

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ЗАКРЫТОГО НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Н.И. Кольцов

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

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 *

Предложен новый подход к решению обратной задачи химической кинетики по неравновесным экспериментальным данным для сложных реакций, протекающих в закрытом неизотермическом безградиентном реакторе идеального смешения. В основе описанного подхода лежит простое свойство динамических моделей химических реакций – способность сохранять порядок модели при добавлении в исходный предполагаемый механизм реакции любого числа линейно-зависимых «дополнительных» стадий. Такое искусственное расширение механизма реакции позволяет сохранить без изменения число независимых реагентов и свести решение обратной задачи для исходного механизма реакции к решению обратной задачи для расширенного механизма реакции. Однако, введение дополнительных стадий способно оказывать существенное влияние на релаксационные характеристики реакционного процесса. Для оценки этого влияния исследована погрешность, вносимая введением дополнительных стадий на динамику реакции. Получены условия близости исходной и расширенной моделей, накладывающие ограничения на кинетические параметры дополнительных стадий. Показано, что эти условия могут быть выполнены, если дополнительные стадии протекают достаточно медленно (являются лимитирующими). Для повышения точности решения обратной задачи учитывались также релаксационные особенности (информативность) различных временных этапов переходного процесса путем выделения участков быстрой, средней и медленной релаксации. Каждый из этих участков рассматривался как линейный (кусочно-линейная интерполяция), что позволяет с достаточной точностью (не превышающей ошибки измерений концентраций реагентов и температуры) без использования алгоритмов оптимизации вычислять концентрации реагентов, температуру и скорости их изменения в любые моменты времени. В результате решения обратной задачи с помощью описанного подхода удастся оценить предэкспоненты всех констант скоростей элементарных стадий и интервалы их возможных изменений для исходного механизма реакции. Приведены примеры решения обратной задачи для модельных нелинейных реакций. Устойчивость метода исследована наложением случайного шума на экспериментальные данные по концентрациям реагентов и температуре.

Ключевые слова: неравновесная химическая кинетика, обратная задача, неизотермический безградиентный реактор, предэкспоненты констант скоростей стадий, ошибки измерений

SOLVING THE INVERSE PROBLEM OF CHEMICAL KINETICS FOR A CLOSED NON-ISOTHERMAL REACTOR

N.I. Kol'tsov

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

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 new approach to solving the inverse problem of chemical kinetics based on non-equilibrium experimental data for complex reactions occurring in a closed non-isothermal gradient-free reactor of ideal mixing is proposed. The described approach is based on a simple property of dynamic models of chemical reactions – the ability to preserve the order of the model when adding any number of linearly-dependent "additional" stages to the original intended reaction mechanism. This artificial extension of the reaction mechanism allows you to keep the number of independent reagents unchanged and reduce the solution of the inverse problem for the original reaction mechanism to the solution of the inverse problem for the extended reaction mechanism. However, the introduction of additional stages can have a significant impact on the relaxation characteristics of the reaction process. To assess this effect, the error introduced by the introduction of additional stages on the dynamics of the reaction was studied. Conditions for proximity of the initial and extended models are obtained, which impose restrictions on the kinetic parameters of additional stages. It is shown that these conditions can be met if the additional stages are slow enough (they are limiting). To improve the accuracy of solving the inverse problem, the relaxation features (information content) of various time stages of the transition process were also taken into account by allocating sections of fast, medium and slow relaxation. Each of these sections was considered as linear (piecewise linear interpolation), which is. it allows you to calculate reagent concentrations, temperature, and rates of change at any time with sufficient accuracy (not exceeding the measurement error of reagent concentrations and temperature) without using optimization algorithms. As a result of solving the inverse problem, using the described approach, it is possible to estimate the pre-exponents of all speed constants of elementary stages and the intervals of their possible changes for the initial reaction mechanism. Examples of solving the inverse problem for model nonlinear reactions are given. The stability of the method is investigated by applying random noise to experimental data on reagent concentrations and temperature.

Key words: nonequilibrium chemical kinetics, inverse problem, non-isothermal gradientless reactor, pre-exponents of the speed constants of stages, measurement errors

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики для закрытого неизотермического реактора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 111–119

For citation:

Kol'tsov N.I. Solving the inverse problem of chemical kinetics for a closed non-isothermal reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 111–119

ВВЕДЕНИЕ

Для решения обратных задач (ОЗ) химической кинетики, как правило, используются сложные математические методы оптимизации [1-11]. В работе [12] изложен подход к оценке констант скоростей стадий без использования оптимизационных методов, применимый для реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе. На основе этого подхода в работах [13-14] по линейным и нелинейным временам релаксации определены значения констант скоростей стадий изотермической адсорбции-десорбции диоксида углерода, протекающей на различных катализаторах. Полученные значения констант скоростей стадий проверены и уточнены в работе [15] без примене-

ния времен релаксаций по изотермическим нестационарным значениям концентраций диоксида углерода. На базе этих работ, недавно, в [16] описан метод решения ОЗ по данным нестационарных экспериментов для реакций, протекающих в изотермическом реакторе идеального смешения. Метод основан на учете отличительных особенностей различных фрагментов релаксационных кривых с помощью кубических сплайнов. В данной статье проведено обобщение подходов [12-16] к решению ОЗ химической кинетики по неизотермическим неравновесным экспериментальным данным для реакций, протекающих в закрытом безградиентном реакторе. Это обобщение основано на двух моментах – добавлении в механизм реакции любого числа линейно-зависимых («дополнительных») стадий,

не влияющих на число линейных законов сохранения (новая идея), и учете особенностей качественно различных временных этапов переходного процесса (аналогично [16]) путем выделения участков быстрой, средней и медленной релаксации. Такой подход позволяет с хорошей точностью без использования алгоритмов оптимизации вычислять концентрации реагентов, температуру и скорости их изменения в любые моменты времени и определять предэкспоненты констант скоростей стадий предполагаемого механизма реакции.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую по стадийной схеме

$$\sum a_{+ij} \mathbf{A}_j = \sum a_{-ij} \mathbf{A}_j, \quad i = 1, \dots, I, \quad j = 1, \dots, J \quad (1)$$

где $a_{\pm ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты реагента \mathbf{A}_j в i -ой стадии. Динамика этой реакции в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [17-21]

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}), \quad A_j(0) = A_j^0, \quad (2)$$

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \alpha(\theta_x - \theta), \quad \theta(0) = \theta^0, \quad (3)$$

где $A_j = A_j(t)$ – концентрации реагентов, мол. доли; t – время, с; $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$ – константы скоростей стадий, 1/с; $k_{\pm i0}$ – предэкспоненты, 1/с; $E_{\pm i}$ – энергии активации стадий; R – газовая постоянная; θ и T – относительные температуры, равные отношению абсолютной температуры к любой базовой температуре и температуре 300 К, б/р; A_j^0 и θ^0 – начальные условия (н.у.); Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; θ_x – относительная температура стенки реактора, б/р. Число независимых реагентов равно рангу матрицы стехиометрических коэффициентов в соответствии с правилом стехиометрии Гиббса [22]:

$$K = \text{rank}(a_{+ij} - a_{-ij}). \quad (4)$$

Независимые линейные законы сохранения (ЛЗС) имеют вид [9]:

$$\sum \gamma_{mj} A_j = C_m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, J-K. \quad (5)$$

где $\gamma_{mj} = \gamma_{mj}(a_{\pm ij})$ и C_m – константы. Исключим из (2)-(3) с помощью (5) зависимые реагенты и получим систему $K+1$ независимых уравнений. Для ее разрешимости необходимо $(K+1) \times N^* \leq L$, где N^* – число опорных точек для расчетов; L – число неизвестных констант скоростей стадий. Отсюда следует критерий однозначной разрешимости ОЗ:

$$(K+1) \times N^* = L + S, \quad (6)$$

где S – число дополнительных необратимых стадий. Пусть заданы также экспериментальные значения концентраций реагентов A_{kn} и температур θ_n в моменты времени $t_n, k=1, \dots, K, n=1, 2, \dots, N$.

Оценим значения неизвестных предэкспонент констант скоростей стадий. Для этого доопределим систему (2)-(3) так, чтобы выполнялось условие (6). Это можно сделать за счет подбора числа дополнительных стадий S и опорных точек N^* . Добавим вначале в схему реакции S медленных дополнительных стадий вида (1) или их линейных комбинаций. Очевидно, после этого соотношения (4)-(5) не изменятся, а система уравнений (2)-(3) для независимых переменных примет вид

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + \sum_l (a_{-lj} - a_{+lj})(r_{+l} - r_{-l}), \quad (7)$$

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \sum_l (r_{+l} - r_{-l}) Q_l + \alpha(\theta_x - \theta), \quad (8)$$

где $i = 1, \dots, L, l = 1, \dots, S; r_{\pm l} = k_{\pm l} = k_{\pm l0} \exp(-E_{\pm l}/R\theta); k_{\pm l0} \ll 1$ (медленные стадии). Найдем условия близости моделей (7)-(8) и (2)-(3). Разности соответствующих скоростей изменения по эти моделям определяются дополнительными стадиями $A_j' = \sum_l (a_{-lj} - a_{+lj})(r_{+l} - r_{-l}), \Delta\theta' = \sum_l (r_{+l} - r_{-l}) Q_l$ и удовлетворяют неравенствам $|\sum_l (r_{+l} - r_{-l}) Q_l| < \sum_l (r_{+l} - r_{-l}) |Q_l| < \sum_l |r_{+l}| |Q_l| < \sum_l |Q_l| k_{+l0} \exp(-E_{+l}/R\theta) \prod_j A_k^{a_{+lj}} < \sum_l |Q_l| k_{+l0} \exp(-E_{+l}/R\theta) < IM |Q_{l,max}| k_{+l0,max} < \varepsilon$, где $M = \max(\exp(-E_{+l}/R\theta))$ – температурные ограничения реакции; ε – допустимое отклонение моделей (точность). Отсюда находим оценки скоростей дополнительных медленных стадий $k_{+l0,max} < \varepsilon / (IM |Q_{l,max}|)$.

Подберем далее число опорных точек N^* . Для этого разделим переходные процессы изменения концентраций реагентов и температуры во времени на участки быстрой, средней и медленной релаксации и проведем кусочно-линейную интерполяцию этих участков. Это неоднозначный процесс и его лучше выполнить визуальным анализом релаксационных кривых. В качестве усредненного критерия можно использовать значение скорости изменения концентраций (температуры) – соответственно большая ($|A_j'| > 1/2$ – быстрая релаксация), средняя ($1/10 < |A_j'| < 1/2$ – средняя релаксация) и малая ($|A_j'| < 1/10$ – медленная релаксация), см. рис. 1 и 3. Более точно, для конкретных реакций, эти границы лучше определять экспертно (с учетом опыта и интуиции экспериментатора). Если использовать первые два наиболее информативных участка ($N^* = 2$) и выбрать по одной опорной точке t^*_1 и t^*_2 на каждом из них, то из (6) получим $S = 2(K+1) - L$. Отсюда следует, что для разрешимости ОЗ для двухстадийных обратимых реакций ($L = 4$) с двумя независимыми реагентами ($K = 2$) необходимо и достаточно $S = 2$ необратимых или одной

обратимой стадии. Для разрешимости ОЗ для тех же реакций ($L = 4$) с тремя независимыми реагентами ($K = 2$) необходимо и достаточно $S = 4$ необратимых или двух обратимых стадий и т.д. Если использовать три участка релаксации ($N^* = 3$), то например для трехстадийных обратимых реакций ($L = 6$) с тремя независимыми реагентами ($K = 3$) из (6) получим $S = 3(3 + 1) - 6 = 6$ и т.д. Определим далее параметры S и N^* в соответствии с критерием (6). Вычислим значения концентраций A_{kn}^* , температуры θ_n^* и скорости их изменения в выбранных опорных точках (с помощью интерполяционных полиномов), подставим эти значения в уравнения (7)-(8) и получим систему линейных уравнений

$$\sum (a_{-ik} - a_{ik})(r_{+in}^* - r_{-in}^*) = A_{kn}^*, \quad (9)$$

$$\sum (r_{+in}^* - r_{-in}^*) Q_i + \alpha(\theta_x - \theta_n^*) = \theta'^*, \quad (10)$$

где $r_{\pm in}^* = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta_n^*) \prod_j (A_{kn}^*)^{a_{\pm ij}}$, $i = 1, \dots, L + S$, $k = 1, 2, \dots, K$, $n = 1, 2, \dots, N^*$. Решение этой системы дает точечные решения ОЗ:

$$k_{\pm i0}^* = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, L + S, \quad (11)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (9)-(10). Эти значения будут физическими при выполнении условий

$$\Delta_{+i}\Delta > 0, \Delta_{-i}\Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, L. \quad (12)$$

Устойчивость метода оценим вариацией погрешности измерений

$$A_{kn}^s = A_{kn}^* S R_k(1+S) \operatorname{sgn}(S-0.5), \\ \theta_n^s = \theta_n^* S R_k(1+S) \operatorname{sgn}(S-0.5), \quad (13)$$

где A_{kn}^s и θ_n^s – «зашумленные» значения концентраций реагентов и температуры; S – максимальный уровень шума (доли); R_k – случайные числа в интервале (0,1); sgn – функция «сигнум». Верхние и нижние границы положительных значений расчетных предэкспонент констант скоростей стадий будем считать оценками решений ОЗ, а отрицательные – границей устойчивости метода. Точность метода оценим по формулам

$$R_{Ak} = 100 \sum_n [(A_{kn} - A_{kn}^*)^2]^{0.5} / N, \\ R_T = 100 \sum_n [(\theta_n - \theta_n^*)^2]^{0.5} / N, \quad n = 1, \dots, N^*, \quad (14)$$

$E = 100 \sum_i [(k_{\pm i0} - k_{\pm i0}^*)^2]^{0.5} / (L+S)$, $i = 1, \dots, L+S$, (15) где R_{Ak} , R_T и E – среднеквадратические отклонения «истинных» значений от расчетных (*) для концентраций реагентов, температуры и констант.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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



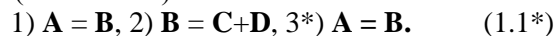
Для нее система (2)-(3) для реагентов A, B, C, D и температуры запишется

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, \quad B' = r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2}, \\ C' = r_{+2} - r_{-2}, \quad D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (1.2)$$

$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta)$, где $r_{+1} = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_2B$, $r_{-2} = k_{-2}CD$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. Найдем число независимых реагентов для схемы (1.1). Согласно (4) это число равно рангу $K = 2$ ее стехиометрической матрицы $(1 \ -1 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ -1)$. Следовательно, согласно (5) система (1.2) имеет два ЛЗС вида $A+B+C = 1$ и $C = D$. Выберем независимыми реагентами A и C , выразим с помощью ЛЗС остальные реагенты, подставим их в (1.2) и получим эквивалентную систему уравнений, включающую только независимые переменные

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, \quad C' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (1.3)$$

$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta)$, где $r_{+1} = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}(1-A-C)$, $r_{+2} = k_2(1-A-C)$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. При $N^* = 2$ и $K = 2$ из (6) найдем число необратимых дополнительных стадий $S = 2$. Добавим в схему (1.1) одну обратимую стадию (отмечена *):



Очевидно, что ранг стехиометрической матрицы схемы этой реакции $(1 \ -1 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ -1; 1 \ -1 \ 0 \ 0)$, число независимых реагентов и вид ЛЗС не изменились. Запишем уравнения (7)-(8) для этой схемы

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3}, \quad C' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (1.3^*)$$

$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta)$, где $r_{+1} = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}(1-A-C)$, $r_{+2} = k_2(1-A-C)$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $r_{+3} = k_{+3}A$, $r_{-3} = k_{-3}B$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. Найдем условия близости моделей (1.3) и (1.3*). Разность скоростей изменения $\Delta A' = -r_{+3} + r_{-3}$, $\Delta C' = 0$, $\Delta \theta' = Q_3(r_{+3} - r_{-3})$ мала, если $|Q_3(r_{+3} - r_{-3})| < < |Q_3| k_{+30} \exp(-E_{+3}/R\theta) A < k_{+30} |Q_3| \max(\exp(-E_{+3}/R\theta)) < \varepsilon$. Зададим, например, $E_{+3} = 1$, $Q_3 = 3$, $R = 2$, $\varepsilon = 10^{-2}$, $M = \max(\exp(-E_{+3}/R\theta)) \approx 0,95$ и найдем оценку скорости медленной стадии $k_{+30} < 10^{-2}/(3M) = 0,0035$. Анализ показал, что эта оценка довольно грубая, и эти оценки могут быть увеличены вплоть до уровня предэкспонент исходных стадий. Решим, с учетом этих оценок, вначале прямую задачу, предполагая, что истинные (неизвестные) значения предэкспонент констант скоростей известны $k_{+10} = 1$, $k_{-10} = 1$, $k_{+20} = 1$, $k_{-20} = 1$, $k_{+30} = 0,001 \ll 1$, $k_{-30} = 0,001 \ll 1$ (медленные стадии). Выберем с учетом ЛЗС и условий физичности (12) н.у., например, $\alpha = 0,1$ (слабый теплообмен), $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = 1$, $R = 2$, $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$, $\theta_x = \theta^0 = 1$. Проинтегрируем систему (1.3*) с этими н.у. и примем найденные значения концентрации и температуры за экспериментальные данные. Выделим на них с учетом приведенных выше рекомендаций участки быстрой ($t \in [0, 1]$ на рис. 1)

и средней релаксации ($t \in [1,5]$ на рис. 1) и две опорные точки t_1^* , t_2^* (т.к. $N^* = 2$) в их серединах. Рассчитаем значения концентраций, температуры и скорости их изменения в этих точках (интерполяция), подставим эти значения в (1.3*) и получим систему вида (9)-(10), удовлетворяющую критерию разрешимости ОЗ (6):

$$\begin{aligned} A_1' &= -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 - \\ & - k_{+30}E_{+31}^*A_1 + k_{-30}E_{-31}^*B_1, \\ C_1' &= k_{+20}E_{+21}^*B_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2, \\ \theta_1' &= Q_1(k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1) + \\ & + Q_2(k_{+20}E_{+21}^*B_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2) + \\ & + Q_3(k_{+30}E_{+31}^*A_1 - k_{-30}E_{-31}^*B_1) + \alpha(\theta_x - \theta_1), \\ A_2' &= -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} & + k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+30}E_{+32}^*A_2 + k_{-30}E_{-32}^*B_2, \\ C_2' &= k_{+20}E_{+22}^*B_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2, \\ \theta_2' &= Q_1(k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2) + \\ & + Q_2(k_{+20}E_{+22}^*B_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2) + \\ & + Q_3(k_{+30}E_{+32}^*A_2 - k_{-30}E_{-32}^*B_2) + \alpha(\theta_x - \theta_2), \end{aligned}$$

где $B_1 = 1 - A_1 - C_1$, $B_2 = 1 - A_2 - C_2$, $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$,
 $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$, $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$,
 $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$,
 $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$,
 $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$,
 $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$,
 $E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$.

Результаты решения (1.4) при разном уровне шума приведены в табл. 1.

Таблица 1

Точечные значения предэкспонент констант скоростей стадий реакций (1.1) и (1.1*), рассчитанные по опорным точкам $t_1^* = 0,5$, $t_2^* = 2,5$

Table 1. Point values of the pre-exponent constants of the reaction stages (1.1) and (1.1*) calculated from reference points $t_1^* = 0.5$, $t_2^* = 2.5$

S, %	k_{+10}^*	k_{-10}^*	k_{+20}^*	k_{-20}^*	k_{+30}^*	k_{-30}^*	$R_A, \%$	$R_C, \%$	$R_T, \%$	$E, \%$
0	1,1474	1,6448	1,0165	1,5174	-	-	2,4044	2,1830	4,9268	14,0069
1	1,1752	1,6857	0,9952	1,4797	-	-	2,3755	2,2171	5,1738	14,2598
3	1,2346	1,7729	0,9559	1,4103	-	-	2,3248	2,2967	5,7672	15,1308
5	1,2996	1,8683	0,9205	1,3479	-	-	2,2845	2,3899	6,4627	16,4409
10	1,4917	2,1507	0,8458	1,2168	-	-	2,2314	2,6715	8,4781	21,3515

Из табл. 1 видно, что точечные решения ОЗ слабо меняются при вариации уровня шума, т.е. метод устойчив. Оценками решений ОЗ (с учетом 10%-шума) являются интервалы $k_{+10}^* \in [1,1474, 1,4917]$, $k_{-10}^* \in [1,6448, 2,1507]$, $k_{+20}^* \in [0,8458, 1,0165]$, $k_{-20}^* \in [1,2168, 1,5174]$, $k_{+30}^* \in [0, 0]$, $k_{-30}^* \in [0, 0]$, которые близки к истинным значениям, заданным при решении прямой задачи. Влияние уровня шума на погрешность расчета значений концентраций реагентов и температуры показано на рис. 1-2.

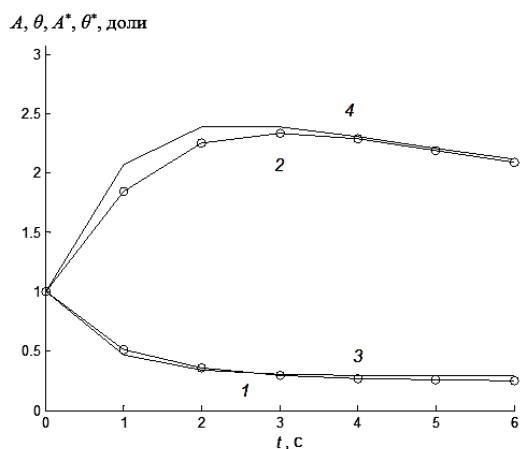


Рис. 1. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ для реакции (1.1) при $S = 0$, $\alpha = 0,1$
 Fig. 1. Dependencies: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ for reaction (1.1) for $S = 0$, $\alpha = 0.1$

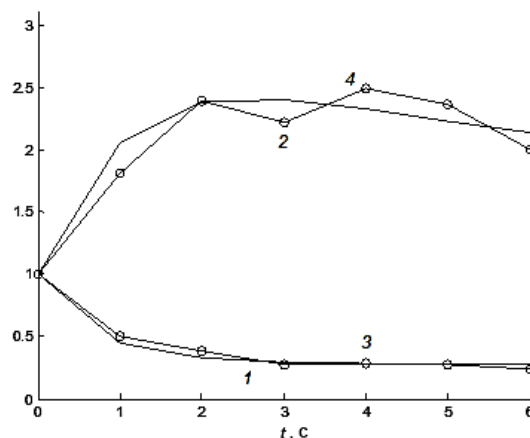
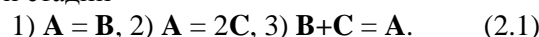
A, θ , A^* , θ^* , доли

Рис. 2. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ для реакции (1.1) при $S = 10$, $\alpha = 0,1$
 Fig. 2. Dependencies: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ for reaction (1.1) for $S = 10$, $\alpha = 0.1$

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



Ранг стехиометрической матрицы этой схемы $K = 3$, т.е. в этой реакции нет ЛЗС и все реагенты независимы. Критерий (6) выполняется при $N^* = 2$, $S = 2$, значит для разрешимости ОЗ доста-

точно добавить одну обратимую или две необратимых линейно-зависимых стадии (обозначим ее *)

$$1) \mathbf{A} = \mathbf{B}, 2) \mathbf{A} = 2\mathbf{C}, 3) \mathbf{B} + \mathbf{C} = \mathbf{A}, 4) \mathbf{A} = \mathbf{B}. \quad (2.1^*)$$

Эта стадия не влияет на ранг стехиометрической матрицы и число независимых реагентов. Запишем для этой схемы уравнения (7)-(8):

$$\begin{aligned} A' &= -r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+4} + r_{-4}, \quad (2.2) \\ B' &= r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + r_{+4} - r_{-4}, \\ C' &= 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3}, \\ \theta' &= Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \\ &+ Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) + \alpha(\theta_x - \theta), \end{aligned}$$

где $r_{+1} = k_{+10} \exp(-E_{+1}/R\theta)A$, $r_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/R\theta)B$, $r_{+2} = k_{+20} \exp(-E_{+2}/R\theta)A$, $r_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/R\theta)C^2$, $r_{+3} = k_{+30} \exp(-E_3/R\theta)BC$, $r_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/R\theta)A$, $r_{+4} = k_{+40} \exp(-E_4/R\theta)A$, $r_{-4} = k_{-40} \exp(-E_{-4}/R\theta)B$. Зададим «истинные» значения $k_{+10} = 1$, $k_{-10} = 1$, $k_{+20} = 1$, $k_{-20} = 1$, $k_{+30} = 1$, $k_{-30} = 1$ и $k_{+40} = 0,001$, $k_{-40} = 0,001$ (медленная стадия). Выберем с учетом условий физичности (12) н.у. $\alpha = 1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$, $Q_4 = 4$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = E_{+4} = E_{-4} = 1$, $\theta_x = \theta^0 = 1$, $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$. Проинтегрируем систему (2.2) с этими н.у. и примем найденные значения за данные эксперимента. Выберем опорные точки t_1^* и t_2^* , рассчитаем концентрации, температуры и скорости их изменения в этих точках, подставим в (2.2) и получим систему вида (9)-(10):

$$\begin{aligned} A_1' &= -k_{+10}E^*_{+11}A_1 + k_{-10}E^*_{-11}B_1 - \\ &- k_{+20}E^*_{+21}A_1 + k_{-20}E^*_{-21}C_1^2 + \\ &+ k_{+30}E^*_{+31}B_1C_1 - k_{-30}E^*_{-31}A_1 - \\ &- k_{+40}E^*_{+41}A_1 + k_{-40}E^*_{-41}B_1, \\ B_1' &= k_{+10}E^*_{+11}A_1 - k_{-10}E^*_{-11}B_1 - \\ &- k_{+30}E^*_{+31}B_1C_1 + k_{-30}E^*_{-31}A_1 + \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} &+ k_{+40}E^*_{+41}A_1 - k_{-40}E^*_{-41}B_1, \\ C_1' &= 2k_{+20}E^*_{+21}A_1 - 2k_{-20}E^*_{-21}C_1^2 - \\ &- k_{+30}E^*_{+31}B_1C_1 + k_{-30}E^*_{-31}A_1, \\ \theta_1' &= Q_1(k_{+10}E^*_{+11}A_1 - k_{-10}E^*_{-11}B_1) + \\ &+ Q_2(k_{+20}E^*_{+21}A_1 - k_{-20}E^*_{-21}C_1^2) + \\ &+ Q_3(k_{+30}E^*_{+31}B_1C_1 - k_{-30}E^*_{-31}A_1) + \\ &+ Q_4(k_{+40}E^*_{+41}A_1 - k_{-40}E^*_{-41}B_1) + \alpha(\theta_x - \theta), \\ A_2' &= -k_{+10}E^*_{+12}A_2 + k_{-10}E^*_{-12}B_2 - \\ &- k_{+20}E^*_{+22}A_2 + k_{-20}E^*_{-22}C_2^2 + \\ &+ k_{+30}E^*_{+32}B_2C_2 - k_{-30}E^*_{-32}A_2 - \\ &- k_{+40}E^*_{+41}A_1 + k_{-40}E^*_{-41}B_1, \\ B_2' &= k_{+10}E^*_{+12}A_2 - k_{-10}E^*_{-12}B_2 - \\ &- k_{+30}E^*_{+32}B_2C_2 + k_{-30}E^*_{-32}A_2 + \\ &+ k_{+40}E^*_{+42}A_2 - k_{-40}E^*_{-42}B_2, \\ C_2' &= 2k_{+20}E^*_{+22}A_2 - 2k_{-20}E^*_{-22}C_2^2 - \\ &- k_{+30}E^*_{+32}B_2C_2 + k_{-30}E^*_{-32}A_2, \\ \theta_2' &= Q_1(k_{+10}E^*_{+12}A_2 - k_{-10}E^*_{-12}B_2) + \\ &+ Q_2(k_{+20}E^*_{+22}A_2 - k_{-20}E^*_{-22}C_2^2) + \\ &+ Q_3(k_{+30}E^*_{+32}B_2C_2 - k_{-30}E^*_{-32}A_2) + \\ &+ Q_4(k_{+40}E^*_{+42}A_2 - k_{-40}E^*_{-42}B_2) + \alpha(\theta_x - \theta_2), \end{aligned}$$

где $E^*_{+11} = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E^*_{-11} = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$,
 $E^*_{+21} = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E^*_{-21} = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$,
 $E^*_{+31} = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$, $E^*_{-31} = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$,
 $E^*_{+41} = \exp(-E_{+4}/R\theta_1)$, $E^*_{-41} = \exp(-E_{-4}/R\theta_1)$,
 $E^*_{+12} = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E^*_{-12} = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$,
 $E^*_{+22} = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$, $E^*_{-22} = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$,
 $E^*_{+32} = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E^*_{-32} = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$,
 $E^*_{+42} = \exp(-E_{+4}/R\theta_2)$, $E^*_{-42} = \exp(-E_{-4}/R\theta_2)$.

Результаты решения (2.3) при разном уровне шума приведены в табл. 2.

Таблица 2

Точечные значения предэкспонент констант скоростей стадий реакций (2.1) и (2.1*), рассчитанные по опорным точкам $t_1^*=0,5$, $t_2^*=2,5$

Table 2. Point values of the pre-exponent rate constants of reaction stages (2.1) and (2.1*) calculated from reference points $t_1^*=0.5$, $t_2^*=2.5$

S, %	k_{+10}^*	k_{-10}^*	k_{+20}^*	k_{-20}^*	k_{+30}^*	k_{-30}^*	k_{+40}^*	k_{-40}^*	$R_A, \%$	$R_T, \%$	$E, \%$
0	1,145	1,425	1,004	1,403	1,464	1,000	-	0,013	2,223	0,560	9,532
1	1,153	1,432	1,001	1,400	1,466	1,001	-	0,005	2,202	0,692	9,591
3	1,169	1,447	0,994	1,394	1,469	1,003	-	-	2,171	1,018	9,728
5	1,185	1,462	0,987	1,389	1,472	1,005	-	-	2,152	1,377	9,892
10	1,228	1,500	0,974	1,377	1,484	1,013	-	-	2,161	2,322	10,415
20	1,321	1,584	0,958	1,364	1,519	1,036	-	-	2,408	4,270	11,924

Из табл. 2 видно, что значения предэкспонент констант скоростей стадий слабо изменяются при вариации уровня шума, т.е. метод устойчив. Оценками решений ОЗ (с учетом 20%-шума) являются интервалы $k_{+10}^* \in [1,1453, 1,3218]$, $k_{-10}^* \in [1,4257, 1,5848]$, $k_{+20}^* \in [0,9588, 1,0047]$, $k_{-20}^* \in [1,3649, 1,4039]$,

$k_{+30}^* \in [1,4647, 1,5198]$, $k_{-30}^* \in [1,0008, 1,0366]$, $k_{+40}^* \in [0, 0]$, $k_{-40}^* \in [0, 0,0132]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий. Влияние уровня шума на расчетные значения концентраций реагентов показано на рис. 3-4.

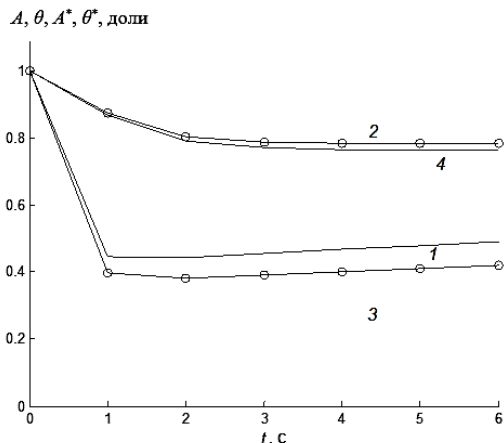


Рис. 3. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ для реакции (2.1) при $S = 0$, $\alpha = 1$
 Fig. 3. Dependencies: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ for reaction (1.1) for $S = 0$, $\alpha = 1$

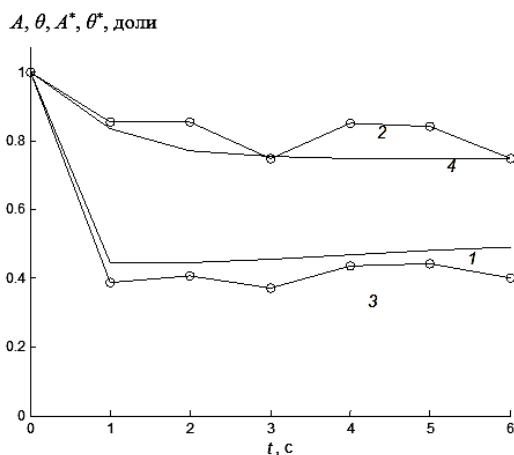
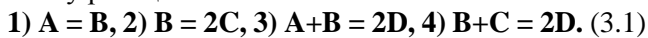
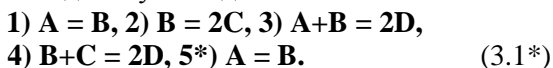


Рис. 4. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ для реакции (2.1) при $S = 10$, $\alpha = 0.1$
 Fig. 4. Dependencies: 1 – $A(t)$, 2 – $\theta(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $\theta^*(t)$ for reaction (2.1) for $S = 10$, $\alpha = 0.1$

Пример 3. Рассмотрим четырехстадийную схему реакции



Ранг стехиометрической матрицы этой схемы $K = 4$ и в этой реакции все реагенты независимы. Критерий (6) выполняется при $N^* = 2$, $S = 2$. Добавим в эту схему одну обратимую линейно-зависимую медленную стадию



Запишем для этой схемы уравнения (7)-(8):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} - r_{+5} + r_{-5}, \quad (3.2)$$

$$C' = 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4},$$

$$D' = 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4},$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) +$$

$$+ Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) +$$

$$+ Q_5(r_{+5} - r_{-5}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$

где $r_{+1} = k_{+10} \exp(-E_{+1}/R\theta)A$, $r_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/R\theta)B$, $r_{+2} = k_{+20} \exp(-E_{+2}/R\theta)B$, $r_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/R\theta)C^2$, $r_{+3} = k_{+30} \exp(-E_{+3}/R\theta)AB$, $r_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/R\theta)D^2$, $r_{+4} = k_{+40} \exp(-E_{+4}/R\theta)BC$, $r_{-4} = k_{-40} \exp(-E_{-4}/R\theta)D^2$, $r_{+5} = k_{+50} \exp(-E_{+5}/R\theta)A$, $r_{-5} = k_{-50} \exp(-E_{-5}/R\theta)B$. Зададим «истинные» значения предэкспонент констант скоростей стадий $k_{+10} = 1$, $k_{-10} = 1$, $k_{+20} = 1$, $k_{-20} = 1$, $k_{+30} = 1$, $k_{-30} = 1$, $k_{+40} = 1$, $k_{-40} = 1$ и $k_{+50} = 0,001$, $k_{-50} = 0,001$. Выберем с учетом условий физичности (16) н.у. $q = q^0 = 1$, $\alpha = 1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$, $Q_4 = 4$, $Q_5 = 5$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = E_{+4} = E_{-4} = 1$, $\theta_x = \theta^0 = 1$, $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$. Проинтегрируем систему (3.2) с этими н.у. и примем найденные значения за экспериментальные данные. Выберем опорные точки t_1^* и t_2^* , рассчитаем концентрации, температуры и скорости их изменения в этих точках, подставим в (3.2) и получим

$$A_1' = -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 + k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 - k_{+50}E_{+51}^*A_1 + k_{-50}E_{-51}^*B_1, \quad (3.3)$$

$$B_1' = k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+20}E_{+21}^*B_1 + k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 + k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2 + k_{+50}E_{+51}^*A_1 - k_{-50}E_{-51}^*B_1,$$

$$C_1' = 2k_{+20}E_{+21}^*B_1 - 2k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2,$$

$$D_1' = 2k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 - 2k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 + 2k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 - 2k_{-40}E_{-41}^*D_1^2,$$

$$\theta_1' = Q_1(k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1) + \dots + Q_5(k_{+50}E_{+51}^*A_1 - k_{-50}E_{-51}^*B_1) + \alpha(\theta_x - \theta_1),$$

$$A_2' = -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+30}E_{+32}^*A_2B_2 + k_{-30}E_{-32}^*D_2^2 - k_{+50}E_{+52}^*A_2 + k_{-50}E_{-52}^*B_2,$$

$$B_2' = k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+20}E_{+21}^*B_1 + k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 + k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2 + k_{+50}E_{+51}^*A_1 - k_{-50}E_{-51}^*B_1,$$

$$C_2' = 2k_{+20}E_{+21}^*B_1 - 2k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2,$$

$$D_2' = 2k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 - 2k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 + 2k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 - 2k_{-40}E_{-41}^*D_1^2,$$

$$\theta_2' = Q_1(k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2) + \dots + Q_5(k_{+50}E_{+52}^*A_2 - k_{-50}E_{-52}^*B_2) + \alpha(\theta_x - \theta_2),$$

где $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$, $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$, $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E_{+41}^* = \exp(-E_{+4}/R\theta_1)$, $E_{-41}^* = \exp(-E_{-4}/R\theta_1)$, $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E_{+22}^* =$

$= \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$, $E^*_{-22} = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E^*_{+32} = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E^*_{-32} = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$. $E^*_{+42} = \exp(-E_{+4}/R\theta_2)$, $E^*_{-42} = \exp(-E_{-4}/R\theta_2)$. Результаты решения системы (3.3) приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что оценками решений ОЗ (с учетом 20%-шума) являются интервалы $k_{+10} \in [1,0978, 1,3274]$, $k_{-10} \in [1,6861, 2,0692]$, $k_{+20} \in [1,0191, 1,2862]$, $k_{-20} \in [0,6279, 1,0037]$, $k_{+30} \in [0,9329, 1,2846]$, $k_{-30} \in [0,2809, 0,6472]$, $k_{+40} \in [1,1647, 2,9277]$, $k_{-40} \in [1,0103, 3,2347]$, $k_{+50} \in [0, 0]$, $k_{-50} \in [0, 0]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий.

Таблица 3

Точечные значения предэкспонент констант скоростей стадий реакций (3.1) и (3.1*), рассчитанные по опорным точкам $t_1^*=0,5$, $t_2^*=2,5$

Table 3. Point values of the pre-exponent rate constants of reaction stages (3.1) and (3.1*) calculated from reference points $t_1^*=0.5$, $t_2^*=2.5$

S,%	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	k_{+30}	k_{-30}	k_{+40}	k_{-40}	k_{+50}	k_{-50}	E,%
0	1,0978	1,6861	1,0191	0,6279	0,9329	0,2809	1,1647	1,0103	-	-	12,04
1	1,1083	1,7036	1,0300	0,6429	0,9470	0,2952	1,2150	1,0735	-	-	12,16
3	1,1296	1,7390	1,0523	0,6738	0,9760	0,3250	1,3228	1,2091	-	-	12,61
5	1,1512	1,7750	1,0755	0,7062	1,0063	0,3561	1,4412	1,3580	-	-	13,38
10	1,2071	1,8681	1,1380	0,7936	1,0883	0,4410	1,7958	1,8048	-	-	16,92
20	1,3274	2,0692	1,2862	1,0037	1,2846	0,6472	2,9277	3,2347	-	-	11,97

ВЫВОДЫ

Изложен метод решения обратной задачи химической кинетики по данным неравновесных экспериментов, проводимых в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе. Метод основан на введении в механизм реакции дополнительных стадий, которые не изменяют размерность системы динамических уравнений реакции, но позволяют свести обратную задачу к решению системы линейных уравнений с единственным решением. Для расчета недостающих исходных данных в любые моменты времени использована полиномиальная интерполяция релаксационных кривых. Такой подход позволяет оценивать интервалы изменения

значений предэкспонент констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций без применения оптимизационных методов. Приведен критерий применимости метода, позволяющий рассчитать число необходимых дополнительных стадий и интерполяционных кривых. Устойчивость метода показана на модельных реакциях, исходные данные для которых были подвергнуты случайным возмущениям.

Автор выражает благодарность за обсуждение работы Федотову В.Х.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publ. 2013. 118 с.
- Дмитриев В.И. О методах решения обратных задач. *Вестн. Московск. ун-та. Сер. 15. Вычисл. матем. и кибернетика*. 2001. № 4. С. 3-7.
- Денисов А.М., Дмитриев В.И. Обратные и некорректно поставленные задачи. *Вестн. Московск. ун-та. Сер. 15. Вычисл. матем. и кибернетика*. 2005. С. 23-30.
- Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Philadelphia: SIAM. 2005. 344 p. DOI: 10.1137/1.9780898717921.
- Kaipio J., Somersalo E. Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
- Chavent Guy. Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.

REFERENCES

- Ismagilova A.S., Spivak S.I. Inverse problems of chemical kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 118 p. (in Russian).
- Dmitriev V.I. On methods for solving inverse problems. *Vestn. Moskov. Univ. Ser. 15. Vychislit. Matem. Kibernetika*. 2001. N 4. P. 3-7 (in Russian).
- Denisov A.M., Dmitriev V.I. Inverse and incorrectly posed problems. *Vestn. Moskov. Univ. Ser. 15. Vychislit. Matem. Kibernetika*. 2005. N 5. P. 23-30 (in Russian).
- Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Philadelphia: SIAM. 2005. 344 p. DOI: 10.1137/1.9780898717921.
- Kaipio J., Somersalo E. Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
- 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. Alekseev B.V., Koltsov N.I. An interval method for computer identification of the kinetic parameters of one-stage irreversible reactions. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 74. N 5. P. 742-747.
9. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2007. 294 с.
10. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком. 2015. 336 с.
11. Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н. Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2014. 216 с.
12. 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: 10.7868/s0207401x1610006x.
13. Кольцов Н.И. Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52.
14. 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.
15. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidus А.Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации. *Журн. прикл. хим.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582-591.
16. 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. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
17. Бесков В.С. Общая химическая технология. М.: Академкнига. 2005. С. 154-177.
18. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Оптимизация в химической технологии. Казань: КДУ. 2008. 423 с.
19. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
20. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
21. 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.
22. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТЛ. 1950. 492 с.
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. Alekseev B.V., Koltsov N.I. An interval method for computer identification of the kinetic parameters of one-stage irreversible reactions. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 74. N 5. P. 742-747.
9. Koltsov N.I. Mathematical modeling of catalytic reactions. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Un-ta. 2007. 294 p. (in Russian).
10. 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).
11. 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).
12. 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: 10.7868/s0207401x1610006x.
13. Koltsov N.I. Investigation of CO₂ adsorption on a chromoxide catalyst by nonlinear relaxation times. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 46-52 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
14. Fedotov V.Kh., Koltsov N.I. Investigation of CO₂ adsorption on a chromoxide catalyst at non-stationary concentrations. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 37-43 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5714.
15. Fedotov V.Kh., Koltsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times. *Rus. J. Applied Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 719-726. DOI: 10.1134/S1070427216050062.
16. Koltsov N.I. Solving the inverse problem of chemical kinetics using cubic splines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 61-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
17. Beskov V.S. General chemical technology. M.: Akademkniga. 2005. P. 154-177 (in Russian).
18. Ostrovsky G.M., Volin Yu.M., Ziyatdinov N.N. Optimization in chemical technology. Kazan: KDU. 2008. 423 p. (in Russian).
19. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. M.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
20. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
21. 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.
22. Gibbs J.B. Thermodynamic works. M.-L.: GITL. 1950. 492 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 05.07.2021
Принята к опубликованию 26.11.2021

Received 05.07.2021
Accepted 26.11.2021