

ОЦЕНКА ПРЕЭКСПОНЕНТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

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

Оценка значений предэкспонент констант скоростей стадий механизмов химических реакций, протекающих в различных условиях неизотермического реактора идеального смешения, относится к так называемым обратным задачам, которые характеризуются неоднозначностью их решения и невысокой точностью получаемых результатов. На практике, как правило, обратные задачи химической кинетики по определению значений констант скоростей элементарных стадий и предэкспонент этих констант для многостадийных реакций по данным нестационарных экспериментов решаются с использованием сложных алгоритмов и математических методов нелинейной оптимизации, не гарантирующих получения приемлемого результата. В данной статье предложен и апробирован альтернативный метод оценки значений предэкспонент констант скоростей элементарных стадий химических реакций по нестационарным экспериментальным данным, полученным в открытом неизотермическом безградиентном реакторе, без применения алгоритмов оптимизации. Метод основан на введении в механизм реакции «дополнительных» линейно-зависимых стадий, учете релаксационных особенностей протекания реакции на различных участках переходного процесса и сведении обратной задачи к решению системы линейных алгебраических уравнений. Для расчета этой системы уравнений использована сплайн-интерполяция экспериментальных зависимостей «концентрация-время» и «температура-время», позволяющая оценить интервалы изменений значений предэкспонент констант скоростей элементарных стадий реакции. Метод позволяет с достаточной точностью определять значения предэкспонент констант скоростей всех элементарных стадий химических реакций и интервалы их возможных изменений для исходного механизма реакции. Результативность метода проиллюстрирована на примере типовой реакции. Устойчивость метода проверена с учетом случайных неустраняемых ошибок измерений экспериментальных значений концентраций реагентов и температуры.

Ключевые слова: предэкспоненты констант скоростей стадий, нестационарные данные, обратная задача, линейно-зависимые стадии, сплайн-интерполяция, неизотермический безградиентный реактор

ESTIMATION OF PREEXPONENT OF RATE CONSTANTS OF STAGES OF CHEMICAL REACTIONS IN A 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

The estimation values of preexponents of rates constants stages of mechanisms of chemical reactions proceeding under different conditions of a non-isothermal reactor of ideal mixing refers to inverse problems, which are characterized by ambiguity of the solution and low accuracy. In this

article, an alternative method for estimating of values preexponents of rates constants of elementary stages of chemical reactions from nonstationary experimental data obtained in an open non-isothermal gradientless reactor without the use of optimization algorithms is proposed and tested. The method is based on the introduction of "additional" linear-dependent stages into the reaction mechanism, taking into account the relaxation features of reaction in different parts of the transient process and reducing the inverse problem to solving a system of linear algebraic equations. To calculate this system of equations, spline interpolation of the experimental dependences "concentration-time" and "temperature-time" was used, which makes it possible to estimate the intervals changes of values of preexponents of rates constants of the elementary stages of reactions. The method makes it possible to determine with sufficient accuracy the values of preexponents of rates constants of all elementary stages of chemical reactions and the intervals of their possible changes for the initial reaction mechanism. The effectiveness of the method is illustrated by the example of a typical reaction. The stability of the method was checked taking into account the random fatal errors of measurements of the experimental values of the concentrations of reagents and temperature.

Key words: preexponents, stage rate constants, non-stationary data, inverse problem, linearly dependent stages, spline interpolation, non-isothermal gradientless reactor

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Оценка предэкспонент констант скоростей стадий химических реакций в неизотермическом реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 34–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.

For citation:

Kol'tsov N.I. Estimation of preexponent of rate constants of stages of chemical reactions in a non-isothermal reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 34–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.

ВВЕДЕНИЕ

Задача оценки кинетических параметров сложных реакций по нестационарным неизотермическим экспериментальным данным относится к некорректным обратным задачам (ОЗ) химической кинетики. Точность решения таких задач зависит от погрешности измерений исходных данных (уровня шума) и устойчивости метода расчета (малые возмущения не должны вызывать резких отклонений решений). Соответственно результаты их решения характеризуются неоднозначностью (разные решения могут одинаково хорошо описывать экспериментальные данные). Для преодоления этих трудностей, как правило, используются сложные алгоритмы и математические методы оптимизации [1-12]. В [13] для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе, изложен метод оценки констант скоростей стадий по нестационарным данным, не использующий оптимизационные алгоритмы. В [14-15] без использования оптимизационных алгоритмов оценены константы скоростей стадий изотермической адсорбции-десорбции диоксида углерода на различных катализаторах по линейным и нелинейным временам релаксации. В [16] эти оценки уточнены по изотермическим нестационарным значениям концентраций диоксида углерода без учета времен релаксаций. В [17-19] разработан

обобщенный метод решения ОЗ для многостадийных реакций по нестационарным данным с учетом релаксационных особенностей различных участков кинетических кривых и ошибок экспериментов. Отметим, что методы [13-19] разработаны только для изотермических химических реакций. В работе [20] аналогичный подход был применен для закрытого неизотермического безградиентного реактора. Ниже приведено дальнейшее обобщение этих методов для химических реакций, протекающих в неизотермических условиях открытого безградиентного реактора. Это обобщение базируется на двух идеях: уменьшение неопределенности ОЗ путем добавления в предполагаемый механизм реакции «дополнительных» линейно-зависимых стадий, не изменяющих числа независимых реагентов и линейных (стехиометрических) законов сохранения (ЛЗС); учета релаксационных особенностей различных временных участков переходного процесса (быстрого, среднего и медленного) с помощью концентрационных и температурных сплайнов [21]. Такой подход позволяет с достаточной точностью, без использования алгоритмов оптимизации, вычислять концентрации реагентов, температуру и скорости их изменения в любые моменты времени и оценивать предэкспоненты констант скоростей элементарных стадий реакций по нестационарным экспериментальным данным, снятым в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пусть химическая реакция с участием A_j реагентов протекает через стадии (задана схема реакции)

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

где $a_{\pm ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты реагента A_j в i -ой стадии. Динамика такой реакции в открытом неизотермическом безградиентном реакторе в рамках закона действующих масс описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [22]

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + q_0 A_j^0 - q A_j, \quad (2)$$

$$T' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \alpha (T_x - T) + q_0 - q T, \quad (3)$$

где $A_j = A_j(t)$ – концентрации реагентов, безразмерные; t – время, с; $(a_{+ij} - a_{-ij})$ – матрица стехиометрических коэффициентов; $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $k_{\pm i} = k_{\pm 0i} E_{\pm i}^*$ – константы скоростей стадий, 1/с; $k_{\pm 0i}$ – предэкспоненты, 1/с; $E_{\pm i}^* = \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$; $E_{\pm i}$ – энергии активации стадий, безразмерные; R – газовая постоянная, безразмерная; T – температура, безразмерная; q_0, q – начальная и текущая скорости потока, 1/с; $A_j(0) = A_j^0$ и $T(0) = T^0$ – начальные условия (н.у.); Q_i – тепловые эффекты стадий, 1/с; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; T_x – температура стенки реактора, безразмерная. В сложных реакциях, как правило, не все реагенты не независимы. Число независимых (K) и зависимых (L) реагентов определяется правилом стехиометрии Гиббса [23]:

$$K = \text{rank}(A), \quad L = J - K, \quad (4)$$

здесь rank – ранг матрицы (максимальное число линейно-независимых столбцов и строк). Все реагенты связаны стехиометрическими линейными законами сохранения (ЛЗС) вида

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

где $\gamma_{mj} = \gamma_{mj}(a_{\pm ij})$ и C_m – константы. Выберем K наблюдаемых экспериментально независимых реагентов, выразим через них с помощью ЛЗС (5) концентрации L зависимых реагентов, исключим их из (2)-(3) и получим систему $K+1$ уравнений, содержащих только независимые переменные. Найдем условия разрешимости этой системы без использования методов оптимизации.

Необходимое условие разрешимости ОЗ можно записать в виде

$$(K + 1) \cdot N^* \leq I_1 + I_2, \quad (6)$$

где N^* – число опорных экспериментальных точек, необходимых для расчетов; I_1 и I_2 , – число прямых и обратных стадий соответственно (число неиз-

вестных предэкспонент констант скоростей стадий). Если условие (6) не выполняется, то ОЗ не имеет решений. Если условие (6) выполняется только как строгое неравенство, то ОЗ имеет бесконечное число решений. И, наконец, если условие (6) выполняется как точное равенство, то ОЗ имеет единственное решение. С учетом этого, критерий однозначной разрешимости ОЗ можно записать в виде

$$(K + 1) \cdot N^* = I_1 + I_2 + S, \quad (7)$$

где S – число дополнительных неизвестных, необходимых для расчетов без применения оптимизационных алгоритмов. Выберем $n = 1, \dots, N$ экспериментальных значений концентраций независимых реагентов A_{kn} , $k = 1, \dots, K$ и соответствующие им температуры T_n в моменты времени t_n (узлы). Аппроксимируем эти значения $N - 1$ кусочно-непрерывными полиномами степени p , плавно проходящими через все узлы (концентрационными и температурными сплайнами) [11]:

$$A_{kn}(t) = a_{kn}(t - t_n)^p + \dots + b_{kn}(t - t_n)^2 + c_{kn}(t - t_n) + A_{kn}, \quad (8)$$

$$T_n(t) = a_n(t - t_n)^p + \dots + b_n(t - t_n)^2 + c_n(t - t_n) + T_n, \quad (9)$$

где a_{kn}, b_{kn}, c_{kn} и a_n, b_n, c_n – коэффициенты n -го полинома для реагента A_k и температуры, $k = 1, 2, \dots, K$, $n = 1, 2, \dots, N - 1$. Для каждого реагента и температуры такая интерполяция определяет непрерывную гладкую кривую из $N - 1$ кусочков, которая позволяет рассчитать с высокой точностью концентрации, температуры и скорости их изменения в любые моменты времени t^* :

$$A_{kn}^* = A_{kn}(t^*), \quad A_{kn}'^* = A_{kn}'(t^*) = p a_{kn}(t^* - t_n)^{p-1} + \dots + 2b_{kn}(t^* - t_n) + c_{kn}, \quad (10)$$

$$T_n^* = T_n(t^*), \quad T_n'^* = T_n'(t^*) = p a_n(t^* - t_n)^{p-1} + \dots + 2b_n(t^* - t_n) + c_n. \quad (11)$$

Разделим каждый сплайн на участки быстрой, средней и медленной релаксации (вдали, в середине и вблизи равновесия), что типично для монотонных химических реакций. Выберем $N^* \leq N - 1$ фрагментов с разным типом релаксации и по одной опорной точке на них t_n^* в середине фрагментов. С учетом этого критерий однозначной разрешимости ОЗ (7) можно переписать в более конструктивной развернутой форме

$$2 \leq N^* = (I_1 + I_2 + S)/(K + 1) \leq p + 1. \quad (12)$$

Для линейного ($p = 1$) сплайна условие (12) принимает вид $N^* = (I_1 + I_2 + S)/(K + 1) = 2$ и означает, что при выборе $N^* = 2$ опорных точек и минимум $K = 1$ независимых реагентов, однозначно определяются $I_1 + I_2 + S = 4$ предэкспонент констант скоростей стадий. Для квадратичного ($p = 2$) сплайна условие (12) принимает вид $2 \leq N^* = (I_1 +$

+ $I_2 + S$)/($K + 1$) ≤ 3 и означает, что для $N^* = 2$ опорных точек и $K = 2$ независимых реагентов, однозначно определяются $I_1 + I_2 + S = 6$ неизвестных предэкспонент констант скоростей стадий. Эти неизвестные могут быть представлены тремя обратимыми стадиями или двумя обратимыми и двумя необратимыми стадиями и т.д. Если же использовать $N^* = 3$ опорных точки, то для $K = 2$ независимых реагентов однозначно определяются $I_1 + I_2 + S = 9$ предэкспонент и т.д.

Из соотношений (12) следует, что для однозначного решения ОЗ необходимо ввести в схему (1) S «дополнительных» линейно-зависимых стадий вида

$$\sigma_l \sum_i (a_{+ij} A_j) = \sigma_l \sum_i (a_{-ij} A_j), \quad \sigma_l \neq 0 - \text{константы}, \\ l = 1, \dots, S, j = 1, \dots, J. \quad (13)$$

При $\sigma_l = \pm 1$ такие стадии являются простейшими и совпадают с исходными, но константы их скоростей отличаются предэкспонентами. Очевидно, что после таких изменений ранг стехиометрической матрицы расширенной схемы реакции и число зависимых и независимых реагентов, а также число и вид ЛЗС (5) не изменятся. Если дополнительные стадии выбирать медленными, то они будут слабо влиять на динамику реакции и система уравнений (2)-(3) примет вид

$$A'_j = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + \\ + \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + q_0 A_j^0 - q A_j, \quad (14)$$

$$T' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \\ + \alpha(T_x - T) + q_0 - q T, \quad (15)$$

где $i = 1, \dots, I_1 + I_2$, $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{a_{\pm ij}}$, $k_{\pm i} = k_{\pm i 0} E_{\pm i}^*$, $E_{\pm i}^* = \exp(-E_{\pm i}/RT)$; $k_{\pm i 0} \ll 1$, $l = 1, \dots, S$.

Выберем механизм реакции, дополнительные стадии, число опорных точек и степень сплайна, удовлетворяющие соотношениям (12). Вычислим значения концентраций A_{kn}^* , температуры θ_n^* и скорости их изменения (8)-(11) в опорных точках. Подставим эти значения в (14)-(15) и получим систему независимых линейных уравнений для однозначного определения предэкспонент констант скоростей стадий реакции (1), удовлетворяющую критерию (7). Запишем эту систему в свернутом виде

$$\sum (a_{-ik} - a_{ik})(r_{+in}^* - r_{-in}^*) + q_0 A_{kn}^0 - q A_{kn}^* = A_{kn}^*, \quad (16) \\ \sum (r_{+in}^* - r_{-in}^*) Q_i + \alpha(T_x - T_n^*) + q_0 - q T_n^* = T_n^*, \quad (17)$$

где $r_{\pm in}^* = k_{\pm i 0} \exp(-E_{\pm i}/RT_n^*) \prod_j (A_{kn}^*)^{a_{\pm ij}}$, $i = 1, \dots, I_1 + I_2 + S$, $k = 1, 2, \dots, K$, $n = 1, 2, \dots, N^*$. Решение этой системы дает точечные расчетные значения предэкспонент констант скоростей всех стадий (скорости дополнительных стадий близки к нулю)

$$k_{\pm i 0}^* = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, \\ I_1 + I_2, \quad k_{\pm i 0}^* \approx 0, \quad l = 1, \dots, S, \quad (18)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (16)-(17). Эти предэкспоненты будут физическими при выполнении условий

$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \quad \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, I. \quad (19)$$

Интервальные значения предэкспонент констант скоростей стадий и устойчивость метода оценим вариацией погрешности измерений (шума)

$$A_{kn}^s = A_{kn}^* S_i^* R_k (1 + S^*) \operatorname{sgn}(S^* - 0,5), \\ T_n^s = T_n^* S^* R_k (1 + S^*) \operatorname{sgn}(S^* - 0,5), \quad (20)$$

где A_{kn}^s и T_n^s – «зашумленные» значения концентраций реагентов и температуры; S^* – максимальный уровень шума (доли); R_k – случайные числа в интервале (0, 1) с равновероятным выбором знака; sgn – функция «сигнум» («знак»). Верхнюю и нижнюю положительные границы изменения предэкспонент констант будем считать границами физических значений. Предэкспоненты медленных дополнительных стадий не учитываем. Отрицательные значения предэкспонент свидетельствуют о потере устойчивости метода. Точность метода оценим по формулам

$$R_{Ak} = 100 \sum_n [(A_{kn} - A_{kn}^*)^2]^{0.5} / N, \quad R_T = \\ = 100 \sum_n [(T_n - T_n^*)^2]^{0.5} / N, \quad n = 1, \dots, N^*, \quad (21)$$

$$E = 100 \sum_i [(k_{\pm i 0} - k_{\pm i 0}^*)^2]^{0.5} / (I_1 + I_2 + S), \\ i = 1, \dots, I_1 + I_2 + S, \quad (22)$$

где R_{Ak} , R_T и E – среднеквадратичные отклонения «истинных» значений от расчетных (*) для концентраций реагентов, температуры и предэкспонент констант соответственно.

Применим приведенный выше метод для реакции $\mathbf{A} = \mathbf{C} + \mathbf{D}$, протекающей по двухстадийной схеме



Примером данной реакции может служить реакция дегидрирования пентена через изопентен в изопрен: 1) $\text{C}_5\text{H}_{10} = \text{i-C}_5\text{H}_{10}$, 2) $\text{i-C}_5\text{H}_{10} = \text{i-C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2$. Для схемы (1.1) система (2)-(3) по реагентам \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} , \mathbf{D} и температуре запишется

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} + q^0 A^0 - q A, \\ B' = r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + q^0 B^0 - q B. \quad (1.2)$$

$$C' = r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - q C, \quad D' = r_{+2} - r_{-2} + q^0 D^0 - q D.$$

$$T' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(T_x - T) + q_0 - q T,$$

где $r_{+1} = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1} B$, $r_{+2} = k_2 B$, $r_{-2} = k_{-2} CD$, $k_{\pm i} = k_{\pm i 0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. 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 \mathbf{A} и \mathbf{C} , выразим с помощью ЛЗС остальные реагенты, подставим их в (1.2) и получим эквивалентную си-

стему уравнений, включающую только независимые переменные

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} + q^0 A^0 - qA, C' = r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - qC, \quad (1.3)$$

$T' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(T_x - T) + q_0 - qT$, где $r_{+1} = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1}(1 - A - C)$, $r_{+2} = k_2(1 - A - C)$, $r_{-2} = k_{-2} C^2$, $k_{\pm i} = k_{\pm 0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. Рассчитаем число опорных точек необходимых для решения ОЗ. При $N^* = 1$ (одна опорная точка) и $S = 0$ (нет искусственных стадий) $(K + 1) \cdot N^* = 3 \neq I_1 + I_2 + S = 4$, т.е. эта система не удовлетворяет критерию однозначной разрешимости ОЗ (7). При $N^* = 2$ (две опорных точки) и $S = 2$ (две необратимых или одна обратимая искусственные стадии) $(K + 1) \cdot N^* = 3 \neq I_1 + I_2 + S = 4$, т.е. эта система удовлетворяет критерию однозначной разрешимости ОЗ (7). Добавим в схему (1.1) линейно-зависимую дополнительную стадию вида (13) $A = B$, $B = C + D$, $2A = 2B$, $3A = 3B$ и др., например, простейшую из них $A = B$:

$$1) A = B, 2) B = C + D, 3) A = B. \quad (1.1^*)$$

Нетрудно убедиться, что ранг стехиометрической матрицы модифицированной схемы реакции $(1 \ -1 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ -1; 1 \ -1 \ 0 \ 0)$ и число независимых реагентов, а также число и вид ЛЗС не изменились. Запишем для этой схемы уравнения (14)-(15):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 A^0 - qA, C' = r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - qC, \quad (1.3^*)$$

$$T' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(T_x - T) + q_0 - qT,$$

где $r_{+1} = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1}(1 - A - C)$, $r_{+2} = k_2(1 - A - C)$, $r_{-2} = k_{-2} C^2$, $r_{+3} = k_{+3} A$, $r_{-3} = k_{-3} B$, $k_{\pm i} = k_{\pm 0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. Зададим любые значения предэкспонент констант скоростей первых двух стадий $k_{+01} = 1$, $k_{-01} = 1$, $k_{+02} = 1$, $k_{-02} = 1$ и малые значения предэкспонент дополнительной медленной стадии $k_{+03} = 0,001$, $k_{-03} = 0,001$. Будем считать их «истинными» значениями предэкспонент констант скоростей стадий реакции. Выберем с учетом ЛЗС и условий физичности (16)

н.у., например, $q^0 = 1$, $q = 0,9$, $\alpha = 1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = 1$, $R = 8$, $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$, $T_x = T^0 = 1$. Проинтегрируем с этими н.у. систему (1.3*) с шагом h и примем найденные значения концентраций и температуры за экспериментальные точки, см. рис. 1. Разделим их (визуально) на участки быстрой, средней и медленной релаксации – точки (1,2), (2,3) и (3,7) соответственно. Выберем опорные точки t_1^* , t_2^* (т.к. $N^* = 2$) в серединах первого и второго участков. Найдем концентрации, температуры и скорости их изменения в этих точках $(A_1, C_1, \theta_1, A_1', C_1', \theta_1')$, $(A_2, C_2, \theta_2, A_2', C_2', \theta_2')$ и подставим эти значения в (1.3*):

$$A_1' = -k_{+01} E_{+11}^* A_1 + k_{-01} E_{-11}^* B_1 - k_{+03} E_{+31}^* A_1 + k_{-03} E_{-31}^* B_1 + q^0 A^0 - qA_1, \quad (1.4)$$

$$C_1' = k_{+02} E_{+21}^* B_1 - k_{-02} E_{-21}^* C_1^2 + q^0 C^0 - qC_1,$$

$$T_1' = Q_1(k_{+01} E_{+11}^* A_1 - k_{-01} E_{-11}^* B_1) +$$

$$+ Q_2(k_{+02} E_{+21}^* B_1 - k_{-02} E_{-21}^* C_1^2) +$$

$$+ Q_3(k_{+03} E_{+31}^* A_1 - k_{-03} E_{-31}^* B_1) +$$

$$+ \alpha(T_x - T_1) + q_0 - q T_1,$$

$$A_2' = -k_{+01} E_{+12}^* A_2 + k_{-01} E_{-12}^* B_2 - k_{+03} E_{+32}^* A_2 + k_{-03} E_{-32}^* B_2 + q^0 A^0 - qA_2,$$

$$C_2' = k_{+02} E_{+22}^* B_2 - k_{-02} E_{-22}^* C_2^2 + q^0 C^0 - qC_2,$$

$$T_2' = Q_1(k_{+01} E_{+12}^* A_2 - k_{-01} E_{-12}^* B_2) +$$

$$+ Q_2(k_{+02} E_{+22}^* B_2 - k_{-02} E_{-22}^* C_2^2) +$$

$$Q_3(k_{+03} E_{+32}^* A_2 - k_{-03} E_{-32}^* B_2) + \alpha(T_x - T_2) + q_0 - qT_2,$$

где $B_1 = 1 - A_1 - C_1$, $B_2 = 1 - A_2 - C_2$, $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/RT_1)$,

$$E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/RT_1), E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/RT_1),$$

$$E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/RT_1), E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/RT_1),$$

$$E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/RT_1), E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/RT_2),$$

$$E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/RT_2), E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/RT_2),$$

$$E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/RT_2), E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/RT_2),$$

$$E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/RT_2). \text{ Эта система уже удовлетворяет критерию однозначной разрешимости ОЗ (7), т.к. } N^* = 2 \text{ и } S = 2 \text{ и } (K + 1) \times N^* = I_1 + I_2 + S = 6$$

(звездочки в обозначениях предэкспонент опущены для краткости). Результаты ее решения при разном уровне шума приведены в таблице.

Таблица

Расчетные значения предэкспонент констант скоростей стадий реакций (1.1) и (1.1*) в опорных точках $t_1^* = 1/3$, $t_2^* = 5/3$ ($h = 2/3$)

Table. Calculated values of preexponents of rates constants stages for reactions (1.1) and (1.1*) at the reference points $t_1^* = 1/3$, $t_2^* = 5/3$ ($h = 2/3$)

S^* , %	k_{+01}^*	k_{-01}^*	k_{+02}^*	k_{-02}^*	k_{+03}^*	k_{-03}^*	R_A , %	R_C , %	R_T , %	E , %
0	1,1824	1,3482	1,0235	2,3099	-	-	0,4755	0,2082	0,4827	22,8895
1	1,2440	1,4737	0,9913	1,9216	-	-	0,5738	0,1784	0,4440	18,0024
2	1,3097	1,6074	0,9610	1,5561	-	-	0,6898	0,1554	0,5815	15,2407
3	1,3797	1,7501	0,9325	1,2114	-	-	0,8164	0,1441	0,8094	15,4084
4	1,4546	1,9025	0,9056	0,8857	-	-	0,9497	0,1490	1,0711	18,2045
5	1,5348	2,0659	0,8801	0,5773	-	-	1,0878	0,1706	1,3468	22,5578

Из таблицы видно, что найденные значения предэкспонент констант скоростей стадий слабо изменяются при небольшой вариации уровня шума, т.е. метод достаточно устойчив. Физическими оценками решений обратной задачи (с учетом 5%-шума) являются интервалы $k_{+01}^* \in [1,1824, 1,5348]$, $k_{-01}^* \in [1,3482, 2,0659]$, $k_{+02}^* \in [0,8801, 1,0235]$, $k_{-02}^* \in [0,5773, 2,3099]$, $k_{+03}^* \in [0, 0]$, $k_{-03}^* \in [0, 0]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий. Влияние уровня шума на расчетные значения концентрации реагента A и температуры показано на рис. 1-2.

ВЫВОДЫ

В работе изложен метод решения обратной задачи (ОЗ) химической кинетики для реакций по данным нестационарных экспериментов в неизотермическом безградиентном реакторе без применения оптимизационных алгоритмов. Метод основан на дополнении механизма реакции линейно-зависимыми стадиями и сведении обратной задачи к системе линейных алгебраических уравнений, для решения которой использована сплайн-интерполяция экспериментальных зависимостей «концентрация-время» и «температура-время». Метод позволяет с достаточной точностью оценить интервалы значений предэкспонент констант скоростей элементарных стадий реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кольцов Н.И.** Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2007. 294 с.
2. **Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н.** Оптимизация в химической технологии. Казань: КДУ. 2008. 423 с.
3. **Кабанихин С.И.** Обратные и некорректные задачи. Новосибирск: Сибир. науч. изд-во. 2009. 456 с.
4. **Kaipio J., Somersalo E.** Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
5. **Chavent Guy.** Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.

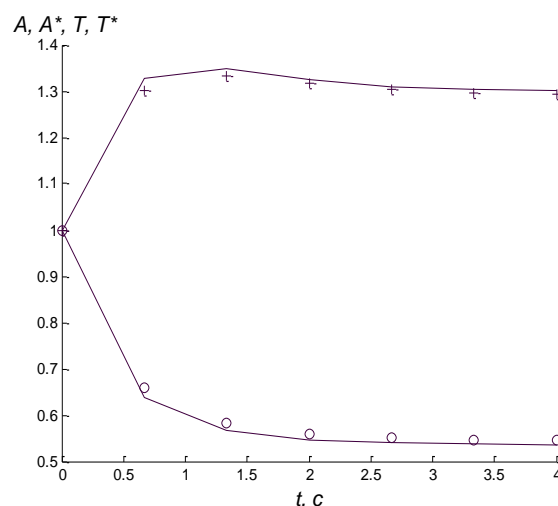


Рис. 1. Зависимости: кружочки – $A(t)$, плюсы – $T(t)$, сплошная снизу – $A^*(t)$, сплошная сверху – $T^*(t)$ для реакции (1.1) при $S^* = 0$

Fig. 1. Dependencies: circles – $A(t)$, pluses – $T(t)$, solid bottom – $A^*(t)$, solid top – $T^*(t)$ for reaction (1.1) for $S^* = 0$

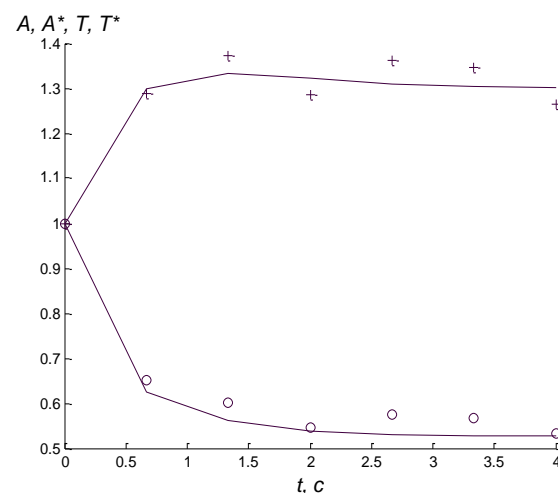


Рис. 2. Зависимости: кружочки – $A(t)$, плюсы – $T(t)$, сплошная снизу – $A^*(t)$, сплошная сверху – $T^*(t)$ для реакции (1.1) при $S^* = 5$

Fig. 2. Dependencies: circles – $A(t)$, pluses – $T(t)$, solid bottom – $A^*(t)$, solid top – $T^*(t)$ for reaction (1.1) for $S^* = 5$

REFERENCES

1. **Kol'tsov N.I.** Mathematical modeling of catalytic reactions. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Univ. 2007. 294 p. (in Russian).
2. **Ostrovsky G.M., Volin Yu.M., Ziyatdinov N.N.** Optimization in chemical technology. Kazan: KDU. 2008. 423 p. (in Russian).
3. **Kabanikhin S.I.** Inverse and ill-posed problems. Novosibirsk: Sibir. nauch. izd-vo. 2009. 456 p. (in Russian).
4. **Kaipio J., Somersalo E.** Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
5. **Chavent Guy.** Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.

6. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики, Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 с.
7. **Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H.** Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 301 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-385048-5.00010-0.
8. **Yablonsky G.S.** Decoding complexity of chemical reactions. *Теор. основы хим. технологии.* 2014. V. 48. N 5. P. 551-556. DOI: 10.7868/S0040357114050121.
9. **Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н.** Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2014. 218 с.
10. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
11. **Леонов А.С.** Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком. 2015. 336 с.
12. **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.
13. **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.
14. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лапидус А.Л.** Исследование адсорбции диоксида углерода на хром и галлий оксидных катализаторах по линейным временам релаксации. *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582-591.
15. **Кольцов Н.И.** Исследование адсорбции диоксида углерода на хром и галлий оксидных 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. **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.
18. **Кольцов Н.И.** Метод решения обратной задачи химической кинетики многостадийных реакций. *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 6. С. 783-788. DOI: 10.31857/S0453881120040127.
19. **Кольцов Н.И.** Решение обратной задачи химической по данным стационарных мультиэкспериментов. *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 6. С. 47-53. DOI: 10.31857/S0207401X21060078.
20. **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. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
21. **Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.** Машинные методы математических вычислений. М.: Мир. 1980. 280 с.
22. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
23. **Гиббс Дж.В.** Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТЛ. 1950. 492 с.
6. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse Problems of Chemical Kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 p. (in Russian).
7. **Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H.** Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 301 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-385048-5.00010-0.
8. **Yablonsky G.S.** Decoding complexity of chemical reactions. *Teor. Osnovy Khim. Tekhnol.* 2014. V. 48. N 5. P. 551-556 (in Russian). DOI: 10.7868/S0040357114050121.
9. **Yagola A.G., Yunfey V., Stepanova I.E., Titarenko V.N.** Inverse problems and methods of their solution. M.: Binom. Laboratoriya znanij. 2014. 216 p. (in Russian).
10. **Bykov V.I.** Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
11. **Leonov A.S.** Solution of ill-posed inverse problems: theory outline, practical algorithms and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2015. 336 p. (in Russian).
12. **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.
13. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Method of Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics for Catalytic Reactions in Which Each Step Involves Main Reactants. *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. N 5. P. 753-759. DOI: 10.1134/S1990793116050195.
14. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov 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. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 719-726. DOI: 10.1134/S1070427216050062.
15. **Kol'tsov N.I.** Investigation of the adsorption of carbon dioxide on chromium and gallium oxide catalysts 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.
16. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Investigation of CO₂ adsorption on a chromium oxide catalyst by unsteady 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.
17. **Kol'tsov N.I.** Solution of 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
18. **Kol'tsov N.I.** Method for Solving the Inverse Problem of the Chemical Kinetics of Multistage Reactions. *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. N 6. P. 833-838. DOI: 10.1134/S0023158420040096.
19. **Kol'tsov N.I.** Solution of the Inverse Chemical Kinetics Problem According to Stationary Multi Experiments. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. N 3. P. 476-482. DOI: 10.1134/S1990793121030234.
20. **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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
21. **Forsyth J., Malcolm M., Mowler K.** Machine methods of mathematical calculations. M.: Mir. 1980. 280 p. (in Russian).
22. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Nonlinear models of chemical kinetics. M.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
23. **Gibbs J.V.** Thermodynamic works. M.-L.: GITL. 1950. 492 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 17.03.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 24.10.2022