ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ

УДК 541.12

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПО НЕСТАЦИОНАРНЫМ ДАННЫМ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

© 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 11 декабря 2020 г.
После доработки 20 февраля 2020 г.
Принята к публикации 26 февраля 2021 г.

Разработан метод определения по нестационарным данным констант скоростей стадий химических реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе по неидеальному кинетическому закону Марселина–Де Донде. Метод позволяет оценивать интервалы изменения значений констант скоростей стадий с учетом ошибок измерений концентраций реагентов без использования оптимизационных алгоритмов. Приведен пример, показывающий хорошую точность решения обратной задачи оценки значений констант скоростей стадий для реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина предлагаемым методом.

Ключевые слова: *обратная задача; интервалы констант скоростей стадий; химические реакции; неидеальная кинетика; нестационарные эксперименты; безградиентный реактор*
DOI: 10.31857/S0044461821040137

Обратная задача химической кинетики, связанная с оценкой значений констант скоростей элементарных стадий сложных реакций, традиционно решается на основе идеального закона действующих масс с применением оптимизационных алгоритмов [1, 2]. Нами разработаны подходы к решению этой задачи без использования оптимизационных алгоритмов [3-5], позволяющие повысить точность оценок значений констант скоростей стадий за счет упрощения (линеаризации) кинетических моделей и учета погрешностей измерений экспериментальных данных. Представляет интерес исследовать точность решения обратной задачи на основе более общих кинетических законов, учитывающих влияние различных неидеальных факторов (изменения активностей, взаимное влияние реагентов, неоднородность реакционной среды и др.).

Цель исследования — разработать метод решения обратной задачи по нестационарным данным без использования оптимизационных алгоритмов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам Марселина–Де Донде [6–8] в открытом изотермическом безградиентном реакторе.

Методическая часть

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую через элементарные стадии вида

$$a_{i1}\mathrm{A}_{\mathbf{1}} + a_{i2}\mathbf{A_2} + \ldots + a_{in}\mathbf{A}_{\boldsymbol{n}} \rightleftarrows b_{i1}\mathbf{A_1} + b_{i2}\mathbf{A_2} + \ldots + b_{in}\mathbf{A}_{\boldsymbol{n}},\ i = 1, \ldots, s, \quad (1)$$

где i — номер стадии; s — число стадий; $\mathbf{A}_{\boldsymbol{j}}$ — реагенты; j — номер реагента; n — число реагентов; a_{ij}, b_{ij} — стехиометрические коэффициенты.

Нестационарный режим такой реакции в изотермическом безградиентном реакторе описывается си-

стемой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений [1, 2]

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + \\ + q_0 A_{j0} - qA_j, j = 1, \ldots, n, \quad (2)$$

где $r_i(k_i, f_j)$, $r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ — кинетические законы стадий в прямом и обратном направлениях (1/с); k_i, k_{-i} — константы скоростей стадий (1/с); f_j — безразмерные термодинамические функции неидеальности реагентов; A_j — концентрации N независимых реагентов (мол. доли); t — время (с); A_{j0} — начальные условия; q_0, q — начальная и текущая скорости потока в реакторе (1/с).

Рассмотрим неидеальный кинетический закон Марселина–Де Донде [6–8]:

$$r_i = r_{i0}\exp(\sum a_{ij}\mu_j),\ r_{-i} = r_{-i0}\exp(\sum b_{ij}\mu_j),\ i = 1, \ldots, s, \quad (3)$$

где r_{i0}, r_{-i0} — кинетические множители (1/с); μ_j — безразмерные потенциалы Фейнберга [21]:

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + f_j(A_j), j = 1, \ldots, n. \quad (4)$$

Для идеальной кинетики функция $f_j = 0$ и выражения (3), (4) совпадают с законом действующих масс $r_i = k_i\prod A_j^{a_{ij}}$, $r_{-i} = k_{-i}\prod A_j^{b_{ij}}$. Для неидеальной кинетики эта функция может быть определена в виде, аналогичном [23, 24], с учетом неоднородности реакционной среды $f_j = A_j^{\gamma_j}$, где γ_j — параметры, характеризующие влияние среды на концентрации реагентов. Например, при $\gamma_j = 1$ этой функции соответствует кинетический закон

$$r_i = k_i\prod A_j^{a_{ij}}\exp(A_j^{a_{ij}}),\ r_{-i} = k_{-i}\prod A_j^{b_i}{}_{i0}\exp(A_j^{b_{ij}}). \quad (5)$$

Обозначим экспериментальные значения концентраций реагентов в моменты времени t_k через A_{jk}, $k = 1, \ldots, K^* + 1$. Соединим для каждого реагента соответствующие этим значениям точки гладкой кривой (сплайном) из K^* полиномиальных фрагментов:

$$A_{jk}(t) = \sum_p a_{jkp}t^p,\ k = 1, 2, \ldots, K^*, \quad (6)$$

где a_{jkp} — коэффициенты k-того фрагмента сплайна степени $p \geq 3$ для j-того реагента [5].

Выберем $3 \leq K \leq K^*$ участков (наборов смежных фрагментов) сплайн-кривой с различной типовой динамикой (быстрая, средняя и медленная релаксация) и по одной опорной точке в середине (примерно) каждого участка. Рассчитаем в этих опорных точках концентрации реагентов (6) и скорости их изменения (производные от концентраций)

$$A_{jk}'(t) = p\sum_p a_{jkp}t^{p-1},\ k = 1, 2, \ldots, K^*. \quad (7)$$

Подставим эти значения в (2)–(5) и получим систему из $K \times N$ линейных уравнений относительно $s \leq s^* \leq 2s$ неизвестных констант скоростей стадий:

$$\sum(b_{ik} - a_{ik})[r_i(k_i, k_{-i}, f_j) - r_{-i}(k_i, k_{-i}, f_j)] + \\ + q_{0k}A_{j0k} - qA_{jk} = A_{jk}'. \quad (8)$$

Эта система разрешима тогда, когда число ее уравнений не превышает числа неизвестных

$$L \equiv K \times N \leq s^*. \quad (9)$$

Рассмотрим различные варианты реализации условия (9). Если $L = s^*$, то константы скоростей всех стадий определяются точно и однозначно

$$k_i = \Delta_i/\Delta,\ k_{-i} = \Delta_{-i}/\Delta,\ i = 1, \ldots, s, \quad (10)$$

где $\Delta \neq 0$ и Δ_i, Δ_{-i} — главный и вспомогательные определители системы (8), удовлетворяющие условиям физичности $\Delta_i\Delta > 0$, $\Delta_i\Delta \geq 0$.

Если $L < s^*$, то значения $s^* - L$ констант определяются неоднозначно, только с точностью до произвольной постоянной.

Для полноты учета всех исходных данных разделим их на типовые качественно различные участки: быстрой, средней и медленной релаксации. При этом из условия (9) следует, что для разрешимости обратной задачи достаточно $K \leq s^*/N$ участков (опорных точек). Если $K = 1$ (достаточно одного участка), то для учета остальных участков систему (8) следует решать для всех трех участков отдельно (независимо). Среднее арифметическое полученных решений дает приближенные, но однозначные значения констант скоростей стадий:

$$k_i = \sum_k k_{i,k}/K,\ k = 1, \ldots, K, \quad (11)$$

где $k_{i,k} = [A_{jk}' - (q_{0k}A_{j0k} - qA_{jk})]/\Sigma(b_{ik} - a_{ik})r_i(f_j)$.

Если для выполнения условия (9) необходимо два участка ($K = 2$), то систему (8) можно решать один раз по формуле (10) или для всех различных комбинаций пар участков отдельно по формуле (11). Если для выполнения условия (9) необходимо три участка, то систему (8) достаточно решить один раз по формуле (10), так как в этом случае учитываются релаксационные характеристики всех участков.

Соотношения (10), (11) позволяют определить точечные значения констант скоростей стадий при отсутствии ошибок измерений (шума). Для учета влияния шума рассчитаем интервальные оценки значений констант [min $k_{\pm i}$, max $k_{\pm i}$] по формулам (2)–(11), задавая различные уровни шума и соответствующие зашумленные значения концентраций реагентов $A_{jk}^* = A_{jk}[1 + R_{jk}\mathrm{sgn}(R_{jk} - 0.5)S/100]$, где $R_{jk} \in (0,1)$ — случайные числа, S — уровень шума (%). Погрешность решений обратной задачи оценим по относительным среднеквадратичным отклонениям концентраций $R_{Aj} = 100\sum_k[(A_{jk} - A_{jk}^*)^2/A_{jk}^2]^{0.5}/K$, где A_{jk}^* — расчетные значения концентраций реагента j в моменты времени t_k, найденные численным интегрированием уравнений (2)–(5) с учетом шума при расчетных значениях констант скоростей стадий (10), (11).

Применим описанный метод для расчета интервалов изменения значений констант скоростей стадий реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина с учетом неидеальности реакционной среды.

Экспериментальная часть

Реакция получения 4-*трет*-бутилпирокатехина окислением 4-*трет*-бутилфенола пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов экспериментально изучалась в закрытом изотермическом реакторе [9] в предположении ее протекания по механизму [10]

$$1)\ \mathbf{A} + \mathbf{B} \rightleftarrows \mathbf{C} + \mathbf{D},\ \ 2)\ \mathbf{2B} \rightleftarrows \mathbf{2D} + \mathbf{E}, \qquad (12)$$

где **A** — 4-*трет*-бутилфенол ($C_{10}H_{14}O$), **B** — пероксид водорода (H_2O_2), **C** — 4-*трет*-бутилпирокатехин ($C_{10}H_{14}O_2$), **D** — H_2O, **E** — O_2.

В работе [10] для этого механизма в рамках идеального закона действующих масс на основе нестационарных значений концентраций реагентов с помощью оптимизационных алгоритмов были рассчитаны константы скоростей стадий при 50°C: $k_{1,\text{опт}} = 0.233$, $k_{2,\text{опт}} = 0.535$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ с ошибкой $R_A < 10.4\%$.

Обсуждение результатов

Решим для реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина обратную задачу с использованием неидеального кинетического закона (3)–(5) с потенциалами реагентов, соответствующими неоднородной реакционной среде, аналогичными [6–8]:

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + A,\ \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + B, \qquad (13)$$
$$\mu_C = \mu_{C0} + \ln C + C^4,\ \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + D,$$
$$\mu_E = \mu_{E0} + \ln E + E.$$

Запишем для схемы (12) с учетом (13) уравнения (2) для закрытого изотермического безградиентного реактора:

$$A' = -r_1 + r_{-1},\ B' = -r_1 + r_{-1} - 2r_2 + 2r_{-2}, \qquad (14)$$

$$C' = r_1 - r_{-1},\ D' = r_1 - r_{-1} + 2r_2 - 2r_{-2},$$
$$E' = r_2 - r_{-2}, \qquad (15)$$

где A, B, C, D, E — концентрации реагентов **A**, **B**, **C**, **D**, **E**; $r_1 = k_1AB\exp(A)\exp(B)$, $r_{-1} = k^{-1}CD\exp(C)\exp(D)$, $r_2 = k_2B^2\exp(B)\exp(B)$, $r_{-2} = k_{-2}D^2E\exp(D)\exp(D)\times$ $\times\exp(E)$.

Для системы (14), (15) выполняются три независимых закона сохранения: $A + C = A_0 + C_0 = 1$, $B + D = 1$, $B + C + 2E = 1$, т. е. в механизме (12) участвуют только два независимых реагента. Выразим из этих законов сохранения, например, C, D и B через A и E ($C = 1 - A$, $D = 1 - A + + 2E$, $B = A - 2E$), подставим найденные выражения в (14), (15) и получим эквивалентную систему уравнений

$$A' = -k_1AB\exp(A)\exp(B) + k_{-1}CD\exp(C)\exp(D), \qquad (16)$$

$$E' = k_2B^2\exp(B)\exp(B) -$$
$$- k_{-2}D^2E\exp(D)\exp(D)\exp(E). \qquad (17)$$

Применим соотношения (6)–(11) для оценки значений констант скоростей стадий реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина, описываемой системой (16), (17). В работе [10] для оценки значений констант скоростей стадий использовались усредненные экспериментальные данные (4 точки), измеренные в трех опытах. Расширим эти данные (увеличим число точек) с помощью модельного опыта, решая прямую задачу при значениях констант скоростей стадий [10]. Пересчитаем их в 1/с: $k_1^* = 0.233 \times 0.12 = 0.0280$, $k_2^* = 0.535 \times 0.12 = 0.0642$ при начальных концентрациях $[\mathbf{A}]_0 = 0.12$, $[\mathbf{E}]_0 = 0$ [моль·л$^{-1}$], что соответствует начальным условиям $A_0 = 1$, $E_0 = 0$. Проинтегрируем систему (16), (17) при этих начальных условиях с шагом $\Delta t = 0.1$ на интервале [0, 10], вычислим концентрации реагентов в 11 узловых точках и примем их за исходные данные (см. рисунок). Соединим эти точки кривыми и разобьем их на участки быстрой {1–3}, средней {4–9} и медленной {10–11} релаксации, соответствующие интервалам времени [0, 2] и [3, 8] и [9, 10]. Так как число независимых реагентов $N = 2$ и число неизвестных констант $s^* = 2$, то для выполнения условия (9) $K \times N \le s^*$ достаточно $K \le s^*/N = 1$ участка (любой одной опорной точки). В этом случае, как отмечалось выше, для учета остальных участков систему (8) следует решать для всех трех участков

Константы скоростей стадий реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина окислением 4-*трет*-бутилфенола пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов в зависимости от уровня шума

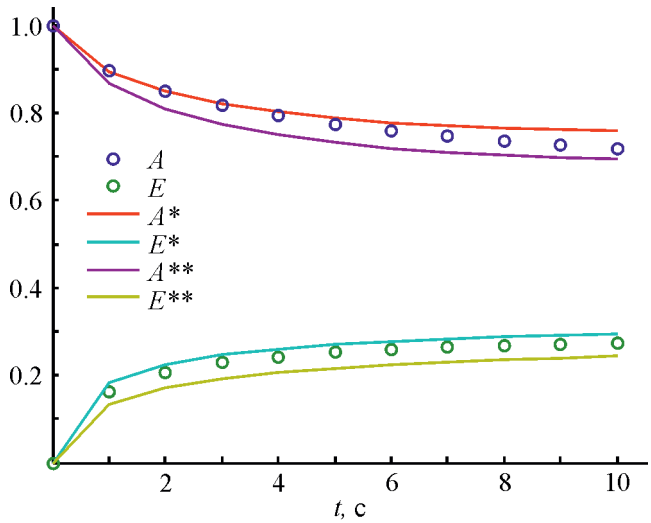
Шум S, %	Константы скоростей стадий, 1/с						Средние значения констант, 1/с		Среднеквадратичное отклонение R_A, %
	$k_{1,1}$	$k_{2,1}$	$k_{1,2}$	$k_{2,2}$	$k_{1,3}$	$k_{2,3}$	$k_{1,\text{средн}}$	$k_{2,\text{средн}}$	
0	0.0306	0.0765	0.0218	0.0708	0.0205	0.0437	0.0243	0.0637	3.2768
5	0.0370	0.0993	0.0268	0.1057	0.0205	0.0437	0.0281	0.0829	2.2984
10	0.0451	0.1220	0.0335	0.1416	0.0205	0.0437	0.0330	0.1025	1.3716
15	0.0553	0.1515	0.0426	0.1961	0.0205	0.0437	0.0395	0.1304	0.8210
20	0.0685	0.1901	0.0554	0.2833	0.0205	0.0437	0.0481	0.1724	1.1989

отдельно (независимо). Выберем три опорные точки в серединах этих участков, рассчитаем в этих точках по формулам (6), (7) концентрации реагентов A_1, E_1, A_2, E_2, A_3, E_3 и скорости их изменения A_1', E_1', A_2', E_2', A_3', E_3'. Подставим полученные значения в уравнения (16), (17) и получим три системы из двух уравнений относительно двух неизвестных:

$$-k_1A_1(A_1 - 2E_1)\exp(A_1)\exp(A_1 - 2E_1) = A_1',\ k_2(A_1 - 2E_1)^2\exp(A_1 - 2E_1)^2 = E_1', \quad (18)$$

$$-k_1A_2(A_2 - 2E_2)\exp(A_2)\exp(A_2 - 2E_2) = A_2',\ k_2(A_2 - 2E_2)^2\exp(A_2 - 2E_2)^2 = E_2', \quad (19)$$

$$-k_1A_3(A_3 - 2E_3)\exp(A_3)\exp(A_3 - 2E_3) = A_3',\ k_2(A_3 - 2E_3)^2\exp(A_3 - 2E_3)^2 = E_3'. \quad (20)$$



Экспериментальные (*точки*) и расчетные зависимости концентраций реагентов **A** и **E** от времени при уровнях шума $S = 0\%$ (A^*, E^*) и $S = 20\%$ (A^{**}, E^{**}).

Решая эти уравнения независимо по формуле (11), найдем три пары значений констант скоростей стадий

$$k_{1,1} = -A_1'/[A_1(A_1 - 2E_1)\exp(A_1)\exp(A_1 - 2E_1)],\quad k_{2,1} = E_1'/[(A_1 - 2E_1)^2\exp(A_1 - 2E_1)^2], \quad (21)$$

$$k_{1,2} = -A_2'/[A_2(A_2 - 2E_2)\exp(A_2)\exp(A_2 - 2E_2)],\quad k_{2,2} = E_2'/[(A_2 - 2E_2)^2\exp(A_2 - 2E_2)^2], \quad (22)$$

$$k_{1,3} = -A_3'/[A_3(A_3 - 2E_3)\exp(A_3)\exp(A_3 - 2E_3)],\quad k_{2,3} = E_3'/[(A_3 - 2E_3)^2\exp(A_3 - 2E_3)^2]. \quad (23)$$

В таблице приведены результаты численного расчета констант скоростей стадий и их средние значения при разном уровне шума.

Для функций неидеальности (13) при уровне шума $S \le 20\%$ решениями обратной задачи с погрешностью $R_A < 3.3\%$ являются интервалы значений констант скоростей стадий $k_1 \in [0.0243, 0.0481]$, $k_2 \in [0.0637, 0.1724]$, которые включают значения констант $k_1^* = 0.0280$, $k_2^* = 0.0642$, рассчитанные в [10] с помощью оптимизационных методов. Экспериментальные значения (точки) и расчетные зависимости нестационарных концентраций реагентов **A** и **E** при разном уровне шума S приведены на рисунке.

Приведенные на рисунке зависимости показывают близость экспериментальных и расчетных значений концентраций реагентов, что подтверждает достаточно высокую точность решения обратной задачи по предлагаемому в данной статье методу.

Выводы

Разработан метод решения обратной задачи химической кинетики для реакций, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе по неидеальным отличным от закона действующих масс кинетическим законам. Метод позволяет по нестационарным экспериментальным данным с учетом

ошибок измерений оценивать интервалы изменения значений констант скоростей стадий без использования оптимизационных алгоритмов. Результативность метода показана на примере реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина, протекающей по неидеальному кинетическому закону Марселина–Де Донде.

Благодарности

Автор выражает благодарность за участие в обсуждении 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] *Исмагилова А. С., Спивак С. И.* Обратные задачи химической кинетики. Saarbrucken: Lap Lambert Acad. Publ., 2013. P. 91–110.

[2] *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.

[3] *Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ботавина М. А., Лапидус 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] *Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I.* The inverse problem solution for catalytic reactions // XXII Intern. Conf. Chem. Reactors (CHEMREACTOR-22). London, Sept. 19–23, 2016. P. 377–378.

[5] *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].

[6] *Bykov V. I., Gorban A. N., Yablonskii G. S.* Description of nonisothermal reactions in terms of Marcelin-de-Donder kinetics and its generalizations // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. N 3–4. P. 261–265. https://doi.org/10.1007/BF02066307

[7] *Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С.* Описание неизотермических реакций в рамках уравнений неидеальной химической кинетики // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239–1248.

[8] *Gorban A. N., Kolokoltsov V. N.* Generalized mass action law and thermodynamics of nonlinear markov processes // Math. Model. Natural Phenom. 2015. V. 10. N 5. P. 16–46. https://doi.org/10.1051/mmnp/201510503

[9] *Talipova R. R., Kharrasov R. U., Agliullin M. R., Badikova A. D., Kutepov B. I.* Selective oxidation of 4-tertbutylphenol by hydrogen peroxide in the presence of titanosilicates // Appl. Petrochem. Res. 2016. N 6. P. 419. https://doi.org/10.1007/s13203-016-0169-7

[10] *Спивак С. И., Кантор О. Г., Морозкин Н. Д.* Контроль качества моделей химической кинетики при решении задачи оптимизации процесса получения 4-*трет*-бутилпирокатехина // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 383–391. https://doi.org/10.31857/S0040357120020189 [*Spivak S. I., Kantor O. G., Morozkin N. D.* Quality control of chemical kinetics models for optimizing the process of obtaining 4-tert-butylpyrocatechol // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. N 3. P. 513–521. https://doi.org/10.1134/S0040579520020177].