

МУЛЬТИЭКСПЕРИМЕНТНЫЕ ИНВАРИАНТЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В БЕЗГРАДИЕНТНОМ 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

Описаны новые закономерности сложных нелинейных химических реакций, протекающих через произвольное число нелинейных стадий в открытом и закрытом изотермическом безградиентном реакторе независимо от вида кинетического закона (идеальный закон действующих масс, неидеальная кинетика Марселина Де-Донде и др.). Для таких реакций в открытом реакторе нарушаются точные независимые автономные (не зависящие от времени явно) линейные стехиометрические законы сохранения, но выполняются более общие соотношения, представляющие собой линейные обыкновенные дифференциальные уравнения относительно стехиометрических комбинаций реагентов. Эти уравнения имеют точные аналитические решения, которые представляют собой неавтономные нелинейные стехиометрические инварианты, основанные на одном моно-эксперименте с заданными начальными условиями. Недостатком этих соотношений является их явная зависимость от времени, что затрудняет их точную проверку на практике. В работе описан нестандартный метод получения автономных инвариантов открытого безградиентного реактора, которые выполняются в любой момент переходного процесса реакции и применимы к любым нелинейным реакциям при любом виде кинетического закона стадий и легко проверяются на практике. Метод основан на идеях дуал- и мульти-подходов, позволяющих использовать результаты нескольких нестационарных экспериментов, проводимых при различных начальных условиях. Показано, что с помощью этого метода можно построить практически любое число частных нелинейных стехиометрических инвариантов для любых заданных пар серий мультиэкспериментов. Это позволяет многократно перепроверять их и повысить достоверность идентификации механизма реакции при решении обратной задачи на практике. Полученные результаты проиллюстрированы примерами конкретных реакций.

Ключевые слова: химические реакции, безградиентный реактор, произвольная кинетика, мультиэкспериментные инварианты

MULTI-EXPERIMENTAL INVARIANTS FOR CHEMICAL REACTIONS IN A GRADIENTLESS REACTOR

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov

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

E-mail: koltsovni@mail.ru

New regularities of complex nonlinear chemical reactions proceeding through an arbitrary number of nonlinear stages in an open and closed isothermal gradientless reactor are described, regardless of the type of kinetic law (ideal law of acting masses, non-ideal kinetics of Marceline De Donde, etc.). For such reactions in an open reactor, the exact independent autonomous (not ex-

PLICITLY time-dependent) linear stoichiometric conservation laws are violated, but more general relations representing linear ordinary differential equations with respect to stoichiometric combinations of reagents are fulfilled. These equations have exact analytical solutions, which are non-autonomous nonlinear stoichiometric invariants based on a single mono-experiment with given initial conditions. The disadvantage of these ratios is their obvious dependence on time, which makes it difficult to verify them accurately in practice. The paper describes a non-standard method for obtaining autonomous invariants of an open gradient-free reactor, which are performed at any moment of the reaction transition process, are applicable to any nonlinear reactions with any kind of kinetic law of stages and are easily tested in practice. The method uses the ideas of dual- and multi-approaches that allow using the results of several non-stationary experiments conducted under any starting conditions. It is shown that using this method, it is possible to construct almost any number of partial nonlinear stoichiometric invariants for any given pairs of a series of multiexperiments. This allows them to be repeatedly rechecked and to increase the reliability of the identification of the reaction mechanism when solving the inverse problem in practice. The results obtained are illustrated by examples of specific reactions.

Key words: chemical reactions, mechanism, gradientless reactor, arbitrary kinetics, multi-experimental invariants

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Мультиэкспериментные инварианты для химических реакций в безградиентном реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 52–59. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6668.

For citation:

Kol'tsov N.I. Multi-experimental invariants for chemical reactions in a gradientless reactor. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 52–59. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6668.

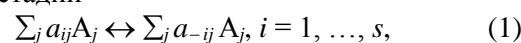
ВВЕДЕНИЕ

Инварианты выражают фундаментальные законы сохранения (ЗС) химических реакций. Базовые (собственные) стехиометрические ЗС формируются только на основе стехиометрии реакции и не зависят от вида кинетического закона составляющих её стадий. Дополнительные кинетические ЗС формируются за счет специфики кинетических закономерностей реакции или сторонних факторов. Известно [1-5], что в закрытом реакторе идеального смешения (РИС) всегда выполняются стехиометрические ЗС. Такие ЗС базируются на данных одного эксперимента и легко устанавливаются (точное число независимых линейных ЗС равно числу зависимых реагентов). В открытом РИС из-за переменного потока реагентов стехиометрические ЗС меняются, обнаруживаются сложнее и точное их число не известно. Целью настоящей работы является поиск с помощью предлагаемого метода новых мультиэкспериментных стехиометрических инвариантов для многостадийных линейных и нелинейных химических реакций, протекающих по произвольным кинетическим законам (идеальному – закон действующих масс и неидеальным – типа Марселина Де-Донде) в безградиентном (закрытом и открытом) реакторе. Метод основыва-

ется на дуал-подходе [6-7], разработанном для закрытого безградиентного реактора и развитом в работах [8-23] для закрытого и открытого безградиентных реакторов. Суть метода состоит в построении стехиометрических инвариантов для химических реакций в открытом безградиентном реакторе с использованием серии экспериментов (мультиэкспериментов) с двумя или более различными начальными условиями. Предлагаемый метод позволяет найти точные решения динамических уравнений для нелинейных реакций и определить на их основе новые виды автономных нелинейных стехиометрических инвариантов, которые выполняются для любых реакций с произвольной кинетикой в открытом и закрытом безградиентных реакторах. Такие мультиэкспериментные стехиометрические инварианты отражают эволюцию закономерностей химических реакций при переходе от закрытых к открытым безградиентным системам и ранее в литературе не описывались.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сложная химическая реакция описывается набором стадий



где a_{ij} , a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов (исходных веществ и продуктов) A_j , $j = 1$,

..., n ; i – номер стадии; s – число стадий. Нестационарное поведение реакции (1) в изотермическом реакторе идеального смешения при любом кинетическом законе (действующих масс, Марселина Де-Донде) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций реагентов [24–26]:

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

где $A_j = A_j(t)$ – концентрации реагентов, безразмерные (δ/p); t – время, с; $r_i(k_i, k_{-i}, f)$ – скорости стадий для произвольного кинетического закона, $1/c$; k_i, k_{-i} – неизвестные константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, $1/c$; $f(A_j)$ – кинетическая функция любого вида, $1/c$; q_0, q – скорости потока на входе и выходе реактора, $1/c$; A_{0j} – начальные концентрации (концентрации компонентов во входном потоке).

В закрытом безградиентном реакторе ($q = q_0 = 0$) из этих уравнений следуют классические точные независимые линейные стехиометрические ЗС, выражающие базовые закономерности механизма реакции через концентрации реагентов в одном эксперименте [1–5]:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (3)$$

$$N = n - P, \quad (4)$$

где P – максимальное число линейно независимых строк или столбцов (ранг) матрицы $(a_{-ij} - a_{ij})$; α_{mj} – постоянные, зависящие от a_{-ij}, a_{ij} . Равенства (3)–(4) выполняются в любой момент времени и являются линейными стехиометрическими автономными инвариантами закрытого безградиентного реактора, основанными на одном моно-эксперименте с заданными начальными условиями.

В открытом безградиентном реакторе ($q \neq q_0$) линейные стехиометрические ЗС (3)–(4) нарушаются и замещаются более общими дифференциальными соотношениями («динамический» ЗС в РИС)

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j' = q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} - q \sum_j \alpha_{mj} A_j, \quad m_j = 1, 2, \dots, N. \quad (5)$$

Подчеркнем, что такие соотношения всегда существуют в открытых системах, т.к. являются своеобразным «продолжением» (следствием) стехиометрических ЗС в закрытых системах, в которых всегда выполняется как минимум один стехиометрический ЗС. Нетрудно видеть, что равенства (5) являются обыкновенными линейными дифференциальными уравнениями относительно стехиометрических комбинаций реагентов и, поэтому, имеют точные аналитические решения

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_j(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m_j = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

Эти решения представляют собой неавтономные (зависящие от времени) нелинейные стехиометрические ЗС (неавтономные инварианты), которые применимы не только в открытых, но и в квазиоткрытых (квазизакрытых) и полностью закрытых безградиентных реакторах. Действительно, при $q = q_0 = 0$ (закрытый безградиентный реактор) или $q = q_0 \neq 0$ (квазиоткрытый безградиентный реактор) из них следуют равенства (4). Важное значение соотношений (6) состоит в том, что они применимы к любым нелинейным реакциям при любом виде кинетического закона стадий. Недостатком этих соотношений является явная зависимость правых частей от времени, что затрудняет их точную проверку на практике. Для исправления этого недостатка найдем на основе (6) автономные инварианты открытого безградиентного реактора, которые не зависят от времени явно, но выполняются в любой момент переходного процесса в РИС и легко проверяются на практике. Воспользуемся для этого идеями дуал-подхода [6–23], позволяющего использовать результаты нескольких нестационарных экспериментов, проводимых при различных начальных условиях. Согласно этому подходу, запишем выражение (6) для двух различных начальных условий, отличных от координат стационарных состояний (которых может быть несколько)

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_{j1}(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j1} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m_j = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_{j2}(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j2} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m_j = 1, 2, \dots, N, \quad (8)$$

где A_{j1} и A_{j2} – концентрации реагентов, измеренные в первом и втором дуал-экспериментах; A_{0j1} и A_{0j2} – начальные условия для этих экспериментов, удовлетворяющие стехиометрическим ограничениям (3). Это связано с тем, что начальные условия дуал-экспериментов должны соответствовать стехиометрическим пропорциям реагентов механизма реакции (1). Выразим экспоненту из (7), подставим в (8) и исключим из них время

$$\sum_j \alpha_{mj} A_{j1}(t) \sum_j \alpha_{mj} A_{0j2} = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j1} \sum_j \alpha_{mj} A_{j2}(t), \quad m_j = 1, 2, \dots, N. \quad (9)$$

Из (9) следуют обобщенные нелинейные мультиэкспериментные автономные стехиометрические инварианты с постоянной правой частью удобные для применения на практике

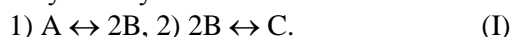
$$K_m(t) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_{j1}(t) / \sum_j \alpha_{mj} A_{j2}(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j1} / \sum_j \alpha_{mj} A_{0j2}, \quad m_j = 1, 2, \dots, N. \quad (10)$$

Как было отмечено выше, решения (6) выполняются в любых безградиентных реакторах, поэтому равенства (10) также справедливы для открытых и закрытых безградиентных реакторов.

Это их основное и новое качество. Сопоставление равенств (10) и (3) позволяет сделать неизвестный ранее вывод о том, что в открытом безградиентном реакторе всегда существует, по меньшей мере, один двухэкспериментный нелинейный автономный стехиометрический инвариант, представляющий собой эволюционное продолжение классических линейных стехиометрических ЗС для закрытого безградиентного реактора. Кроме того, учитывая, что равенства (10) выполняются для любой пары экспериментов, можно построить практически бесконечное число частных нелинейных стехиометрических инвариантов для конкретных пар серии мультиэкспериментов. Это позволяет многократно перепроверять их и повышать достоверность идентификации механизма реакции при решении обратной задачи. Для проверки инвариантов (10) на практике нужно измерить нестационарные концентрации реагентов в любые моменты времени в двух экспериментах и вычислить соответствующие значения выражений (10). Если эти значения окажутся близки (с учетом погрешностей измерений) к теоретически найденным значениям, то предполагаемый механизм реакции (1) может быть принят как возможный при любом кинетическом законе стадий, т.е. является решением обратной задачи. Проиллюстрируем приведенные выше результаты на примерах конкретных реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть химическая реакция протекает по нелинейному механизму и неизвестному кинетическому закону



Запишем для этой реакции модель (2):

$$A' = -r_1 + q_0A_0 - qA, \quad (I.1)$$

$$B' = 2r_1 - 2r_2 + q_0B_0 - qB,$$

$$C' = r_2 + q_0C_0 - qC,$$

где r_1, r_2 – скорости стадий, задаваемые по произвольному кинетическому закону. Из (I.1) следует, что в закрытом РИС выполняется один независимый линейный стехиометрический ЗС вида (3)–(4):

$$2A + B + 2C = 2A_0 + B_0 + 2C_0. \quad (I.2)$$

В открытом РИС этот ЗС не выполняется (размывается потоком) и принимает форму линейного дифференциального уравнения вида (5):

$$2A' + B' + 2C' = q_0(2A_0 + B_0 + 2C_0) - q(2A + B + 2C). \quad (I.3)$$

Проинтегрируем это уравнение и получим точный неавтономный инвариант

$$q(2A + B + 2C) = q_0(2A_0 + B_0 + 2C_0) + (q - q_0)(2A_0 + B_0 + 2C_0)\exp(-qt). \quad (I.4)$$

Запишем его для двух экспериментов с разными начальными условиями (дуал-эксперимент)

$$q(2A_1 + B_1 + 2C_1) = q_0(2A_{01} + B_{01} + 2C_{01}) + (q - q_0)(2A_{01} + B_{01} + 2C_{01})\exp(-qt), \quad (I.5)$$

$$q(2A_2 + B_2 + 2C_2) = q_0(2A_{02} + B_{02} + 2C_{02}) + (q - q_0)(2A_{02} + B_{02} + 2C_{02})\exp(-qt).$$

$$\text{Исключим из этих равенств время} \\ (2A_1 + B_1 + 2C_1)(2A_{02} + B_{02} + 2C_{02}) = \\ = (2A_2 + B_2 + 2C_2)(2A_{01} + B_{01} + 2C_{01}). \quad (I.6)$$

Отсюда следует обобщенный нелинейный стехиометрический инвариант

$$K(t) \equiv (2A_1 + B_1 + 2C_1)/(2A_2 + B_2 + 2C_2) = \\ = (2A_{01} + B_{01} + 2C_{01})/(2A_{02} + B_{02} + 2C_{02}). \quad (I.7)$$

Это равенство, в отличие от (I.2), выполняется как в закрытом, так и открытом безградиентном реакторе. Иллюстрация этого равенства для кинетики закона действующих масс показана на рис. 1.

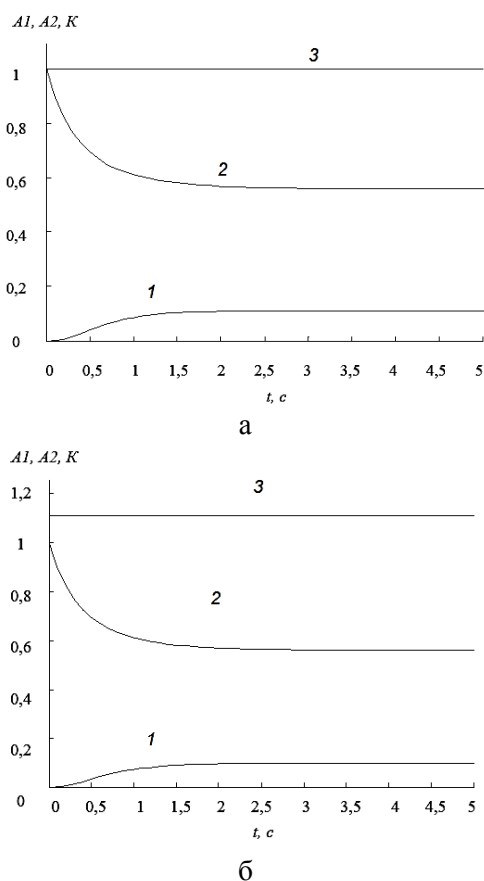
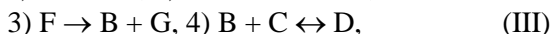
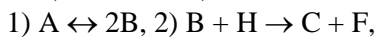
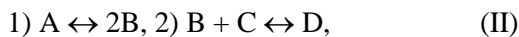


Рис. 1. Концентрации реагентов в серии двух дуал-экспериментов (1, 2) и инвариант (3) для механизма (I) с $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ в открытом безградиентном реакторе ($q = 1, q_0 = 0,9$) при $A_{01} = 1, B_{01} = C_{01} = 0$: а - $A_{02} = B_{02} = 0, C_{02} = 1$; б - $A_{02} = B_{02} = 0, C_{02} = 0,9$. Обозначения: 1 - $A_2, 2 - A_1, 3 - K$

Fig. 1. Reagent concentrations in a series of two dual experiments (1, 2) and the invariant (3) for the mechanism (I) with $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ in an open gradient-free reactor ($q = 1, q_0 = 0.9$) at $A_{01} = 1, B_{01} = C_{01} = 0$: а - $A_{02} = B_{02} = 0, C_{02} = 1$; б - $A_{02} = B_{02} = 0, C_{02} = 0.9$. Notation: 1 - $A_2, 2 - A_1, 3 - K$

Проверим корректность механизма (I) с помощью инварианта (I.7). Пусть для реакции, протекающей по этому механизму, в любые моменты времени, например $t = 0, 1$ и 2 с ошибкой $\varepsilon = 0,05$ (5%) определены концентрации реагентов $A_1 = (1,00, 0,75, 0,70)$, $B_1 = (0,00, 0,50, 0,55)$, $C_1 = (0,00, 0,10, 0,15)$, $A_2 = (0,00, 0,10, 0,20)$, $B_2 = (0,00, 0,50, 0,60)$, $C_2 = (1,00, 0,70, 0,65)$. Подставим эти данные в (I.7) и найдем $K_{расч}(t) \approx (1,00, 1,05, 0,98)$. Сравним их с теоретическими (точными) значениями $K(t) = (1, 1, 1)$ и получим $|K - K_{расч}| \leq 0,05$. Значит, этот механизм согласуется с инвариантом (I.7) с ошибкой 5%. Таким образом, мультиэкспериментный нелинейный инвариант вида (10) позволяет легко проверить корректность механизма (I) на практике при любом кинетическом законе стадий в закрытом и открытом РИС.

Пример 2. В работе [27] экспериментально изучалась кинетика реакции гидроалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 (дихлорид дикоперница-циркония) под действием трех алюминийорганических соединений $HAIBu_2^i$ (диизобутилалюминийгидрид), $ClAlBu_2^i$ (диизобутилалюминийхлорид) и $AlBu_3^i$ (триизобутилалюминий). Предполагалось, что кинетические законы стадий подчиняются закону действующих масс и были рассмотрены два альтернативных механизма ее протекания



где $A = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]_2$, $B = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]$, $C = HAIBu_2^i$, $D = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAIBu_2^i \cdot ClAlBu_2^i]$, $F = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]$, $G = C_4H_8$, $H = AlBu_3^i$. Выберем более вероятный из этих механизмов с помощью ЗС, найденных с помощью изложенного выше метода с учетом возможных отклонений кинетических законов стадий от закона действующих масс. Запишем для механизма (II) модель (2):

$$A' = -r_1 + q_0A_0 - qA, B' = 2r_1 - r_2 + q_0B_0 - qB, \quad (II.2)$$

$$C' = -r_2 + q_0C_0 - qC, D' = r_2 + q_0D_0 - qD,$$

где A, B, C, D, F, G, H – концентрации реагентов; r_1, r_2 – произвольные кинетические законы стадий. Отсюда следует, что в закрытом РИС выполняются два независимых ЗС вида (3)–(4):

$$K_1(t) \equiv 2A + B + D = 2A_0 + B_0 + D_0, \quad (II.3)$$

$$K_2(t) \equiv C + D = C_0 + D_0.$$

В открытом РИС они не выполняются и принимают форму вида (5):

$$2A' + B' + D' = q_0(2A_0 + B_0 + D_0) - q(2A + B + D), \quad (II.4)$$

$$C' + D' = q_0(C_0 + D_0) - q(C + D).$$

Проинтегрируем эти уравнения и найдем точные инварианты

$$q(2A + B + D) = q_0(2A_0 + B_0 + D_0) + (q - q_0)(2A_0 + B_0 + D_0)\exp(-qt), \quad (II.5)$$

$$q(C + D) = q_0(C_0 + D_0) + (q - q_0)(C_0 + D_0)\exp(-qt).$$

Запишем их для двух экспериментов с разными начальными условиями

$$q(2A_1 + B_1 + D_1) = q_0(2A_{01} + B_{01} + D_{01}) + (q - q_0)(2A_{01} + B_{01} + D_{01})\exp(-qt), \quad (II.6)$$

$$q(C_2 + D_2) = q_0(C_{02} + D_{02}) + (q - q_0)(C_{02} + D_{02})\exp(-qt).$$

Исключим из этих уравнений время

$$(2A_1 + B_1 + D_1)(2A_{02} + B_{02} + D_{02}) = (2A_2 + B_2 + D_2)(2A_{01} + B_{01} + D_{01}), \quad (II.7)$$

$$(C_1 + D_1)(C_{02} + D_{02}) = (C_2 + D_2)(C_{01} + D_{01}).$$

Отсюда следуют обобщенные нелинейные ЗС вида (10), которые выполняются в открытом и закрытом безградиентном реакторе

$$K_1(t) \equiv (2A_1 + B_1 + D_1)/(2A_2 + B_2 + D_2) = (2A_{01} + B_{01} + D_{01})/(2A_{02} + B_{02} + D_{02}), \quad (II.8)$$

$$K_2(t) \equiv (C_1 + D_1)/(C_2 + D_2) = (C_{01} + D_{01})/(C_{02} + D_{02}).$$

Для механизма (III) уравнения (2) записываются

$$A' = -r_1 + q_0A_0 - qA, B' = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + q_0B_0 - qB, \quad (III.2)$$

$$C' = r_2 - r_4 + q_0C_0 - qC,$$

$$D' = r_4 + q_0D_0 - qD, F' = r_2 - r_3 + q_0F_0 - qF,$$

$$G' = r_3 + q_0G_0 - qG, H' = -r_2 + q_0H_0 - qH,$$

где r_1, r_2, r_3, r_4 – произвольные кинетические законы стадий. Отсюда следует, что в закрытом РИС выполняются три ЗС вида (3)–(4):

$$K_1(t) \equiv F + G + H = F_0 + G_0 + H_0, \quad (III.3)$$

$$K_2(t) \equiv C + D + H = C_0 + D_0 + H_0,$$

$$K_3(t) \equiv 2A + B + F + D = 2A_0 + B_0 + F_0 + D_0.$$

Обобщения этих законов (10) в открытом и закрытом РИС имеют вид

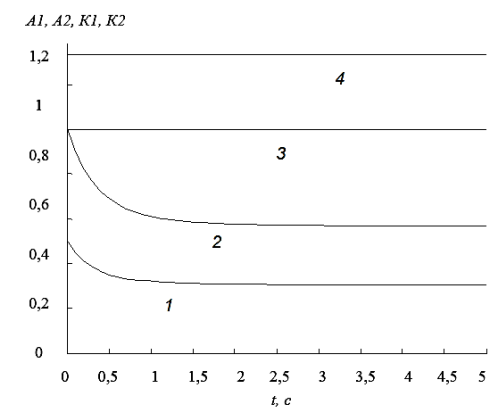
$$K_1(t) \equiv (F_1 + G_1 + H_1)/(F_2 + G_2 + H_2) = (F_{01} + G_{01} + H_{01})/(F_{02} + G_{02} + H_{02}), \quad (III.4)$$

$$K_2(t) \equiv (C_1 + D_1 + H_1)/(C_2 + D_2 + H_2) = (C_{01} + D_{01} + H_{01})/(C_{02} + D_{02} + H_{02}),$$

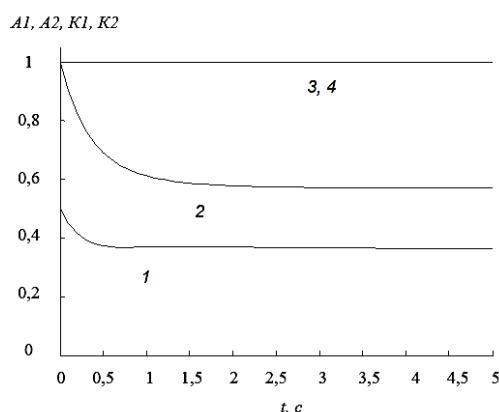
$$K_3(t) \equiv (2A_1 + B_1 + F_1 + D_1)/(2A_2 + B_2 + F_2 + D_2) = (2A_{01} + B_{01} + F_{01} + D_{01})/(2A_{02} + B_{02} + F_{02} + D_{02}).$$

Иллюстрация равенств (II.8) для кинетики закона действующих масс показана на рис. 2.

Выберем один из механизмов (II) или (III) по данным рис. 2а, считая их экспериментальными данными с ошибкой $\varepsilon = 0,10$ (10%). Для $t = 0, 1$ и 2 получим $A_1 = (1,00, 0,70, 0,70)$, $B_1 = (0,00, 0,50, 0,55)$, $C_1 = (1,00, 0,90, 0,80)$, $D_1 = (0,00, 0,20, 0,25)$, $A_2 = (0,50, 0,40, 0,40)$, $B_2 = (0,00, 0,40, 0,50)$, $C_2 =$



а



б

Рис. 2. Концентрации реагентов в двух экспериментах (1, 2) и законы сохранения (3, 4) для механизма (II) при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ в открытом безградиентном реакторе ($q = 1, q_0 = 0,9$) при $A_{01} = 1, B_{01} = 0, C_{01} = 1, D_{01} = 0$: а - $A_{02} = 0,5, B_{02} = 0, C_{02} = 0,5, D_{02} = 0,5$; б - $A_{02} = 0,5, B_{02} = 0, C_{02} = 0, D_{02} = 1$. Обозначения: 1 - A_2 , 2 - A_1 , 3 - K_1 , 4 - K_2

Fig. 2. Reagent concentrations in two experiments (1, 2) and conservation laws (3, 4) for mechanism (II) at $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ in an open gradient-free reactor ($q = 1, q_0 = 0.9$) at $A_{01} = 1, B_{01} = 0, C_{01} = 1, D_{01} = 0$: а - $A_{02} = 0.5, B_{02} = 0, C_{02} = 0.5, D_{02} = 0.5$; б - $A_{02} = 0.5, B_{02} = 0, C_{02} = 0, D_{02} = 1$. Notation: 1 - A_2 , 2 - A_1 , 3 - K_1 , 4 - K_2

$= (0,50, 0,70, 0,70), D_2 = (0,50, 0,40, 0,45)$. Подставим эти значения в (II.8) и найдем $K_{1расч} \approx (1,33, 1,31, 1,26), K_{2расч} \approx (1,00, 1,0, 0,91)$. Сравним их с теоретическими (точными) значениями $K_1 = 1,33, K_2 = 1,00$ и получим $|K_1 - K_{1расч}| \leq 0,07, |K_2 - K_{2расч}| \leq 0,09$. Значит, механизм (II) согласуется с ЗС с

ЛИТЕРАТУРА

1. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике. *Журн. физ. хим.* 1972. Т. 46. № 7. С. 1845-1847.
2. Prelle M.J., Singer M.F. Elementary first integrals of differential equations. Proc. of the 1981 ACM Symp. of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird Utah. August 5-7. 1981. P. 30-35. DOI: 10.1145/800206.806368.

ошибкой 10% и его использование корректно при произвольном кинетическом законе в любом безградиентном реакторе. Анализ показал, что подстановка этих же «экспериментальных» данных в равенства (III.4) дает значительно большие отклонения от теоретических значений. Следовательно, только механизм (II) согласуется с найденными ЗС, т.е. обобщенные мультиэкспериментные нелинейные стехиометрические инварианты вида (10) позволили идентифицировать механизм реакции гидроалюминирования олефинов в безградиентном реакторе.

ВЫВОДЫ

Разработан не описанный ранее в литературе метод определения точных аналитических выражений для новых нелинейных мультиэкспериментных стехиометрических инвариантов для химических реакций с произвольной кинетикой, которые можно экспериментально наблюдать в открытом безградиентном реакторе. Определяемые с помощью предложенного метода инварианты зависят от стехиометрии и начальных концентраций компонентов во входном потоке, что удобно для их экспериментальной проверки. Приведенный метод может быть полезен при решении обратной задачи химической кинетики по уточнению механизмов сложных многостадийных реакций в открытом безградиентном реакторе. Примеры применения различных инвариантов при решении обратных задач в открытых и закрытых системах можно найти в работах [28-30].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Федотову В.Х. 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.

REFERENCES

1. Korzukhin M.D. Linear conservation laws in chemical kinetics. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1972. V. 46. N 7. P. 1845-1847 (in Russian).
2. Prelle M.J., Singer M.F. Elementary first integrals of differential equations. Proc. of the 1981 ACM Symp. of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird Utah. August 5-7. 1981. P. 30-35. DOI: 10.1145/800206.806368.

3. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 253 с.
4. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Линейные инварианты в формальной кинетике химических реакций. *Журн. физ. хим.* 1992. Т. 66. № 12. С. 3219-3224.
5. 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.
6. Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D. Mapping the kinetic events in a linear two-step irreversible reversible reaction mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 158. P. 370-380. DOI: 10.1016/J.CES.2016.10.032.
7. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. Conservatively perturbed equilibrium in chemical kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 196. P. 384-390. DOI: 10.1016/J.CES.2018.11.010.
8. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. P. 72-76.
9. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. P. 47-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
10. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в открытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 76-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5891.
11. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические автономные инварианты линейных химических реакций. *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 6. С. 756-762. DOI: 10.1134/S0453881119060042.
12. Кольцов Н.И. Точные автономные инварианты нелинейных химических реакций. *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 4. С. 482-488. DOI: 10.31857/S045388112003017X.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Точные автономные инварианты химических реакций с участием двух реагентов. *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 3. С. 48-52. DOI: 10.31857/S0207401X20030048.
14. Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические ЗС в линейных химических реакциях. *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 1. С. 8-13. DOI: 10.31857/S0453881121010068.
15. Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические ЗС в нелинейных химических реакциях. *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 3-8. DOI: 10.31857/S0207401X21110042.
16. 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.
17. Кольцов Н.И. Законы сохранения для химических реакций с неидеальной кинетикой в неизотермическом безградиентном реакторе. *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 3-8. DOI: 10.31857/S0207401X22010083.
18. Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические законы сохранения в закрытом безградиентном реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
19. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций с неидеальной кинетикой. *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 4. С. 23-27. DOI: 10.1134/S0207401X19040046.
20. 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.
3. Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N. Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 253 p. (in Russian).
4. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh. Linear invariants in the formal kinetics of chemical reactions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1992. V. 66. N 12. P. 3219-3224 (in Russian).
5. 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.
6. Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D. Mapping the kinetic events in a linear two-step irreversible reversible reaction mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 158. P. 370-380. DOI: 10.1016/J.CES.2016.10.032.
7. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. Conservatively perturbed equilibrium in chemical kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 196. P. 384-390. DOI: 10.1016/J.CES.2018.11.010.
8. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Method for determining quasi-invariants in the kinetics of chemical reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2016. V. 59. N 5. P. 72-76 (in Russian).
9. 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.
10. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Kinetic quasi-invariants of chemical reactions in open systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 8. P. 76-80 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5891.
11. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Kinetic autonomous invariants of linear chemical reactions. *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 6. P. 776-782. DOI: 10.1134/S002315841906003X.
12. 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.
13. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosianov P.M. Exact Invariants of Chemical Reactions with Participation of Two Reagents. *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. N 2. P. 284-289. DOI: 10.1134/S1990793120020049.
14. 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.
15. Kol'tsov N.I. Nonlinear Kinetic Conservation Laws in Nonlinear Chemical Reactions. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. N 6. 954-959. DOI: 10.1134/S199079312106004X.
16. 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.
17. Kol'tsov N.I. Conservation Laws for Chemical Reactions with Nonideal Kinetics in a Nonisothermal Gradient-Free Reactor. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. N 10. P. 18-23. DOI: 10.1134/S1990793122010080.
18. Kol'tsov N.I. Nonlinear kinetic conservation laws in a closed gradient-free 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.
19. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Quasi-Invariants of Chemical Reactions with Nonideal Kinetics. *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. N 2. P. 262-266. DOI: 10.1134/S1990793119020155.
20. Kol'tsov N.I. Linear Concentration and Temperature Conservation Laws in an Open Nonisothermal Gradientless Chemical Reactor. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 2. P. 276-281. DOI: 10.1134/S0040579521020032.

21. **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.
22. **Кольцов Н.И.** Стационарные кинетические структуры химических реакций. *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 1. С. 3-7. DOI: 10.31857/S0453881121010056.
23. **Кольцов Н.И.** Многореагентные автономные кинетические инварианты химических реакций. *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 410-415. DOI: 10.31857/S0453881121040067.
24. **Арис Р.** Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия. 1967. 328 с.
25. **Вольтер Б.В., Сальников И.Е.** Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия. 1981. 198 с.
26. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
27. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publ. 2013. 124 с.
28. **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.
29. **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.
30. **Кольцов Н.И.** Решение обратной задачи по стационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой. *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 404-409. DOI: 10.31857/S0453881121040055.
21. **Kol'tsov N.I.** Conservation Laws and Dissipative Structures in the Chemical Reactions Proceeding in an Open Reactor with Diffusion of Reactants. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 6. P. 695-702. DOI: 10.1134/S0023158421060094.
22. **Kol'tsov N.I.** Stationary Kinetic Structures of Chemical Reactions. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 1. P. 33-37. DOI: 10.1134/S0023158421010055.
23. **Kol'tsov N.I.** Multi-Reagent Autonomous Kinetic Invariants of Chemical Reactions. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 4. P. 451-456. DOI: 10.1134/S0023158421040054.
24. **Aris R.** Analysis of processes in chemical reactors. L.: Khimiya. 1967. 328 p. (in Russian).
25. **Volter B.V., Salnikov I.E.** Stability of operation modes of chemical reactors. M.: Khimiya. 1981. 198 p. (in Russian).
26. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Nonlinear models of chemical kinetics. M.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
27. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse Problems of Chemical Kinetics. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publ. 2013. 124 p. (in Russian).
28. **Kol'tsov N.I.** Solution of 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.
29. **Kol'tsov 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
30. **Kol'tsov N.I.** Solution of the inverse problem by stationary data for chemical reactions with nonideal kinetics. *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 4. P. 446-450. DOI: 10.1134/S0023158421040042.

Поступила в редакцию 16.05.2022

Принята к опубликованию 15.09.2022

Received 16.05.2022

Accepted 15.09.2022