

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КУБИЧЕСКИХ СПЛАЙНОВ

Н.И. Кольцов

Николай Иванович Кольцов*

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015
E-mail: koltsovni@mail.ru*

Описан простой результативный метод решения обратной задачи химической кинетики по данным нестационарных экспериментов для многостадийных реакций, протекающих в изотермическом реакторе идеального смешения. Идея метода основана на учете отличительных особенностей (информативности) различных фрагментов релаксационных кривых для химических реакций с произвольной (немонотонной) кинетикой и их как можно более точной аппроксимации. С этой целью для описания различных по информативности фрагментов релаксационных кривых использованы нелинейные (кубические) сплайны, которые позволяют максимально точно аппроксимировать и интерполировать экспериментальные данные. Дополнительным достоинством кубических сплайнов, с точки зрения реализации описанного метода, является их непрерывность во всех заданных точках вплоть до производных второго порядка включительно (гладкость). Это позволяет с хорошей точностью вычислять не только концентрации реагентов, но и мгновенные скорости их изменения в любые моменты времени. Следствием этого является возможность достаточно точного решения обратной задачи по данным нестационарных экспериментов. Корректность использованной математической модели и устойчивость метода проверены с помощью вариации исходных данных. Приведен пример использования метода для определения интервалов физических значений констант скоростей стадий двухстадийной реакции. Оценено влияние способа выбора опорных точек (структуры) сплайна и ошибок измерений (шума) экспериментальных данных на погрешность определения констант скоростей стадий. Показана эффективность применения и хорошая точность метода для решения обратной задачи химической кинетики многостадийных реакций, протекающих в безградиентных системах с учетом шума.

Ключевые слова: нестационарная химическая кинетика, изотермический безградиентный реактор, обратная задача, кубические сплайны, константы скоростей стадий, ошибки измерений (шум) экспериментальных данных

SOLVING INVERSE PROBLEM OF CHEMICAL KINETICS WITH USE OF CUBIC SPLINES

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov *

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia
E-mail: koltsovni@mail.ru *

A simple effective method for solving the inverse problem of chemical kinetics based on non-stationary experiments for multistage reactions occurring in an isothermal reactor of ideal mixing is described. The idea of the method is based on taking into account the distinctive features (informativeness) of different fragments of relaxation curves for chemical reactions with arbitrary (non-monotonic) kinetics and their as accurate approximation as possible. For this purpose, non-linear (cubic) splines are used to describe different informative fragments of relaxation curves, which allow to approximate and interpolate experimental data as accurately as possible. An additional advantage of cubic splines, from the point of view of the implementation of the de-

scribed method, is their continuity at all given points up to and including second-order derivatives (smoothness). This allows us to calculate with good accuracy not only the concentration of reagents, but also the instantaneous rate of change at any time. The consequence of this is the possibility of a sufficiently accurate solution of the inverse problem based on the data of non-stationary experiments. The correctness of the mathematical model used and the stability of the method were tested using variations of the original data. An example of using the method for determining the intervals of physical values of the rate constants of the stages of a two-stage reaction is given. The influence of the method of selecting the reference points (structure) of the spline and measurement errors (noise) of experimental data on the error of determining the speed constants of the stages is estimated. The efficiency of application and good accuracy of the method for solving the inverse problem of chemical kinetics of multistage reactions occurring in non-gradient systems with taking into account of noise is shown.

Key words: non-stationary chemical kinetics, isothermal gradient-free reactor, inverse problem, cubic splines, rates constants of stages, measurements errors (noise) of the experimental data

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики с применением кубических сплайнов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 61–66

For citation:

Kol'tsov N.I. Solving inverse problem of chemical kinetics with use of cubic splines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 7. P. 61–66

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач химической кинетики является задача наилучшего (максимально точного) расчета кинетических параметров сложных многостадийных реакций по экспериментальным данным [1-7]. Эта задача относится к обратным задачам математической физики, которые являются некорректно поставленными с математической точки зрения [8-13]. Такие задачи характеризуются неопределенностью (вызвана неустранимой ошибкой эксперимента), проблемами существования (решение может отсутствовать), единственности (решений может быть несколько и они одинаково хорошо описывают эксперименты) и устойчивости (малым возмущениям соответствуют малые отклонения) решения. Существующие для ее решения подходы, основанные, как правило, на алгоритмах оптимизации и регуляризации, позволяют определить интервалы изменений значений некоторых констант скоростей стадий реакции и их комплексов. В работах [14-16] изложен метод расчета значений отдельных констант скоростей стадий и возможных интервалов их изменений для некоторых классов каталитических реакций без использования этих алгоритмов и учета различной информативности участков нестационарных зависимостей. Представляет интерес разработать подход к решению обратной задачи для более широких классов многостадийных химических реакций с учетом информативности различных участков нестационар-

ных кривых. В данной статье приведен такой метод, который с помощью кубических сплайнов [17] учитывает релаксационные особенности различных временных интервалов протекания реакций. Этот метод позволяет по нестационарным экспериментальным данным с учетом их информативности и ошибок измерений (шума) найти интервалы физических значений констант скоростей элементарных стадий для многостадийных реакций. Метод не использует алгоритмы оптимизации и предполагает, что решение обратной задачи существует, единственно и устойчиво. Проверка корректности выполняется вариацией исходных данных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую через стадии вида

$$\sum a_{+ik} \mathbf{A}_k = \sum a_{-ik} \mathbf{A}_k, \quad (1)$$

где \mathbf{A}_k – реагенты; $k = 1, \dots, K$ – номер реагента; $a_{\pm ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты реагента \mathbf{A}_k в стадии $i = 1, \dots, s$. Динамика такой реакции в открытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [18-22]

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

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи (1/с) и концентрации (мол. доли) реагентов на входе и выходе реактора; $A_k(t_0) = A_k^0$ – начальные

условия (н.у.). Если не все реагенты реакции не зависимы, то в реакции (1) выполняются линейные стехиометрические законы сохранения (ЛСЗС) вида

$$\sum \alpha_{jk} A_k = C_j, j = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС (зависимых реагентов). Согласно [8], точное число ЛСЗС

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

где $R_s = \text{rank}(a_{-ik} - a_{+ik})$ – ранг стехиометрической матрицы. Выберем в качестве независимых любые R_s реагентов. Выразим с помощью (3) остальные реагенты через независимые, исключим их из (2) и будем считать (для удобства), что уравнения (2) включают только независимые реагенты.

Учет информативности. Различные участки нестационарных экспериментальных кинетических кривых имеют разную информативность. Немонотонные участки состоят из смежных (имеющих общую точку на границе) монотонных фрагментов и различаются по длине и информативности: 1) короткий и очень информативный (быстрая релаксация); 2) средний и информативный (средняя релаксация); 3) длинный и не информативный (медленная релаксация).

Сплайн-интерполяция. Обозначим через A_{kn} экспериментальные значения концентраций $k = 1, \dots, K$ независимых реагентов в моменты времени $t_n, n = 1, \dots, N$. Значения между каждой парой соседних узлов опишем кубическими полиномами (для этого необходимо, чтобы число точек $N \geq 5$)

$$S_{kn}(t) = a_{kn}t^3 + b_{kn}t^2 + c_{kn}t + d_{kn}, n = 1, 2, \dots, N-1, \quad (5)$$

где $a_{kn}, b_{kn}, c_{kn}, d_{kn}$ – коэффициенты n -го полинома для реагента A_k . Такая кусочно-кубическая интерполяция экспериментальных точек представляет собой непрерывную кривую наилучшего приближения для каждого реагента. Эта кривая состоит из $N-1$ фрагментов кубического сплайна и позволяет рассчитать концентрации реагентов в любые моменты времени t^* :

$$A_{kn}(t^*) = S_{kn}(t^*), n = 1, 2, \dots, N-1. \quad (6)$$

Еще одним полезным свойством кубического сплайна (5) является непрерывность его производных (до второго порядка включительно) в узлах сплайна. Это позволяет с хорошей точностью рассчитать также скорости изменения реагентов в любые моменты времени

$$A_{kn}'(t^*) = S_{kn}'(t^*) = 3a_{kn}(t^*)^2 + 2b_{kn}t^* + c_{kn}, n = 1, 2, \dots, N-1. \quad (7)$$

Выберем для расчетов $N^* \leq N - 1$ фрагментов сплайнов (5) с различной (определяется визуально) информативностью и $N - 1$ опорных точек t_n^* на них (примерно в середине фрагментов). Рассчитаем соответствующие значения кон-

центраций (6) и скорости изменения реагентов (7), подставим найденные значения в (2) и получим систему $K \cdot N$ линейных уравнений для определения $2s$ неизвестных констант скоростей стадий $k_{\pm i}$ реакции (1):

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik})(k_{+i} \prod_k A_{kn}^{a_{+ik}} - k_{-i} \prod_k A_{kn}^{-ik}) - qA_{kn}^* = q^0 A_{kn}^0 - S_{kn}', \quad (8)$$

где $k = 1, 2, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N^*$. Эта система разрешима только тогда, когда

$$K \cdot N^* \leq 2s. \quad (9)$$

При $K \cdot N^* = 2s$ система (8) имеет единственное решение

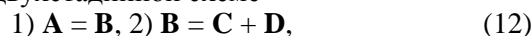
$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i} / \Delta, i = 1, \dots, s, \quad (10)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (8). В этом случае все константы скоростей стадий определяются однозначно, но некоторые (или все) из них могут оказаться не физическими (отрицательными). Условия физичности констант можно записать в виде

$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \Delta_{-i} \Delta \geq 0, i = 1, \dots, s. \quad (11)$$

При $K \cdot N^* > 2s$ существует бесконечное множество решений, и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. Условия физичности (положительности) констант скоростей стадий аналогичны (11). Иначе, если условия (9)-(11) не выполняются, то система (8) не имеет физических решений при данном выборе опорных точек. Полный перебор всех возможных комбинаций опорных точек позволяет установить интервалы возможных изменений констант скоростей стадий. Если ни один из наборов опорных точек не дает физических значений констант скоростей стадий, то обратная задача не разрешима и необходимы новые экспериментальные данные или альтернативная стадийная схема реакции.

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



Для нее уравнения (2) запишутся

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B + q^0 A^0 - qA, B' = k_1 A - k_{-1} B - k_2 B + k_2 CD + q^0 B^0 - qB. \quad (13)$$

$$C' = k_2 B - k_2 CD + q^0 C^0 - qC,$$

$$D' = k_2 B - k_2 CD + q^0 D^0 - qD.$$

Для реакции (12) общее число реагентов (зависимых и независимых) равно четырем, а ранг ее стехиометрической матрицы $(-1 \ 1 \ 0 \ 0; 0 \ -1 \ 1 \ 1)$ равен $R_s = 2$. Следовательно, согласно (4), число ЛСЗС $N_s = 2$ и система (13) имеет два ЛСЗС вида $A + B + C = 1$ и $C = D$, т.е. только два независимых ($K = 2$) реагента. Выберем в качестве независимых реагентов, например, A и C . Исключим с помощью этих ЛСЗС два зависимых реагента и система (13) примет вид

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0 A^0 - qA, \quad (14)$$

$$C' = k_2(1 - A - C) - k_2 C^2 + q^0 C^0 - qC.$$

Зададим произвольно «истинные» значения констант скоростей стадий, например $k_1^* = k_{-1}^* = k_2^* = k_{-2}^* = 1$. Зададим с учетом ЛСЗС и условий физичности (11) н.у., например $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0$ и $q = q^0 = 1$. Численно проинтегрируем систему (14) при этих параметрах, получим N точек на нестационарных кинетических кривых для каждого реагента и примем их за «экспериментальные» данные. Разделим эти точки на $N^* = 2$ наиболее информативных (визуально) фрагмента – точки быстрой релаксации F_1 и остальные точки F_2 . Выберем две опорных точки t^*_1 и t^*_2 в середине этих фрагментов. Вычислим коэффициенты сплайнов (5) по каждому реагенту, концентрации (6) реа-

гентов (A_1, C_1) и (A_2, C_2) и скорости (7) A'_1, C'_1 и A'_2, C'_2 в этих двух точках. Подставим эти значения в (14) и получим систему линейных уравнений по константам скоростей стадий

$$\begin{aligned} A'_1 &= -k_1 A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0 A^0 - q A_1, \\ C'_1 &= k_2(1 - A_1 - C_1) - k_{-2} C_1^2 + q^0 C^0 - q C_1, \\ A'_2 &= -k_1 A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0 A^0 - q A_2, \\ C'_2 &= k_2(1 - A_2 - C_2) - k_{-2} C_2^2 + q^0 C^0 - q C_2, \end{aligned} \quad (15)$$

Результаты решения этой системы без учета шума в зависимости от вариации числа точек N , границ информативных фрагментов сплайна F_1, F_2 и номеров фрагментов сплайна n_1, n_2 для расчета скоростей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Решение обратной задачи для реакции (12)

Table 1. Solution of the inverse problem for reaction (12)

N	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	F_1	F_2	n_1	n_2	$R_A, \%$	$R_C, \%$	$E, \%$
5	1,0821	1,4983	1,0325	2,7719	1-2	2-5	1	3	0,6763	0,4980	46,07
6	1,0003	1,0182	1,0323	2,8418	1-2	2-6	1	4	0,1467	0,4087	46,05
6	0,9360	0,6419	1,0299	2,3117	1-2	2-6	1	5	0,4368	0,1238	34,04
6	1,0299	0,9577	0,9285	1,0566	1-3	3-6	1-2	4	0,3059	0,1318	2,62
7	1,0227	1,1493	1,0274	1,7916	1-2	2-7	1	5	0,2446	0,2384	20,16
7	1,2893	1,8665	0,9149	0,2073	1-3	3-7	1-2	5	0,2735	0,0493	30,31
8	1,0074	1,0599	1,0221	0,6571	1-2	2-8	1	5	0,0393	0,1589	8,72
9	0,9819	0,9108	1,0244	1,1365	1-2	2-9	1	6	0,0967	0,0603	4,15

Примечание. $R_A=100\Sigma[(A_{\text{экс}}-A_{\text{рас}})^2]^{0.5}/N$, $R_C=100\Sigma[(C_{\text{экс}}-C_{\text{рас}})^2]^{0.5}/N$ и $E = 100\Sigma[(k_{\text{и}}-k_{\text{и}}^*)^2]^{0.5}/(2s)$ – среднеквадратические ошибки по реагентам A, C и константам скоростей стадий соответственно
 Note: $R_A=100\Sigma[(A_{\text{экс}}-A_{\text{рас}})^2]^{0.5}/N$, $R_C=100\Sigma[(C_{\text{экс}}-C_{\text{рас}})^2]^{0.5}/N$ и $E = 100\Sigma[(k_{\text{и}}-k_{\text{и}}^*)^2]^{0.5}/(2s)$ are the standard errors for the reagents A, C and the rate constants of the stages, respectively

Из табл. 1 видно, что решением обратной задачи без учета ошибок измерений (шума) экспериментальных данных являются интервалы физических значений констант $k_1 \in [0,9360, 1,2893]$, $k_{-1} \in [0,6419, 1,8665]$, $k_2 \in [0,9149, 1,0325]$, $k_{-2} \in [0,2073, 2,8418]$. Эти интервалы близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий и включают их. Анализ показал, что устойчивость метода зависит и от других причин. Например, для «истинных» значений $k_1^* = 2, k_{-1}^* = 0,5, k_2^* = 3, k_{-2}^* = 1$ (при $N = 9, F_1 =$

$[1-2], F_2 = [2-9], n_1 = 1, n_2 = 6$) получим $k_1 = 1,9147, k_{-1} = 0,2676, k_2 = 3,4431, k_{-2} = 1,5267$ ($R_A = 0,1554, R_C = 0,2082, E = 18,29$). Для более «жестких» значений $k_1^* = 1, k_{-1}^* = 0,1, k_2^* = 10, k_{-2}^* = 100$ получим $k_1 = 1,0009, k_{-1} = 0,0687, k_2 = 7,4427, k_{-2} = 72,8098$ ($R_A = 0,1338, R_C = 0,0327, E = 682,76$). Влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений показано в табл. 2 (при $N = 6, F_1 = [1-3], F_2 = [3-6], n_1 = 1-2, n_2 = 4$).

Таблица 2

Решение обратной задачи для реакции (12) с учетом шума

Table 2. Solution of the inverse problem for reaction (12) with noise

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	$R_A, \%$	$R_C, \%$	$E, \%$
0	1,0299	0,9577	0,9285	1,0566	0,3059	0,1318	2,62
1	1,0630	1,0476	0,9185	0,9785	0,4482	0,1592	2,89
2	1,0990	1,1456	0,9088	0,9020	0,6354	0,1914	5,53
3	1,1384	1,2529	0,8992	0,8273	0,8376	0,2267	8,77
4	1,1818	1,3710	0,8898	0,7540	1,0458	0,2639	12,33
5	1,2297	1,5016	0,8806	0,6823	1,2568	0,3025	16,19
10	1,5715	2,4340	0,8374	0,3452	2,3197	0,5099	42,12

Примечание. Зашумленные значения A^*_{kn} рассчитывались с помощью случайных чисел R_n в интервале (0,1) с равновероятным выбором знака $A^*_{kn} = A_k R_k (1+S) \text{sgn}(S-0,5)$, где S – максимальный уровень шума (доли); sgn – функция «знак»
 Note: The noisy values of A^*_{kn} were calculated using random numbers R_n in the interval (0,1) with an equally probable choice of the sign $A^*_{kn} = A_k R_k (1+S) \text{sgn}(S-0,5)$, where S is the maximum noise level (fraction); sgn - sign function

Из табл. 2 видно, что физическими решениями обратной задачи (с учетом 5% шума) являются интервалы $k_1 \in [1,0299, 1,2297]$, $k_{-1} \in [0,9577, 1,5016]$, $k_2 \in [0,8806, 0,9285]$, $k_{-2} \in [0,6823, 1,0566]$, которые близки к интервалам значений констант скоростей стадий, определенных без учета шума.

ВЫВОДЫ

Описан метод решения обратной задачи химической кинетики, который позволяет определять интервалы значений констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по нестационарным концентрациям реагентов с учетом ошибок измерений. Особенность метода состоит в том, что разные участки релаксационных

кривых описываются различными кубическими многочленами (сплайнами). Результатом сплайн-интерполяции являются непрерывные, вплоть до второй производной, гладкие кривые, которые позволяют рассчитывать концентрации реагентов и скорости их изменения в любые моменты переходного процесса. Этот подход позволяет учитывать различную информативность исходных данных и находить интервалы физических значений констант скоростей элементарных стадий исследуемой реакции с высокой точностью. Приведены условия применимости метода и оценена его устойчивость на примере двухстадийной реакции, протекающей в реакторе идеального смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 118 с.
2. **Дмитриев В.И.** О методах решения обратных задач. *Вестн. Московск. ун-та. Сер. 15. Вычислит. математ. и кибернет.* 2001. № 4. С. 3-7.
3. **Денисов А.М., Дмитриев В.И.** Обратные и некорректно поставленные задачи. *Вестн. Московск. ун-та. Сер. 15. Вычислит. математ. и кибернет.* 2005. С. 23-30.
4. **Tarantola A.** Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Philadelphia: SIAM. 2005. 344 p. DOI: 10.1137/1.9780898717921.
5. **Kaipio J., Somersalo E.** Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
6. **Chavent Guy.** Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.
7. **Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H.** Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 360 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-385048-5.00010-0.
8. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та. 2007. 294 с.
9. **Леонов А.С.** Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в MATLAB. М.: Либроком. 2015. 336 с.
10. **Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н.** Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2014. 216 с.
11. **Белов Ю.Я., Полянцева С.В., Сорокин Р.В., Фроленков И.В., Черепанова О.Н.** Неклассические и обратные краевые задачи. Красноярск: Электрон. учеб.-метод. комплекс. 2007. 152 с.
12. **Огородников И.Н.** Введение в обратные задачи физической диагностики: специальные главы высшей математики для технологов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2017. 199 с.
13. **Воскобойников Ю.Е., Мицель А.А.** Некорректные задачи математической физики. Томск: ТУСУР. 2018. 126 с.
14. **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. DOI: 10.1134/S1990793116050195.

REFERENCES

1. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse problems of chemical kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 118 p. (in Russian).
2. **Dmitriev V.I.** On methods for solving inverse problems. *Vestn. Moskovsk. un-ta. Ser. 15. Vychislit. Matem., Kibernet.* 2001. N 4. P. 3-7 (in Russian).
3. **Denisov A.M., Dmitriev V.I.** Inverse and incorrectly posed problems. *Vestn. Moskovsk. Un-ta. Ser. 15. Vychislit. Matemat. Kibernet.* 2005. N 5. P. 23-30 (in Russian).
4. **Tarantola A.** Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Philadelphia: SIAM. 2005. 344 p. DOI: 10.1137/1.9780898717921.
5. **Kaipio J., Somersalo E.** Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
6. **Chavent Guy.** Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.
7. **Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H.** Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 360 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-385048-5.00010-0.
8. **Koltsov N.I.** Mathematical modeling of catalytic reactions. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Un-ta. 2007. 294 p. (in Russian).
9. **Leonov A.S.** Solution of ill-posed inverse problems: an essay on the theory, practical algorithms, and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2015. 336 p. (in Russian).
10. **Yagola A.G., Yunfey V., Stepanova I.E., Titarenko V.N.** Inverse problems and methods of their solution. M.: Binom. Laboratoriya znaniy. 2014. 216 p. (in Russian).
11. **Belov Yu.Ya., Polyntseva S.V., Sorokin R.V., Frolenkov I.V., Cherepanova O.N.** Non-classical and inverse boundary value problems. Krasnoyarsk: Electron. ucheb. - method. complex. 2007. 152 p. (in Russian).
12. **Ogorodnikov I.N.** Introduction to inverse problems of physical diagnostics: special chapters of higher mathematics for technologists. Yekaterinburg: Izd-vo Ural. Un-ta. 2017. 199 p. (in Russian).
13. **Voskoboynikov Y.E., Mitsel A.A.** Incorrect problems of mathematical physics. Tomsk: TUSUR. 2018. 126 p. (in Russian).
14. **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. *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. N 5. P. 753-759. DOI: 10.1134/S1990793116050195.

15. **Кольцов Н.И.** Исследование адсорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
16. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 37-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5714.
17. **Роджерс Д., Адамс Дж.** Математические основы машинной графики. М.: Мир. 2001. 604 с.
18. **Бесков В.С.** Общая химическая технология. М.: Академкнига. 2005. 452 с.
19. **Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н.** Оптимизация в химической технологии. Казань: КДУ. 2008. 423 с.
20. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
21. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
22. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
15. **Koltsov N.I.** Investigation of carbon dioxide adsorption on chromium and gallium oxide catalysts by nonlinear relaxation times. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 46-52 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
16. **Fedotov V.Kh., Koltsov N.I.** Investigation of CO₂ adsorption on a chromoxide catalyst by nonstationary concentrations. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 37-43 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5714.
17. **Rogers D., Adams J.** Mathematical foundations of machine graphics. M.: Mir. 2001. 604 p. (in Russian).
18. **Beskov V.S.** General chemical technology. M.: Akademykniga. 2005. 452 p. (in Russian).
19. **Ostrovsky G.M., Volin Y.M., Ziyatdinov N.N.** Optimization in chemical technology. Kazan: KDU. 2008. 423 p. (in Russian).
20. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Nonlinear models of chemical kinetics. M.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
21. **Bykov V.I.** Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
22. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.

Поступила в редакцию 28.01.2020

Принята к опубликованию 28.04.2020

Received 28.01.2020

Accepted 28.04.2020