КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 6, с. 783–788

УДК 541.124/128

МЕТОД РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ МНОГОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЙ

© 2020 г. Н. И. Кольцов*

ФГБОУ ВО Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, химико-фармацевтический факультет, Московский просп., 15, Чебоксары, 428015 Россия

**e-mail: koltsovni@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.
После доработки 17.02.2020 г.
Принята к публикации 21.02.2020 г.

Изложен метод решения обратной задачи химической кинетики по данным нестационарных экспериментов для многостадийных реакций. Метод основан на применении сплайнов, учитывающих релаксационные особенности реакций с монотонной кинетикой. Приведены примеры использования метода для определения интервалов физичных значений констант скоростей стадий двух- и трехстадийной реакций. Оценено влияние структуры сплайна на погрешность определения констант скоростей стадий. Показана эффективность применения метода для решения обратной задачи химической кинетики для многостадийных реакций с учетом ошибки определения экспериментальных данных.

Ключевые слова: обратная задача, химические реакции, нестационарные экспериментальные данные, сплайны, константы скоростей стадий

DOI: 10.31857/S0453881120040127

ВВЕДЕНИЕ

Решение обратной задачи химической кинетики, связанной с определением кинетических параметров реакций по экспериментальным данным, является актуальной проблемой. Основными особенностями этой задачи являются погрешность экспериментальных данных и неоднозначность решений. Существующие к ее решению подходы, основанные, как правило, на алгоритмах оптимизации и регуляризации, позволяют определить интервалы изменений значений некоторых констант и комплексов констант скоростей стадий реакций [1–23]. В работе [24] изложен метод решения обратной задачи, позволяющий определять значения отдельных констант скоростей стадий и возможные интервалы их изменений для некоторых классов каталитических реакций без использования этих алгоритмов и учета различной информативности участков релаксационных зависимостей. Представлялось интересным разработать подход к решению обратной задачи для более широких классов многостадийных химических реакций с учетом различной информативности различных участков релаксационных кривых.

В данной статье приведен такой метод, который с помощью сплайнов [25] с разным числом точек на различных участках экспериментальных кинетических кривых учитывает релаксационные особенности протекания реакций в нестационарных условиях. Этот метод позволяет по нестационарным данным с учетом погрешности эксперимента найти интервалы физичных значений констант скоростей элементарных стадий для многостадийных реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим произвольную химическую реакцию, протекающую через стадии вида

$$\Sigma a_{+ik}\mathbf{A}_k = \Sigma a_{-ik}\mathbf{A}_k, \qquad \text{(I)}$$

где $\mathbf{A}_k$ – реагенты, $k = 1, ..., K$ – номер реагента, $a_{\pm ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты реагента $\mathbf{A}_k$ в стадии $i = 1, ..., s$. Динамика такой реакции в открытом безградиентном изотермическом реакторе в рамках закона действующих масс описывается системой K обыкновенных дифференциальных уравнений (**ОДУ**)

$$A_k' = \Sigma(a_{-ik} - a_{+ik})(r_i - r_{-i}) + q^0 A_k^0 - qA_k, \quad k = 1,\ldots,K, \qquad (1)$$

где $r_{\pm i} = k_{\pm i}\Pi_k A_k^{a\pm ik}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i}$ – константы

Сокращения: ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения, н. у. – начальные условия, с. с. – стационарные состояния, ЛСЗС – линейные стехиометрические законы сохранения.

скоростей стадий, q^0, q и A_k^0 и A_k – соответственно, скорости подачи (1/с) и безразмерные концентрации реагентов на входе и выходе из реактора, $A_k(t_0) = A_k^0$ – начальные условия (**н. у.**). Координаты стационарных состояний (**с. с.**) $A_k^\infty = A_k^\infty(k_{\pm i}, q^0, A_k^0)$ определяются из условий

$$A_k^{'} = 0. \quad (2)$$

Если для реакции выполняются линейные стехиометрические законы сохранения (**ЛСЗС**) вида

$$\Sigma a_{jk} A_k = C_j, \quad j = 0,1,2,\ldots, \quad (3)$$

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (1) можно уменьшить на число этих ЛСЗС. Как показано в работе [26], точное число ЛСЗС равно

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

где R_s – ранг матрицы $\mathrm{A} = (a_{ik} - a_{-ik})$, R_k – ранг по комплексам констант скоростей стадий. Выразим с помощью ЛСЗС число зависимых реагентов N_s через остальные (независимые) и исключим их из системы (1)–(2). Если $N_s = 0$, то система (1)–(2) не меняется. С учетом этого далее будем считать, что уравнения (1)–(2) включают только независимые реагенты и их число равно K.

Пусть наблюдаемые концентрации всех реагентов характеризуются монотонным изменением во времени. Составим таблицу их значений A_{kn} от времени t_n с шагом h, где $n = 1, 2, 3, \ldots$ – номер измерения. Выберем из этой таблицы набор из N точек (таких наборов может быть несколько, и можно выбрать любой). Каждый такой набор соответствует некоторому кусочно-линейному приближению (линейному сплайну), заменяющему кривые концентраций вписанными непрерывными ломанными линиями, состоящими из $N - 1$ отрезков прямых (фрагментов). Выберем опорные (используемые в дальнейших расчетах) значения концентраций реагентов для каждого фрагмента как средние арифметические между их границами

$$A_{kn}^* = (A_{kn} + A_{kn-1})/2, \quad n = 1,2,\ldots,N, \quad (5)$$

где A_{kn} и A_{kn-1} – концентрации реагентов на правой и левой границах n-го фрагмента (индексы 0 и N соответствуют н. у. $A_{k0} \equiv A_{k0}^0$ и с. с. $A_{kN} \equiv A_{k\infty}$). Найдем средние скорости изменений концентраций реагентов для каждого фрагмента (можно использовать экспериментальные данные, если они есть)

$$A_{kn}^{'} \approx (A_{kn} - A_{kn-1})/H_n, \quad n = 1,2,\ldots,N, \quad (6)$$

где $H_n = N_n h$ – длина n-го фрагмента, N_n – число интервалов измерений на n-ом фрагменте. Учитывая, что разные фрагменты экспериментальных данных характеризуются разной информативностью, разделим их на три участка: 1) быстрая релаксация (вдали от с. с.) – короткий и очень информативный; 2) обычная релаксация (от конца первого участка до окрестности с. с.) – средний по длине и информативности; 3) медленная релаксация (вблизи с. с., квазистационарность) – длинный и слабо информативный участок. Определим визуально границы (необходимы минимум три точки) наиболее информативных фрагментов и опишем их линейными сплайнами длиной H_n. Подставим выражения (5) и (6) в уравнение (1) и получим систему $K \times N$ линейных уравнений для определения $2s$ неизвестных констант скоростей стадий $k_{\pm i}$ реакции (I):

$$\begin{gathered}\Sigma(a_{-ik} - a_{ik})(r_{in}^* - r_{-in}^*) - qA_{kn}^* \approx \\ \approx q^0 A_{kn}^0 - (A_{kn} - A_{kn-1})/H_n,\end{gathered} \quad (7)$$

где $r_{\pm in}^* = r_{\pm in}(A_{kn}^*)$ – скорости стадий, вычисленные в точке (5); $k = 1, 2, \ldots, K$, $n = 1, 2, \ldots, N$. Эта система разрешима только тогда, когда

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

При $K \times N = 2s$ система (8) имеет единственное решение

$$k_{\pm i} = D_{\pm i}/D, \quad i = 1,\ldots,s, \quad (9)$$

где $\Delta \ne 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (7) соответственно. Отметим, что вырожденные решения, обусловленные особой структурой кинетических уравнений (см., например, [9, 11]), здесь не рассматриваются. В этом случае все константы скоростей стадий определяются однозначно, но некоторые (или все) из них могут оказаться нефизичными (отрицательными). Условия физичности констант можно записать в виде

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

При $K \times N < 2s$ существует бесконечно много решений, и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. Условия физичности аналогичны (10). Иначе, т.е. если условия (8)–(10) не выполняются, система (7) не имеет физичных решений при данном выборе точек для расчетов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек. Полный перебор всех возможных комбинаций экспериментальных точек позволяет установить интервалы возможных изменений констант скоростей стадий. Если ни один из наборов экспериментальных точек не дает физичных значений констант скоростей стадий, то обратная задача не разрешима и необходимы новые экспериментальные данные или альтернативная стадийная схема реакции.

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

$$1)\ \mathbf{A} = \mathbf{B}, \quad 2)\ \mathbf{B} = \mathbf{C} + \mathbf{D}. \quad (\mathrm{II})$$

Для нее уравнения (2) запишутся как

Таблица 1. Решение обратной задачи для реакции (II) без учета шума

N	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	Ф1	Ф2	R, %	E, %
3	0.4677	−0.4879	2.1659	10.5642	1−2	2−3	1.51	3.19
5	0.7438	0.4267	1.7183	11.1214	1−2	2−5	0.94	2.34
7	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1−2	2−7	1.15	3.27
13	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1−3	3−13	0.85	3.17
31	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1−6	6−31	0.55	3.11

Примечание. В столбцах Ф1 и Ф2 приведены границы информативных фрагментов 1 и 2, выбранных для расчета сплайнов. Стандартные ошибки $R = 100\sum[(A_{расч} - A_{эксп})^2]^{0.5}/N$, $E = 100\sum[(A_{расч} - A_{эксп})^2/(N-1)]^{0.5}$.

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}B + q^0A^0 - qA,$$
$$B' = k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}CD + q^0B^0 - qB. \quad (1.1)$$

$$C' = k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0C^0 - qC,$$
$$D' = k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0D^0 - qD. \quad (1.2)$$

Система (1.1)−(1.2) характеризуется двумя ЛСЗС $A + B + C = 1$ и $A + B + D = 1$, т.е. в реакции (II) участвуют два зависимых и два независимых реагента. Выберем в качестве независимых реагентов, например, **A** и **C**. Исключим с помощью этих ЛСЗС зависимые реагенты, тогда система (1.1)−(1.2) примет вид

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0A^0 - qA. \quad (1.3)$$

$$C' = k_{+2}(1 - A - C) - k_{-2}C^2 + q^0C^0 - qC. \quad (1.4)$$

Зададим, например, $k^*_{+1} = 1$, $k^*_{-1} = 1$, $k^*_{+2} = 1$, $k^*_{-2} = 1$ (“истинные” значения констант скоростей стадий) и н. у. реакции $q = q^0 = 1$, $A^0 = 1$, $B^0 = 0$, $C^0 = 0$, $D^0 = 0$. Численно проинтегрируем систему (1.3)−(1.4) с шагом h на интервале $t \in [0, t_{max}]$. Получим N точек по каждому реагенту и примем их за исходные данные. Выделим границы фрагментов быстрой, средней и медленной релаксаций. Выберем на двух информативных фрагментах две опорные точки (A_1, C_1) и (A_2, C_2), удовлетворяющие вместе с н. у. условиям физичности (10). Подставим эти значения в (1.3)−(1.4) и получим систему линейных по константам уравнений

$$A_1' = -k_{+1}A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0A^0 - qA_1, \quad (1.5)$$

$$C_1' = k_{+2}(1 - A_1 - C_1) - k_{-2}C_1^2 + q^0C^0 - qC_1, \quad (1.6)$$

$$A_2' = -k_{+1}A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0A^0 - qA_2, \quad (1.7)$$

$$C_2' = k_{+2}(1 - A_2 - C_2) - k_{-2}C_2^2 + q^0C^0 - qC_2. \quad (1.8)$$

Результаты решения этой системы без учета шума (ошибки эксперимента) для разного числа измерений и границ информативных фрагментов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что с ростом числа экспериментальных точек N найденные физичные значения констант стабилизируются (метод устойчив). Ошибки метода не превышают погрешностей измерений <5%. С учетом неоднозначности выбора фрагментов сплайнов решением обратной задачи (без учета шума) являются интервалы значений констант, определенных по пяти и более точкам $k_{+1} \in [0.7438, 0.8975]$, $k_{-1} \in [0.4267, 1.0533]$, $k_{+2} \in [1.4612, 1.7183]$, $k_{-2} \in [10.3054, 11.1214]$. Эти интервалы (кроме последнего) близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Для оценки результативности метода варьировали “истинные” значения констант для 7−13 точек. Например, для “истинных” значений $k^*_{+1} = 1$, $k^*_{-1} = 0.1$, $k^*_{+2} = 2$, $k^*_{-2} = 0.2$ метод дает $k_{+1} = 1.0041$, $k_{-1} = 0.6996$, $k_{+2} = 3.0096$, $k_{-2} = 5.5848$ ($R = 1.21$, $E = 4.56$). Для значений $k^*_{+1} = 2$, $k^*_{-1} = 0.5$, $k^*_{+2} = 3$, $k^*_{-2} = 1$ получим $k_{+1} = 1.7180$, $k_{-1} = 0.5997$, $k_{+2} = 5.6507$, $k_{-2} = 7.8756$ ($R = 1.31$, $E = 4.90$). Даже для “жестких” значений $k^*_{+1} = 1$, $k^*_{-1} = 0.1$, $k^*_{+2} = 10$, $k^*_{-2} = 100$ получим $k_{+1} = 0.9796$, $k_{-1} = 0.4975$, $k_{+2} = 6.0535$, $k_{-2} = 59.8843$ ($R = 1.22$, $E = 4.60$). Как видно, метод достаточно результативен. Для оценки помехоустойчивости метода определили влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что с ростом уровня шума от 1 до 15% найденные значения констант остаются физичными и решениями обратной задачи (с учетом шума) являются интервалы $k_{+1} \in [0.8975, 1.3238]$, $k_{-1} \in [1.0533, 3.3736]$, $k_{+2} \in [1.1882, 1.4612]$, $k_{-2} \in [1.6837, 10.3054]$, которые ближе к “истинным” значениям констант скоростей стадий, чем интервалы (без учета шума).

Пример 2. Пусть реакция **A** = **C** протекает через три стадии

$$1)\ \mathbf{A} = \mathbf{B},\quad 2)\ \mathbf{A} = 2\mathbf{C},\quad 3)\ \mathbf{B} + \mathbf{C} = \mathbf{A}. \quad \text{(III)}$$

Для нее уравнения (1) запишутся как

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+2}A + k_{-2}C^2 + k_{+3}BC - k_{-3}A + q^0A^0 - qA, \quad (2.1)$$

$$B' = k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0B^0 - qB. \quad (2.2)$$

Таблица 2. Решение обратной задачи для реакции (II) с учетом шума

S_n, %	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	R, %	E, %
0	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	0.85	3.17
1	0.9164	1.1515	1.4391	9.5460	0.85	3.19
2	0.9362	1.2551	1.4176	8.8192	0.87	3.26
3	0.9569	1.3644	1.3968	8.1232	0.90	3.38
4	0.9787	1.4798	1.3766	7.4565	0.94	3.54
5	1.0016	1.6020	1.3570	6.8175	1.00	3.74
10	1.1373	2.3377	1.2670	3.9923	1.37	5.12
15	1.3238	3.3736	1.1882	1.6837	1.82	6.84
20	1.5998	4.9376	1.1185	–0.2162	2.32	8.71

Примечание. Зашумленные значения A_n^* для всех независимых реагентов рассчитывались с помощью случайных чисел R_n в интервале (0,1) с равновероятным выбором знака $A_n^* = A_nR_n(1 + S_n)\mathrm{sgn}(S_n - 0.5)$, где S_n – максимальный уровень шума; sgn – функция “сигнум” (знак).

Таблица 3. Решение обратной задачи для реакции (III) без учета шума

N	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	Ф1	Ф 2	R, %	E, %
3	0.5822	0.4564	0.6157	0.4356	0.2625	0.2625	1–2	2–3	2.11	4.47
5	0.8851	1.0229	0.8792	1.0981	1.1255	0.8971	1–2	2–5	1.42	3.56
9	0.8851	1.0229	0.8792	1.0981	1.1255	0.8971	1–3	3–9	1.09	3.48
17	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	1–4	4–17	1.10	4.69
33	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	1–7	7–33	0.79	4.63

$$C' = 2k_{+2}A - 2k_{-2}C^2 - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0C^0 - qC. \quad (2.3)$$

В этой системе уравнений нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Зададим “истинные” значения констант $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 1$, $k_{+3}^* = 1$, $k_{-3}^* = 1$ и н. у. $q = q^0 = 1$, $A^0 = 1$, $B^0 = 0$, $C^0 = 0$. Выберем удовлетворяющие условиям (10) две опорные точки (A_1,C_1) и (A_2,C_2) на информативных фрагментах и подставим их значения в уравнения (2.1)–(2.3):

$$A_1' = -k_{+1}A_1 + k_{-1}B_1 - k_{+2}A_1 + k_{-2}C_1^2 + k_{+3}B_1C_1 - k_{-3}A_1 + q^0A^0 - qA_1, \quad (2.4)$$

$$B_1' = k_{+1}A_1 - k_{-1}B_1 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0B^0 - qB_1, \quad (2.5)$$

$$C_1' = 2k_{+2}A_1 - 2k_{-2}C_1^2 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0C^0 - qC_1, \quad (2.6)$$

$$A_2' = -k_{+1}A_2 + k_{-1}B_2 - k_{+2}A_2 + k_{-2}C_2^2 + k_{+3}B_2C_2 - k_{-3}A_2 + q^0A^0 - qA_2, \quad (2.7)$$

$$B_2' = k_{+1}A_2 - k_{-1}B_2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0B^0 - qB_2, \quad (2.8)$$

$$C_2' = 2k_{+2}A_2 - 2k_{-2}C_2^2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0C^0 - qC_2. \quad (2.9)$$

Результаты решения этой системы без учета шума для разного числа измерений и границ информативных фрагментов приведены в табл. 3.

Как видно из этой таблицы, найденные (без учета шума) константы близки к “истинным” значениям и устойчиво находятся по пяти и более точкам в интервалах $k_{+1} \in [0.8851, 0.9683]$, $k_{-1} \in [1.0229, 1.2922]$, $k_{+2} \in [0.8972, 0.9433]$, $k_{-2} \in [1.0981, 1.4686]$, $k_{+3} \in [1.12555, 1.6052]$, $k_{-3} \in [0.8971, 0.9507]$. Для оценки помехоустойчивости метода определили влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что с ростом уровня шума от 1 до 5% найденные константы остаются физичными и решениями обратной задачи (с учетом шума) являются интервалы $k_{+1} \in [0.3107, 0.9683]$, $k_{-1} \in [0.3105, 1.2922]$, $k_{+2} \in [0.6752, 0.9433]$, $k_{-2} \in [0.9201, 1.4686]$, $k_{+3} \in [1.6052, 3.3809]$, $k_{-3} \in [0.9507, 1.5598]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 3. В работе [27] было экспериментально установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганического соединения $HAlBu_2^i$ (диизобутилалюминийгидрид)

Таблица 4. Решение обратной задачи для реакции (III) с учетом шума

S_n, %	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	R, %	E, %
0	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	0.79	4.63
1	0.8361	1.0961	0.8892	1.3553	1.9725	1.9725	0.84	4.91
2	0.7043	0.8998	0.8353	1.2439	2.3336	1.1961	0.89	5.20
3	0.5727	0.7035	0.7817	1.1342	2.6886	1.3179	0.94	5.51
4	0.4415	0.5070	0.7283	1.0263	3.0377	1.4391	1.00	5.83
5	0.3107	0.3105	0.6752	0.9201	3.3809	1.5598	1.06	6.17
10	–0.3388	–0.6729	0.4133	0.4141	5.0130	2.1546	1.36	7.96

Таблица 5. Решение обратной задачи для реакции (IV) с учетом шума

N	S_n, %	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	Ф1	Ф2	R, %	E, %
7	0	0.0221	0.0126	0.0578	0.0018	1–2	2–7	2.38	0.86
7	1	0.0216	0.0125	0.0590	0.0019	1–2	2–7	2.41	0.86
7	5	0.0200	0.0120	0.0644	0.0024	1–2	2–7	2.54	0.86
7	10	0.0183	0.0120	0.0727	0.0032	1–2	2–7	2.68	0.89
7	20	0.0157	0.0114	0.0986	0.0054	1–2	2–7	2.91	1.19

в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 протекает по схеме

$$1)\ \mathbf{A} = \mathbf{2B}, \quad 2)\ \mathbf{B} + \mathbf{C} = \mathbf{D}, \qquad \text{(IV)}$$

где $\mathbf{A} = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]_2$, $\mathbf{B} = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]$, $\mathbf{C} = HAlBu_2^i$, $\mathbf{D} = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2^i \cdot ClAlBu_2^i]_2$. Для этой схемы в работе [27] с помощью оптимизационных методов при –60°C найдены "истинные" значения констант скоростей стадий (пересчитаны в 1/с): $k_{+1} = 0.0328$, $k_{-1} = 0.0438$, $k_{+2} = 0.0680$, $k_{-2} = 0.0037$, которые позволяют описывать кинетику данной реакции со стандартной ошибкой 3%. Запишем для схемы (IV) уравнения (1):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, \quad B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2},$$
$$C' = -r_{+2} + r_{-2}, \quad D' = r_{+2} - r_{-2}, \qquad (3.1)$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+2} = k_{+2}BC$, $r_{-2} = k_{-2}D$. Выпишем ЛСЗС $2A + B + D = 2$ и $C + D = 1$, выберем независимые реагенты **A** и **D**, выразим через них **B** и **C** и исключим их из выражения (3.1):

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(2 - 2A - D)^2,$$
$$D' = k_{+2}(2 - 2A - D)(1 - D) - k_{-2}D. \qquad (3.2)$$

Проинтегрируем систему (3.2) при истинных значениях констант с шагом $h = 30$ на интервале $t \in [0,200]$ с н. у. $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$. Получим $N = 7$ "экспериментальных" точек, разделим их на два фрагмента, выберем опорные точки в середине этих фрагментов и вычислим концентрации (A_1,D_1), (A_2,D_2) и скорости A_1', D_1' и A_2', D_2' в этих точках. Подставим эти значения в выражения (3.2) и получим линейную систему из четырех уравнений для определения четырех констант скоростей стадий:

$$A_1' = -k_{+1}A_1 + k_{-1}(2 - 2A_1 - D_1)^2,$$
$$D_1' = k_{+2}(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1) - k_{-2}D_1,$$
$$A_2' = -k_{+1}A_2 + k_{-1}(2 - 2A_2 - D_2)^2, \qquad (3.3)$$
$$D_2' = k_{+2}(2 - 2A_2 - D_2)(1 - D_2) - k_{-2}D_2.$$

Результаты решения этой системы приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, рассчитанные значения констант с учетом уровня шума 20% находятся в интервалах $k_{+1} \in [0.0157, 0.0221]$, $k_{-1} \in [0.0114, 0.0126]$, $k_{+2} \in [0.0578, 0.0986]$, $k_{-2} \in [0.0018, 0.0054]$, которые описывают кинетику данной реакции со стандартной ошибкой, не превышающей 3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан метод решения обратной задачи химической кинетики, который позволяет определять интервалы значений констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по нестационарным концентрациям реагентов с учетом погрешности измерений. Особенность метода состоит в том, что разные участки релаксационных кривых описываются линейными сплайнами с различным числом экспериментальных точек. Этот подход позволяет учитывать различную информативность исходных данных и находить ин-

тервалы физичных значений констант скоростей элементарных стадий исследуемой реакции. Эффективность метода показана на примерах двух- и трехстадийной реакций с учетом уровня шума в исходных экспериментальных данных.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Писаренко В.Н., Погорелов А.Г.* Планирование кинетических исследований. М.: Наука, 1969. 176 с.
2. *Слинько М.Г., Спивак С.И., Тимошенко В.И.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 1570.
3. *Клибанов М.В., Спивак С.И., Тимошенко В.И., Слинько М.Г.* // ДАН СССР. 1973. Т. 208. № 5. С. 1387.
4. *Яблонский Г.С., Спивак С.И.* Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977. 200 с.
5. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Хеммис Г. М.: Мир, 1977. 716 с.
6. *Дейч А.М.* Методы идентификации динамических систем. М.: Энергия, 1979. 240 с.
7. *Клибанов М.В.* Обратные задачи математической физики. Куйбышев: КГУ, 1980. 42 с.
8. *Лукашенок В.Н.* // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 1. С. 86.
9. *Спивак С.И., Горский В.Г.* // ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 412.
10. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 255 с.
11. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984. 241 с.
12. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
13. *Тихонов А.Н.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288 с.
14. *Погорелов А.Г.* Обратные задачи нестационарной химической кинетики: системный подход. М.: Наука, 1988. 392 с.
15. *Федотов А.М.* Некорректные задачи со случайными ошибками в данных. Новосибирск: Наука, 1990. 279 с.
16. *Морозов В.А., Гребенников А.И.* Методы решения некорректно поставленных задач: алгоритмический аспект. М.: Изд-во МГУ, 1992. 319 с.
17. *Денисов А.М.* Введение в теорию обратных задач. М.: Изд-во МГУ, 1994. 208с.
18. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х.* Всесоюз. конф. Актуальные проблемы нефтехимии. Тез. докл. Уфа, 1985. С. 105.
19. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 401.
20. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1125.
21. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1623.
22. *Кольцов Н.И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007. 294 с.
23. *Исмагилова А.С., Спивак С.И.* Обратные задачи химической кинетики, Saarbrucken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 118 с.
24. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9.
25. *Роджерс Д., Адамс Дж.* Математические основы машинной графики. М.: Мир, 2001. 604 с.
26. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
27. *Вильданова Р.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Баш. ГУ, 2007.

Method Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics of Multistage Reactions

N. I. Koltsov*

FGBOU VO Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Faculty of Chemical Pharmaceuticals, Moscow Ave., 15, Cheboksary, 428015 Russia

**e-mail: koltsovni@mail.ru*

A method for solving the inverse problem of chemical kinetics based on data from non-stationary experiments for multistage reactions is described. The method is based on the use of splines that take into account the relaxation features of reactions with monotone kinetics. Examples of using the method to determine the intervals of physical values of the rate constants of two- and three-stage reaction stages are given. The influence of the spline structure on the error in determining rates constants of stages is estimated. The effectiveness of the method for solving the inverse problem of chemical kinetics for multistage reactions is shown, taking into account the error in determining the experimental data.

Keywords: inverse problem, chemical reactions, non-stationary experimental data, splines, rates constants of stages

Abbreviations: ODE – ordinary differential equations, n. u. – initial conditions, s. s. – stationary states, LSCL – linear stoichiometric conservation laws.