

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПО ДАННЫМ СТАЦИОНАРНЫХ МУЛЬТИЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2021 г. Н. И. Кольцов*

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

*E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2020;
после доработки 16.03.2020;
принята в печать 20.03.2020

Изложен метод решения обратной задачи химической кинетики по данным стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов) с учетом погрешностей измерений в изотермическом безградиентном реакторе. Приведены примеры использования метода для определения интервалов физических значений констант скоростей стадий многостадийных нелинейных реакций. Оценено влияние погрешностей измерений на точность и устойчивость метода.

Ключевые слова: обратная задача, химические реакции, константы скоростей стадий, стационарная кинетика, мультиэксперименты.

DOI: 10.31857/S0207401X21060078

ВВЕДЕНИЕ

Обратная задача химической кинетики, связанная с идентификацией параметров кинетических моделей, относится к некорректным задачам математической физики и химии. Сложность их решения обусловлена погрешностями экспериментальных данных и неоднозначностью решений. Математической базой решения некорректных задач стал метод регуляризации А.Н. Тихонова (1965), который позволяет найти приближенное решение, близкое к точному [1, 2]. Физико-химические исследования обратных задач проводили В.Н. Писаренко и А.Г. Погорелов (1969), М.Г. Слинко (1972), С.И. Спивак (1972), Г.С. Яблонский (1977), В.Н. Лукашенко (1979), В.Г. Горский (1981) и другие. В химической кинетике обратная задача связана с определением констант скоростей элементарных стадий заданного (предполагаемого) механизма по различным экспериментальным данным исследуемой реакции. При ее решении, как правило, используются сложные оптимизационные алгоритмы, которые позволяют определить интервалы изменения значений только некоторых комплексов констант скоростей стадий [3–32]. Ниже приведен метод решения обратной задачи, основанный на использовании данных нескольких (двух и более) стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов) [33–39]. Метод позволяет определять с хорошей точностью точечные физические значения и интервалы возможного изменения констант скоростей всех элементарных стадий

предполагаемого механизма реакции без использования оптимизационных алгоритмов. Показана эффективность применения метода для ряда многостадийных реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе, с учетом ошибки определения экспериментальных данных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию, протекающую через стадии вида

$$\sum a_{+ik} A_k = \sum a_{-ik} A_k, \quad (1)$$

где A_k – реагенты; $k = 1, \dots, K$ – номер реагента; $a_{\pm ik} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты реагента A_k в стадии $i = 1, \dots, s$. Стационарные режимы такой реакции в изотермическом безградиентном реакторе описываются системой K нелинейных алгебраических уравнений:

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+i} - r_{-i}) + q^0 A_k^0 - q A_k = 0, \quad (2)$$

$$k = 1, \dots, K,$$

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – стационарные скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи (1/с) и концентрации (моль. доли) реагентов на входе и выходе реактора. Если в реакции выполняются линейные стехиометрические законы сохранения (ЛСЗС) вида

$$\sum \alpha_{jk} A_k = C_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС. Как показано в работе [40], в соответствии с правилом стехиометрии Гиббса [41] точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) равно

$$N_s = K - R_s, \quad (4)$$

где $R_s \equiv \text{rank}(a_{+ik} - a_{-ik})$ – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов. Выразим с помощью ЛСЗС N_s зависимых реагентов через остальные (независимые) и исключим их из выражений (2), (3). С учетом этого далее будем считать, что уравнения (2) включают только независимые реагенты, число которых равно K . Отметим, что в качестве независимых могут быть выбраны любые, наиболее удобные для измерений реагенты.

В закрытых системах стационарные состояния (с.с.) определяются только константами скоростей стадий. В открытых системах координаты с.с. зависят также от скорости подачи реагентов и начальных условий (н.у.):

$$A_k = A_k(k_{\pm i}, q^0, A_k^0). \quad (5)$$

Соотношения (5) означают, что в открытых системах, в отличие от закрытых, эксперименты с различными н.у. (мультиэксперименты) характеризуются разными с.с. и могут использоваться в качестве статистической базы для решения обратных задач. Проведем $n = 1, 2, \dots, N$ мультиэкспериментов и измерим координаты с.с. в каждом из них

$$A_{kn} = A_{kn}(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

Подставим (6) в (2) и получим систему $K \times N$ линейных по $k_{\pm i}$ уравнений:

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik}) \left(k_{+i} \prod_k A_{kn}^{a_{+ik}} - k_{-i} \prod_k A_{kn}^{a_{-ik}} \right) + q^0 A_{kn}^0 - q A_{kn} = 0, \quad (7)$$

где $k = 1, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N$. Эти уравнения разрешимы только тогда, когда

$$K \times N \leq 2s. \quad (8)$$

При $K \times N = 2s$ и $\Delta \neq 0$ система (7) не вырождена и константы скоростей всех стадий определяются однозначно:

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, s, \quad (9)$$

где $\Delta = \Delta(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn})$ и $\Delta_{\pm i} = \Delta_{\pm i}(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn})$ – главный и вспомогательный определители системы (7). При этом некоторые из них могут оказаться не физическими, а условия физичности имеют вид

$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \quad \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (10)$$

При $K \times N < 2s$ система (7) вырождена и константы скоростей стадий определяются неоднозначно:

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i, KN} / \Delta_{KN}, \quad i = 1, \dots, K \times N, \quad (11)$$

где $\Delta_{KN} = \Delta(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn}, k_{\pm i^*}) \neq 0$ и $\Delta_{\pm i, KN} = \Delta_{\pm i}(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn}, k_{\pm i^*})$ – главный и вспомогательный определители системы из $K \times N$ уравнений; $k_{\pm i^*}, i^* = 1, \dots, 2s - K \times N$ – независимые константы (их значения не определяются однозначно и могут быть заданы произвольно, например, $k_{\pm i^*} = 0$), условия физичности которых аналогичны (10). При $K \times N > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (10) обратная задача не имеет физических решений при данном выборе н.у. для мультиэкспериментов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек.

Варьирование различных комбинаций н.у. дает интервал изменения возможных значений искомым констант. Если ни один из наборов н.у. не дает физических решений, то обратная задача неразрешима и необходимо уточнить данные экспериментов. Отметим, что соотношения (7) используют минимум стационарных экспериментальных данных и поэтому являются более точными, чем алгоритмы, использующие нестационарные экспериментальные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция $A = C + D$ протекает по двухстадийной схеме:



Для этой схемы уравнения (2) для реагентов A, B, C и D соответственно запишутся как

$$-k_{+1}A + k_{-1}B + q^0A^0 - qA = 0, \quad (1.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}CD + q^0B^0 - qB = 0,$$

$$k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0C^0 - qC = 0, \quad (1.3)$$

$$k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0D^0 - qD = 0.$$

Стехиометрическая матрица схемы (1.1) содержит две строки (по числу стадий) и четыре столбца (по числу реагентов) $(1 \ -1 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ -1)$. Ее определитель $\det(a_{ik} - a_{-ik}) \neq 0$, а ранг $R_s = 2$, и, согласно (4), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 4 - 2 = 2$. Следовательно, в системе (1.2), (1.3) есть два ЛСЗС, которые нетрудно записать: $A + B + C = 1$ и $A + B + D = 1$. Выберем в качестве независимых реагентов, например, A и C , выразим с помощью ЛСЗС остальные и получим систему уравнений для независимых реагентов:

$$-k_{+1}A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0A^0 - qA = 0, \quad (1.4)$$

$$k_{+2}(1 - A - C) - k_{-2}C^2 + q^0C^0 - qC = 0. \quad (1.5)$$

Таблица 1. Погрешность решений обратной задачи для реакции (1.1) в зависимости от н.у. (при отсутствии шума $S = 0$)

A_1^0	C_1^0	A_2^0	C_2^0	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$
1	0	0	1	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0073
1	0	3/4	1/4	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0073
1	0	1/4	3/4	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0086
1	0	1/2	3/2	1.0000	1.0000	0.9999	0.9996	0.0106

Примечание. $R = 100[\sum(k_{+i}^* - k_{-i})^2]^{0.5}/2s$ – среднеквадратическое отклонение истинных констант от расчетных.

Таблица 2. Погрешность решений обратной задачи для реакции (1.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1, C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 0, C_2^0 = 1$)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$
0	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0073
1	0.9812	1.0000	1.0094	0.9997	0.5266
2	0.9627	1.0000	1.0189	0.9997	1.0458
3	0.9446	1.0000	1.0284	0.9997	1.5575
4	0.9268	1.0000	1.0379	0.9997	2.0619
5	0.9093	1.0000	1.0474	0.9997	2.5591
10	0.8265	1.0000	1.0949	0.9997	4.9454
15	0.7505	1.0000	1.1424	0.9997	7.1822
20	0.6806	1.0000	1.1899	0.9997	9.2896

Примечание. Зашумленные значения рассчитаны с помощью случайных чисел $R \in (0, 1)$ с равновероятным выбором знака $A_n^* = A_n R(1 + S)\text{sgn}(S - 0.5)$, где S – уровень шума (%); sgn – функция “сигнум” (знак).

Учитывая, что реакция (1.1) модельная и для нее нет экспериментальных данных, зададим произвольно $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1$ и будем считать их “истинными” значениями констант скоростей стадий реакции. Выберем с учетом ЛСЗС “естественные” начальные условия для первого эксперимента: $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$. Выберем также с учетом ЛСЗС н.у. для второго эксперимента: $q = q^0 = 1, A_2^0 = 3/4, B_2^0 = 1/4, C_2^0 = 0, D_2^0 = 0$. Решим численно систему (1.4), (1.5) для выбранных н.у., найдем координаты двух с.с. $(A_1, C_1) = (0.6065, 0.1805), (A_2, C_2) = (0.2222, 0.3333)$ и будем считать их экспериментальными значениями. Подставим все эти значения в (1.4), (1.5) и получим систему линейных уравнений по константам скоростей стадий:

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0A_1^0 - qA_1 = 0, \quad (1.6)$$

$$k_{+2}(1 - A_1 - C_1) - k_{-2}C_1^2 + q^0C_1^0 - qC_1 = 0, \quad (1.7)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0A_2^0 - qA_2 = 0, \quad (1.8)$$

$$k_{+2}(1 - A_2 - C_2) - k_{-2}C_2^2 + q^0C_2^0 - qC_2 = 0. \quad (1.9)$$

Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными н.у. (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что найденные значения констант практически не зависят от выбора н.у. Устойчивость метода оценивалась вариацией “истинных” значений констант. Например, для “истинных” значений $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 2, k_{-2}^* = 0.2$ метод дает $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1, k_{+2} = 2, k_{-2} = 0.2$ ($R = 0.0011$). Для более “жестких” значений $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 10, k_{-2}^* = 100$ получим $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1, k_{+2} = 9.9365, k_{-2} = 99.3418$ ($R = 0.22$). Как видно, метод устойчив.

Влияние шума на ошибки вычислений показано в табл. 2. Из этой таблицы видно, что с ростом уровня шума до 20% погрешность определения констант не превышает 10%. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+1} \in [0.6806, 1], k_{-1} \in [1, 1], k_{+2} \in [1.0094, 1.1899], k_{-2} \in [0.9997, 0.9997]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 2. Пусть реакция $A = C$ протекает в три стадии:

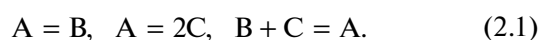


Таблица 3. Погрешность решений обратной задачи для реакции (2.1) в зависимости от н.у. (при отсутствии шума $S = 0$)

A_1^0	B_1^0	C_1^0	A_2^0	B_2^0	C_2^0	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$R, \%$
1	0	0	0	1	0	0.9993	0.9998	1.0011	1.0030	0.9970	0.9977	0.0827
1	0	0	1/2	1/2	0	0.9986	0.9990	1.0045	1.0080	0.9953	0.9969	0.2337
1	0	0	1/2	0	1/2	1.1115	1.1441	0.9976	0.9980	0.9430	0.9737	4.5553
1	0	0	1/2	1/2	1/2	0.9982	0.9984	0.9967	0.9966	0.9977	0.9980	0.1322
1	0	0	3/4	0	0	0.9841	0.9803	1.0119	1.0190	1.0091	1.0030	0.8460

Уравнения (2) для этой реакции запишутся в виде

$$-k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+2}A + k_{-2}C^2 + k_{+3}BC - k_{-3}A + q^0A^0 - qA = 0, \quad (2.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0B^0 - qB = 0, \quad (2.3)$$

$$2k_{+2}A - 2k_{-2}C^2 - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0C^0 - qC = 0. \quad (2.4)$$

Стехиометрическая матрица схемы (2.1) содержит три строки и три столбца (1 -1 0; 1 0 -2; -1 1 1). Ее ранг $R_s = 3$ и, согласно выражению (4), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 3 - 3 = 0$. Следовательно, в этой реакции нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Зададим “истинные” значения констант скоростей стадий $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1, k_{+3}^* = 1, k_{-3}^* = 1$ и произвольные н.у. для двух экспериментов, например: $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 1, B_2^0 = 0, C_2^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты двух с.с. (A_1, B_1, C_1) = (0.4769, 0.3709, 0.5695) и (A_2, B_2, C_2) = (0.2308, 0.6333, 0.3078); примем их за экспериментальные данные и подставим в уравнения (2.2)–(2.4):

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}B_1 - k_{+2}A_1 + k_{-2}C_1^2 + k_{+3}B_1C_1 - k_{-3}A_1 + q^0A_1^0 - qA_1 = 0, \quad (2.5)$$

$$k_{+1}A_1 - k_{-1}B_1 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0B_1^0 - qB_1 = 0, \quad (2.6)$$

$$2k_{+2}A_1 - 2k_{-2}C_1^2 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0C_1^0 - qC_1 = 0, \quad (2.7)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}B_2 - k_{+2}A_2 + k_{-2}C_2^2 + k_{+3}B_2C_2 - k_{-3}A_2 + q^0A_2^0 - qA_2 = 0, \quad (2.8)$$

$$k_{+1}A_2 - k_{-1}B_2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0B_2^0 - qB_2 = 0, \quad (2.9)$$

$$2k_{+2}A_2 - 2k_{-2}C_2^2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0C_2^0 - qC_2 = 0. \quad (2.10)$$

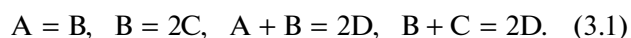
Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными н.у. (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что расчетные значения констант слабо зависят от начальных условий. Для более жестких “истинных” значений констант, например для $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 2, k_{-2}^* = 0.2, k_{+3}^* = 3, k_{-3}^* = 0.3$ ($A_1^0 = 1, A_2^0 = 3/4$), метод дает $k_{+1} = 0.9994, k_{-1} = 0.0990, k_{+2} = 2.0007, k_{-2} = 0.2004, k_{+3} = 3.0059, k_{-3} = 0.3017$ ($R = 0.0356$). Для еще бо-

лее “жестких” значений $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 10, k_{-2}^* = 100, k_{+3}^* = 1000, k_{-3}^* = 0.001$ метод теряет устойчивость (решение не физично): $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1056, k_{+2} = 9.9698, k_{-2} = 99.6740, k_{+3} = 757.0308, k_{-3} = -0.2408$ ($R = 8.1858$). В этом случае следует выбрать другие начальные условия. Например, для н.у. $A_1^0 = 1, A_2^0 = 0$ и этих же истинных значений констант получим физическое решение $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1016, k_{+2} = 10.0035, k_{-2} = 100.0366, k_{+3} = 999.5098, k_{-3} = 0.0009$ ($R = 0.9202$).

Влияние шума на ошибки вычислений показано в табл. 4. Из этой таблицы видно, что с ростом уровня шума до 4% погрешность определения констант не превышает 10%. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+1} \in [0.85, 1], k_{-1} \in [1, 1], k_{+2} \in [0.75, 1], k_{-2} \in [0.70, 1], k_{+3} \in [0.60, 1], k_{-3} \in [0.97, 1]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 3. Рассмотрим еще более сложную схему реакции:



Для нее уравнения (2) запишутся в виде

$$-k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+3}AB + k_{-3}D^2 + q^0A^0 - qA = 0, \quad (3.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}C^2 - k_{+3}AB + k_{-3}D^2 - k_{+4}BC + k_{-4}D^2 + q^0B^0 - qB = 0, \quad (3.3)$$

$$2k_{+2}B - 2k_{-2}C^2 - k_{+4}BC + k_{-4}D^2 + q^0C^0 - qC = 0, \quad (3.4)$$

Таблица 4. Погрешность решений обратной задачи для реакции (2.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = 0$)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$R, \%$
0	0.9993	0.9998	1.0011	1.0030	0.9970	0.9977	0.0827
1	0.9603	1.0005	0.9282	0.9162	0.8838	0.9907	2.9316
2	0.9221	1.0012	0.8567	0.8324	0.7747	0.9839	5.8467
3	0.8846	1.0018	0.7865	0.7515	0.6694	0.9772	8.6834
4	0.8478	1.0025	0.7176	0.6735	0.5678	0.9706	11.4444
5	0.8116	1.0031	0.6499	0.5981	0.4698	0.9642	14.1327

Таблица 5. Решение обратной задачи для реакции (3.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0, A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = 0, D_2^0 = 0$)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	k_{+4}	k_{-4}	$R, \%$
0	1.0000	1.0001	0.9999	0.9998	1.0001	0.9996	1.0002	1.0010	0.0141
0.5	1.0015	0.9777	1.0828	1.1782	0.9093	1.0363	0.8388	0.4169	8.0493
0.75	1.0023	0.9667	1.1239	1.2661	0.8646	1.0544	0.7593	0.1289	12.0242
1	1.0030	0.9556	1.1649	1.3532	0.8202	1.0722	0.6804	-0.156	15.9622

$$2k_{+3}AB - 2k_{-3}D^2 + 2k_{+4}BC - 2k_{-4}D^2 + q^0D^0 - qD = 0. \quad (3.5)$$

Для схемы (3.1) $R_s = 4$ и $N_s = 0$. Следовательно, в этой системе нет независимых реагентов и все реагенты независимы. Зададим “истинные” значения констант скоростей стадий: $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1, k_{+3}^* = 1, k_{-3}^* = 1, k_{+4}^* = 1, k_{-4}^* = 1$ и начальные условия для двух экспериментов, например, $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$ и $A_1^0 = 0, B_1^0 = 1, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты с.с., подставим эти значения в (3.2)–(3.5) и получим восемь линейных уравнений для определения восьми неизвестных констант скоростей стадий. Результаты решения этой системы уравнений приведены в табл. 5. Из этой таблицы видно, что при уровне шума до 0.5% ошибка метода не превышает 8%. При дальнейшем росте уровня шума метод теряет устойчивость. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+1} \in [1, 1.0023], k_{-1} \in [0.9556, 1.0001], k_{+2} \in [0.9999, 1.1239], k_{-2} \in [0.9998, 1.2661], k_{+3} \in [0.8646, 1.0001], k_{-3} \in [0.9996, 1.0544], k_{+4} \in [0.7593, 1.0002], k_{-4} \in [0.1289, 1.0010]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 4. В работе [26] экспериментально установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганического соединения $\text{HAlBu}_2^{(i)}$ (диизобутилалюминийгидрид) в

присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 при -60°C протекает по схеме



где $A = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^{(i)}]_2, B = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^{(i)}], C = \text{HAlBu}_2^{(i)}, D = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^{(i)} \cdot \text{ClAlBu}_2^{(i)}]_2$. Для этой схемы в работе [27] оптимизационными методами найдены “истинные” значения констант скоростей стадий (пересчитаны в 1/с): $k_{+1} \approx 0.066, k_{-1} \approx 0.0829, k_{+2} \approx 0.263, k_{-2} \approx 0.0287$, описывающие кинетику данной реакции со стандартной ошибкой 5%.

Рассчитаем эти константы без применения методов оптимизации с помощью соотношений (2)–(10). Запишем для схемы (4.1) уравнения (2):

$$-k_{+1}A + k_{-1}B^2 + q^0A^0 - qA = 0, \quad (4.2)$$

$$2k_{+1}A - 2k_{-1}B^2 - k_{+2}BC + k_{-2}D + q^0B^0 - qB = 0, \quad (4.3)$$

$$-k_{+2}BC + k_{-2}D + q^0C^0 - qC = 0, \quad (4.4)$$

$$k_{+2}BC - k_{-2}D + q^0D^0 - qD = 0. \quad (4.5)$$

Согласно (3), (4), в системе (4.2)–(4.5) есть два независимых ЛСЗС: $2A + B + D = 2, C + D = 1$, т.е. два независимых реагента ($K = 2$). Выберем независимыми реагентами A и D , исключим из (4.2)–(4.5) с помощью ЛСЗС зависимые реагенты и получим эквивалентную систему уравнений с четырьмя неизвестными константами скоростей стадий:

Таблица 6. Результаты решения обратной задачи для реакции (4.1), рассчитанные по экспериментальным данным [26, 27]

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$	$R_A, \%$
0	0.0627	0.0766	0.2671	0.0305	0.2105	2.5046
1	0.0607	0.0767	0.2738	0.0309	0.3412	2.5265
3	0.0569	0.0769	0.2880	0.0317	0.6850	2.5729
5	0.0534	0.0773	0.3038	0.0326	1.0815	2.6196
10	0.0454	0.0784	0.3522	0.0354	2.2967	2.7382
20	0.0326	0.0822	0.5166	0.0447	6.4072	2.9761

Примечание. Ошибка R_A рассчитана как отклонение экспериментальных координат с.с. реагента А от расчетных значений $R_A = 100[(A_1^* - A_1)^2 + (A_2^* - A_2)^2]^{0.5}/2$.

$$-k_{+1}A + k_{-1}(2 - 2A - D)^2 + q^0 A^0 - qA = 0, \quad (4.6)$$

$$k_{+2}(2 - 2A - D)(1 - D) - k_{-2}D + q^0 D^0 - qD = 0. \quad (4.7)$$

Согласно выражениям (8), (9), для однозначного определения всех неизвестных этой системы необходимое число экспериментов $N = s/K = 2$. Выберем по данным работы [26] результаты двух экспериментов: $A_1 \approx 0.33$, $D_1 \approx 0.82$, $q_1 = q_1^0 = 0$ и $A_2 \approx 0.38$, $D_2 \approx 0.76$, $q_2 = q_2^0 = 0.01$ (остальные н.у. одинаковы: $A^0 = 1$, $D^0 = 0$). Подставим эти значения в (4.6), (4.7) и получим четыре линейных уравнения вида (7) с четырьмя неизвестными константами скоростей стадий:

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}(2 - 2A_1 - D_1)^2 = 0, \quad (4.8)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}(2 - 2A_2 - D_2)^2 + q_2(A^0 - A_2) = 0, \quad (4.9)$$

$$k_{+2}(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1) - k_{-2}D_1 = 0, \quad (4.9)$$

$$k_{+2}(2 - 2A_2 - D_2)(1 - D_2) - k_{-2}D_2 + q_2(D^0 - D_2) = 0. \quad (4.10)$$

Решение этой системы, согласно (9), примет вид

$$k_1 = q_2(A^0 - A_2)(2 - 2A_1 - D_1)^2/\Delta_1, \quad (4.11)$$

$$k_{-1} = A_1 q_2(A^0 - A_2)/\Delta_1,$$

$$\Delta_1 = A_2(2 - 2A_1 - D_1)^2 - A_1(2 - 2A_2 - D_2)^2, \quad (4.12)$$

$$k_2 = -D_1 q_2(D^0 - D_2)/\Delta_2, \quad (4.13)$$

$$k_{-2} = -q_2(D^0 - D_2)(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1)/\Delta_2,$$

$$\Delta_2 = D_1(2 - 2A_2 - D_2)(1 - D_2) - D_2(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1). \quad (4.14)$$

Отметим, что для этих экспериментов условия физичности (10) и н.у. выполняются:

$$\Delta_1 = 0.0267 > 0, \quad \Delta_2 = 0.0233 > 0, \quad (4.15)$$

$$2 - 2A_1 - D_1 = 0.5200 > 0.$$

Численные значения констант (4.11)–(4.14) при разных уровнях шума приведены в табл. 6. Из этой таблицы видно, что с ростом уровня шума до 20% погрешности метода не превышают 10%. При дальнейшем повышении уровня шума некоторые константы становятся нефизическими. Соответственно, результатом решения обратной задачи являются интервалы $k_{+1} \in [0.03, 0.06]$, $k_{-1} \in [0.07, 0.08]$, $k_{+2} \in [0.26, 0.51]$, $k_{-2} \in [0.03, 0.04]$, которые близки к интервалам их изменений $k_{+1} \in [0.02, 0.08]$, $k_{-1} \in [0.08, 0.35]$, $k_{+2} \in [0.07, 0.22]$, $k_{-2} \in [0.02, 0.08]$, рассчитанным в работах [26, 27] (пересчитаны в 1/с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан метод решения обратной задачи химической кинетики, который позволяет определять интервалы изменения значений констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по данным серии стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов). Результативность и устойчивость метода показаны на примерах многостадийных нелинейных химических реакций, протекающих в стационарном режиме с различным уровнем шума в изотермическом безградиентном реакторе.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за полезные обсуждения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов А.Н. // ДАН СССР. 1965. Т. 163. № 3. С. 591.
2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Изд. 2-е. М.: Наука, 1979.
3. Писаренко В.Н., Погорелов А.Г. Планирование кинетических исследований. М.: Наука, 1969.
4. Слинко М.Г., Спивак С.И., Тимошенко В.И. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 1570.

5. *Клибанов М.В., Спивак С.И., Тимошенко В.И. и др.* // ДАН СССР. 1973. Т. 208. № 5. С. 1387.
6. *Яблонский Г.С., Спивак С.И.* Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977.
7. *Романов В.Г.* // Обратные задачи математической физики. М.: Наука, 1984.
8. *Спивак С.И., Тимошенко В.И., Слинко М.Г.* // Хим. пром-сть. 1979. № 3. С. 33.
9. *Лукашенко В.Н.* // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 1. С. 86.
10. *Спивак С.И., Горский В.Г.* // ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 412.
11. *Горский В.Г., Спивак С.И.* // Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982.
12. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
13. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
14. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
15. *Быстров Л.В., Горский В.Г., Спивак С.И.* // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 6. С. 701.
16. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х.* // Сб. тез. докл. научн.-техн. конф. "Актуальные проблемы нефтехимии". Уфа: Уфимский ГНТУ, 1985. С. 105.
17. *Горский В.Г., Кацман Е.А., Клебанова Ф.Д. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 2. С. 191.
18. *Погорелов А.Г.* Обратные задачи нестационарной химической кинетики (Системный подход). М.: Наука, 1988.
19. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 401.
20. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 4. С. 1125.
21. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // Там же. № 6. С. 1623.
22. *Федотов А.М.* Некорректные задачи со случайными ошибками в данных. Новосибирск: Наука, 1990.
23. *Морозов В.А., Гребенников А.И.* Методы решения некорректно поставленных задач: алгоритмический аспект. М.: Изд-во МГУ, 1992.
24. *Денисов А.М.* Введение в теорию обратных задач. М.: Изд-во МГУ, 1994.
25. *Кольцов Н.И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007.
26. *Вильданова Р.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: БашГУ, 2007.
27. *Исмагилова А.С., Спивак С.И.* Обратные задачи химической кинетики. Каталитические реакции. Saarbrücken, Germany: Lambert Acad. Publ., 2013.
28. *Новожилов Б.В., Маршаков В.Н.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 12. С. 26.
29. *Ермолаев Б.С., Шевченко А.А., Долгобородов А.Ю. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 52.
30. *Золотов О.В., Князева М.А., Романовская Ю.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 44.
31. *Трошин К.Я.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 3.
32. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3.
33. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9.
34. *Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.* // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.
35. *Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constales D.* // Entropy (Basel). 2015. V. 17. № 10. P. 6783.
36. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constales D.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
37. *Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constales D.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
38. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 5. С. 72.
39. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
40. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.* // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
41. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. Пер. с англ. М.—Л.: Гостехтеоретиздат, 1950.