

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОМ БЕЗГРАДИЕНТНОМ РЕАКТОРЕ

© Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,  
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15  
E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 февраля 2020 г.  
После доработки 6 апреля 2020 г.  
Принята к публикации 27 июля 2020 г.

*Описан метод определения констант скоростей стадий химических реакций, протекающих в закрытом изотермическом безградиентном реакторе, по нестационарным данным. Метод основан на описании релаксационных особенностей различных участков нестационарных экспериментальных зависимостей концентраций реагентов с помощью непрерывных и гладких во всех экспериментальных точках кривых (тайм-сплайнов). Такой подход позволяет вычислять концентрации реагентов и мгновенные скорости их изменения в любые моменты времени с точностью, не превышающей ошибки измерений концентраций реагентов. С помощью этого метода определены константы скоростей стадий и интервалы их возможных изменений для реакции гидроалюминирования олефинов. Устойчивость метода проверена изменением ошибок измерений концентраций реагентов (шум).*

Ключевые слова: нестационарная химическая кинетика; закрытый безградиентный реактор; константы скоростей стадий; релаксация; тайм-сплайны; гидроалюминирование олефинов; ошибки измерений; шум

DOI: 10.31857/S0044461820100096

Одной из актуальных задач химической кинетики является задача расчета кинетических констант (обратная задача) для сложных многостадийных реакций по нестационарным экспериментальным данным. Основными трудностями при решении такой задачи являются неточности измерений концентраций реагентов (шум), неоднозначность результатов решений (разные результаты решений могут одинаково хорошо описывать экспериментальные данные) и проблема устойчивости метода расчета (малые возмущения не должны вызывать резких отклонений решений). Для преодоления этих трудностей, как правило, используются сложные подходы и математические методы оптимизации [1–7]. В работе [8] изложен метод определения констант скоростей стадий и интервалов их изменений для некоторых классов каталитических реакций без оптимизационных методов за счет использования различных релаксационных характеристик (линейные и нелинейные времена релаксации,

нестационарные концентрации). В работах [9, 10] по линейным и нелинейным временам релаксации определены константы скоростей стадий адсорбции–десорбции диоксида углерода на хром- и галлий-оксидных катализаторах в предположении протекания процесса по трем альтернативным механизмам (линейному, диссоциативному и бимолекулярному), а также установлен наиболее вероятный диссоциативный механизм адсорбции. Для упрощения метода оценки констант скоростей адсорбции–десорбции диоксида углерода на хромоксидном нанесенном катализаторе в работе [11] предложен подход к решению обратной задачи, основанный на использовании экспериментальных значений нестационарных концентраций диоксида углерода без применения времен релаксаций. Однако этот подход не учитывает особенности нестационарного поведения реакции на различных временных этапах ее осуществления. Поэтому представляет интерес разработать метод

решения обратной задачи, учитывающий специфику релаксационного поведения реакции в любые моменты времени.

Цель работы — разработка и апробация метода решения обратной задачи без оптимизационных методов, учитывающего релаксационные особенности различных участков нестационарных экспериментальных кинетических кривых, снятых в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения.

### Экспериментальная часть

Рассмотрим в общем виде механизм химической реакции

$$a_{+11}A_1 + \dots + a_{+1J}A_J = a_{-11}A_1 + \dots + a_{-1J}A_J, \quad (1)$$

...

$$a_{+I1}A_1 + \dots + a_{+IJ}A_J = a_{-I1}A_1 + \dots + a_{-IJ}A_J,$$

где  $a_{\pm ij} \geq 0$  — стехиометрические коэффициенты реагента  $A_j$ ,  $j = 1, \dots, J$  в стадии  $i = 1, \dots, I$ . Динамика такой реакции в закрытом изотермическом безградиентном реакторе в рамках закона действующих масс описывается системой  $J$  обыкновенных дифференциальных уравнений [12, 13]

$$A_j' = \sum (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}), \quad j = 1, \dots, J, \quad (2)$$

где  $A = (a_{+ij} - a_{-ij})$  — матрица стехиометрических коэффициентов,  $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{a_{\pm ij}}$  — скорости стадий в прямом и обратном направлениях ( $c^{-1}$ ),  $k_{\pm i}$  — константы скоростей стадий ( $c^{-1}$ ),  $A_j = A_j(t)$  — текущие значения концентраций реагентов (мол. доли),  $t$  — время ( $c$ ),  $A_j(t_0) = A_j^0$  — начальные условия,  $t_0$  — начальный момент времени.

В закрытых системах всегда выполняются линейные стехиометрические законы сохранения вида

$$\sum \gamma_{mj} A_j = C_m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где  $\gamma_{mj}$  и  $C_m$  — константы, зависящие от стехиометрии стадий.

Метод вычисления этих констант приведен в работе [2], где также показано, что точное число независимых линейных стехиометрических законов сохранения (число независимых реагентов) равно

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

где  $K = \text{rank}(A)$  — ранг матрицы  $A$ .

Выберем наблюдаемые экспериментально реагенты в качестве независимых, выразим через них с помощью линейных стехиометрических законов

сохранения концентрации остальных реагентов, исключим их из (2) и получим систему  $K$  уравнений, содержащих только независимые реагенты.

Метод определения констант скоростей стадий с помощью нелинейных тайм-сплайнов. Тайм-сплайны представляют собой наборы кусочно-непрерывных нелинейных полиномов, образующих одну непрерывную гладкую кривую, проходящую точно через все экспериментальные точки без изломов [14]. Выберем  $n = 1, \dots, N \geq 5$  (необходимое условие применимости метода) экспериментальных значений концентраций независимых реагентов  $A_{kn}$ ,  $k = 1, \dots, K$  в моменты времени  $t_n$  (узловые точки). Опишем для каждого реагента эти значения кусочно-непрерывными полиномами, совпадающими с  $A_{kn}$  во всех узлах (тайм-сплайном):

$$S_{kn}(t) = a_{kn}(t - t_n)^3 + b_{kn}(t - t_n)^2 + c_{kn}(t - t_n) + A_{kn}, \quad (5)$$

$$n = 1, 2, \dots, N - 1,$$

где  $a_{kn}$ ,  $b_{kn}$ ,  $c_{kn}$  — коэффициенты  $n$ -ного полинома для реагента  $A_k$ , которые определяются параметрами интерполяции

$$a_{kn} = (\sigma_{k,n+1} - \sigma_{kn})/h_{kn}, \quad b_{kn} = 3\sigma_{kn}, \quad (6)$$

$$c_{kn} = (A_{k,n+1} - A_{kn})/h_{kn} - h_{kn}(\sigma_{k,n+1} + 2\sigma_{k,n}),$$

где  $\sigma_N = \alpha_N/\beta_N$ ,  $\sigma_{kn} = (\beta_{kn} - h_{kn}\sigma_{k,n+1})/\alpha_{kn}$ ,  $n = N - 1, \dots, N - 2, \dots, 1$ ,  $h_{kn}$  — расстояние между соседними узлами для реагента  $A_k$ .

Для каждого реагента такая интерполяция определяет непрерывную и гладкую кривую из  $N - 1$  фрагментов и позволяет рассчитать с хорошей точностью концентрации и скорости изменения всех реагентов в любые моменты времени  $t^*$ :

$$A_{kn}(t^*) = S_{kn}(t^*), \quad n = 1, 2, \dots, N - 1, \quad (7)$$

$$A_{kn}'(t^*) = S_{kn}'(t^*) = 3a_{kn}(t - t_n)^2 + 2b_{kn}(t - t_n) + c_{kn}, \quad (8)$$

$$n = 1, 2, \dots, N - 1.$$

Разделим далее фрагменты сплайнов на участки быстрой, средней и медленной релаксации (типично для переходных процессов). Выберем для расчетов  $N^* \leq N - 1$  фрагментов с различным типом релаксации (определяется визуально) и опорные точки на них  $t_n^*$  в середине фрагментов (анализ показал, что достаточно использовать первые два участка — быстрой и средней релаксации). Рассчитаем значения концентраций (7) и скорости изменения реагентов (8) в выбранных опорных точках, подставим найденные значения в (2) и получим систему  $K \times N^*$  линейных

уравнений для определения  $2 \times I$  констант скоростей стадий  $k_{\pm i}$  реакции (1):

$$\sum (a_{-ik} - a_{ik})(k_{+i} \prod_k A_{kn} a^{+ik} - k_{-i} \prod_k A_{kn}^{-ik}) = A_{kn}', \quad (9)$$

где  $k = 1, 2, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N^*$ .

Эта система разрешима только тогда, когда

$$K \times N^* \leq 2 \times I. \quad (10)$$

При  $K \times N^* = 2 \times I$  система (9) имеет единственное решение, и точечные значения констант скоростей всех стадий определяются однозначно.

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, s, \quad (11)$$

где  $\Delta \neq 0$  и  $\Delta_{\pm i}$  — главный и вспомогательный определители системы (9).

Условия физичности констант имеют вид

$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \quad \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (12)$$

Для оценки интервальных значений констант скоростей стадий и устойчивости метода значения концентраций реагентов будем искусственно искажать с помощью феноменологических соотношений, задающих ошибки измерений (шум):

$$A_k^s = A_k S R_k (1 + S) \operatorname{sgn}(S - 0.5), \quad (13)$$

где  $A_k^s$  — «зашумленные» значения концентраций реагентов,  $S$  — максимальный уровень шума (доли),  $R_k$  — случайные числа в интервале (0, 1) с равновероятным выбором знака,  $\operatorname{sgn}$  — функция «знак».

Варьируя уровень шума, будем рассчитывать соответствующие значения констант скоростей стадий. Верхнюю и нижнюю положительные границы изменения значений констант будем использовать как соответствующие границы их возможных физически допустимых значений. Появление отрицательных значений констант свидетельствует о потере устойчивости метода. При  $K \times N^* > 2 \times I$  система (9) имеет бесконечно много решений и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. Если условия (10)–(12) не выполняются, то значения констант при выбранных параметрах интерполяции не определяются. Для оценки точности будем использовать следующие соотношения:

$$R_{Ak} = 100 \sum [(A_k - A_k^*)^2]^{0.5} / N, \quad k = 1, \dots, K, \quad (14)$$

$$E = 100 \sum [(k_{\pm i} - k_{\pm i}^*)^2]^{0.5} / (2I), \quad k = 1, \dots, K, \quad (15)$$

где  $R_{Ak}$  и  $E$  — среднеквадратические отклонения «истинных» значений от расчетных для концентраций реагентов и констант соответственно.

## Обсуждение результатов

Применим описанный подход к реакции гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений  $\text{HAlBu}_2^i$  (диизобутилалюминийгидрид),  $\text{AlBu}_3^i$  (триизобутилалюминий),  $\text{ClAlBu}_2^i$  (диизобутилалюминийхлорид). Кинетика этой реакции экспериментально изучалась при температуре  $-40^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  (дихлорид дикоперниций-циркония). В работах [3, 4] было установлено, что реакция гидроалюминирования протекает по схеме



где  $\text{A} \equiv \text{A}_1 = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$ ,  $\text{B} \equiv \text{A}_2 = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{AlBu}_3^i]$ ,  $\text{C} \equiv \text{A}_5 = \text{HAlBu}_2^i$ ,  $\text{D} \equiv \text{A}_8 = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$ .

Запишем для этой схемы уравнения (2):

$$\begin{aligned} A' &= -r_{+1} + r_{-1}, \quad B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+5} + r_{-5}, \\ C' &= -r_{+5} + r_{-5}, \quad D' = r_{+5} - r_{-5}, \end{aligned} \quad (17)$$

где  $r_{+1} = k_{+1}A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}B^2$ ,  $r_{+5} = k_{+5}BC$ ,  $r_{-5} = k_{-5}D$ .

Согласно (3), (4), стехиометрическая матрица схемы (16) имеет вид  $A = (1 \ -2 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ 1 \ -1)$ , ее ранг  $K = 2$  и число независимых линейных стехиометрических законов сохранения  $N_s = 2$ . Выберем в качестве независимых законов сохранения, например, следующие  $2A + B + D = 2$  и  $C + D = 1$  (способ их получения подробно изложен в [2]). Выберем в качестве независимых реагентов **A** и **D**, с помощью этих законов сохранения определим концентрации реагентов **B** и **C** через концентрации реагентов **A** и **D**. Исключим концентрации реагентов **B** и **C** из (17) и получим систему уравнений, содержащих только независимые реагенты **A** и **D**:

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1}(2 - 2A - D)^2, \\ D' &= k_{+5}(2 - 2A - D)(1 - D) - k_{-5}D. \end{aligned} \quad (18)$$

Согласно [3, 4], для схемы (16) примем значения констант скоростей стадий равными:  $k_{+1}^* = 0.066$ ,  $k_{-1}^* = 0.0829$ ,  $k_{+5}^* = 0.263$ ,  $k_{-5}^* = 0.0287$  ( $\text{c}^{-1}$ ). Зададим с учетом законов сохранения начальные условия:  $A^0 = 1$ ,  $B^0 = D^0 = 0$ ,  $C^0 = 1$ . Численно проинтегрируем систему (18) с шагом  $h = 15$  на интервале  $t \in [0, 100]$  и получим  $N = 7$  точек:  $t_n = (0; 15; 30; 45; 60; 75; 90)$ ;  $A_n = (1.0; 0.4721; 0.3539; 0.3343; 0.3315; 0.3312; 0.3311)$ ,  $D_n = (0; 0.6267; 0.7957; 0.8206; 0.8240; 0.8244; 0.8245)$ . Разделим эти точки на  $N^* = 2$  фрагмента  $F_1 = \{1-2\}$  — точки быстрой релаксации и  $F_2 = \{2-7\}$  — остальные точки. Выберем

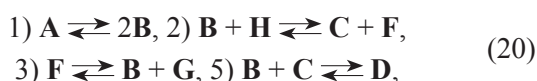
опорные точки  $t^*_1$  и  $t^*_2$  в середине этих фрагментов. Вычислим по каждому реагенту коэффициенты сплайнов (5), (6), концентрации (7) ( $A_1, D_1$ ), ( $A_2, D_2$ ) и скорости (8)  $A_1', D_1'$  и  $A_2', D_2'$  в этих двух точках. Подставим эти значения в (18) и получим систему из четырех линейных уравнений для определения четырех констант скоростей стадий:

$$\begin{aligned} A_1' &= -k_1 A_1 + k_{-1}(2 - 2A_1 - D_1)^2, \\ D_1' &= k_{+5}(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1) - k_{-5} D_1, \\ A_2' &= -k_1 A_2 + k_{-1}(2 - 2A_2 - D_2)^2, \\ D_2' &= k_{+5}(2 - 2A_2 - D_2)(1 - D_2) - k_{-5} D_2. \end{aligned} \quad (19)$$

Результаты решения этой системы при разном уровне шума и положении  $n_2$  опорной точки  $t^*_2$  приведены в табл. 1.

Решениями обратной задачи с учетом 20%-ного шума являются интервалы  $k_{+1} \in [0.0394, 0.0737]$ ,  $k_{-1} \in [0.0497, 0.0942]$ ,  $k_{+5} \in [0.0205, 0.5136]$ ,  $k_{-5} \in [0.0255, 0.0586]$  (табл. 1), которые близки к интервалам их изменений, найденным в [3, 4]:  $k_{+1} \in [0.0307, 0.0815]$ ,  $k_{-1} \in [0.065, 0.187]$ ,  $k_{+5} \in [0.0955, 0.4]$ ,  $k_{-5} \in [0.0182, 0.0812]$ . Иллюстрация динамики концентраций ключевых реагентов для опорной точки  $n_2 = 4$  приведена на рис. 1.

Реакция гидроалюминирования триизобутилалюминия протекает через стадии [3, 4]



где  $\mathbf{F} \equiv \mathbf{A}_{12} = [\text{Cp}_2\text{ZrHBU}_2^i \cdot \text{ClAlBU}_2^i]$ ,  $\mathbf{G} \equiv \mathbf{A}_{13} = \text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{A}_{14} = \text{AlBU}_3^i$ .

Запишем для этой схемы уравнения (2):

$$\begin{aligned} A' &= -r_{+1} + r_{-1}, \\ B' &= 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+5} + r_{-5}, \\ F' &= r_{+2} - r_{-2} - r_{+3} + r_{-3}, \quad G' = r_{+3} - r_{-3}, \\ H' &= -r_{+2} + r_{-2}, \\ C' &= r_{+2} - r_{-2} - r_{+5} + r_{-5}, \quad D' = r_{+5} - r_{-5}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $r_{+2} = k_{+2}BH$ ,  $r_{-2} = k_{-2}CF$ ,  $r_{+3} = k_{+3}F$ ,  $r_{-3} = k_{-3}BG$ , выражения для скоростей остальных (первой и пятой) стадий приведены в (17).

Согласно (3), (4), стехиометрическая матрица схемы (20) имеет вид  $A = (1 \ -2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ -1 \ 0; 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 1 \ -1; 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0)$ ,  $K = 4$  и  $N_s = 3$ . Выберем три независимых линейных стехиометрических закона сохранения  $F + G + H = 1$ ,  $C + D + H = 1$  и  $2A + B + F + D = 2$  и четыре независимых реагента  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{G}$  (наблюдаемые), выразим через них остальные с помощью законов сохранения, исключим их из (21) и получим систему уравнений для независимых реагентов

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1} B^2, \quad D' = k_{+5} BC - k_{-5} D, \\ F' &= k_{+2} BH - k_{-2} CF - k_{+3} F + k_{-3} BG, \\ G' &= k_{+3} F - k_{-3} BG, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $B = 2 - 2A - F - D$ ,  $H = 1 - F - G$ ,  $C = 1 - D - H$ .

Согласно [3, 4], примем  $k_{+1}^* = 0.066$ ,  $k_{-1}^* = 0.0829$ ,  $k_{+2}^* = 0.0008$ ,  $k_{-2}^* = 0.0$ ,  $k_{+3}^* = 0.0013$ ,  $k_{-3}^* = 0.0$ ,  $k_{+5}^* = 0.263$ ,  $k_{-5}^* = 0.0287$  (с<sup>-1</sup>) и начальные условия с учетом линейных стехиометрических законов сохранения  $A^0 = 0.8$ ,  $D^0 = 0.2$ ,  $F^0 = G^0 = 0$ ,  $H^0 = 1 - F^0 - G^0$ ,  $C^0 = 1 - D^0 - H^0$ ,  $B^0 = 2 - 2A^0 - F^0 - D^0$ . Численно

Таблица 1

Константы скоростей стадий реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийгидрида с учетом шума

Шум S, %	Положение опорной точки $n_2$	Константы скоростей стадий				Среднеквадратичные отклонения, %		
		$k_{+1}$	$k_{-1}$	$k_{+5}$	$k_{-5}$	по реагенту $\mathbf{A}$ $R_A$	по реагенту $\mathbf{D}$ $R_D$	констант скоростей стадий $E$
0	3	0.0563	0.0497	0.0205	—	—	—	—
0	4	0.0593	0.0572	0.2405	0.0255	0.8856	0.5659	0.8743
0	5	0.0732	0.0931	0.2414	0.0257	0.1904	0.1127	0.6284
0	6	0.0737	0.0942	0.2372	0.0246	0.1873	0.1813	0.7376
1	4	0.0579	0.0572	0.2469	0.0263	0.8975	0.5752	0.7880
2	4	0.0566	0.0572	0.2536	0.0272	0.9093	0.5841	0.7247
5	4	0.0530	0.0574	0.2762	0.0300	0.9441	0.6081	0.7894
10	4	0.0478	0.0580	0.3254	0.0361	0.9984	0.6411	1.7507
20	4	0.0394	0.0607	0.5136	0.0586	1.0876	0.6872	6.3669

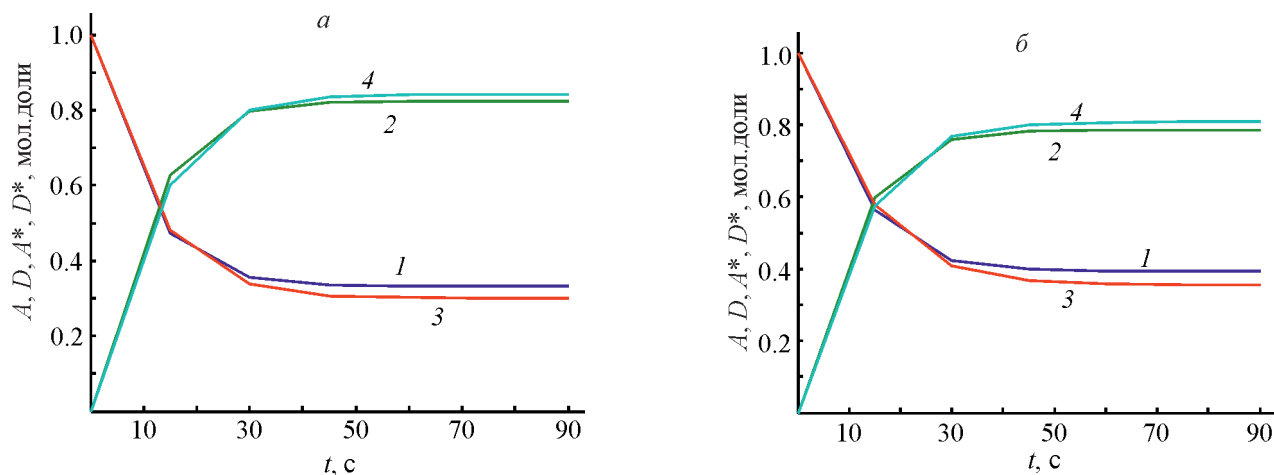


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийгидрида при уровне шума  $S = 0$  (а),  $S = 20\%$  (б).

проинтегрируем при этих параметрах систему (22) с шагом  $h = 100$  на интервале  $t \in [0, 600]$  и получим  $N = 7$  «экспериментальных» точек  $t_n = (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$ ;  $A_n = (0.8; 0.6054; 0.5715; 0.5429; 0.5188; 0.4979; 0.4804)$ ,  $D_n = (0.2; 0.0458; 0.0905; 0.1314; 0.1690; 0.2037; 0.2358)$ . Разделим эти точки 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 по каждому реагенту коэффициенты сплайнов (5), (6), концентрации (7) ( $A_1, D_1, F_1, G_1$ ) и ( $A_2, D_2, F_2, G_2$ ) и скорости (8)  $A_1', D_1', F_1', G_1'$  и  $A_2', D_2', F_2', G_2'$  в этих двух точках. Подставим эти значения в (22) и получим линейную систему уравнений для определения констант скоростей стадий

$$\begin{aligned}
 A_1' &= -k_1 A_1 + k_{-1} B_1^2, & D_1' &= k_{+5} B_1 C_1 - k_{-5} D_1, \\
 F_1' &= k_{+2} B_1 H_1 - k_{-2} C_1 F_1 - k_{+3} F_1 + k_{-3} B_1 G_1, \\
 G_1' &= k_{+3} F_1 - k_{-3} B_1 G_1, \\
 A_2' &= -k_1 A_2 + k_{-1} B_2^2, & D_2' &= k_{+5} B_2 C_2 - k_{-5} D_2, \\
 F_2' &= k_{+2} B_2 H_2 - k_{-2} C_2 F_2 - k_{+3} F_2 + k_{-3} B_2 G_2, \\
 G_2' &= k_{+3} F_2 - k_{-3} B_2 G_2,
 \end{aligned} \quad (23)$$

где  $B_1 = 2 - 2A_1 - F_1 - D_1$ ,  $C_1 = 1 - D_1 - H_1$ ,  $H_1 = 1 - F_1 - G_1$ ,  $B_2 = 2 - 2A_2 - F_2 - D_2$ ,  $C_2 = 1 - D_2 - H_2$ ,  $H_2 = 1 - F_2 - G_2$ .

Результаты решения этой системы при разном уровне шума и положении  $n_2$  опорной точки  $t_2^*$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скоростей стадий реакции гидроалюминирования триизобутилалюминия с учетом шума

Шум $S, \%$	Положение опорной точки $n_2$	Константы скоростей стадий								Среднеквадратичные отклонения, %		
		$k_{+1}$	$k_{-1}$	$k_{+2}$	$k_{-2}$	$k_{+3}$	$k_{-3}$	$k_{+5}$	$k_{-5}$	по реагенту А $R_A$	по реагенту D $R_D$	констант скоростей стадий E
0	3	0.0107	0.0176	0.0010	0.0280	0.0013	—	0.0750	—	1.1451	3.9590	2.6497
0	4	0.0047	0.0042	0.0009	0.0364	0.0013	—	0.0313	0.0062	0.4259	1.1629	3.1986
0	5	0.0064	0.0080	0.0009	0.0398	0.0012	—	0.0417	0.0025	0.7814	0.4418	3.0729
5	3	0.0109	0.0219	0.0011	0.0233	0.0012	—	0.0790	—	0.8745	3.3044	2.5784
5	4	0.0047	0.0053	0.0010	0.0305	0.0012	—	0.0328	0.0068	0.4194	1.1032	3.1671
5	5	0.0065	0.0101	0.0010	0.0335	0.0012	—	0.0438	0.0032	0.8169	0.4341	3.0287
10	3	0.0111	0.0278	0.0012	0.0196	0.0012	—	0.0839	—	0.6804	2.8662	2.4943
10	5	0.0066	0.0129	0.0011	0.0285	0.0012	—	0.0463	0.0039	0.8460	0.4336	2.9800

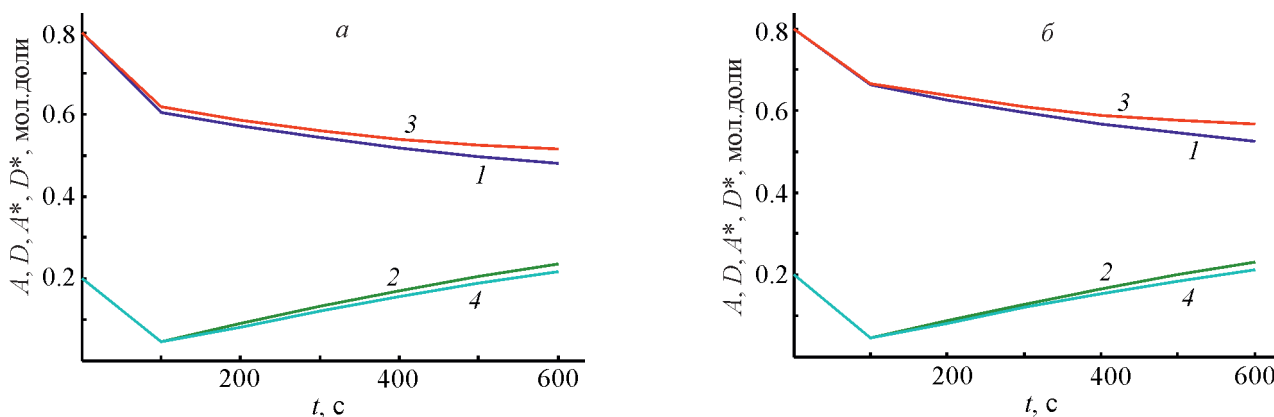
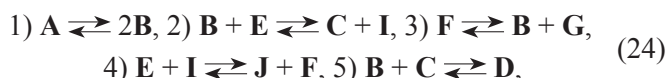


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции гидроалюминирования триизобутилалюминия при уровне шума:  $S = 0$  (а),  $S = 10\%$  (б).

Решениями обратной задачи являются интервалы  $k_{+1} \in [0.0047, 0.0111]$ ,  $k_{-1} \in [0.0042, 0.0278]$ ,  $k_{+2} \in [0.0009, 0.0012]$ ,  $k_{-2} \in [0.0196, 0.0398]$ ,  $k_{+3} \in [0.0012, 0.0013]$ ,  $k_{-3} \in [0, 0]$ ,  $k_{+5} \in [0.0313, 0.0839]$ ,  $k_{-5} \in [0, 0.0068]$  (табл. 2), которые близки к интервалам их изменений, приведенным в работах [3, 4]:  $k_{+1} \in [0.0307, 0.0815]$ ,  $k_{-1} \in [0.065, 0.187]$ ,  $k_{+2} \in [0.0002, 0.0012]$ ,  $k_{-2} \in [0, 0]$ ,  $k_{+3} \in [0, 0.053]$ ,  $k_{-3} \in [0, 0]$ ,  $k_{+5} \in [0.0955, 0.4]$ ,  $k_{-5} \in [0.0182, 0.0812]$ . Иллюстрация динамики концентраций ключевых реагентов для опорной точки  $n_2 = 5$  приведена на рис. 2.

Реакция гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида протекает по схеме [3, 4]



где  $\text{E} \equiv \text{A}_9 = \text{ClAlBu}_2^i$ ,  $\text{I} \equiv \text{A}_{10} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$ ,  $\text{J} \equiv \text{A}_{11} = \text{Cl}_2\text{AlBu}^i$ .

Для этой схемы уравнения (2) запишутся

$$\begin{aligned}
 A' &= -r_{+1} + r_{-1}, \\
 B' &= 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+5} + r_{-5}, \\
 E' &= -r_{+2} + r_{-2} - r_{+4} + r_{-4}, \\
 I' &= r_{+2} - r_{-2} - r_{+4} + r_{-4}, \quad J' = r_{+4} - r_{-4}, \\
 F' &= -r_{+3} + r_{-3} + r_{+4} - r_{-4}, \quad G' = r_{+3} - r_{-3}, \\
 C' &= r_{+2} - r_{-2} - r_{+5} + r_{-5}, \quad D' = r_{+5} - r_{-5},
 \end{aligned} \quad (25)$$

где  $r_{+2} = k_{+2}BE$ ,  $r_{-2} = k_{-2}CI$ ,  $r_{+4} = k_{+4}EI$ ,  $r_{-4} = k_{-4}JF$ , выражения для скоростей остальных стадий не изменились и приведены в (17), (21). Согласно (3), (4), стехиометрическая матрица схемы (24) имеет вид  $A = (1 \ -2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0; 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ -1; 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ -1 \ -1 \ 0; 0 \ 1 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$ ,  $K = 5$  и  $N_s = 4$ . Выберем четыре независимых линей-

ных стехиометрических закона сохранения  $E + I + 2J = 1$ ,  $C + D + E + J = 1$ ,  $F + G + I + E + J = 1$  и  $2A + B + D + I + F = 3$  и пять независимых реагентов **A**, **D**, **F**, **G** и **E**, исключим с помощью линейных стехиометрических законов сохранения остальные и получим систему уравнений для независимых реагентов

$$\begin{aligned}
 A' &= -k_1A + k_{-1}B_2, \quad D' = k_{+5}BC - k_{-5}D, \\
 F' &= -k_{+3}F + k_{-3}BG + k_{+4}EI - k_{-4}JF, \\
 G' &= k_{+3}F - k_{-3}BG, \\
 E' &= -k_{+2}BE + k_{-2}CI - k_{+4}EI + k_{-4}JF,
 \end{aligned} \quad (26)$$

где  $J = F + G$ ,  $C = 1 - D - E - J$ ,  $I = 1 - E - 2J$ ,  $B = 3 - 2A - D - I - F$ .

Согласно [3, 4], для схемы (24) примем значения констант скоростей стадий равными:  $k_{+1}^* = 0.066$ ,  $k_{-1}^* = 0.0829$ ,  $k_{+2}^* = 0.0023$ ,  $k_{-2}^* = 0.0$ ,  $k_{+3}^* = 0.0013$ ,  $k_{-3}^* = 0.0$ ,  $k_{+4}^* = 0.0013$ ,  $k_{-4}^* = 0.0$ ,  $k_{+5}^* = 0.263$ ,  $k_{-5}^* = 0.0287$  ( $\text{c}^{-1}$ ). Зададим с учетом законов сохранения начальные условия:  $A^0 = 0.72$ ,  $D^0 = 0.28$ ,  $F^0 = G^0 = E^0 = 0.1$ ,  $J^0 = 0.2$ ,  $C^0 = 0.42$ ,  $I^0 = 0.5$ ,  $B^0 = 0.68$ . Численно проинтегрируем при этих параметрах систему (26) с шагом  $h = 15$  на интервале  $t \in [0, 100]$  и получим  $N = 7$  «экспериментальных» точек  $t_n = (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$ ;  $A_n = (0.72; 0.5576; 0.5542; 0.5525; 0.5523; 0.5528; 0.5536)$ ,  $D_n = (0.28; 0.6178; 0.6299; 0.6385; 0.6448; 0.6493; 0.6525)$ . Разделим эти точки 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 (5), (6) по каждому реагенту, концентрации (7) реагентов ( $A_1, D_1, F_1, G_1, E_1$ ) и ( $A_2, D_2, F_2, G_2, E_1$ ) и скорости (8)  $A_1', D_1', F_1', G_1', E_1$  и  $A_2', D_2', F_2', G_2', E_2$

в этих двух точках. Подставим эти значения в (26) и получим линейную систему уравнений для определения констант скоростей стадий

$$\begin{aligned}
 A_1' &= -k_1 A_1 + k_{-1} B_1^2, & D_1' &= k_{+5} B_1 C_1 - k_{-5} D_1, \\
 F_1' &= k_{+3} F_1 + k_{-3} B_1 G_1 + k_{+4} E_1 I_1 - k_{-4} J_1 F_1, \\
 G_1' &= k_{+3} F_1 - k_{-3} B_1 G_1, \\
 E_1' &= -k_{+2} B_1 E_1 + k_{-2} C_1 I_1 - k_{+4} E_1 I_1 + k_{-4} J_1 F_1, \\
 A_2' &= -k_1 A_2 + k_{-1} B_2^2, & D_2' &= k_{+5} B_2 C_2 - k_{-5} D_2, \\
 F_2' &= k_{+3} F_2 + k_{-3} B_2 G_2 + k_{+4} E_2 I_2 - k_{-4} J_2 F_2, \\
 G_2' &= k_{+3} F_2 - k_{-3} B_2 G_2, \\
 E_2' &= -k_{+2} B_2 E_2 + k_{-2} C_2 I_2 - k_{+4} E_2 I_2 + k_{-4} J_2 F_2,
 \end{aligned} \quad (27)$$

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 при разном уровне шума и положении  $n_2 = 3$  опорной точки  $t_2^*$  приведены в табл. 3.

Решениями обратной задачи являются интервалы  $k_{+1} \in [0.0571, 0.2801]$ ,  $k_{-1} \in [0.0746, 0.4178]$ ,  $k_{+2} \in [0.0015, 0.0016]$ ,  $k_{-2} \in [0.0003, 0.0003]$ ,  $k_{+3} \in [0.0013, 0.0017]$ ,  $k_{-3} \in [0.0004, 0.0005]$ ,  $k_{+4} \in [0.0042, 0.0042]$ ,  $k_{-4} \in [0.0024, 0.0024]$ ,  $k_{+5} \in [0.0555, 0.0586]$ ,  $k_{-5} \in [0.0100, 0.0105]$  (табл. 3), которые близки к интервалам их изменений [3, 4]:  $k_{+1} \in [0.0248, 0.0737]$ ,  $k_{-1} \in [0.0735, 0.2537]$ ,  $k_{+2} \in [0.0007, 0.0027]$ ,  $k_{-2} \in [0, 0]$ ,  $k_{+3} \in [0, 0.0535]$ ,  $k_{-3} \in [0, 0]$ ,  $k_{+4} \in [0, 0.0357]$ ,  $k_{-4} \in [0, 0]$ ,  $k_{+5} \in [0.0720, 0.3130]$ ,  $k_{-5} \in [0.0238, 0.1115]$ . Иллюстрация динамики концентраций ключевых реагентов для опорной точки  $n_2 = 3$  приведена на рис. 3.

Таблица 3

Константы скоростей стадий реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида с учетом шума

Шум $S, \%$	Константы скоростей стадий										Среднеквадратичные отклонения, %		
	$k_{+1}$	$k_{-1}$	$k_{+2}$	$k_{-2}$	$k_{+3}$	$k_{-3}$	$k_{+4}$	$k_{-4}$	$k_{+5}$	$k_{-5}$	по реагенту $A R_A$	по реагенту $D R_D$	констант скоростей стадий $E$
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	—	—	—

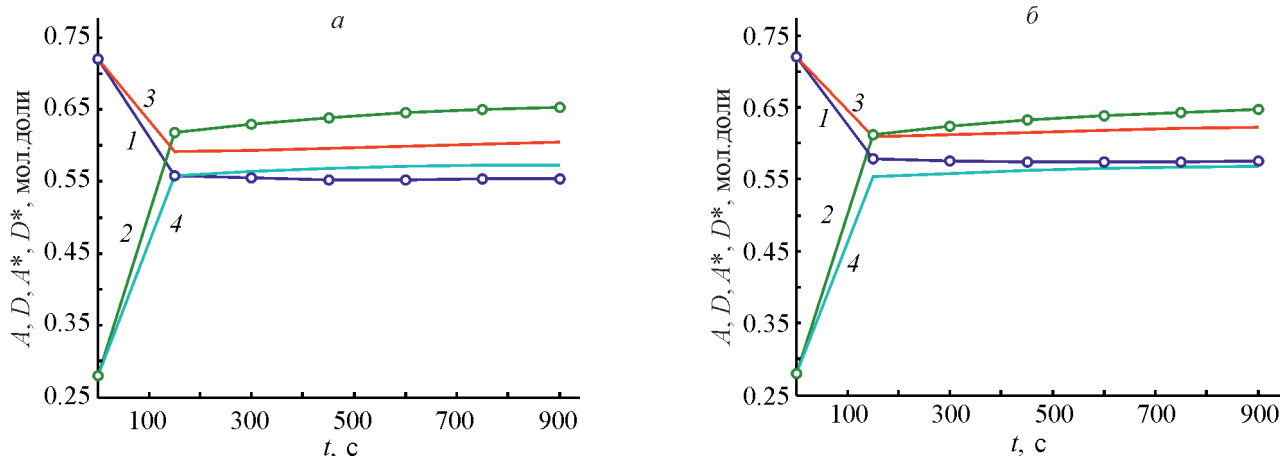


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида при уровне шума  $S = 0$  (а)  $S = 4\%$  (б).

### Выводы

Результаты исследования показали, что приведенный в статье метод позволяет решать обратные задачи химической кинетики для многостадийных реакций в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения без использования сложных оптимизационных методов. Получаемые с его помощью оценки значений констант скоростей стадий характеризуются хорошей точностью, а расчетные временные зависимости концентраций реагентов близки к экспериментальным зависимостям, что подтверждено результатами применения метода для реакций, исследованных в работах [3, 4]. Таким образом, метод может быть использован как альтернативный подход к определению констант скоростей стадий химических реакций, в особенности когда оптимизационные методы не позволяют найти приемлемых решений.

### Благодарности

Автор выражает благодарность за обсуждение результатов работы В. Х. Федотову.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Кольцов Николай Иванович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

### Список литературы

- [1] *Tarantola A.* Inverse problem theory and methods for model parameter estimation. SIAM: Philadelphia, 2005. P. 24–40.
- [2] *Кольцов Н. И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007. С. 112–116.
- [3] *Parfenova L. V., Vil'danova R. F., Pechatkina S. V., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M.* Zr,Al-Complexes as new reagents for olefin hydrometallation // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. N 16. P. 3424–3429. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.04.007>
- [4] *Исмаилова А. С., Спивак С. И.* Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ., 2013. P. 91–110.
- [5] *Aster R. C., Borchers B., Thurber C. H.* Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier, 2013. P. 99–132.
- [6] *Ягола А. Г., Янфей В., Степанова И. Э., Титаренко В. Н.* Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. С. 113–141.
- [7] *Леонов А. С.* Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические методы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком, 2016. С. 148–163.
- [8] *Федотов В. Х., Кольцов Н. И.* Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 10. С. 9–15. <https://doi.org/10.7868/s0207401x1610006x> [*Fedotov V. Kh., Koltsov 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. N 5. P. 753–759. <https://doi.org/10.1134/S1990793116050195>].
- [9] *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 // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582–591 [*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. N 5. P. 719–726. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>].
- [10] *Кольцов Н. И.* Исследование адсорбции CO<sub>2</sub> на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 2. С. 46–52. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5584>
- [11] *Федотов В. Х., Кольцов Н. И.* Исследование адсорбции CO<sub>2</sub> на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 7. С. 37–43. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186107.5714>
- [12] *Бесков В. С.* Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2005. С. 154–177.
- [13] *Быков В. И., Цыбенова С. Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011. С. 83–92.
- [14] *Вержбицкий В. М.* Численные методы (математический анализ и обыкновенные дифференциальные уравнения). М.: Изд. дом «ОНИКС 21 век», 2005. С. 121–155.