

## ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОМ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ НЕПОЛНОГО СМЕШЕНИЯ

Н.И. Кольцов

Николай Иванович Кольцов (ORCID 0000-0003-2264-1370)

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский госуниверситет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, РФ, 428015

E-mail: koltsovni@mail.ru

*В химических реакциях, протекающих стационарно или нестационарно в закрытых изотермических реакторах идеального смешения (РИС), всегда выполняются классические линейные стехиометрические законы сохранения, отражающие постоянство атомов того или иного вида в ходе всей реакции. В реальных условиях, с учетом возможных отклонений от условий идеального перемешивания или нарушений постоянства температурных режимов, на ход реакции могут оказывать заметное влияние различные макроскопические факторы (массоперенос, теплоперенос). Для исследования кинетики таких реакций используют более общую математическую модель реактора неполного смешения (РНС). Представляет интерес исследовать влияние диффузии и конвекции на закономерности стационарных режимов протекания неизотермических химических реакций, связанные с существованием более общих законов сохранения (инвариантов). Обнаружить такие инварианты (в особенности температурные) в РНС сложнее, чем в РИС, и в настоящее время они практически не установлены. В данной работе для химических реакций, протекающих в закрытом неизотермическом РНС по кинетическому закону действующих масс, установлены линейные концентрационные и температурные законы сохранения, в которых учитываются осложняющие процессы диффузии и конвекции. Эти законы сохранения связывают стехиометрию механизма реакции с концентрациями реагентов, температурой реакционной среды и интенсивностью макрокинетических процессов, что позволяет использовать их для более обоснованной идентификации линейных и нелинейных механизмов химических реакций при решении обратной задачи химической кинетики. Приведенные в работе новые законы сохранения могут быть обнаружены априори и проверены экспериментально.*

**Ключевые слова:** законы сохранения, химические реакции, реактор неполного смешения, диффузия, конвекция

## CONSERVATION LAWS OF CHEMICAL REACTIONS IN A CLOSED NONISOTHERM INCOMPLETE MIXING REACTOR

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov (ORCID 0000-0003-2264-1370)

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: koltsovni@mail.ru

*In chemical reactions occurring stationary or non-stationary in closed isothermal ideal mixing reactors (CSTR), the classical linear stoichiometric laws of conservation are always satisfied, reflecting the constancy of atoms of one type or another during the entire reaction. In real conditions, taking into account possible deviations from ideal mixing conditions or violations of the constancy of temperature conditions, various macroscopic factors (mass transfer, heat transfer)*

*can have a noticeable influence on the course of the reaction. To study the kinetics of such processes, a more general mathematical model of an incomplete mixing reactor (IMR) is used. It is of interest to study the influence of diffusion and convection on the patterns of stationary modes of non-isothermal chemical reactions associated with the existence of more general (non-stoichiometric) conservation laws (kinetic invariants). It is more difficult to detect such invariants (especially temperature ones) in IMRs than in CSTR, and at present they are practically not studied. In this work, for chemical reactions occurring in a closed non-isothermal IMR according to the kinetic law of mass action, linear concentration and temperature conservation laws are established, which take into account the complicating processes of diffusion and convection. These conservation laws relate the stoichiometry of the reaction mechanism to the concentrations of reagents, the temperature of the reaction medium and the intensity of macrokinetic processes, which allows them to be used for a more reasonable identification of linear and nonlinear mechanisms of chemical reactions when solving the inverse problem of chemical kinetics. The new kinetic conservation laws presented in the work can be discovered a priori and verified experimentally.*

**Key words:** conservation laws, chemical reactions, incomplete mixing reactor, diffusion, convection

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Законы сохранения химических реакций в закрытом неизотермическом реакторе неполного смешения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 111–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6976.

**For citation:**

Kol'tsov N.I. Conservation laws of chemical reactions in a closed nonisotherm incomplete mixing reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 111–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6976.

## ВВЕДЕНИЕ

Законы сохранения (ЗС) выражают фундаментальные (устойчивые) связи между механизмами химических реакций и их характеристиками (концентрациями реагентов, температурой и др.) в рамках постулируемого физико-химического формализма (кинетического закона, модели реактора и др.). Так, для формализации условий идеального смешения используются безградиентные модели. Известно [1-5], что в закрытом реакторе идеального смешения (РИС) всегда выполняются концентрационные стехиометрические ЗС (СЗС), число которых равно числу различных (независимых) атомов реагентов. Однако, модели идеального смешения хорошо «работают» только в ограниченной области параметров реактора (невысокие температуры и др.). При определенных условиях, в закрытом РИС могут выполняться и более сложные концентрационные кинетические ЗС (КЗС), зависящие от особенностей механизмов химических реакций [6-13]. Поэтому при исследовании реальных химических процессов приходится учитывать также возможное влияние процессов массо- и теплопереноса. Для формального описания таких процессов используют более общую модель реактора неполного смешения (РНС), см. например [3-5, 14-16]. В изотермических РНС концентрационные ЗС изменяются и могут зависеть от интенсивности массо-

переноса. В неизотермических РНС дополнительно могут возникнуть еще более сложные температурные ЗС, которые зависят от параметров теплопереноса [17]. Обнаружить такие ЗС (особенно температурные) в РНС сложнее, чем в РИС, и в настоящее время они мало изучены. В связи с этим целью данной работы является установление концентрационных и температурных ЗС для химических реакций, протекающих стационарно по линейным и нелинейным механизмам в закрытом неизотермическом РНС с учетом процессов диффузии и конвекции.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида

$$\sum_j a_{ij} A_j = \sum_j b_{ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad (1)$$

где  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагентов  $A_j$ ,  $j = 1, \dots, n$  в левых и правых частях стадии  $i$ . Стационарный режим протекания такой реакции в закрытом неизотермическом РНС в рамках закона действующих масс с учетом изменений концентраций реагентов и температуры по длине реактора (диффузии и конвекции) описывается системой дифференциальных уравнений [2-5, 14-17]:

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i = D_j d^2 A_j / dl^2 + (\alpha/l) D_j dA_j / dl, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$\sum_i Q_i r_i + \beta(\theta_x - \theta) = D_\theta d^2 \theta / dl^2 + (\alpha/l) D_\theta d\theta / dl$ , (3)  
где  $A_j$  – текущие безразмерные концентрации реагентов ( $A_j = N_j / \sum_j N_j$ ,  $N_j = C_j / \sum_j C_j$ ,  $C_j$  – текущие

концентрации реагентов,  $\sum_j C_j^0$  – суммарная начальная концентрация всех реагентов, которая не меняется в ходе реакции),  $(\delta/p)$ ;  $l$  – текущая относительная длина реактора (отношение текущей длины реактора к максимальной его длине),  $\delta/p$ ;  $r_i = k_{+i} \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$  – скорости стадий по закону действующих масс,  $1/c$ ;  $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$  – константы скоростей стадий,  $1/c$ ;  $k_{\pm i0}$  – предэкспоненты,  $1/c$ ;  $E_{\pm i}$  – энергии активации стадий;  $R$  – газовая постоянная;  $D_j$  – коэффициенты диффузии реагентов (интенсивность массопереноса),  $1/c$ ;  $\alpha$  – параметр, характеризующий геометрию реактора ( $\alpha = 0$  – пластинчатая,  $\alpha = 1$  – цилиндрическая,  $\alpha = 2$  – сферическая),  $\delta/p$ ;  $\theta$  – текущая относительная температура (отношение текущей температуры  $T$  к начальной  $T^0$  температуре, К),  $\delta/p$ ;  $Q_i$  – относительные тепловые эффекты стадий (отношения тепловых эффектов стадий к максимальному их тепловому эффекту),  $\delta/p$ ;  $\beta$  – коэффициент теплопередачи через стенку реактора ( $\beta = 0$  – адиабатический реактор,  $\beta \neq 0$  – неадиабатический реактор),  $1/c$ ;  $\theta_x$  – относительная температура стенки реактора,  $\delta/p$ ;  $D_\theta$  – коэффициенты термодиффузии (интенсивность теплопереноса),  $1/c$ . Дополним систему (2)–(3) начальными условиями (н.у.)

$$A_j(0) = A_j^0, \theta(0) = \theta^0, \quad (4)$$

$$dA_j(0)/dl = V_j^0, d\theta(0)/dl = V_\theta^0, \quad (5)$$

где  $V_j^0, V_\theta^0$  – константы ( $V_j^0 = V_\theta^0 = 0$  – «мягкие» и  $V_j^0 \neq 0, V_\theta^0 \neq 0$  – «жесткие» условия старта реакции).

В отсутствии диффузии  $D_j = D_\theta = 0$  уравнения (2)–(5) описывают закрытый неизотермический РИС, в котором выполняются постадийные концентрационные ЗС атомов каждого типа (включая зависимые). Число и вид независимых ЗС определяется стехиометрией стадий [2-5]:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = C_m, m = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

где  $N = n - P$ ;  $P$  – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов ( $b_{ij} - a_{ij}$ );  $\alpha_{mj}$  – константы, зависящие от стехиометрии стадий;  $C_m$  – константы нормирования. Если при этом и  $\beta = 0$  (адиабатический реактор), то из (3)–(6) следуют и температурные ЗС, только один из которых независимый

$$\sum_j \beta_j A_j + \theta = C_\theta, \quad (7)$$

где  $\beta_j$  – константы, зависящие от стехиометрии и тепловых эффектов стадий;  $C_\theta$  – константа (не нормированная).

При наличии диффузии  $D_j \neq 0, D_\theta \neq 0$  эти ЗС изменяются и зависят от геометрии реактора и соотношений между коэффициентами диффузии.

Случай  $\alpha = 0$  (пластинчатый реактор). При равных коэффициентах диффузии алгебраические

уравнения для ЗС вида (6)–(7) сохраняются. При неравных коэффициентах диффузии эти ЗС нарушаются и определяются из уравнений

$$d^2(\sum_j D_j \alpha_{mj} A_j) / dl^2 = 0, m = 1, 2, \dots, N, \quad (8)$$

$$d^2(\sum_j D_j \beta_j A_j + D_\theta \theta) / dl^2 = 0. \quad (9)$$

Проинтегрируем эти уравнения дважды с н.у. (4)–(5):

$$K_{Aj}(l) \equiv \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = l \sum_j D_j \alpha_{mj} V_j^0 + \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad (10)$$

$$m = 1, 2, \dots, N,$$

$$L_\theta(l) \equiv \sum_j D_j \beta_j A_j + D_\theta \theta = l (\sum_j D_j \beta_j V_j^0 + D_\theta V_\theta^0) + \sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_\theta \theta^0. \quad (11)$$

При  $V_j^0 = V_\theta^0 = 0$  (мягкий старт реакции) эти соотношения не зависят от длины реактора и непосредственно выражают  $N$  концентрационных и один температурный независимых ЗС в РИС. Если существует хотя бы одна пара  $V_j^0 \neq 0$  (полужесткий старт реакции), то из каждой пары  $m1, m2 = 1, 2, \dots, N$  соотношений (10) можно исключить длину и получить  $C^{2N} = N!/[2(N-2)!]$  независимых концентрационных ЗС

$$K_{m1,m2}(l) \equiv V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j - V_{m1}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,j} A_j = V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j^0 - V_{m1}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,j} A_j^0. \quad (12)$$

Если  $V_j \neq 0$  и  $V_\theta \neq 0$  (жесткий старт реакции), то существует еще  $m = 1, 2, \dots, N$  независимых температурных ЗС, которые следуют из (10)–(11):

$$L_m(l) \equiv V_m^0 (\sum_j D_j \beta_j A_j + D_\theta \theta) V_m^0 - V_\theta^0 \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = V_m^0 (\sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_\theta \theta^0) - V_\theta^0 \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0. \quad (13)$$

#### Общий случай $\alpha \neq 0$ (любая геометрия).

При равных коэффициентах диффузии ( $D_j = D_\theta \neq 0$ ) алгебраические ЗС вида (6)–(7) сохраняются (не зависят от интенсивности диффузии). При неравных коэффициентах диффузии ( $D_j \neq 0, D_\theta \neq 0$ ) эти ЗС уже зависят от интенсивности диффузии и определяются из равенств

$$d^2(\sum_j D_j \alpha_{mj} A_j) / dl^2 + (\alpha/l) \sum_j D_j dA_j / dl = 0, \quad (14)$$

$$m = 1, 2, \dots, N,$$

$$d^2(\sum_j D_j \beta_j A_j + D_\theta \theta) / dl^2 + (\alpha/l) D_\theta d\theta / dl = 0. \quad (15)$$

Каждое из этих равенств представляет собой однородное уравнение Коши-Эйлера, которое можно записать в виде  $y'' + \alpha y'/l = 0$ . Его общее решение описывается функциями  $y = (C_1 + C_2 \ln l)$  при  $\alpha = 1$  или  $y = (C_1 + C_2 l^{1-\alpha})$  при  $\alpha \neq 1$  [18]. Поскольку эти функции существуют только при  $l > 0$  ( $l = 0$  – особая точка), то физические решения уравнений (14)–(15) можно рассматривать только внутри реактора  $[\varepsilon, 1]$ , где  $\varepsilon \ll 1$  – малое число. С учетом этого, интегрируя уравнения (14)–(15), получим

$$K_{Aj}(l) \equiv \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = \gamma \sum_j D_j \alpha_{mj} V_j^0 + \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad (16)$$

$$m = 1, 2, \dots, N,$$

$$L_\theta(l) \equiv \sum_j D_j \beta_j A_j + D_\theta \theta = \gamma \sum_j D_j \beta_j V_j^0 + D_\theta V_\theta^0 + \sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_\theta \theta^0. \quad (17)$$

где при  $\alpha = 1$  (цилиндрический реактор)  $\gamma = \varepsilon \ln(l/\varepsilon)$ ; при  $\alpha \neq 1$  (нецилиндрический реактор)  $\gamma = \varepsilon(\varepsilon^{\alpha-1}l^{1-\alpha} - 1)/(1 - \alpha)$ . При  $V_j^0 = V_0^0 = 0$  (мягкий старт реакции) соотношения (16)–(17) не зависят от длины реактора и непосредственно выражают  $N$  концентрационных и один температурный независимых ЗС в РНС соответствующей геометрии. Если существует хотя бы одна пара  $V_j^0 \neq 0$  и  $V_0^0 = 0$ , то из каждой пары  $m1, m2 = 1, 2, \dots, N$  соотношений (16)–(17) можно исключить длину и получить  $C^2_N = N!/[2(N - 2)!]$  независимых концентрационных ЗС

$$K_{m1,m2}(l) \equiv V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j - V_{m1}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,j} A_j = V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j^0 - V_{m1}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,j} A_j^0. \quad (18)$$

Если  $V_j \neq 0$  и  $V_0 \neq 0$  (жесткий старт реакции), то существует еще  $m = 1, 2, \dots, N$  независимых температурных ЗС

$$L_m(l) \equiv V_m^0 (\sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta) - V_0^0 \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = V_m^0 (\sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_0 \theta^0) - V_0^0 \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0. \quad (19)$$

Сравнение соотношений (12)–(13) с (18)–(19) показывает, что эти ЗС справедливы при любой геометрии РНС.

**Обратная задача.** Все приведенные выше ЗС зависят только от стехиометрии, параметров диффузии, тепловых эффектов стадий, концентраций реагентов, температуры и граничных условий, но не зависят от констант скоростей стадий. Это позволяет использовать их для решения обратной задачи по идентификации механизмов химических реакций, константы скоростей стадий которых не известны [19–25], что часто бывает на практике. Для экспериментальной проверки этих ЗС достаточно измерить значения концентраций реагентов и температуры в различных продольных сечениях реактора и подставить их в соответствующие выражения (10)–(13) или (16)–(19). Если все эти равенства выполняются тождественно (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм адекватно описывает основные закономерности протекания реакции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим приведенные выше результаты к конкретным реакциям. Пусть реакция  $A = C + D$  протекает по стадийной схеме



**Случай  $\alpha = 0$  (пластинчатый реактор).**

Найдем ЗС вида (10)–(13) для этой реакции в закрытом РНС. Обозначим концентрации реагентов через  $A, B, C$  и  $D$  соответственно и запишем уравнения (2)–(3) с учетом направления диффузионного потока и н.у. (4)–(5):

$$-r_1 = D_A d^2 A / dl^2, r_1 - r_2 = D_B d^2 B / dl^2, \quad (1.2)$$

$$r_2 = D_C d^2 C / dl^2, r_2 = D_D d^2 D / dl^2, \quad (1.3)$$

$$Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + \beta(\theta_x - \theta) = D_0 d^2 \theta / dl^2. \quad (1.4)$$

где  $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B, r_2 = k_{+2}B - k_{-2}CD, k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta), i = 1, 2.$

$$A(0) = A^0, B(0) = B^0, C(0) = C^0, D(0) = d^0, \theta(0) = \theta^0, \quad (1.5)$$

$$dA(0)/dl = V_A^0, dB(0)/dl = V_B^0,$$

$$dC(0)/dl = V_C^0, dD(0)/dl = V_D^0, d\theta(0)/dl = V_0^0. \quad (1.6)$$

В отсутствие диффузии для схемы (1.1) должны выполняться два независимых концентрационных стехиометрических ЗС вида (6):

$$A + B + C = 1, C - D = 0. \quad (1.7)$$

При  $\beta = 0$  выполняется еще один независимый температурный ЗС вида (7):

$$Q_1 A - Q_2 C + \theta = C_0. \quad (1.8)$$

При наличии диффузии алгебраические ЗС (1.7)–(1.8) нарушаются и выполняются более общие дифференциальные соотношения вида (8)–(9):

$$d^2(D_{AA} + D_{BB} + D_{CC})/dl^2 = 0, \quad (1.9)$$

$$d^2(D_{CC} - D_{DD})/dl^2 = 0, \quad (1.10)$$

$$d^2(Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta) / dl^2 = 0 \text{ при } \beta = 0. \quad (1.11)$$

Принтегрируем эти уравнения с н.у. (1.5)–(1.6):

$$K_A \equiv D_{AA} + D_{BB} + D_{CC} = (D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0)l + D_{AA}^0 + D_{BB}^0 + D_{CC}^0, \quad (1.12)$$

$$K_C \equiv D_{CC} - D_{DD} = (D_C V_C^0 - D_D V_D^0)l + D_{CC}^0 - D_{DD}^0, \quad (1.13)$$

$$L \equiv Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta = (Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 V_0^0)l + Q_1 D_{AA}^0 - Q_2 D_{CC}^0 + D_0 \theta^0. \quad (1.14)$$

При  $V_A = V_B = V_C = V_D = V_0 = 0$  эти равенства не зависят от длины реактора и выражают два концентрационных и один температурный независимых ЗС. При  $V_A, V_B, V_C, V_D, V_0 \neq 0$  эти равенства позволяют исключить длину реактора и найти один независимый концентрационный ЗС

$$K \equiv (D_{AA} + D_{BB} + D_{CC})V^*_C - (D_{CC} - D_{DD})V^*_A = C^*_A V^*_C - C^*_C V^*_A \quad (1.15)$$

и два независимых температурных ЗС при  $\beta = 0$ :

$$L_1 \equiv (Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta) V^*_A - (D_{AA} + D_{BB} + D_{CC}) V^*_\theta = C^*_\theta V^*_A - C^*_A V^*_\theta, \quad (1.16)$$

$$L_2 \equiv (Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta) V^*_C - (D_{CC} - D_{DD}) V^*_\theta = C^*_\theta V^*_C - C^*_C V^*_\theta. \quad (1.17)$$

где  $V^*_A = D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0, V^*_C = D_C V_C^0 - D_D V_D^0, V^*_\theta = Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 V_0^0, C^*_A = D_{AA}^0 + D_{BB}^0 + D_{CC}^0, C^*_C = D_{CC}^0 - D_{DD}^0, C^*_\theta = Q_1 D_{AA}^0 - Q_2 D_{CC}^0 + D_0 \theta^0$ . На графиках «концентрация–длина» и «температура–длина» эти ЗС представляют собой строго горизонтальные линии на фоне кривых концентраций и температуры при  $A_0 = 1, B_0 = C_0 = D_0 = 0, \theta_0 = 1, \alpha = 0, \beta = 0, T_0 = 300,$

$V_A = V_B = V_C = V_D = 0.01$ ,  $V_\theta = 0.01$ ,  $D_A = 0.5$ ,  $D_B = 0.2$ ,  $D_C = 0.3$ ,  $D_D = 0.4$ ,  $D_0 = 2$ ,  $Q_1 = 1$ ,  $Q_2 = 1$ ,  $E_1 = 1$ ,  $E_{-1} = 2$ ,  $E_2 = 1$ ,  $E_{-2} = 3$ , см. рис. 1.

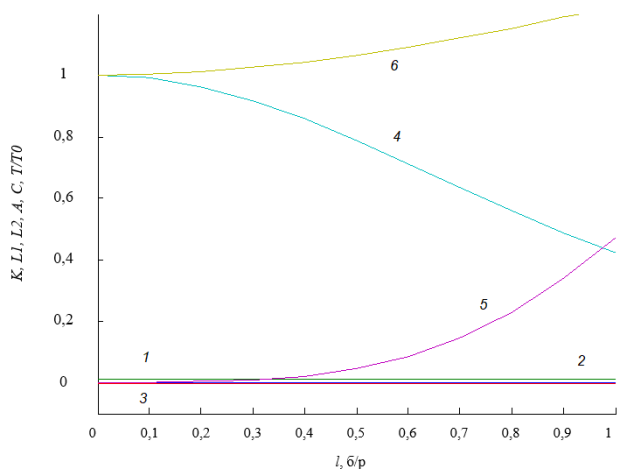
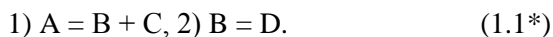


Рис. 1. Концентрационный (1.15) и температурные (1.16)–(1.17) (горизонтальные линии) законы сохранения, концентрации реагентов и температуры (кривые линии) по длине пластинчатого реактора для реакции (1.1): 1 –  $K(l)$ , 2 –  $L_1(l)$ , 3 –  $L_2(l)$ , 4 –  $A(l)$ , 5 –  $C(l)$ , 6 –  $\theta(l)$   
Fig. 1. Concentration (1.15) and temperature (1.16)–(1.17) (horizontal lines) conservation laws, concentrations of reagents and temperature (curved lines) along the length of the plate reactor for reaction (1.1): 1 –  $K(l)$ , 2 –  $L_1(l)$ , 3 –  $L_2(l)$ , 4 –  $A(l)$ , 5 –  $C(l)$ , 6 –  $\theta(l)$

Рассмотрим для той же реакции  $A = C + D$  альтернативный механизм



Запишем для него уравнения (2)–(3), оставляя те же н.у. (1.5)–(1.6):

$$-r_1 = D_A d^2 A / dl^2, r_1 - r_2 = D_B d^2 B / dl^2, \quad (1.2^*)$$

$$r_1 = D_C d^2 C / dl^2, r_2 = D_D d^2 D / dl^2, \quad (1.3^*)$$

$$Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + \beta(\theta_x - \theta) = D_0 d^2 \theta / dl^2. \quad (1.4^*)$$

где  $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}BC$ ,  $r_2 = k_{+2}B - k_{-2}D$ . Найдем независимые ЗС вида (6)–(7), которые выполняются только в отсутствие диффузии и конвекции

$$A + B + D = 1, C + A = 1. \quad (1.5^*)$$

$$Q_1 A - Q_2 D + \theta = C_0 \text{ при } \beta = 0. \quad (1.6^*)$$

Найдем дифференциальные соотношения вида (8)–(9):

$$d^2(D_{AA} + D_B B + D_D D) / dl^2 = 0, \quad (1.7^*)$$

$$d^2(D_C C + D_A A) / dl^2 = 0, \quad (1.8^*)$$

$$d^2(Q_1 D_{AA} - Q_2 D_D D + D_0 \theta) / dl^2 = 0 \text{ при } \beta = 0. \quad (1.9^*)$$

Проинтегрируем эти уравнения

$$K_A \equiv D_{AA} + D_B B + D_D D = (D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_D V_D^0)l + D_{AA}^0 + D_B B^0 + D_D D^0, \quad (1.10^*)$$

$$K_C \equiv D_C C + D_A A = (D_C V_C^0 + D_A V_A^0)l + D_C C^0 + D_A A^0, \quad (1.11^*)$$

$$L \equiv Q_1 D_{AA} - Q_2 D_D D + D_0 \theta =$$

$$= (Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_D V_D^0 + D_0 V_\theta^0)l + Q_1 D_{AA}^0 - Q_2 D_D D^0 + D_0 \theta^0. \quad (1.12^*)$$

При  $V_A = V_B = V_C = V_D = V_\theta = 0$  эти равенства не зависят от длины реактора и выражают два концентрационных и один температурный независимых ЗС. При  $V_A, V_B, V_C, V_D, V_\theta \neq 0$  эти равенства позволяют исключить длину реактора и найти один независимый концентрационный ЗС

$$K \equiv (D_{AA} + D_B B + D_D D)V_C^* - (D_C C + D_A A)V_A^* = C_A^* V_C^* - C_C^* V_A^* \quad (1.13^*)$$

и два независимых температурных ЗС при  $\beta = 0$ :

$$L_1 \equiv (Q_1 D_{AA} - Q_2 D_D D + D_0 \theta)V_A^* - (D_{AA} + D_B B + D_D D)V_\theta^* = C_\theta^* V_A^* - C_A^* V_\theta^*, \quad (1.14^*)$$

$$L_2 \equiv (Q_1 D_{AA} - Q_2 D_D D + D_0 \theta)V_C^* - (D_C C + D_A A)V_\theta^* = C_\theta^* V_C^* - C_C^* V_\theta^*. \quad (1.15^*)$$

где  $V_A^* = D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_D V_D^0$ ,  $V_C^* = D_C V_C^0 + D_A V_A^0$ ,  $V_\theta^* = Q_1 D_{AA} V_A^0 - Q_2 D_D V_D^0 + D_0 V_\theta^0$ ,  $C_A^* = D_{AA}^0 + D_B B^0 + D_D D^0$ ,  $C_C^* = D_C C^0 + D_A A^0$ ,  $C_\theta^* = Q_1 D_{AA}^0 - Q_2 D_D D^0 + D_0 \theta^0$ . Эти ЗС при тех же значениях параметров показаны на рис. 2.

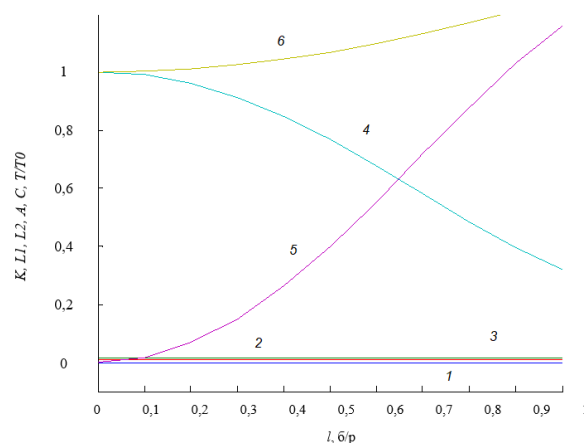


Рис. 2. Концентрационный (1.13\*) и температурные (1.14\*)–(1.15\*) (горизонтальные линии) законы сохранения, концентраций реагентов и температуры (кривые линии) по длине пластинчатого реактора для реакции (1.1\*): 1 –  $K(l)$ , 2 –  $L_1(l)$ , 3 –  $L_2(l)$ , 4 –  $A(l)$ , 5 –  $C(l)$ , 6 –  $\theta(l)$

Fig. 2. Concentration (1.13\*) and temperature (1.14\*)–(1.15\*) (horizontal lines) conservation laws, concentrations of reagents and temperatures (curved lines) along the length of the plate reactor for reaction (1.1\*): 1 –  $K(l)$ , 2 –  $L_1(l)$ , 3 –  $L_2(l)$ , 4 –  $A(l)$ , 5 –  $C(l)$ , 6 –  $\theta(l)$

Случай  $\alpha \neq 0$  (цилиндрический и сферический реакторы). В этом случае для реакции (1.1) уравнения (2)–(3) примут вид

$$-r_1 = D_A d^2 A / dl^2 + (\alpha/l) D_A dA / dl, r_1 - r_2 = D_B d^2 B / dl^2 + (\alpha/l) D_B dB / dl, \quad (2.1)$$

$$r_2 = D_C d^2 C / dl^2 + (\alpha/l) D_C dC / dl, r_2 = D_D d^2 D / dl^2 + (\alpha/l) D_D dD / dl, \quad (2.2)$$

$$Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + \beta(\theta_x - \theta) = D_0 d^2 \theta / dl^2 + (\alpha/l) D_0 d\theta / dl. \quad (2.3)$$

Запишем дифференциальные соотношения вида (14)–(15):

$$d^2(D_{AA} + D_{BB} + D_{CC})/dl^2 + (\alpha/l)d(D_{AA} + D_{BB} + D_{CC})/dl = 0, \quad (2.4)$$

$$d^2(D_{CC} - D_{DD})/dl^2 + (\alpha/l)d(D_{CC} - D_{DD})/dl = 0, \quad (2.5)$$

$$d^2(Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta) / dl^2 + (\alpha/l)d(Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta) / dl = 0. \quad (2.6)$$

Найдем решения этих уравнений с помощью соотношений (16)–(17):

$$K_A \equiv D_{AA} + D_{BB} + D_{CC} = \gamma(D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0) + D_{AA}^0 + D_{BB}^0 + D_{CC}^0, \quad (2.7)$$

$$K_C \equiv D_{CC} - D_{DD} = \gamma(D_C V_C^0 - D_D V_D^0) + D_{CC}^0 - D_{DD}^0, \quad (2.8)$$

$$L \equiv Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta = \gamma(Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 \theta V_0^0) + Q_1 D_{AA}^0 - Q_2 D_{CC}^0 + D_0 \theta^0, \quad (2.9)$$

где  $\gamma = \varepsilon \ln(l/\varepsilon)$  при  $\alpha = 1$ ;  $\gamma = \varepsilon(\varepsilon^{\alpha-1} l^{1-\alpha} - 1)/(1 - \alpha)$  при  $\alpha \neq 1$ . При  $V_j^0 = V_0^0 = 0$  эти решения не зависят от длины реактора и непосредственно выражают два концентрационных и один температурный независимых ЗС в РНС соответствующей геометрической формы. Если существует хотя бы одна пара  $V_j^0 \neq 0$ , то из каждой пары этих соотношений после исключения  $l$  следует  $C^2_2 = 1$  независимый концентрационный ЗС

$$K \equiv (D_{AA} + D_{BB} + D_{CC})V^*_C - (D_{CC} - D_{DD})V^*_A = C^*_A V^*_C - C^*_C V^*_A, \quad (2.10)$$

а при  $V_0^0 \neq 0$ ,  $\beta = 0$  также два независимых температурных ЗС:

$$L_1 \equiv (Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta)V^*_A - (D_{AA} + D_{BB} + D_{CC})V^*_\theta = C^*_\theta V^*_A - C^*_A V^*_\theta \quad (2.11)$$

$$L_2 \equiv (Q_1 D_{AA} - Q_2 D_{CC} + D_0 \theta)V^*_C - (D_{CC} - D_{DD})V^*_\theta = C^*_\theta V^*_C - C^*_C V^*_\theta \quad (2.12)$$

где  $V^*_A = D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0$ ,  $V^*_C = D_C V_C^0 - D_D V_D^0$ ,  $V^*_\theta = Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 V_0^0$ ,  $C^*_A = D_{AA}^0 + D_{BB}^0 + D_{CC}^0$ ,  $C^*_C = D_{CC}^0 - D_{DD}^0$ ,  $C^*_\theta = Q_1 D_{AA}^0 - Q_2 D_{CC}^0 + D_0 \theta^0$ . Как видно, ЗС (2.10)–(2.12) для цилиндрического реактора совпадают с ЗС (1.15)–(1.17) для пластинчатого реактора, т.е. справедливы для реакторов любой геометрической формы.

Таким образом, геометрия РНС влияет на распределение концентраций реагентов и температуры в реакторе, но не влияет на ЗС.

Покажем, как можно использовать полученные ЗС для решения обратной задачи по установлению механизма реакции. Предположим, что

для реакции, протекающей по схеме (1.1), согласно данным рис. 1 в начале, середине и конце реактора  $l = (0, 0,5, 1)$  с погрешностью  $\varepsilon = 0,05$  (5%) измерены концентрации реагентов  $A = (1,00, 0,80, 0,40)$ ,  $B = (0,00, 0,50, 0,80)$ ,  $C = (0,00, 0,05, 0,50)$ ,  $D = (0,00, 0,08, 0,40)$  и температуры  $\theta = (1,00, 1,10, 1,20)$ . Подставим эти данные в (1.15)–(1.17) и найдем расчетные значения концентрационного ЗС  $K_{расч} = (0,00, -0,01, 0,01)$  и температурных ЗС  $L_{расч,1} = (0,00, 0,01, 0,02)$ ,  $L_{расч,2} = (0,00, 0,03, 0,06)$  ЗС. Поэлементно сравним их с соответствующими теоретическими значениями  $K = (-0,0005, -0,0005, -0,0005)$  и  $L_1 = (0,0140, 0,0140, 0,0140)$ ,  $L_2 = (-0,0025, -0,0025, -0,0025)$ . Поскольку  $|K - K_{расч}| \leq 0,01$ ,  $|L_1 - L_{расч,1}| \leq 0,02$ ,  $|L_2 - L_{расч,2}| \leq 0,06$ , то механизм (1.1) согласуется с концентрационным и температурными ЗС с ошибками 1%, 2% и 6% соответственно. Аналогичные расчеты для механизма (1.1\*) с использованием ЗС (1.13\*)–(1.15\*) характеризуются ошибками 20%, 25% и 32% соответственно. Поскольку эти ошибки значительно больше, чем для механизма (1.1), то на основании использованных экспериментальных данных альтернативный механизм (1.1\*) должен быть отвергнут.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены концентрационные и температурные законы сохранения (ЗС) в закрытом неизотермическом реакторе неполного смешения (РНС), связывающие стехиометрические и макрокинетические параметры химической реакции. Такие законы позволяют априори получать новую информацию об особенностях протекания изучаемой реакции, которые могут быть проверены экспериментально. Полученные ЗС могут быть использованы при решении обратной задачи химической кинетики, связанной с идентификацией механизмов сложных реакций, константы скоростей стадий которых не известны.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за обсуждения.*

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The author is grateful to V.Kh. Fedotov for discussing the work.*

*The author declares the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Николис Г., Пригожин И.** Познание сложного. М.: URSS. 2017. 360 с.
2. **Корзухин М.Д.** Линейные законы сохранения в химической кинетике. *Журн. физ. хим.* 1972. Т. 46. № 7. С. 1845-1847.
3. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
4. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
5. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 240 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
6. **Кольцов Н.И.** Нелинейные кинетические законы сохранения в зарытом безградиентном реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
7. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 47-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
8. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Кинетические автономные инварианты линейных хим. реакций. *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 6. С. 756-762. DOI: 10.1134/S0453881119060042.
9. **Кольцов Н.И.** Точные автономные инварианты нелинейных химических реакций. *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 4. С. 482-488.
10. **Кольцов Н.И.** Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом неизотермическом безградиентном химическом реакторе. *Теор. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 2. С. 210-215. DOI: 10.31857/S0040357121020032.
11. **Кольцов Н.И.** Нелинейные кинетические законы сохранения в линейных химических реакциях. *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 1. С. 8-13. DOI: 10.31857/S0453881121010068.
12. **Кольцов Н.И.** Стационарные кинетические структуры химических реакций. *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 1. С. 3-7. DOI: 10.31857/S0453881121010056.
13. **Кольцов Н.И.** Квазиинварианты химических реакций в распределенных системах с диффузией. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 41-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6133.
14. **Франк-Каменецкий Д.А.** Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Интеллект. 2008. 408 с.
15. **Ваняг В.К.** Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. М.-Ижевск: ИКИ-РХД. 2008. 300 с.
16. **Кольцов Н.И.** Законы сохранения и диссипативные структуры для химических реакций в открытом реакторе с диффузией реагентов. *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 6. С. 657-655. DOI: 10.31857/S0453881121060095.
17. **Кольцов Н.И.** Законы сохранения для химических реакций с произвольной кинетикой в реакторе неполного смешения. *Рос. хим. журн.* 2022. Т. 66. № 1. С. 10-16. DOI: 10.6060/rj.2022661.2.
18. **Полянин А.Д.** Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит. 2001. 576 с.

## REFERENCES

1. **Nikolis G., Prigozhin I.** Cognition of the complex. M.: URSS. 2017. 360 p. (in Russian).
2. **Korzukhin M.D.** Linear conservation laws in chemical kinetics. *Zhurn. Fizich. Khim.* 1972. V. 46. N 7. P. 1845-1847 (in Russian).
3. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Nonlinear models of chemical kinetics. M.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
4. **Bykov V.I.** Simulation of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
5. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 240 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
6. **Kol'tsov N.I.** Nonlinear Kinetic Conservation Laws in a Buried Gradientless Reactor *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 23-29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
7. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Kinetic quasi-invariants of chemical reactions in closed systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 6. P. 47-52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
8. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Autonomous Kinetic Invariants of Linear Chemical Reactions. *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 6. P.776-782. DOI: 10.1134/S002315841906003X.
9. **Kol'tsov N.I.** Exact Autonomous Invariants of Nonlinear Chemical Reactions. *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. N 4. P. 530-536. DOI: 10.1134/S0023158420030143.
10. **Kol'tsov N.I.** Linear concentration and temperature conservation laws in an open non-isothermal non-gradient chemical reactor. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 2. P. 276-281. DOI: 10.1134/S0040579521020032.
11. **Kol'tsov N.I.** Nonlinear kinetic conservation laws in linear chemical reactions. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 1. P. 38-42. DOI: 10.1134/S0023158421010067.
12. **Kol'tsov N.I.** Stationary kinetic structures of chemical reactions. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 1. P. 33-37. DOI: 10.1134/S0023158421010055.
13. **Kol'tsov N.I.** Quasi-invariants of chemical reactions in distributed systems with diffusion. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 1. P. 41-46 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6133.
14. **Frank-Kamenetsky D.A.** Fundamentals of macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. M: Intellekt. 2008. 408 p. (in Russian).
15. **Vanag V.K.** Dissipative structures in reaction-diffusion systems. M.-Izhevsk: IKI-RHD. 2008. 300 p. (in Russian).
16. **Kol'tsov N.I.** Conservation laws and dissipative structures for chemical reactions in an open reactor with diffusion of reagents. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 6. P. 695-702. DOI: 10.1134/S0023158421060094.
17. **Kol'tsov N.I.** Conservation Laws for Chemical Reactions with Arbitrary Kinetics in a Partially Stirred Reactor. *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. N 9. P. 1845-1851. DOI: 10.1134/S1070363222090262.
18. **Polyanin A.D.** Handbook of linear equations of mathematical physics. M.: Fizmatlit. 2001. 576 p. (in Russian).
19. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse problems of chemical kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 117 p.

19. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 117 с.
20. **Спивак С.И., Кантор О.Г., Морозкин Н.Д.** Контроль качества моделей химической кинетики при решении задачи оптимизации процесса получения 4-трет-бутил-пирокатехина. *Теор. основы хим. технол.* 2020. Т. 54. № 3. С. 383–391. DOI: 10.31857/S0040357120020189.
21. **Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H.** Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 360 p.
22. **Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н.** Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2014. 216 с.
23. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х.** Инварианты и обратные задачи химической кинетики. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2022. 240 с.
24. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2023. 252 с.
25. **Леонов А.С.** Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические методы и демонстрации в MATLAB. М.: Librokom. 2016. 360 с.
20. **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. DOI: 10.1134/S0040579520020177.
21. **Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H.** Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 360 p.
22. **Yagola A.G., Yanfey V., Stepanova I.E., Titarenko V.N.** Inverse problems and methods for their solution. M.: Binom. Laboratoriya znaniy. 2014. 216 p. (in Russian).
23. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh.** Invariants and inverse problems of chemical kinetics. Cheboksary: Izd. Chuvash. Univ. 2022. 240 p. (in Russian).
24. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Complex kinetics of chemical reactions. Cheboksary: Izd. Chuvash. Univ. 2023. 252 p. (in Russian).
25. **Leonov A.S.** Solving incorrectly posed inverse problems: an outline of the theory, practical methods and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2016. 360 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 25.09.2023*

*Принята к опубликованию 03.11.2023*

*Received 25.09.2023*

*Accepted 03.11.2023*