

ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОМ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ 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 04 июля 2020 г.

После доработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 19 января 2021 г.

Описан метод оценки констант скоростей стадий химических реакций без использования алгоритмов оптимизации. Идея метода состоит в расширении предполагаемого механизма реакции линейно-зависимыми медленными стадиями, не влияющими на динамику процесса. Эффективность метода проиллюстрирована на реакции гидроалюминирования олефинов.

Ключевые слова: обратная задача; константы скоростей стадий; неизотермический безградиентный реактор; гидроалюминирование олефинов

DOI: 10.31857/S0044461821030026

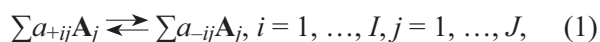
Оценка констант скоростей стадий химических реакций относится к обратным задачам химической кинетики. Для решения таких задач, как правило, используются сложные математические методы оптимизации [1]. В работах [2–6] изложен альтернативный подход к оценке констант скоростей стадий без использования оптимизационных методов для реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе. В работе [2] предложен метод решения обратной задачи для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии. На его основе в [3–5] по временам релаксации и нестационарным концентрациям диоксида углерода оценены константы скоростей стадий адсорбции–десорбции диоксида углерода на различных катализаторах. В [6] на реакции гидроалюминирования олефинов апробирован метод решения обратной задачи с учетом особенностей различных временных участков изменения концентраций реагентов. С учетом того что результаты работ [2–6] и использованные в них математические модели применимы только к реакциям, протекающим

в изотермическом безградиентном реакторе, разработка новых методов решения обратных задач в неизотермических условиях является актуальной проблемой.

Цель исследования — разработка метода оценки констант скоростей элементарных стадий химических реакций в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе без использования оптимизационных методов и апробирование разработанного метода на примерах конкретных химических реакций, протекающих в нестационарных режимах при различных температурах.

Методическая часть

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую по стадийной схеме



где $a_{\pm ij} \geq 0$ — стехиометрические коэффициенты реагента A_j в i -той стадии.

Динамика этой реакции в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [7]

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}), A_j(0) = A_j^0; \quad (2)$$

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i})Q_i + \alpha(\theta_x - \theta), \theta(0) = \theta^0, \quad (3)$$

где $A_j = A_j(t)$ — концентрации реагентов (мол. доли), t — время (с), $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_j^{a_{\pm ij}}$ — скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$ — константы скоростей стадий (1/с), $k_{\pm i0}$ — предэкспоненты (1/с), $E_{\pm i}$ — энергии активации (ккал·моль⁻¹), R — газовая постоянная (кал·моль⁻¹·К⁻¹), θ — безразмерная температура (при 300 К); A_j^0 и θ^0 — начальные условия (н. у.), Q_i — безразмерные относительные тепловые эффекты стадий, α — коэффициент теплопередачи через стенку реактора (1/с), θ_x — безразмерная температура стенки реактора.

Число независимых реагентов равно рангу матрицы стехиометрических коэффициентов $K = \text{rank}(a_{+ij} - a_{-ij})$. Независимые линейные законы сохранения (ЛЗС) имеют вид [8]

$$\sum \gamma_{mj} A_j = C_m, m = 1, 2, \dots, J - K, \quad (4)$$

где $\gamma_{mj} = \gamma_{mj}(a_{\pm ij})$ и C_m — константы.

Исключим из (2), (3) с помощью (4) зависимые реагенты и получим систему $K + 1$ независимых уравнений. Для ее разрешимости необходимо $(K + 1) \cdot N^* \leq L$, где N^* — число опорных точек для расчетов, L — число неизвестных констант скоростей стадий.

Отсюда следует критерий однозначной разрешимости обратной задачи:

$$(K + 1) \cdot N^* = L + S, \quad (5)$$

где S — число дополнительных необратимых стадий.

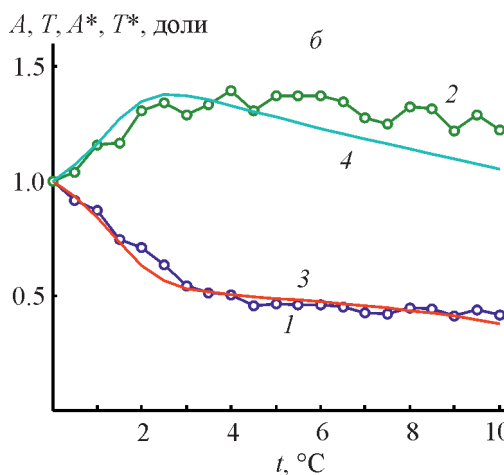
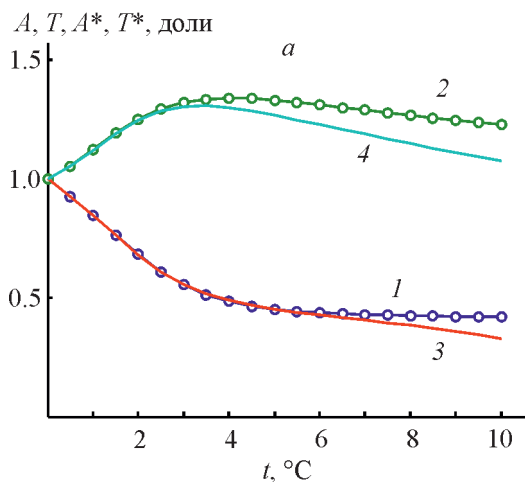
Это равенство выполнимо только при некоторых значениях S и N^* . Чтобы найти эти значения, разделим (визуально) кривые изменения концентраций реагентов и температуры на участки быстрой, средней и медленной релаксации (см. рисунок). Если использовать первые два наиболее информативных участка ($N^* = 2$) и выбрать по одной опорной точке t_1^* и t_2^* на каждом из них, то из (5) получим $S = 2(K + 1) - L$. Следовательно, для разрешимости обратной задачи, например, для двустадийных обратимых реакций ($L = 4$) с двумя независимыми реагентами ($K = 2$) необходимо и достаточно $S = 2$ необратимых или одной обратимой стадии и т. д. Считая, что критерий (5) выполним, добавим в схему (1) S линейных комбинаций исходных стадий. При этом ЛЗС (4) не изменятся, а «расширенная» система уравнений (2), (3) примет вид

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + \sum_l (a_{-lj} - a_{+lj})(r_{+l} - r_{-l}), \quad (6)$$

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i})Q_i + \sum_l (r_{+l} - r_{-l})Q_l + \alpha(\theta_x - \theta), \quad (7)$$

где $l = I + 1, \dots, S$; $r_{\pm l0} \ll 1$.

Динамика систем (2), (3) и (6), (7) будет близка, если дополнительные стадии будут достаточно медленными. Найдем с помощью критерия (6) для S выбранных дополнительных стадий число опорных точек N^* . Экспериментальные значения концентраций и температур в моменты времени $t_n, k = 1, \dots, K$,



Расчетные и экспериментальные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и температуры (2, 4) реакции гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений HAIBu_2^1 при уровне шума: а — $S = 0$, б — $S = 5\%$.

$n = 1, 2, \dots, N$ обозначим через A_{kn} и θ_n . Вычислим A_{kn}^* , θ_n^* и скорости их изменения в N^* точках (линейной интерполяцией участков быстрой и средней релаксации), подставим эти значения в (6), (7) и получим

$$\sum(a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+in}^* - r_{-in}^*) = A_{kn}^*, \quad (8)$$

$$\sum(r_{+in}^* - r_{-in}^*)Q_i + \alpha(\theta_x - \theta_n^*) = \theta_n^*, \quad (9)$$

где $r_{\pm in}^* = k_{\pm i0}^* \exp(-E_{\pm i}/R\theta_n^*) \prod_j (A_{kn}^*)^{a_{\pm ij}}$, $i = 1, \dots, I + S$, $k = 1, 2, \dots, K$, $n = 1, 2, \dots, N^*$.

Решение этой системы линейных уравнений единственно и дает точечные значения предэкспонент

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i}/\Delta, \quad i = 1, \dots, I + S, \quad (10)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ — главный и вспомогательный определители системы (8), (9).

Значения (10) будут физическими при $\Delta_{\pm i}\Delta > 0$. Устойчивость метода оценим, изменяя погрешность измерений

$$\begin{aligned} A_{kn}^s &= A_{kn}^* SR_k(1 + S) \operatorname{sgn}(S - 0.5), \\ \theta_n^s &= \theta_n^* SR_k(1 + S) \operatorname{sgn}(S - 0.5), \end{aligned} \quad (11)$$

где A_{kn}^s и θ_n^s — «зашумленные» значения концентраций реагентов и температуры, S — максимальный уровень шума (доли), R_k — случайные числа в интервале (0, 1); sgn — функция «знак».

Верхние и нижние границы положительных значений расчетных предэкспонент констант скоростей основных стадий будем считать оценками решений обратной задачи, а отрицательные — границей устойчивости метода. Точность метода оценим по формулам

$$\begin{aligned} R_{Ak} &= 100 \sum [(A_{kn} - A_{kn}^*)^2]^{0.5}/N, \\ R_\theta &= 100 \sum_n [(\theta_n - \theta_n^*)^2]^{0.5}/N, \quad n = 1, \dots, N^*, \end{aligned} \quad (12)$$

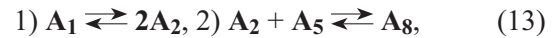
$$E = 100 \sum_i [(k_{\pm i0} - k_{\pm i0}^*)^2 / k_{\pm i0}^{*2}]^{0.5} / (L + S), \quad i = 1, \dots, I + S,$$

где R_{Ak} , R_θ и E — среднеквадратичные отклонения «истинных» значений (*) от расчетных для концентраций реагентов, температуры и предэкспонент констант скоростей стадий.

Обсуждение результатов

В работах [8, 9] установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений HAlBu_2^i (диизобутилалюминийгидрид) в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2

(дихлорид дикоперниция-циркония) при температурах $-60 \div 50^\circ\text{C}$ ($213 \div 323 \text{ K}$) протекает по схеме



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

Для этой схемы уравнения (2), (3) запишутся в виде

$$\begin{aligned} A' &= -r_{+1} + r_{-1}, \quad B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2}, \\ C' &= -r_{+2} + r_{-2}, \quad D' = r_{+2} - r_{-2}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+2} = k_{+2}BC$, $r_{-2} = k_{-2}D$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$.

Для схемы (13) число реагентов $J = 4$, ранг стехиометрической матрицы $K = 2$, и $J - K = 2$ законов сохранения (4) можно записать как $2A + B + D = 2$ и $C + D = 1$. Выразим с их помощью концентрации \mathbf{B} и \mathbf{D} через \mathbf{A} и \mathbf{C} , исключим их из (14) и получим систему уравнений для независимых переменных

$$\begin{aligned} A' &= -r_{+1} + r_{-1}, \quad D' = r_{+2} - r_{-2}, \\ \theta' &= Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta), \end{aligned} \quad (15)$$

где $r_{-1} = k_{-1}(2 - 2A - D)^2$, $r_{+2} = k_{+2}(2 - 2A - D)(1 - D)$. Добавим в схему (13) медленную стадию (3*):



Запишем уравнения (6), (7) для этой «расширенной» схемы:

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3}, \quad D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \theta' &= Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \\ &+ Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta), \end{aligned}$$

где $r_{+3} = k_{+3}A$, $r_{-3} = k_{-3}(2 - 2A - D)^2$, $k_{\pm 3} = k_{\pm 30} \exp(-E_{\pm 3}/R\theta)$.

Согласно [7, 8], при -40°C «истинные» значения $k_{+1}^* = 0.066$, $k_{-1}^* = 0.0829$, $k_{+2}^* = 0.263$, $k_{-2}^* = 0.0287$ для $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$, $\theta^0 = 1$, $\alpha = 0.1$, $Q_1 = 1/2$, $Q_2 = 1/3$, $R = 2$, $E_{+1} = 3.4$, $E_{-1} = 3.2$, $E_{+2} = 6.7$, $E_{-2} = 10.2$. Зададим параметры медленной стадии $E_{+3} = E_{-3} = 1$, $Q_3 = 1/4$, $k_{+30} = k_{-30} = 0.001$. Разделим экспериментальные данные на $N^* = 2$ фрагмента: $F_1 = \{1-3\}$ — быстрая релаксация и $F_2 = \{3-10\}$ — средняя релаксация. Выполним линейную интерполяцию этих фрагментов, выберем опорные точки t_1^*

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакции гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений HAlBu_2^i с учетом шума при $T = -40^\circ\text{C}$

Шум (S, %)	Предэкспоненты констант скоростей стадий				Среднеквадратичные отклонения, %			
	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	по реагенту A R _A	по реагенту D R _D	по температуре R ₀	по предэкспонентам E
0	2.5793	6.4992	312.6108	1376.14	0.7373	1.0672	1.8250	2.9945
1	3.1205	7.9069	303.7435	1313.02	0.6523	1.0223	1.9606	3.9225
2	3.6759	9.3900	295.7928	1256.22	0.5951	0.9733	2.0976	4.8377
3	4.2462	10.9524	288.6406	1204.73	0.5794	0.9235	2.2330	5.7398
4	4.8324	12.5982	282.1890	1157.84	0.6124	0.8771	2.3649	6.6285
5	5.4354	14.3320	276.3558	1115.04	0.6894	0.8395	2.4921	7.5035

и t_2^* в их серединах и вычислим скорости изменения концентраций реагентов и температуры в этих точках. Подставим эти значения в (16) и получим систему вида (8), (9), удовлетворяющую критерию разрешимости обратной задачи (5):

$$A_1' = -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*A_1 + k_{-30}E_{-31}^*B_1^2, \quad (17)$$

$$D_1' = k_{+20}E_{+21}^*B_1C_1 - k_{-20}E_{-21}^*D_1,$$

$$\theta_1' = Q_1(k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1^2) + Q_2(k_{+20}E_{+21}^*B_1C_1 - k_{-20}E_{-21}^*D_1) + Q_3(k_{+30}E_{+31}^*A_1 - k_{-30}E_{-31}^*B_1^2) + \alpha(\theta_x - \theta_1),$$

$$A_2' = -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2^2 - k_{+30}E_{+32}^*A_2 + k_{-30}E_{-32}^*B_2^2,$$

$$D_2' = k_{+20}E_{+21}^*B_2C_2 - k_{-20}E_{-21}^*D_2,$$

$$\theta_2' = Q_1(k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2^2) + Q_2(k_{+20}E_{+22}^*B_2C_2 - k_{-20}E_{-22}^*D_2) + Q_3(k_{+30}E_{+32}^*A_2 - k_{-30}E_{-32}^*B_2^2) + \alpha(\theta_x - \theta_2),$$

где $B_1 = 2 - 2A_1 - D_1$, $B_2 = 2 - 2A_2 - D_2$, $C_1 = D_1$, $C_2 = D_2$, $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$, $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$, $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$, $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$.

Результаты решения этой системы приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что оценками констант скоростей стадий реакции (13) с 5% шума являются интервалы $k_{+10} \in [2.57, 5.43]$, $k_{-10} \in [6.49, 14.33]$,

$k_{+20} \in [276.35, 312.61]$, $k_{-20} \in [1115, 1376.1]$, которые подтверждают результаты [8, 9]: $k_{+10}^* \in [0.86, 3.18]$, $k_{-10}^* \in [2.02, 6.67]$, $k_{+20}^* \in [103.97, 466.68]$, $k_{-20}^* \in [962.6, 4643.3]$. Иллюстрация решения обратной задачи дана на рисунке.

Выводы

Разработан метод решения обратной задачи химической кинетики без использования оптимизационных алгоритмов, развивающий результаты работ [2–6] и применимый для реакций, протекающих в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе. При этом применена новая идея — расширение механизма реакции линейно-зависимыми медленными стадиями, не влияющими на число независимых реагентов и слабо влияющими на динамическое поведение реакции. Приведен критерий однозначной разрешимости обратной задачи с использованием таких стадий. Такой метод для решения обратных задач по данным нестационарных экспериментов характеризуется достаточно высокой точностью и ранее в литературе не описывался.

Благодарности

Автор выражает благодарность за обсуждение результатов работы к.х.н. 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] 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.
- [2] 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>].
- [3] 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>].
- [4] Кольцов Н. И. Исследование адсорбции CO₂ 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>
- [5] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Исследование адсорбции CO₂ 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>
- [6] Кольцов Н. И. Метод определения констант скоростей стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 10. С. 1474–1481.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820100096>
[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. N 10. P. 1544–1552. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100092>].
- [7] Быков В. И., Цыбенова С. Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011. С. 83–92.
- [8] Исмагилова А. С., Стивак С. И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ., 2013. С. 91–110.
- [9] 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. Organom. Chem. 2007. V. 692. P. 3424–3429.