

УДК 541.124/128

## ЛИНЕЙНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ В ОТКРЫТОМ БЕЗГРАДИЕНТНОМ ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

© 2021 г. Н. И. Кольцов\*

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

\*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

Найдены новые линейные концентрационные и температурные законы сохранения для химических реакций, протекающих по нелинейным механизмам в открытом неизотермическом реакторе идеального смешения. Такие законы связывают нестационарные значения концентраций и температуры с начальными условиями и тепловыми эффектами реакций и могут использоваться для идентификации механизмов химических реакций.

*Ключевые слова:* химическая кинетика, неизотермический безградиентный реактор, линейные концентрационные и температурные законы сохранения

DOI: 10.31857/S0040357121020032

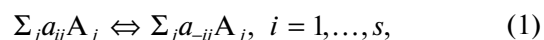
### ВВЕДЕНИЕ

Линейные законы сохранения (ЛЗС) представляют собой комбинации нестационарных значений концентраций реагентов, температуры и других параметров реакции, сохраняющие постоянные значения в течение всей реакции (автономные инварианты). К настоящему времени известно [1–6], что в закрытом неизотермическом реакторе идеального смешения (НРИС) всегда выполняются концентрационные стехиометрические ЛЗС (ЛСЗС), число которых равно числу различных (независимых) атомов реагентов. Кроме ЛСЗС, в закрытом реакторе могут выполняться и более сложные концентрационные кинетические ЛЗС (ЛКЗС), зависящие от особенностей кинетики химической реакции. В закрытых системах могут выполняться и температурные ЛЗС (ЛТЗС). В открытых идеальных системах, из-за переменного потока реагентов, эти закономерности нарушаются и ЛЗС могут вообще отсутствовать. Поэтому, обнаружить ЛЗС, в особенности – температурные, в открытых системах сложнее и в настоящее время механизмы их формирования и методы установления не известны. В связи с этим целью данной работы является разработка метода установления концентрационных и температурных ЛЗС в сложных химических реакциях, протекающих по линейным и нелинейным механизмам в открытом НРИС. Идея метода состоит в использовании двух или более диффе-

ренциальных соотношений, которые являются обобщением аналогичных ЛЗС в закрытых системах. Эти соотношения представляют собой обыкновенные линейные дифференциальные уравнения, которые интегрируются аналитически и позволяют получать новые концентрационные и температурные законы сохранения.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через нелинейные стадии вида



где  $a_{ij}$ ,  $a_{-ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагентов  $A_j$ ,  $j = 1, \dots, n$  в левых и правых частях стадии  $i$ . Динамика такой реакции в открытом и закрытом неизотермическом реакторе идеального смешения в рамках закона действующих масс описывается системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [7–12]:

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$T' = \beta \sum_i (r_i - r_{-i}) Q_i^* + \alpha (T_x - T) + q_0 T_0 - q T$ ,  
где  $A_j = A_j(t)$  – концентрации реагентов, мол. доли;  $t$  – время, с;  $T$  – температура реакционной смеси, К;  $T_x$  – температура стенки реактора, К;  $r_i = k_i \prod_j A_j^{a_{ij}}$ ,  $r_{-i} = k_{-i} \prod_j A_j^{a_{-ij}}$  – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с;  $k_i =$

$= k_{i0} \exp(-E_i/RT)$ ,  $k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT)$  – константы скоростей стадий, 1/с;  $k_{i0}$ ,  $k_{-i0}$  – предэкспоненты, 1/с;  $R \approx 8.314$ , Дж/(моль К);  $E_i$ ,  $E_{-i}$  – энергии активации стадий, Дж/моль;  $A_{j0}$ ,  $T_0$  – начальные условия (н. у.);  $q_0$ ,  $q$  – начальная и текущая скорости потока реакционной смеси в реакторе,

1/с;  $Q_i^*$  – тепловые эффекты стадий, Дж/моль;  $\beta \equiv 1/C_p$ , моль К/Дж;  $C_p$  – удельная теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль К);  $\alpha \equiv \beta \gamma SM/(\rho V)$ , 1/с;  $\gamma$  – коэффициент теплопередачи, Дж/(с м<sup>2</sup> К);  $S$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>;  $M$  – молекулярная масса, кг/моль;  $\rho$  – плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $V$  – объем реактора, м<sup>3</sup>. Перепишем эту систему в безразмерном виде (аналог классических моделей [7–10]):

$$A'_j = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (3)$$

$$\theta' = \sum_i (r_i - r_{-i}) Q_i + \alpha (\theta_x - \theta) + q_0 \theta_0 - q \theta,$$

здесь  $\theta = T/T_0$  – безразмерная температура;  $r_i = k_{i0} \exp(-E_i/R\theta T_0) \Pi_j A_k^{a_{ij}}$ ,  $r_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/R\theta T_0) \times \Pi_j A_k^{a_{-ij}}$  – скорости стадий;  $\theta_x = T_x/T_0$ ;  $\theta_0 = 1$ ;  $Q_i = \beta Q_i^*/T_0$ . При  $q = q_0 = 0$  эти уравнения описывают закрытый НРИС и позволяют найти точное число независимых концентрационных ЛЗС для закрытых систем  $N = n - P$  [1–4] и их конкретный вид [5, 6]:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = C_m, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где  $P$  – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов ( $a_{-ij} - a_{ij}$ );  $\alpha_{mj}$  – константы, зависящие от стехиометрии стадий;  $C_m$  – константы нормирования. Если при этом и  $\alpha = 0$  (идеальный закрытый НРИС), то могут также выполняться и независимые температурные ЛЗС вида

$$\sum_j \beta_{kj} A_j + \theta = C_k, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где  $\beta_{kj}$  – константы, зависящие от температурных параметров стадий реакции;  $C_k$  – константы нормирования.

При  $q \neq q_0$  уравнения (1)–(3) перестают описывать закрытый НРИС, и алгебраические ЛЗС вида (4)–(5) не выполняются и замещаются более общими дифференциальными соотношениями

$$\sum_j \alpha_{mj} A'_j = q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} - q \sum_j \alpha_{mj} A_j, \quad m_j = 1, 2, \dots, \quad (6)$$

$$\sum_j \beta_{kj} A'_j + \theta' = q_0 (\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) - q (\sum_j \beta_{kj} A_j + \theta), \quad k_j = 1, 2, \dots \quad (7)$$

Эти соотношения являются линейными ОДУ относительно комбинаций реагентов и температуры, и, поэтому, интегрируются аналитически

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} \times [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m_j = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

$$q (\sum_j \beta_{kj} A_j + \theta) = (\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) \times [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad k_j = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Эти равенства, рассмотренные попарно (обозначим номера этих пар индексами  $m_{j1}$ ,  $m_{j2}$ ), позволяют исключить из них время и получить не зависящие от времени новые концентрационные и температурные ЛЗС для открытого реактора

$$\sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{j2} = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{j2}, \quad m_{j1}, \quad m_{j2} = 1, 2, \dots, \quad (10)$$

$$\sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{j2} + \theta_0) = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{j2} + \theta), \quad m_{j1}, \quad m_{j2} = 1, 2, \dots \quad (11)$$

Эти ЛЗС зависят только от стехиометрии и тепловых эффектов стадий, концентраций реагентов и температуры, но не зависят от констант скоростей стадий. Это позволяет использовать их для решения обратных задач по идентификации механизмов химических реакций [13–19].

На практике ЛЗС (10)–(11) удобнее использовать в следующем эквивалентном виде (с постоянными правыми частями)

$$K_m(t) \equiv \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} / \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{j2} = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} / \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{0j2}, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (12)$$

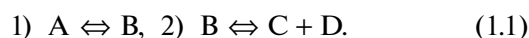
$$L_k(t) \equiv \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} / (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{j2} + \theta) = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} / (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{0j2} + \theta_0), \quad k = 1, 2, \dots \quad (13)$$

Для экспериментальной проверки этих ЛЗС достаточно измерить значения нестационарных концентраций реагентов и температуры в различные моменты времени и подставить их в выражения (12)–(13). Если при этом будут получены тождества (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм реакции может быть принят как возможный.

### ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Применим приведенные выше результаты к конкретным реакциям.

**Пример 1.** Пусть реакция  $A \rightleftharpoons C + D$  протекает по схеме



Найдем ЛЗС вида (12)–(13) для этой реакции в открытом НРИС. Запишем для нее модель (3):

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - q A, \quad (1.2)$$

$$B' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - q B,$$

$$C' = r_2 - r_{-2} + q_0 C_0 - q C, \quad (1.3)$$

$$D' = r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - q D,$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \quad (1.4)$$

где  $r_1 = k_1A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}B$ ,  $r_2 = k_2B$ ,  $r_{-2} = k_{-2}CD$ ,  $k_i = k_{i0}\exp(-E_i/R\theta T_0)$ ,  $k_{-i} = k_{-i0}\exp(-E_{-i}/R\theta T_0)$ . Отсюда следует, что в закрытом НРИС ( $q = q_0 = 0$ ) выполняются два независимых концентрационных стехиометрических ЛЗС вида (4):

$$A + B + C = 1, \quad C - D = 0. \quad (1.5)$$

Если при этом  $\alpha = 0$  (идеальный закрытый НРИС), то выполняется еще один независимый температурный ЛЗС вида (5):

$$Q_1A - Q_2C + \theta = 1. \quad (1.6)$$

В открытом НРИС ( $q \neq q_0$ ) ЛЗС (1.5)–(1.6) нарушаются, но выполняются более общие дифференциальные соотношения вида (6)–(7):

$$A' + B' + C' = q_0(A_0 + B_0 + C_0) - q(A + B + C), \quad (1.7)$$

$$C' - D' = q_0(C_0 - D_0) - q(C - D), \quad (1.8)$$

$$Q_1A' - Q_2C' + q' = q_0(Q_1A_0 - Q_2C_0 + q_0) - q(Q_1A - Q_2C + \theta). \quad (1.9)$$

Проинтегрируем эти уравнения и получим соответственно

$$q(A + B + C) = q_0(A_0 + B_0 + C_0) + (q - q_0)(A_0 + B_0 + C_0)\exp(-qt), \quad (1.10)$$

$$q(C - D) = q_0(C_0 - D_0) + (q - q_0)(C_0 - D_0)\exp(-qt), \quad (1.11)$$

$$q(Q_1A - Q_2C + \theta) = q_0(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0) + (q - q_0)(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0)\exp(-qt). \quad (1.12)$$

Исключим из (1.10)–(1.12) время  $t$  и получим один независимый концентрационный ЛЗС в форме (10):

$$(A + B + C)(C_0 - D_0) = (C - D)(A_0 + B_0 + C_0), \quad (1.13)$$

и один независимый температурный ЛЗС в форме (11):

$$(A + B + C)(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0) = (Q_1A - Q_2C + \theta)(A_0 + B_0 + C_0). \quad (1.14)$$

Эти же ЛЗС удобно переписать в форме (12)–(13):

$$K(t) \equiv (C - D)/(A + B + C) = (C_0 - D_0)/(A_0 + B_0 + C_0), \quad (1.15)$$

$$L(t) \equiv (Q_1A - Q_2C + \theta)/(A + B + C) = (Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0)/(A_0 + B_0 + C_0). \quad (1.16)$$

Графическая иллюстрация этих ЛЗС при  $q_0 = 1$ ,  $q = 0.9$ ,  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 0$ ,  $C_0 = 0$ ,  $D_0 = 0$ ,  $T_0 = 300$ ,  $T_x = T_0$ ,

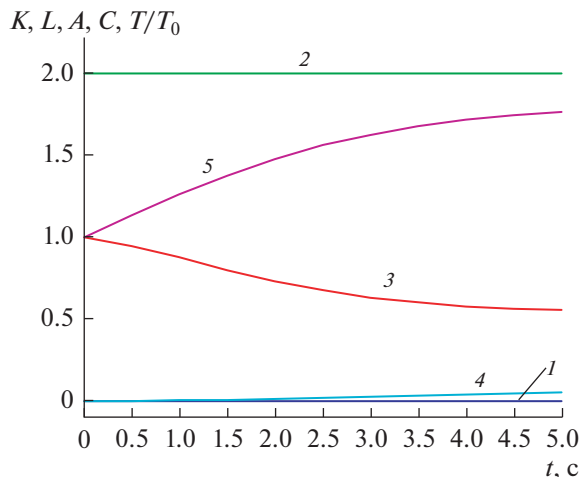
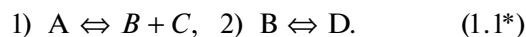


Рис. 1. Концентрационный и температурный ЛЗС, зависимости концентраций реагентов и температуры от времени для реакции (1.1): 1 —  $K(t)$ , 2 —  $L(t)$ , 3 —  $A(t)$ , 4 —  $C(t)$ , 5 —  $T(t)/T_0$ .

$R = 8.314$ ,  $Q_1^* = 10000$ ,  $Q_2^* = 20000$ ,  $E_1 = 10000$ ,  $E_{-1} = 20000$ ,  $E_2 = 10000$ ,  $E_{-2} = 30000$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0.03$  приведена на рис. 1.

Покажем, как можно использовать эти ЛЗС для решения обратных задач. Предположим, что для реакции, протекающей по схеме (1.1), в моменты времени, например,  $t = 0.5, 1$  и  $1.5$  по рис. 1 с погрешностью  $\varepsilon = 0.05$  (5%) определены нестационарные концентрации реагентов  $A = (0.95, 0.90, 0.80)$ ,  $B = (0.10, 0.20, 0.30)$ ,  $C = (0.00, 0.00, 0.01)$ ,  $D = (0.03, 0.08, 0.01)$  и соответствующие температуры  $\theta = (1.15, 1.30, 1.40)$ . Подставим эти данные в (1.15)–(1.16) и найдем расчетные значения концентрационного  $K_{\text{расч}} = (-0.03, -0.07, 0.00)$  и температурного  $L_{\text{расч}} = (2.00, 2.00, 1.96)$  ЛЗС. Поэлементно сравним их с соответствующими теоретическими (точными) значениями  $K = (0.00, 0.00, 0.00)$  и  $L = (2.00, 2.00, 2.00)$ . Поскольку  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.07$ ,  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.04$ , то механизм (1.1) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС с ошибками 7% и 4% соответственно.

Рассмотрим для реакции  $A \Leftrightarrow C + D$  альтернативный механизм



Запишем для него модель (3):

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0A_0 - qA, \quad (1.2^*)$$

$$B' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0B_0 - qB.$$

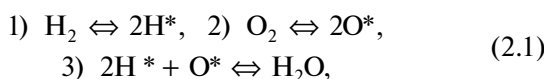
$$C' = r_1 - r_{-1} + q_0C_0 - qC, \quad (1.3^*)$$

$$D' = r_2 - r_{-2} + q_0D_0 - qD.$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \quad (1.4^*)$$

где  $r_1 = k_1A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}BC$ ,  $r_2 = k_2B$ ,  $r_{-2} = k_{-2}D$ . Проинтегрируем эти уравнения численно и примем результаты интегрирования за экспериментальные данные. “Измерим” в любые моменты времени, например, те же  $t = 0.5, 1$  и  $1.5$  с той же погрешностью  $\varepsilon = 0.05$  (5%) концентрации  $A = (0.90, 0.84, 0.75)$ ,  $B = (0.05, 0.15, 0.22)$ ,  $C = (0.05, 0.15, 0.25)$ ,  $D = (0.00, 0.00, 0.01)$  и температуру  $\theta = (1.15, 1.30, 1.40)$ . Подставим эти данные в (1.15)–(1.16) и найдем  $K_{\text{расч}} = (0.05, 0.13, 0.20)$  и  $L_{\text{расч}} = (1.95, 1.61, 1.35)$ . Поэлементно сравним их с теоретическими значениями  $K = (0.00, 0.00, 0.00)$  и  $L = (2.00, 2.00, 2.00)$  и получим  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.20$ ,  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.65$ . Следовательно, механизм (1.1\*) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (1.15)–(1.16) с ошибками 20 и 65% соответственно. Поскольку эти ошибки значительно больше, чем для механизма (1.1), то альтернативный механизм (1.1\*) должен быть отвергнут.

**Пример 2.** Реакция  $H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$  протекающая по схеме



в открытом НРИС описывается системой ОДУ (3):

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0A_0 - qA, \quad (2.2)$$

$$B' = -r_2 + r_{-2} + q_0B_0 - qB,$$

$$C' = r_3 - r_{-3} + q_0C_0 - qC, \quad (2.3)$$

$$D' = 2r_1 - 2r_{-1} - 2r_3 + 2r_{-3} + q_0D_0 - qD,$$

$$E' = 2r_2 - 2r_{-2} - r_3 + r_{-3} + q_0E_0 - qE, \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \\ + Q_3(r_3 - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $A = [H_2]$ ,  $B = [O_2]$ ,  $C = [H_2O]$ ,  $D = [H^*]$ ,  $E = [O^*]$  – концентрации реагентов;  $r_1 = k_1A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}D^2$ ,  $r_2 = k_2B$ ,  $r_{-2} = k_{-2}E^2$ ,  $r_3 = k_3D^2E$ ,  $r_{-3} = k_{-3}C$ ,  $k_i = k_{i0}\exp(-E_i/R\theta T_0)$ ,  $k_{-i} = k_{-i0}\exp(-E_{-i}/R\theta T_0)$ . Отсюда следует, что в закрытом НРИС выполняются два концентрационных ЛЗС вида (4):

$$2A + 2C + D = 1, \quad 2B + C + E = 1. \quad (2.6)$$

В идеальном закрытом НРИС выполняется и температурный ЛЗС вида (5):

$$Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta = 1. \quad (2.7)$$

В открытом НРИС выполняются соотношения вида (6)–(7):

$$\begin{aligned} 2B' + C' + E' = \\ = q_0(2B_0 + C_0 + E_0) - q(2B + C + E), \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} 2A' + 2C' + D' = \\ = q_0(2A_0 + 2C_0 + D_0) - q(2A + 2C + D), \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} Q_1A' + Q_2B' - Q_3C' + \theta' = \\ = q_0(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) - \\ - q(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Проинтегрируем эти уравнения и получим соответственно

$$\begin{aligned} q(2A + 2C + D) = \\ = (2A_0 + 2C_0 + D_0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} q(2B + C + E) = (2B_0 + C_0 + E_0) \times \\ \times [q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} q(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta) = \\ = (Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) \times \\ \times [q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Исключим время  $t$  из уравнений (2.11)–(2.13) и найдем концентрационный и температурный ЛЗС

$$\begin{aligned} (2A + 2C + D)(2B_0 + C_0 + E_0) = \\ = (2B + C + E)(2A_0 + 2C_0 + D_0), \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} (2A + 2C + D)(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) = \\ = (Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta)(2A_0 + 2C_0 + D_0). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Запишем эти ЛЗС в форме (12)–(13):

$$\begin{aligned} K(t) \equiv (2A + 2C + D) / (2B + C + E) = \\ = (2A_0 + 2C_0 + D_0) / (2B_0 + C_0 + E_0), \end{aligned} \quad (2.16)$$

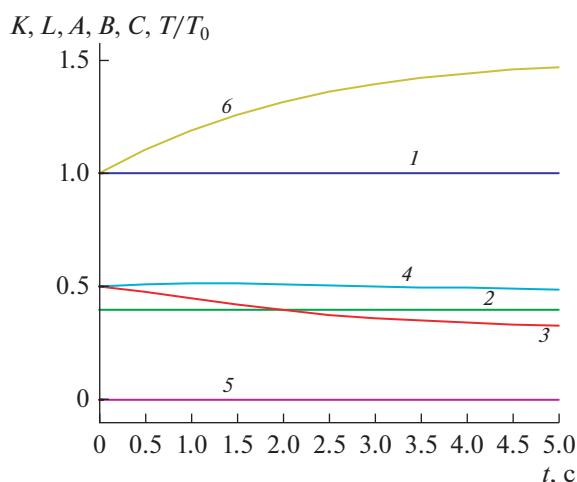
$$\begin{aligned} L(t) \equiv (2A + 2C + D) / (Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta) = \\ = (2A_0 + 2C_0 + D_0) / (Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Эти ЛЗС при  $q_0 = 1$ ,  $q = 0.9$ ,  $A_0 = 0.5$ ,  $B_0 = 0.5$ ,  $C_0 = 0$ ,  $D_0 = 0$ ,  $E_0 = 0$ ,  $T_0 = 300$ ,  $T_x = T_0$ ,  $R = 8.314$ ,

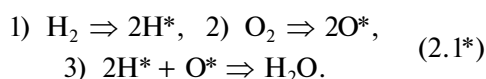
$Q_1^* = 10000$ ,  $Q_2^* = 10000$ ,  $Q_3^* = 10000$ ,  $E_1 = 10000$ ,  $E_{-1} = 20000$ ,  $E_2 = 10000$ ,  $E_{-2} = 20000$ ,  $E_3 = 10000$ ,  $E_{-3} = 20000$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0.03$  приведены на рис. 2.

Применим ЛЗС (2.16)–(2.17) и данные рис. 2 для решения обратной задачи. Определим в моменты времени, например,  $t = 0.5, 1.0$  и  $1.5$  с погрешностью  $\varepsilon = 0.1$  (10%) значения концентраций реагентов  $A = (0.50, 0.45$  и  $0.40)$ ,  $B = (0.50, 0.50$  и  $0.50)$ ,  $C = (0.00, 0.00$  и  $0.01)$ ,  $D = (0.10, 0.20$  и  $0.25)$ ,  $E = (0.00, 0.05$  и  $0.10)$  и температуру  $\theta = (1.10, 1.20$  и  $1.30)$ . Подставим эти значения в (2.16)–(2.17) и найдем расчетные значения концентрационного  $K_{\text{расч}} = (1.10, 1.0476, 0.9640)$  и температурного  $L_{\text{расч}} = (0.4151, 0.4000, 0.3863)$  ЛЗС. Поэлементно сравним их с теоретическими значениями  $K = (1.00, 1.00, 1.00)$  и  $L = (0.40, 0.40, 0.40)$  и получим  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.10$ ,  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.02$ . Следовательно, механизм (2.1) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (2.16)–(2.17) с ошибками 10 и 2% соответственно.

Рассмотрим для той же реакции  $H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$  альтернативный необратимый механизм



**Рис. 2.** Концентрационный и температурный ЛЗС, зависимости концентраций реагентов и температуры от времени для реакции (2.1): 1 —  $K(t)$ , 2 —  $L(t)$ , 3 —  $A(t)$ , 4 —  $B(t)$ , 5 —  $C(t)$ , 6 —  $T(t)/T_0$ .



Динамика этой реакции описывается уравнениями (2.2)–(2.5) при  $r_{-1} = r_{-2} = r_{-3} = 0$ . Проинтегрируем эти уравнения численно и примем их решения за экспериментальные данные. “Измерим” в моменты времени  $t = 0.5, 1$  и  $1.5$  с погрешностью  $\varepsilon = 0.01$  (10%) концентрации  $A = (0.50, 0.45, 0.40)$ ,  $B = (0.50, 0.50, 0.50)$ ,  $C = (0.00, 0.00, 0.00)$ ,  $D = (0.10, 0.20, 0.25)$ ,  $E = (0.00, 0.05, 0.10)$  и температуру  $\theta = (1.10, 1.20, 1.30)$ . Подставим эти данные в (2.16)–(2.17) и найдем  $K_{\text{расч}} = (1.09, 1.04, 0.95)$  и  $L_{\text{расч}} = (0.41, 0.41, 0.39)$ . Поэлементно сравним их с теоретическими значениями  $K = (1.00, 1.00, 1.00)$  и  $L = (0.40, 0.40, 0.40)$  и получим  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.09$  (9%),  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.01$  (1%). Следовательно, механизм (2.1\*) лучше согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (2.16)–(2.17), чем механизм (2.1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен метод определения новых типов линейных концентрационных и температурных законов сохранения химических реакций, которые можно наблюдать в открытом реакторе идеального смешения. Методы установления и исследования таких законов для открытых систем в литературе не описаны. Новизна предлагаемого в данной статье метода состоит в возможности получения точных аналитических выражений для линейных концентрационных и температурных законов сохранения химических реакций. Нахождение таких законов позволяет априори получать новую информацию о нестационарных характеристиках

изучаемого процесса, которая может быть проверена экспериментально. Найденные с помощью предложенного в работе метода законы сохранения зависят только от стехиометрических и тепловых, но не зависят от кинетических параметров реакции. Полученные результаты расширяют набор инвариантных и релаксационных характеристик реакций и могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики, связанных с идентификацией механизмов химических реакций.

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

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_j$	концентрации реагентов, мол. д.
$A_j^0$	концентрации реагентов на входе реактора, мол. д.
$a_{ij}$	безразмерные стехиометрические коэффициенты прямых стадий
$a_{-ij}$	безразмерные стехиометрические коэффициенты обратных стадий
$C_m, C_k$	безразмерные константы нормирования
$C_p$	удельная теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль К)
$E_i$	энергии активации прямых стадий, Дж/моль
$E_{-i}$	энергии активации обратных стадий, Дж/моль
$K_m$	безразмерные концентрационные ЛЗС
$k_i$	константы скоростей прямых стадий, 1/с
$k_{-i}$	константы скоростей обратных стадий, 1/с
$k_{i0}$	предэкспоненты констант скоростей прямых стадий, 1/с
$k_{-i0}$	предэкспоненты констант скоростей обратных стадий, 1/с
$L_k$	безразмерные температурные ЛЗС
$M$	молекулярная масса, кг/моль
$N$	число независимых реагентов
$n$	число реагентов
$P$	ранг матрицы стехиометрических коэффициентов
$Q_i$	тепловые эффекты стадий, Дж/моль
$q$	скорость потока реакционной смеси, 1/с
$R$	газовая постоянная, Дж/(моль К)
$r_i$	скорости прямых стадий, 1/с
$r_{-i}$	скорости обратных стадий, 1/с
$S$	площадь поверхности теплообмена, м <sup>2</sup>

$T$	температура реакционной смеси, К
$T_x$	температура стенки реактора, К
$t$	время, с
$V$	объем реактора, м <sup>3</sup>
$\alpha \equiv \beta \gamma SM / (\rho V)$	комбинированный параметр, 1/с
$\alpha_{mj}$	безразмерные константы, зависящие от стехиометрии стадий
$\beta$	величина, равная $1/C_p$ , (моль К)/Дж
$\beta_{kj}$	безразмерные константы, зависящие от температурных параметров стадий реакции
$\gamma$	коэффициент теплопередачи через стенку реактора, Дж/(с м <sup>2</sup> К)
$\varepsilon$	погрешность измерений
$\theta$	безразмерная температура реакционной смеси
$\theta_x$	безразмерная температура стенки реактора
$\rho$	плотность реакционной смеси, кг/м <sup>3</sup>

## ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
$i$	номер стадии
$j$	номер реагента
$k$	номер температурного ЛЗС
$m$	номер концентрационного ЛЗС

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: ГИТЛ, 1950.
2. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
3. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
4. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
5. 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.
6. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Чувашский университет, 2007.
7. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967.
8. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Интеллект, 2008.
10. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011.
11. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лантева Т.В. Оптимизация технических систем. М.: КНОРУС, 2012.
12. 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.]
13. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики, Saarbrücken: Lambert Academic, 2013.
14. Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H. Parameter estimation and inverse problems. N.Y.: Elsevier, 2013.
15. 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.]
16. 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.]
17. 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.]
18. 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.]
19. 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.]