New methods of determination of kinetic parameters of theoretical models from experimental data // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 207. [*Шаталов М.Ю., Федотов С.И., Шаталов Ю.М.* Новый метод определения кинетических параметров теоретических моделей на основе экспериментальных данных // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 3. С. 260.]
7. *Yablonsky G.S.* Decoding complexity of chemical reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 551.
8. *Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Тутаренко В.Н.* Обратные задачи и методы их решения. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2014.
9. *Katsman E.A., Sokolova I.V., Temkin O.N.* Solution of the reverse kinetic problem for oscillatory reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 2. P. 175. [*Кацман Е.А., Соколова И.В., Темкин О.Н.* Решение обратной кинетической задачи для колебательных реакций // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 2. С. 190.]



10. *Леонов А.С.* Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком, 2015.
11. *Shatalov M. Yu., Demidov A.S., Fedotov I.A.* Estimating the parameters of chemical kinetics equations from the partial information about their solution // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 148. [*Шаталов М.Ю., Демидов А.С., Федотов И.А.* Оценка параметров уравнений химической кинетики по частичной информации об их решении // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 2. С. 153.]
12. *Sahibgareeva M.V.* Interval Algorithm for the Global Search of Uncertainty Domains in Simulating the Kinetics of Complex Chemical Reactions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 3. P. 389. [*Сахибгареева М.В.* Интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности при моделировании кинетики сложных химических реакций // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 3. С. 302.]
13. *Dunfield L.G., Read J.F.* Determination of Reaction Rates by the Use of Cubic Spline Interpolation // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 2178.
14. *Гуревич К.Г.* Оценка параметров кривой “доза – эффект” методом сплайн-интерполяции // *Вестн. Моск. ун-в. Сер. 2: Хим.* 2000. Т. 41. № 1. С. 69.
15. *Парчевский К.В., Парчевский В.П.* Восстановление мгновенной скорости из экспериментальных данных с помощью аппроксимирующих кубических сплайнов // *Экол. моря.* 2000. Т. 53. С. 97.
16. *Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Дуригон А.* Применение метода сплайн-функции для решения задач химической кинетики // *Вестн. Казан. гос. тех. ун-в. им. А.Н. Туполева.* 2004. № 3. С. 8.
17. *Жулин В.М., Рудаков О.Б., Антоновский В.Л.* Расчет объемов активации термических превращений триметилсиллил(кумил)пероксида методом сплайн-аппроксимации в различных растворителях // *Кинет. катал.* 2004. Т. 45. № 6. С. 836.
18. *Титов В.А., Чернявский Л.И., Воронин И.А., Корнилов А.Н.* О сплайн-аппроксимации данных низкотемпературной калориметрии // *Журн. физ. хим.* 2006. Т. 80. № 7. С. 1174.
19. *Глухов В.В., Волков И.В., Кимельблат В.И.* Развитие методики обработки кривой релаксации давления путем аппроксимации сплайнами // *Вестн. Казан. технол. ун-в.* 2010. № 10. С. 125.
20. *Моисеенков М.С., Русаков С.В.* Разностная сплайн-схема для расчета диффузии многокомпонентной реагирующей смеси // *Научно-тех. вестн. Поволжья.* 2012. № 5. С. 41.
21. *Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko V.A.* An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 3286.
22. *Portnyagin A., Golikov A., Papynov E.K., Avramenko V.* Rate Constant Approximation with Cubic Splines for Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reduction Data // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 806. P. 87.
23. *Скрипаченко М.П., Корельштейн Л.Б.* Использование кубической интерполяции для ускорения тепловых и гидравлических расчётов // *Усп. хим. хим. технол.* 2020. Т. 34. № 6(229). С. 66.
24. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.* Method of Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics for Catalytic Reactions in Which Each Step Involves Main Reactants // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. № 5. P. 753. [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии // *Хим. физ.* 2016. Т. 35. № 10. С. 9.]
25. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L.* Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 5. P. 719. [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidус А.Л.* Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // *Журн. прикл. хим.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582.] <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>
26. *Кольцов Н.И.* Исследование адсорбции CO<sub>2</sub> на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2018. Т. 61. № 2. С. 46.
27. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* Исследование адсорбции CO<sub>2</sub> на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2018. Т. 61. № 7. С. 37.
28. *Kol'tsov N.I.* Method for Solving the Inverse Problem of the Chemical Kinetics of Multistage Reactions // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 6. P. 833. <https://doi.org/10.1134/S0023158420040096> [*Кольцов Н.И.* Метод решения обратной задачи химической кинетики многостадийных реакций // *Кинет. катал.* 2020. Т. 61. № 6. С. 783. <https://doi.org/10.31857/S0453881120040127>]
29. *Кольцов Н.И.* Решение обратной задачи химической кинетики с применением кубических сплайнов // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2020. Т. 63. № 7. С. 61. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206307.6204>
30. *Kol'tsov N.I.* Method for Determining the Rate Constants of Chemical Reaction Stages in an Enclosed Gradientless Reactor // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 10. P. 1544. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100092> [*Кольцов Н.И.* Метод определения констант скорости стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе // *Журн. прикл. хим.* 2020. Т. 93. № 10. С. 1474. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100096>]
31. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 2004.
32. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008.
33. *Ванаг В.К.* Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. М.: ИКИ-РХД, 2008.
34. *Быков В.И., Цыбенкова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011.
35. *Vukov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.* Chemical Complexity via Simple Models. Berlin: De Gruyter, 2018.
36. *Калиткин Н.Н.* Численные методы. М.: БХВ, 2011.