

УДК 541.12

## МЕТОД РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО БЕЗГРАДИЕНТНОГО РЕАКТОРА ПО СТАЦИОНАРНЫМ ДАННЫМ

© 2020 г. Н. И. Кольцов\*

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

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

Поступила в редакцию 10.01.2020 г.

После доработки 27.02.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

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

*Ключевые слова:* обратная задача, химические реакции, константы скоростей стадий, стационарная кинетика, неизотермический реактор

**DOI:** 10.31857/S0040357120050115

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач химической кинетики остается задача численного расчета констант скоростей элементарных стадий механизмов химических реакций [1–25]. Существующие подходы к решению таких задач, как правило, используют оптимизационные методы и нестационарные данные, которые позволяют определить интервалы изменений значений только некоторых констант скоростей стадий или комплексов этих констант. Необходимо отметить, что в некоторых работах удалось рассчитать все неизвестные кинетические константы, но тоже с применением оптимизационных методов. Например, в работе [14] найдены все константы реакции гидроалюминирования олефинов на основании изотермических экспериментальных данных в предположении ее протекания по двух-, трех- и четырехстадийному механизму с монотонной кинетикой. В работе [20] описана специфика решения обратной кинетической задачи для колебательных реакций. На примере четырехстадийной изотермической реакции (механизм Грэя–Скотта) показано, что представление экспериментальных данных в виде пар амплитуда–период позволяет получить однозначные оценки параметров кинетической модели методом наименьших квадратов. Отмечено, что традиционные кинетические эксперименты в виде пар концентрация–время дают множество посторонних локальных минимумов и решений. В ра-

боте [24] приведен интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности, представляющий собой симбиоз методов глобальной оптимизации с интервальным эволюционным подходом. Применение этого алгоритма позволяет построить многомерную область в глобальном пространстве кинетических параметров, в то время как в работах многих авторов осуществляется поиск наборов локальных решений либо строятся одно-, двух- или трехмерные проекции областей неопределенности по отдельности. В работе [25] разработан метод решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии без использования оптимизационных методов. Метод основан на использовании данных одного нестационарного эксперимента и нестационарных кинетических законов сохранения (НКЗС), которые позволяют исключить из динамической модели концентрации промежуточных веществ, и применим для механизмов реакций, в каждой элементарной стадии которых участвует хотя бы одно основное вещество. Для реакций, содержащих стадии без участия основных веществ, метод позволяет определить константы скоростей брутто-стадий, полученных объединением этих стадий со стадиями, в которых есть основные вещества. Ниже приведен метод решения обратной кинетической задачи, основанный на использовании данных нескольких стационарных экспе-

риментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов) и линейного температурного закона сохранения. Этот метод позволяет исключить температуру из уравнений стационарности, проверить применимость предполагаемого механизма реакции и определить точечные физические значения и интервалы возможного изменения предэкспонент констант скоростей всех элементарных стадий реакции без использования оптимизационных алгоритмов. Показана эффективность применения метода для многостадийных реакций, протекающих в неизотермическом реакторе идеального смешения, с учетом ошибок определения экспериментальных данных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую через стадии вида



где  $A_k$  – реагенты;  $k = 1, \dots, K$  – номер реагента;  $a_{\pm ik} \geq 0$  – стехиометрические коэффициенты реагента  $A_k$  в стадии  $i = 1, \dots, s$ . Стационарные режимы такой реакции в неизотермическом безградиентном реакторе описываются системой нелинейных алгебраических уравнений [26, 27]

$$\sum_i (a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+i} - r_{-i}) + q^0 A_k^0 - q A_k = 0, \quad k = 1, \dots, K, \quad (2)$$

$$\sum_i Q_i (r_{+i} - r_{-i}) + \alpha (T_x - T) + q^0 T^0 - q T = 0, \quad (3)$$

где  $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$  – стационарные скорости стадий в прямом и обратном направлениях;  $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$  – константы скоростей стадий;  $k_{\pm i0}$  – предэкспоненты;  $E_{\pm i}$  – энергии активации стадий;  $R$  – газовая постоянная;  $A_k$  – концентрации реагентов;  $T$  – температура;  $Q_i$  – тепловые эффекты стадий;  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи;  $T_x$  – температура стенки реактора;  $q^0$  и  $q$  – скорости потока на входе и выходе реактора;  $A_k^0$  и  $T^0$  – начальные условия. Если в реакции существуют линейные стехиометрические законы сохранения (ЛСЗС) вида

$$\sum_k a_{jk} A_k = C_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

где  $\alpha_{jk}$  и  $C_j$  – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС (зависимых реагентов). Как показано в [28], в соответствии с правилом стехиометрии Гиббса [29], точное число ЛСЗС

$$N_s = K - \rho_s, \quad (5)$$

где  $\rho_s \equiv \text{rank}(a_{+ik} - a_{-ik})$  – ранг стехиометрической матрицы. Выразим с помощью ЛСЗС  $N_s$  зависимых реагентов через остальные (независимые) и исключим их из (2)–(3). С учетом этого будем считать, что уравнения (2) включают только независимые реагенты, в качестве которых могут быть выбраны любые реагенты (например, ключевые).

Заметим, что система (2) линейна относительно скоростей стадий, что позволяет выразить их через концентрации реагентов и параметры реакции

$$R_i \equiv r_{+i} - r_{-i} = \delta_{Si} / \delta_S, \quad i = 1, 2, \dots, s, \quad (6)$$

где  $\delta_S \equiv \det(a_{-ik} - a_{+ik}) \neq 0$  – определитель стехиометрической матрицы;  $\delta_{Si}$  – определители матриц, полученных из  $(a_{-ik} - a_{+ik})$  заменой  $k$ -го столбца на  $q^0 A_k^0 - q A_k$ . Выражение (6) возможно не всегда и будет однозначным, только если  $s = K$ . Подставим (6) в (3) и получим линейный температурный закон сохранения (ЛТЗС), связывающий температуру и концентрации реагентов:

$$\sum_i Q_i \delta_{Si} / \delta_S + \alpha (T_x - T) + q^0 T^0 - q T = 0. \quad (7)$$

Этот ЛТЗС позволяет вычислять температуру  $T$  аналитически (точно), т.е. является средством контроля измерений. Резкое отличие расчетных и экспериментальных значений свидетельствует о неадекватности предполагаемого механизма реакции. Выразим  $T$  из (7), подставим ее в (2) и перепишем систему (2)–(3) в эквивалентном виде (без уравнения для  $T$ )

$$\sum_i (a_{-ik} - a_{+ik})(k_{+i0} \exp(-E_{+i}/RT) \prod_k A_k^{a_{+ik}} - k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT) \prod_k A_k^{a_{-ik}}) = q A_k - q^0 A_k^0, \quad (8)$$

где  $T = (\alpha T_x + q^0 T^0 + \sum_i Q_i \delta_{Si} / \delta_S) / (\alpha + q)$ ,  $i = 1, 2, \dots, s$ ,  $k = 1, \dots, K$ .

В открытых системах, в отличие от закрытых, эксперименты с разными начальными условиями характеризуются разными координатами стационарных состояний  $A_k = A_k(k_{\pm i}, q^0, A_k^0, T^0, \dots)$ ,  $T = T(k_{\pm i}, q^0, A_k^0, T^0, \dots)$  и могут служить исходной базой для решения обратных задач. Проведем  $n = 1, 2, \dots, N$  таких экспериментов и измерим координаты стационарных состояний в каждом из них:

$$\begin{aligned} A_{kn} &= A_{kn}(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0, T_n^0, \dots), \\ T_n &= T_n(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0, T_n^0, \dots). \end{aligned} \quad (9)$$

Подставим (9) в (8) и получим систему  $M = K \times N$  уравнений, линейных по предэкспонентам констант скоростей стадий:

$$\sum_i (a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+in} - r_{-in}) + q^0 A_{kn}^0 - q A_{kn} = 0, \quad (10)$$

где  $r_{\pm in} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT_n)$ ;  $k = 1, \dots, K$ ;  $n = 1, \dots, N$ . Эти уравнения решаются при

$$M \leq 2s. \quad (11)$$

При  $M = 2s$  (для выполнимости (6) необходимо  $s = K$ ) предэкспоненты констант скоростей всех стадий определяются однозначно:

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, s, \quad (12)$$

где  $\Delta = \Delta(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, \dots) \neq 0$  и  $\Delta_{\pm i} = \Delta_{\pm i}(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, \dots)$  – главный и вспомогательный определители системы (10). Эти предэкспоненты будут физическими только при выполнении условий

$$\Delta_{+i}\Delta > 0, \quad \Delta_{-i}\Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (13)$$

При  $M < 2s$  система (10) становится вырожденной и предэкспоненты констант скоростей стадий определяются неоднозначно:

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i, KN} / \Delta_{KN}, \quad i = 1, \dots, K \times N, \quad (14)$$

где  $\Delta_{KN} = \Delta(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, k_{\pm i0*}) \neq 0$  и  $\Delta_{\pm i, KN} = \Delta_{\pm i}(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, k_{\pm i0*})$  – главный и вспомогательный определители системы из  $M$  уравнений;  $k_{\pm i*}, i^* = 1, \dots, 2s - M$  – независимые константы (их значения не определяются однозначно и могут быть заданы произвольно, например  $k_{\pm i*} = 0$ ), условия физичности которых аналогичны (13). При  $M > 2s$  или невыполнимости хотя бы одного из условий (13) обратная задача не имеет физических решений при данном выборе начальных условий для мультиэкспериментов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек или применять оптимизационные алгоритмы, например, на основе метода наименьших квадратов. Варьирование различных комбинаций начальных условий дает интервал изменения возможных значений искомого предэкспонента констант скоростей стадий. Если ни один из наборов начальных условий не дает физических решений, то обратная задача неразрешима и необходимо уточнить данные экспериментов. Отметим, что соотношения (8) включают минимум стационарных экспериментальных данных и поэтому являются более точными, чем алгоритмы, использующие нестационарные экспериментальные данные.

### ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Рассмотрим применение метода на примерах  $s$ -стадийных реакций с  $K$  независимыми реагентами при использовании  $N = 2$  экспериментов с различными начальными условиями. Тогда, согласно (12), предэкспоненты констант скоростей всех стадий определяются однозначно при  $K = s$ .

Это условие выполняется, например, для рассмотренных ниже двухстадийной обратимой реакции с двумя независимыми реагентами или трех- и четырехстадийных обратимых реакций с тремя и четырьмя независимыми реагентами.

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



Для нее система (2)–(3) для реагентов  $A, B, C, D$  и температуры запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\ r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\ r_{+2} - r_{-2} + q^0 D^0 - qD &= 0, \\ Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \\ + a(T_x - T) + q^0 T^0 - qT &= 0, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где  $r_{+1} = k_{+1}A, r_{-1} = k_{-1}B, r_{+2} = k_{+2}B, r_{-2} = k_{-2}CD, k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ . Стехиометрическая матрица схемы этой реакции содержит две строки и четыре столбца (1 -1 0 0; 0 1 -1 -1). Ее ранг  $\rho_s = 2$  и, согласно (5), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов)  $N_s = 4 - 2 = 2$ . Следовательно, система (1.2) имеет два ЛСЗС, вид которых нетрудно установить:  $A + B + C = 1$  и  $C = D$ . Выберем в качестве независимых реагентов  $A$  и  $C$ , выразим с помощью ЛСЗС остальные реагенты и получим систему из трех уравнений

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\ Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \\ + a(T_x - T) + q^0 T^0 - qT &= 0, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где  $r_{+1} = k_{+1}A, r_{-1} = k_{-1}(1 - A - C), r_{+2} = k_{+2}(1 - A - C), r_{-2} = k_{-2}C^2, k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ .

Выразим, согласно (6)–(7), из первых двух уравнений этой системы скорости стадий  $R_1 = r_{+1} - r_{-1} = q^0 A^0 - qA, R_2 = r_{+2} - r_{-2} = -(q^0 C^0 - qC)$ , подставим их в третье и найдем ЛТЗС  $Q_1 R_1 - Q_2 R_2 + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT = 0$ . Выразим температуру  $T$  из данного ЛТЗС, подставим ее в первые два уравнения (1.3) и перепишем систему (1.3) в эквивалентном виде (8) без уравнения для  $T$ :

$$\begin{aligned} -k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)A + k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT) \times \\ \times (1 - A - C) + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)(1 - A - C) - \\ - k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)C^2 + q^0 C^0 - qC &= 0, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где  $T = [\alpha T_x + q^0 T^0 + Q_1(q^0 A^0 - qA) - Q_2(q^0 C^0 - qC)] / (\alpha + q)$ . Заддим произвольно  $k_{+10}^* = 1, k_{-10}^* =$

**Таблица 1.** Погрешность решений обратной задачи для реакции (1.1) в зависимости от начальных условий при отсутствии шума,  $S = 0$ 

$A_1^0$	$C_1^0$	$A_2^0$	$C_2^0$	$k_{+10}$	$k_{-10}$	$k_{+20}$	$k_{-20}$	$E, \%$
1	0	0	1	0.9998	0.9996	1.0007	1.0038	0.0979
1	0	3/4	1/4	1.0001	1.0006	0.9996	0.9966	0.0875
1	0	1/4	3/4	0.9997	0.9994	1.0011	1.0060	0.1524
1	0	1/2	1/2	0.9995	0.9987	1.0021	1.0125	0.3191

$E = 100[\sum(k_{i0}^* - k_{i0})^2]^{0.5}/2s$  – среднеквадратическое отклонение “истинных” значений предэкспонент констант скоростей стадий от расчетных.

$= 1, k_{+20}^* = 1, k_{-20}^* = 1$  и будем считать их “истинными” значениями предэкспонент констант скоростей стадий реакции. Выберем с учетом ЛСЗС и условий физичности (13) начальные условия для двух экспериментов, например  $q = q^0 = 1, \alpha = 0, Q_1 = Q_2 = 1, E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = 1, R = 2, T^0 = 300, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = D_1^0 = 0$  и  $A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = D_2^0 = 0$ . Решим численно систему (1.4) для выбранных начальных условий, найдем координаты двух стационарных состояний  $(A_1, C_1, T_1), (A_2, C_2, T_2)$  и примем их за экспериментальные значения. Найдем с помощью ЛТЗС точные значения температур  $T_1, T_2$  и убедимся, что они близки к экспериментальным значениям. Подставим эти значения в (1.4) и получим систему линейных уравнений по предэкспонентам констант скоростей стадий:

$$\begin{aligned} -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 + q^0A_1^0 - qA_1 &= 0, \\ k_{+20}E_{+21}^*B_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 + q^0C_1^0 - qC_1 &= 0, \\ -k_{+10}E_{+21}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 + q^0A_2^0 - qA_2 &= 0, \\ k_{+20}E_{+22}^*B_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2 + q^0C_2^0 - qC_2 &= 0, \end{aligned} \quad (1.5)$$

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

$S, \%$	$k_{+10}$	$k_{-10}$	$k_{+20}$	$k_{-20}$	$E, \%$
0	0.9998	0.9996	1.0007	1.0038	0.0979
1	0.9809	0.9996	1.0102	1.0038	0.5489
2	0.9624	0.9996	1.0197	1.0038	1.0646
3	0.9443	0.9996	1.0292	1.0038	1.5754
4	0.9265	0.9996	1.0387	1.0038	2.0796
5	0.9090	0.9996	1.0482	1.0038	2.5769
10	0.8260	0.9995	1.0957	1.0037	4.9644

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

где  $B_1 = 1 - A_1 - C_1, B_2 = 1 - A_2 - C_2, E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/RT_1), E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/RT_1), E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/RT_1), E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/RT_1), E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/RT_2), E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/RT_2), E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/RT_2), E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/RT_2)$ . Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными начальными условиями (см. табл. 1).

Из табл. 1 видно, что найденные значения предэкспонент констант скоростей стадий слабо зависят от выбора начальных условий. Устойчивость метода оценивалась вариацией “истинных” значений предэкспонент. Например, для “истинных” значений  $k_{+10}^* = 1, k_{-10}^* = 2, k_{+20}^* = 3, k_{-20}^* = 4$  (остальные параметры те же) метод дает  $k_{+10} = 1.0, k_{-10} = 1.9995, k_{+20} = 3.0012, k_{-20} = 4.0048$  ( $E = 0.1248$ ).

Для более “жестких” значений  $k_{+10}^* = 1, k_{-10}^* = 0.1, k_{+20}^* = 10, k_{-20}^* = 100$  получим  $k_{+10} = 1.0, k_{-10} = 0.1, k_{+20} = 10.1514, k_{-20} = 101.6113$  ( $E = 40.4592$ ). Как видно, метод устойчив. Влияние ошибок измерений концентраций реагентов (шума) на ошибки метода показано в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с ростом уровня шума до 10% погрешность определения предэкспонент констант скоростей стадий  $E$  не превышает 5%. Поэтому решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы  $k_{+10} \in [0.8260, 0.9998], k_{-10} \in [0.9995, 0.9996], k_{+20} \in [1.0007, 1.0007], k_{-20} \in [1.0037, 1.0038]$ , которые близки к “истинным” значениям предэкспонент констант скоростей стадий.

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



**Таблица 3.** Погрешность решений обратной задачи для реакции (2.1) в зависимости от начальных условий при отсутствии шума,  $S = 0$

$A_1^0$	$B_1^0$	$C_1^0$	$A_2^0$	$B_2^0$	$C_2^0$	$k_{+10}$	$k_{-10}$	$k_{+20}$	$k_{-20}$	$k_{+30}$	$k_{-30}$	$E, \%$
1	0	0	0	1	0	0.9998	0.9999	1.0003	1.0008	0.9960	0.9960	0.0214
1	0	0	1/2	1/2	0	1.0001	1.0003	0.9987	0.9985	1.0012	1.0003	0.0505
1	0	0	1/2	0	1/2	1.0048	1.0064	0.9997	0.9999	0.9954	0.9977	0.2012
1	0	0	1/2	1/2	1/2	1.0002	1.0005	1.0005	1.0012	1.0008	1.0002	0.0345

Для нее система (2)–(3) по реагентам **A**, **B**, **C** и температуре запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 -r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\
 r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\
 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\
 Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \\
 + a(T_x - T) + q^0 T^0 - qT &= 0,
 \end{aligned} \quad (2.2)$$

где  $r_{+1} = k_{+1}A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}B$ ,  $r_{+2} = k_2A$ ,  $r_{-2} = k_{-2}C^2$ ,  $r_{+3} = k_3BC$ ,  $r_{-3} = k_{-3}A$ ,  $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ . Стехиометрическая матрица схемы (2.1) содержит три строки и три столбца (1 -1 0; 1 0 -2; -1 1 1). Ее ранг  $\rho_s = 3$  и, согласно (5), точное число ЛСЗС  $N_s = 0$ . Следовательно, в этой реакции нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Выразим, согласно (6)–(8), из первых трех уравнений системы (2.2) скорости стадий  $R_1 = r_{+1} - r_{-1} = 2(q^0 A^0 - qA) + q^0 B^0 - qB + q^0 C^0 - qC$ ,  $R_2 = r_{+2} - r_{-2} = q^0 A^0 - qA + q^0 B^0 - qB$ ,  $R_3 = r_{+3} - r_{-3} = 2(q^0 A^0 - qA) + 2(q^0 B^0 - qB) + q^0 C^0 - qC$ , подставим их в четвертое уравнение, найдем из него  $T$ , подставим  $T$  в (2.2) и перепишем (2.2) с учетом ЛТЗС:

$$\begin{aligned}
 -r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\
 r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\
 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 C^0 - qC &= 0,
 \end{aligned} \quad (2.3)$$

где  $r_1 = k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)A$ ,  $r_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT)B$ ,  $r_2 = k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)A$ ,  $r_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)C^2$ ,  $r_3 = k_{+30} \exp(-E_3/RT)BC$ ,  $r_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/RT)A$ ,  $T = (\alpha T_x + q^0 T^0 + Q_1 R_1 + Q_2 R_2 + Q_3 R_3)/(\alpha + q)$ . Зададим “истинные” значения предэкспонент  $k_{+10}^* = 1$ ,  $k_{-10}^* = 1$ ,  $k_{+20}^* = 1$ ,  $k_{-20}^* = 1$ ,  $k_{+30}^* = 1$ ,  $k_{-30}^* = 1$  и произвольные параметры реакции  $Q_1 = Q_2 = Q_3 = 1$ ,  $\alpha = 0$ ,  $T^0 = 300$ ,  $R = 2$ ,  $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = 1$ . В этой реакции нет ЛСЗС, поэтому достаточно выбрать начальные условия для двух экспериментов с учетом условий физичности (13), например:  $q = q^0 = 1$ ,  $A_1^0 = 1$ ,  $B_1^0 = 0$ ,  $C_1^0 = 0$  и  $A_2^0 = 1$ ,  $B_2^0 = 0$ ,  $C_2^0 = 0$ . Рассчитаем для них координаты двух стационарных состояний ( $A_1, B_1, C_1, T_1$ ) и ( $A_2, B_2, C_2, T_2$ ) и примем их за экспериментальные

значения. Рассчитаем  $T_1, T_2$  с помощью ЛТЗС и убедимся, что они близки к экспериментальным значениям. Подставим найденные значения двух стационарных состояний в (2.3):

$$\begin{aligned}
 -k_{+10} E_{+11}^* A_1 + k_{-10} E_{-11}^* B_1 - k_{+20} E_{+21}^* A_1 + \\
 + k_{-20} E_{-21}^* C_1^2 + k_{+30} E_{+31}^* B_1 C_1 - \\
 - k_{-30} E_{-31}^* A_1 + q^0 A_1^0 - qA_1 &= 0, \\
 k_{+10} E_{+11}^* A_1 - k_{-10} E_{-11}^* B_1 - k_{+30} E_{+31}^* B_1 C_1 + \\
 + k_{-30} E_{-31}^* A_1 + q^0 B_1^0 - qB_1 &= 0, \\
 2k_{+20} E_{+21}^* A_1 - 2k_{-20} E_{-21}^* C_1^2 - k_{+30} E_{+31}^* B_1 C_1 + \\
 + k_{-30} E_{-31}^* A_1 + q^0 C_1^0 - qC_1 &= 0, \\
 -k_{+10} E_{+12}^* A_2 + k_{-10} E_{-12}^* B_2 - k_{+20} E_{+22}^* A_2 + \\
 + k_{-20} E_{-22}^* C_2^2 + k_{+30} E_{+32}^* B_2 C_2 - \\
 - k_{-30} E_{-32}^* A_2 + q^0 A_2^0 - qA_2 &= 0, \\
 k_{+10} E_{+12}^* A_2 - k_{-10} E_{-12}^* B_2 - k_{+30} E_{+32}^* B_2 C_2 + \\
 + k_{-30} E_{-32}^* A_2 + q^0 B_2^0 - qB_2 &= 0, \\
 2k_{+20} E_{+22}^* A_2 - 2k_{-20} E_{-22}^* C_2^2 - k_{+30} E_{+32}^* B_2 C_2 + \\
 + k_{-30} E_{-32}^* A_2 + q^0 C_2^0 - qC_2 &= 0,
 \end{aligned} \quad (2.4)$$

где  $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/RT_1)$ ,  $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/RT_1)$ ,  $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/RT_1)$ ,  $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/RT_1)$ ,  $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/RT_1)$ ,  $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/RT_1)$ ,  $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/RT_2)$ ,  $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/RT_2)$ ,  $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/RT_2)$ ,  $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/RT_2)$ ,  $E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/RT_2)$ ,  $E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/RT_2)$ . Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными начальными условиями (см. табл. 3).

Из табл. 3 видно, что расчетные значения констант слабо зависят от начальных условий. Для более жестких “истинных” значений констант,

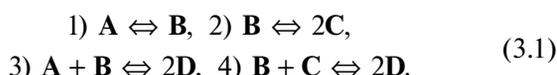
**Таблица 4.** Погрешность решений обратной задачи для реакции (2.1) в зависимости от уровня шума ( $A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = 0$ )

$S, \%$	$k_{+10}$	$k_{-10}$	$k_{+20}$	$k_{-20}$	$k_{+30}$	$k_{-30}$	$E, \%$
0	0.9998	0.9999	1.0003	1.0008	0.9960	0.9960	0.0214
1	0.9607	1.0006	0.9274	0.9139	0.8861	0.9926	2.9816
2	0.9225	1.0013	0.8558	0.8302	0.7766	0.9857	5.8977
3	0.8849	1.0019	0.7856	0.7493	0.6710	0.9789	8.7352
4	0.8480	1.0025	0.7166	0.6713	0.5691	0.9723	11.4969
5	0.8118	1.0031	0.6489	0.5959	0.4708	0.9658	14.1857
10	0.6401	1.0061	0.3281	0.2561	0.0280	0.9348	26.6273

например,  $k_{+10}^* = 1, k_{-10}^* = 0.1, k_{+20}^* = 2, k_{-20}^* = 0.2, k_{+30}^* = 3, k_{-30}^* = 0.3$  метод дает  $k_{+10} = 0.9998, k_{-10} = 0.0999, k_{+20} = 2.0011, k_{-20} = 0.2007, k_{+30} = 2.9972, k_{-30} = 0.2089$  ( $E = 0.0332$ ). Для еще более “жестких” значений  $k_{+10}^* = 1, k_{-10}^* = 0.1, k_{+20}^* = 10, k_{-20}^* = 100, k_{+30}^* = 1000, k_{-30}^* = 0.001$  получим  $k_{+10} = 1, k_{-10} = 0.1, k_{+20} = 10.0001, k_{-20} = 100.0001, k_{+30} = 999.9980, k_{-30} = 0.0011$  ( $E = 0.0038$ ). Влияние шума на ошибки вычислений показано в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что с ростом уровня шума до 5% погрешность определения предэкспонент констант не превышает 15%. При дальнейшем повышении уровня шума метод начинает терять устойчивость. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом 5% шума) можно считать интервалы  $k_{+10} \in [0.8118, 0.9998], k_{-10} \in [0.9999, 1.0031], k_{+20} \in [0.6489, 1.0003], k_{-20} \in [0.5959, 1.0008], k_{+30} \in [0.4708, 0.9960], k_{-30} \in [0.9658, 0.9960]$ , которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

**Пример 3.** Рассмотрим четырехстадийную схему реакции



Для нее система (2)–(3) для реагентов **A, B, C, D** и температуры запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} - \\ - r_{+4} + r_{-4} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\ 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\ 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4} + q^0 D^0 - qD &= 0, \\ Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \\ + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) + a(T_x - T) + q^0 T^0 - qT &= 0, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где  $r_{+1} = k_{+1}A, r_{-1} = k_{-1}B, r_{+2} = k_2B, r_{-2} = k_{-2}C^2, r_{+3} = k_{+3}AB, r_{-3} = k_{-3}D^2, r_{+4} = k_{+4}BC, r_{-4} = k_{-4}D^2, k_{\pm i} = k_{\pm i} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ . Для схемы (3.1)  $\rho_s = 4$  и  $N_s = 0$ . Следовательно, в этой системе нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Согласно (6)–(8) из первых четырех уравнений этой системы находим  $R_1 = r_{+1} - r_{-1} = qA - q^0 A^0 + 2(qB - q^0 B^0) + 3(qC - q^0 C^0)/2, R_2 = r_{+2} - r_{-2} = qA - q^0 A^0 + qB - q^0 B^0 + qC - q^0 C^0 + qD - q^0 D^0, R_3 = r_{+3} - r_{-3} = 2(q^0 A^0 - qA) + 2(q^0 B^0 - qB) + q^0 C^0 - qC + 3(q^0 D^0 - qD)/2, R_4 = r_{+4} - r_{-4} = 2(qA - q^0 A^0) + 2(qB - q^0 B^0) + qC - q^0 C^0 + 2(qD - q^0 D^0)$ , подставим их в четвертое, найдем отсюда  $T$ , подставим в (3.2) и перепишем (3.2) в виде

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} - \\ - r_{+4} + r_{-4} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\ 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\ 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4} + q^0 D^0 - qD &= 0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $r_{+1} = k_{+1} \exp(-E_{+1}/RT)A, r_{-1} = k_{-1} \exp(-E_{-1}/RT)B, r_{+2} = k_{+2} \exp(-E_{+2}/RT)B, r_{-2} = k_{-2} \exp(-E_{-2}/RT)C^2, r_{+3} = k_{+3} \exp(-E_{+3}/RT)AB, r_{-3} = k_{-3} \exp(-E_{-3}/RT)D^2, r_{+4} = k_{+4} \exp(-E_{+4}/RT)BC, r_{-4} = k_{-4} \exp(-E_{-4}/RT)D^2, T = (\alpha T_x + q^0 T^0 + Q_1 R_1 + Q_2 R_2 + Q_3 R_3 + Q_4 R_4) / (\alpha + q)$ .

Зададим “истинные” значения констант скоростей стадий  $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1, k_{+3}^* = 1, k_{-3}^* = 1, k_{+4}^* = 1, k_{-4}^* = 1$  и  $Q_1 = 1; Q_2 = 1; Q_3 = 1, Q_4 = 1, \alpha = 0, T^0 = 300, R = 2, E_{+1} = 1, E_{-1} = 1, E_{+2} = 1, E_{-2} = 1, E_{+3} = 1, E_{-3} = 1, E_{+4} = 1, E_{-4} = 1$ . В этой реакции тоже нет ЛСЗС, поэтому зададим начальные условия для двух экспериментов с учетом условий физичности (13), например:  $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$  и  $A_1^0 = 0, B_1^0 = 1, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$ . Рассчитаем для них координаты стационарных состояний численно и аналитически, убедимся в выполнении ЛТЗС, подставим найденные значения в (3.3) и получим систему линейных уравне-

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

$S, \%$	$k_{+10}$	$k_{-10}$	$k_{+20}$	$k_{-20}$	$k_{+30}$	$k_{-30}$	$k_{+40}$	$k_{-40}$	$E, \%$
0	1.0003	1.0007	0.9969	0.9900	0.9991	0.9970	1.0016	1.0026	0.1420
0.005	1.0018	0.9784	1.0795	1.1678	0.9082	1.0339	0.8394	0.4159	8.0188
0.0075	1.0025	0.9673	1.1206	1.2554	0.8634	1.0520	0.7594	0.1266	12.0081
0.01	1.0033	0.9562	1.1614	1.3421	0.8190	1.0700	0.6802	-0.1599	15.9605

ний для определения предэкспонент констант скоростей стадий. Результаты ее решения в зависимости от уровня шума приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что при уровне шума до 0.01% ошибка метода не превышает 12%. При дальнейшем росте уровня шума метод теряет устойчивость. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы  $k_{+10} \in [1.0003, 1.0025]$ ,  $k_{-10} \in [0.9673, 1.0007]$ ,  $k_{+20} \in [0.9969, 1.1206]$ ,  $k_{-20} \in [0.9900, 1.2554]$ ,  $k_{+30} \in [0.8634, 0.9991]$ ,  $k_{-30} \in [0.9970, 1.0520]$ ,  $k_{+40} \in [0.7594, 1.0016]$ ,  $k_{-40} \in [0.1266, 1.0026]$ , которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан метод определения интервалов изменения значений предэкспонент констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по данным серии стационарных экспериментов, проводимых в открытом безградиентном неизотермическом реакторе при разных начальных условиях (мультиэкспериментах). Отличие этого метода от существующих состоит в следующем: 1) оценка констант скоростей всех стадий реакции осуществляется без использования оптимизационных алгоритмов; 2) используется линейный температурный закон сохранения, который позволяет уменьшить размерность системы уравнений стационарности и аналитически точно вычислять стационарные значения температуры по экспериментальным значениям концентраций реагентов и проверять корректность предполагаемого механизма реакции. Получены условия применимости метода для решения обратной задачи химической кинетики. Результативность и устойчивость метода показаны на примерах многостадийных нелинейных химических реакций, протекающих в стационарном режиме с различным уровнем шума в открытом неизотермическом реакторе идеального смешения.

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

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_k$	концентрации реагентов, мол. д.
$A_k^0$	концентрации реагентов на входе реактора, мол. д.
$a_{\pm ik}$	стехиометрические коэффициенты
$E_{\pm i}$	энергии активации стадий, Дж/моль
$k_{\pm i}$	константы скоростей стадий, 1/с
$k_{\pm i0}$	предэкспоненты констант скоростей стадий, 1/с
$Q_i$	тепловые эффекты стадий, К
$q$	скорость потока на выходе реактора, 1/с
$q^0$	скорость потока на входе реактора, 1/с
$R$	газовая постоянная, Дж/(моль К)
$r_{\pm i}$	скорости стадий, 1/с
$T$	стационарная температура, К
$T^0$	начальная температура, К
$T_x$	температура стенки реактора, К
$\alpha$	коэффициент теплопередачи, 1/с

### ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
$i$	номер стадии
$k$	номер реагента
$n$	номер эксперимента

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукашенко В.Н. О разрешимости задач определения кинетических констант сложной химической реакции при неполной информации о векторе концентраций // Теор. осн. хим. технол. 1980. Т. 14. № 1. С. 86.
2. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В. К определению числа и формы комплексов констант скоростей стадий каталитических реакций // Докл. Акад. наук СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 401.
3. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В. К определению числа стационарных экспериментов для нахождения параметров кинетических моделей каталитических реакций // Журн. физ. хим. 1989. Т. 63. № 4. С. 1125.

4. Денисов А.М. Введение в теорию обратных задач. М.: МГУ, 1994.
5. Тихонов А., Леонов А., Ягола А. Нелинейные некорректные задачи. М.: Наука, 1995.
6. Романов В.Г. Устойчивость в обратных задачах. М.: Научный мир, 2005.
7. Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Philadelphia: SIAM, 2005.
8. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Чувашский ун-т, 2007.
9. Кабанихин С.И. Обратные и некорректные задачи. Новосибирск: Сибирское научное издательство, 2009.
10. Ольховой А.Ф. Обратные некорректные задачи. Введение в проблематику. Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2009.
11. Kaipio J., Somersalo E. Statistical and Computational Inverse Problems. New York: Springer, 2010.
12. Сизиков В.С. Обратные прикладные задачи и MatLab. СПб.: Лань, 2011.
13. Ватульян А.О., Беляк О.А., Сухов Д.Ю., Явруян О.В. Обратные и некорректные задачи. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2011.
14. Исмаилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lambert Academic, 2013.
15. Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H. Parameter Estimation and Inverse Problems. New York: Elsevier, 2013.
16. Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. Analysis and simulation of the nonlinear kinetics of reacting chemical systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 128. [Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование нелинейной кинетики химических реагирующих систем // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 2. С. 173.]
17. Shatalov M.Yu., Fedotov S.I., Shatalov Yu.M. New methods of determination of kinetic parameters of theoretical models from experimental data // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 207. [Шаталов М.Ю., Федотов С.И., Шаталов Ю.М. Новый метод определения кинетических параметров теоретических моделей на основе экспериментальных данных // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 3. С. 260.]
18. Yablonsky G.S. Decoding complexity of chemical reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 551.
19. Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н. Обратные задачи и методы их решения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
20. Katsman E.A., Sokolova I.V., Temkin O.N. Solution of the reverse kinetic problem for oscillatory reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 2. P. 175. [Кацман Е.А., Соколова И.В., Темкин О.Н. Решение обратной кинетической задачи для колебательных реакций // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 2. С. 190.]
21. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком, 2015.
22. Shatalov M.Yu., Demidov A.S., Fedotov I.A. Estimating the parameters of chemical kinetics equations from the partial information about their solution // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 2. P. 148. [Шаталов М.Ю., Демидов А.С., Федотов И.А. Оценка параметров уравнений химической кинетики по частичной информации об их решении // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 2. С. 153.]
23. Воскобойников Ю.Е., Мицель А.А. Некорректные задачи математической физики. Томск: ТУСУР, 2018.
24. Sahibgarieva M.V. Interval Algorithm for the Global Search of Uncertainty Domains in Simulating the Kinetics of Complex Chemical Reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 3. P. 389. [Сахибгареева М.В. Интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности при моделировании кинетики сложных химических реакций // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 3. С. 302.]
25. Fedotov V.Kh., Kol'tsov 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. № 5. P. 753. [Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии // Хим. физ. 2016. Т. 35. № 10. С. 9.]
26. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Оптимизация в химической технологии. Казань: КДУ, 2008.
27. Ziyatdinov N.N. Modeling and Optimization of Chemical-Technological Processes and Systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 889. [Зиятдинов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 5. С. 546.]
28. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Линейные инварианты в формальной кинетике химических реакций // Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
29. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.: ГИТЛ, 1950.