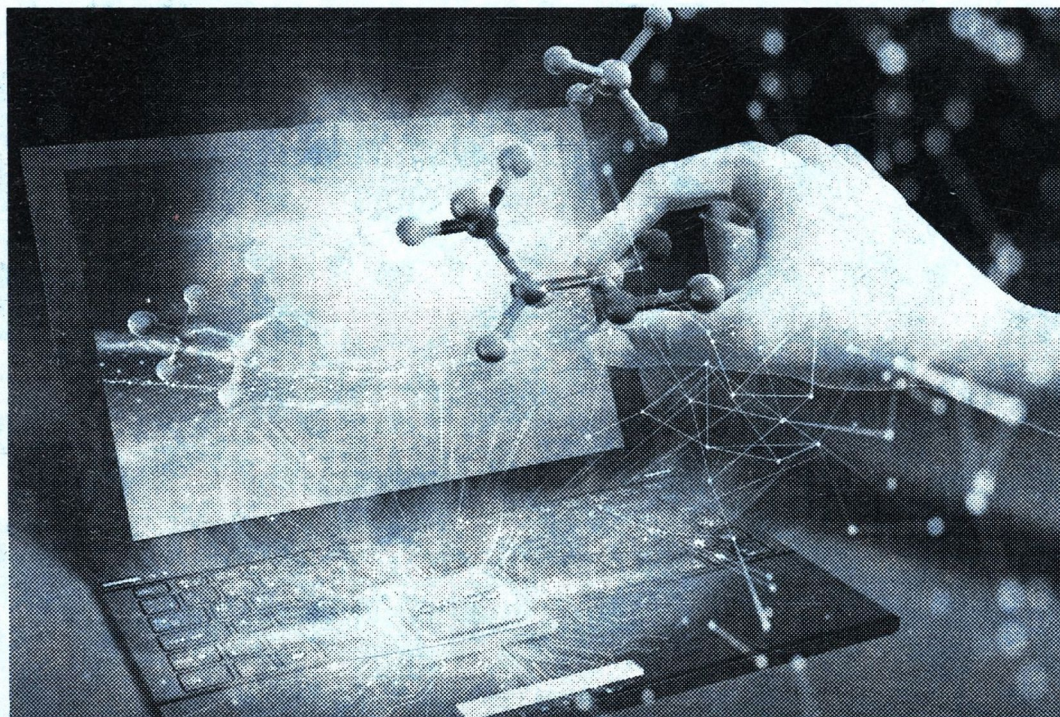


Н.И. Кольцов В.Х. Федотов

ИНВАРИАНТЫ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Посвящается 55-летию Чувашского
государственного университета
имени И.Н. Ульянова

Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов

ИНВАРИАНТЫ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Чебоксары
2022

УДК 544.4:515.127.2

ББК Г542:В152.241

К62

Р е ц е н з е н т ы:

Н.Н. Зиятдинов – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой системотехники Казанского национального исследовательского технологического университета;

С.А. Мустафина – д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой математического моделирования Башкирского государственного университета

Печатается по решению Ученого совета

Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова

Кольцов Н.И.

К62 Инварианты и обратные задачи химической кинетики / Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2022. – 240 с.

ISBN 978-5-7677-3431-3

Изложены новые методы исследования кинетических инвариантов (нестехиометрических законов сохранения) химических реакций, которые являются базовым инструментом для идентификации их механизмов и могут использоваться при решении обратных задач. Приведенные результаты расширяют представления о стационарных и нестационарных кинетических закономерностях протекания сложных химических реакций с учетом особенностей их осуществления в различных типах реакторов и возможного отклонения от идеальной кинетики. Теоретические результаты проиллюстрированы практическими примерами исследования кинетики конкретных реакций.

Для научных работников, аспирантов, преподавателей вузов и студентов, специализирующихся в области химической кинетики и математического моделирования химических процессов.

УДК 544.4:515.127.2

ББК Г542:В152.241

© Издательство Чувашского
университета, 2022

© Кольцов Н.И., Федотов В.Х., 2022

ISBN 978-5-7677-3431-3

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КИ – кинетический инвариант

СИ – стехиометрический инвариант

ЗС – закон сохранения

СЗС – стехиометрический закон сохранения

ЗДМ – закон действующих масс

КЗ – кинетический закон

ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения

РИС – реактор идеального смешения

РНС – реактор неполного смешения

ОЗ – обратная задача

ДМ – дуал-метод

н.у. – начальные условия

г.у. – граничные условия

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и систематизация новых закономерностей протекания сложных реакций остаются актуальными задачами химической кинетики XXI века. Одной из интересных задач является установление новых соотношений между кинетическими параметрами химических реакций. Важную роль среди них играют инварианты (законы сохранения), представляющие собой специфические для данной реакции комбинации концентраций реагентов, температуры и др., остающиеся постоянными в течение всей реакции. К настоящему времени известно два типа таких инвариантов – классические стехиометрические и кинетические.

СИ выражают фундаментальные ЗС реагентов, полностью определяются стехиометрическими коэффициентами реакции и описываются линейными соотношениями, связывающими нестационарные концентрации реагентов с матрицей стехиометрических коэффициентов, описывающих детальный стадийный механизм реакции. Число линейных СИ определяется числом различных атомов, участвующих в реакции. Любые линейные комбинации СИ также являются СИ, но зависимыми, т.е. общее число СИ бесконечно. Число независимых СИ всегда конечно и определяет порядок динамической модели химической реакции и сложность исследования ее свойств. Выбор зависимых и независимых СИ и реагентов определяется предпочтениями исследователя и простотой записи. Отличительной чертой СИ является то, что они достаточно легко обнаруживаются.

КИ выражают более сложные, но менее очевидные связи между кинетическими параметрами реакции и несут дополнительную специфическую информацию о химическом процессе и его механизме. Такие ЗС могут быть линейными или нелинейными и не всегда существуют. Выписать их в точном виде через элементарные функции удастся только тогда, когда ОДУ, описывающие динамику соответствующих реакций, интегрируются в квадратурах (линейные реакции или частные случаи нелинейных реакций).

Каждый из этих двух базовых типов инвариантов СИ и КИ может быть получен на основе данных одного (моно-) или нескольких (мульти-) экспериментов. Инварианты на основе одно-



го неравновесного эксперимента (моноинварианты) известны давно. Их исследовали М.Д. Корзухин (1972) [1], А.И. Вольперт и С.И. Худяев (1975) [2], M.J. Prella и M.F. Singer (1981) [3], Г.С. Яблонский, В.И. Быков и А.Н. Горбань (1983) [4], Н.И. Кольцов, Б.В. Алексеев (1998) [5] и др.

В последнее время появились новые оригинальные идеи по определению КИ на основе двух неравновесных экспериментов (дуал-метод, ДМ) с взаимно-обратными граничными («термодинамическими») начальными условиями (н.у.). Такие КИ активно исследует группа американско-бельгийских кинетиков G.S. Yablonsky, D. Constales и G.B. Marin и др. [6-22]. В настоящее время с помощью этого метода найдены точные инварианты линейных (многостадийных) и нелинейных (одно- и двухстадийных) реакций в закрытых системах. Недавно КИ для нелинейной реакции были подтверждены экспериментально [23]. Метод является теоретической базой экспериментальных методов исследования неравновесной кинетики и конструирования химических реакторов – технология временного анализа продуктов (Temporal Analysis of Products, TAP [24]) и др.

В [25-44] разработан более общий метод мультиэкспериментов (ММ), который допускает использование любого числа неравновесных экспериментов с произвольными (не обязательно граничными) н.у. С его помощью найдены альтернативные ММ-инварианты линейных (многостадийных) и нелинейных (одно-, двух- и трехстадийных) реакций с двумя (одним независимым) реагентами в закрытых системах. Отметим, что на практике расчет значений ДМ- и ММ-инвариантов одинаково предполагает задание механизма реакции, но они отличаются по числу, структуре и области применения. Каждый механизм реакции характеризуется только одним ДМ-инвариантом, который полностью определяется наблюдаемыми в граничном дуал-эксперименте концентрациями всех реагентов. При этом ДМ-инварианты реализуются только в закрытых системах. Число альтернативных ММ-инвариантов для каждого набора н.у. равно числу реагентов в механизме реакции и эти инварианты выражаются через концентрации только одного (любого) реагента и константы скоростей всех стадий. Областью применения ММ-инвариантов являются закрытые и открытые системы.



В данной монографии изложены новые подходы по установлению различных КИ на основе мультиметодов и их применение к решению обратных задач (ОЗ) химической кинетики. Как будет показано далее, основное их отличие состоит в том, что для обнаружения новых КИ могут использоваться не только два эксперимента с взаимно-обратными (термодинамическими) граничными условиями, но и любое число (серии) экспериментов (мультиэксперименты) с произвольными начальными условиями. Основные идеи по обнаружению ММ-инвариантов описаны в работах [25-44]. Детальный обзор установленных ранее инвариантов можно найти в монографии [5].

Монография состоит из двух глав. В первой главе рассмотрены КИ химических реакций, протекающих в реакторах различного типа (идеального смешения, идеального вытеснения, неполного смешения и др.) по разным кинетическими законами (идеальным, неидеальным, произвольным). Обнаружены и исследованы такие новые разновидности КИ, как автономные моно- и мультиреагентные, стационарные структуры, диффузионные (диссипативные структуры), релаксационные (неавтономные) и др. Приведены примеры использования КИ для идентификации механизмов реакций.

Во второй главе рассмотрены вопросы практического применения инвариантов для решения ОЗ по оценке констант скоростей элементарных стадий механизмов сложных реакций и оптимизации режимов работы химических реакторов без использования сложных оптимизационных методов с учетом неустраняемых ошибок эксперимента. Каждая глава сопровождается множеством примеров исследования модельных и реальных химических процессов с учетом их возможного отклонения от идеальной кинетики.

В обеих главах затронуты и вопросы, связанные с влиянием КЗ на свойства реакций. Как известно, основной постулат химической кинетики «идеальный» КЗ действующих масс. К. Гульдберга и П. Ваге (1865) выполняется только приближенно и применим к элементарным реакциям, протекающим необратимо в изотермических системах при небольших концентрациях реагентов [4, 45]. Поиски «неидеальных» КЗ предпринимались Р. Марселином (1915) [46], Т. де Донде и П. Ван Риссельбергом



(1936) [47], И. Пригожиным (1954) [48], М. Фейнбергом (1972) [49], Ф. Хорном и Р. Джексоном (1972) [50] и др. Исследования корректности различных форм неидеальных КЗ были проведены в серии работ Г.С. Яблонского, А.Н. Горбаня, В.И. Быкова (1980-е) [51-60]. В этих работах были уточнены термодинамические ограничения на КЗ и исследованы возможные последствия их нарушения (ложные критические явления [55]). Неидеальные КЗ применялись Ю.С. Снаговским, М.Г. Слинько, А.Г. Зыскиным и др. [61-63] при исследовании каталитических реакций на неоднородных поверхностях. Неидеальный КЗ для описания химических процессов в мозге человека использовали С.Д. Варфоломеев и др. (2019) [64].

Материалы монографии расширяют представления о стационарных и нестационарных кинетических закономерностях протекания сложных химических реакций с учетом особенностей их осуществления в различных реакционных средах и возможного отклонения от идеальной кинетики. Изложенные в монографии методы в какой-то мере позволяют лучше понять закономерности формирования и использования различных ЗС.

Авторы выражают искреннюю благодарность профессорам Г.С. Яблонскому (Университет г. Сент-Луис, США), В.И. Быкову (Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва), коллегам из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова за полезные советы, обсуждение и помощь при оформлении данной книги.

Система обозначений. Нумерация формул и ссылок на них, а также таблиц и рисунков в каждом разделе монографии начинается заново (локальная). Например: см. формулу (1) означает, что формула расположена в данном разделе; см. формулу (1.2) также означает, что формула расположена в данном разделе.



ГЛАВА 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ

Одной из основных задач химической кинетики является установление детальных механизмов протекания химических реакций [30]. В данной главе речь идет о разработке новых инструментов решения таких задач, т.е. задач, связанных с идентификацией, проверкой, уточнением и т.д. механизмов сложных реакций. Важнейшим инструментом для достижения этих целей, на наш взгляд, служат КИ, выражающие различные ЗС, которые тесно связаны с механизмами и кинетическими параметрами химических реакций.

В общем виде детальные механизмы сложных химических реакций с участием реагентов A_j описываются набором элементарных стадий

$$a_{+11}A_1 + \dots + a_{+1n}A_n = a_{-11}A_1 + \dots + a_{-1n}A_n,$$

...

$$a_{+s1}A_1 + \dots + a_{+sn}A_n = a_{-s1}A_1 + \dots + a_{-sn}A_n,$$

где $j = 1, \dots, n$ – номер реагента; n – число всех реагентов (исходные, промежуточные и продукты реакции); $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; s – число стадий; a_{+ij} , a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты веществ A_j в прямом и обратном направлениях i -й стадии. Такие механизмы компактно запишем в виде

$$\sum a_{+ij}A_j = \sum a_{-ij}A_j, i = 1, \dots, s, j = 1, \dots, n. \quad (*)$$

Для краткости записи будем использовать и альтернативные обозначения стехиометрии стадий и реагентов. Например, стехиометрические коэффициенты прямых стадий могут указываться без индекса «+», т.е. a_{ij} , а стехиометрические коэффициенты обратных стадий обозначаться символами b_{ij} . Обозначения исходных реагентов могут заменяться буквами без индексов А, В, С, D и т.д. Промежуточные реагенты могут обозначаться буквами Х, Y и т.д. Температура – T или θ . При описании специфики различных классов механизмов будут оговариваться дополнительные ограничения на стехиометрию или другие параметры реакции. Реагенты будем обозначать заглавными латинскими прямыми буквами, а их концентрации – курсивом. Например, A – реагент, A – его концентрация.



1.1. Линейные кинетические инварианты линейных реакций

Показано, что в закрытых и открытых системах механизм реакции характеризуется множеством КИ (для каждой пары н.у.), которые представляются в виде суммы концентраций только одного (любого) из реагентов (монореагентные), измеренных в двух экспериментах с любыми (не обязательно термодинамическими) н.у.

Рассмотрим линейную химическую реакцию с участием n реагентов A_j , протекающую через s элементарных стадий вида

$$\sum a_{ij} A_j = \sum a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad j = 1, \dots, n. \quad (1)$$

В закрытых системах каждая стадия такой реакции должна быть линейной, т.е. должен выполняться постадийный ЗС

$$\sum a_{ij} = \sum a_{-ij} = 1, \quad i = 1, \dots, s. \quad (2)$$

В открытых системах линейные реакции могут включать также нелинейные стадии с участием других реагентов, изменениями которых можно пренебречь (гипотеза квазистационарности Боденштейна – Семенова [45, 65]). Динамика реакции (1)-(2) в безградиентном изотермическом реакторе в рамках ЗДМ описывается системой линейных ОДУ

$$A_j' = \sum (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где A_j – концентрации реагентов, мол.д., $r_i = k_i \Pi A_j^{a_{ij}}$ и $r_{-i} = k_{-i} \Pi A_j^{a_{-ij}}$ – линейные по A_j скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с, k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с, q_0 и q – начальная и текущая скорости реакционного потока, 1/с. Зададим н.у.

$$A_j(0) = A_{0j}. \quad (4)$$

Линейные реакции имеют только одно устойчивое равновесие $A_{j\infty}$ [66, 67], которое определяется из системы линейных алгебраических уравнений

$$\sum (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j = 0, \quad j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

и может быть записано в явном виде

$$A_{j\infty} = \Delta_j / \Delta, \quad j = 1, \dots, n, \quad (6)$$

где $\Delta \neq 0$ и Δ_j – соответственно, главный и вспомогательные определители системы (5). В закрытых системах всегда выполняются ЗС реагентов



$$\sum A_j = \sum A_{0j} = \sum A_{j\infty} = 1. \quad (7)$$

В открытых системах ЗС могут быть записаны в дифференциальной форме

$$\sum A_j' = q_0 \sum A_{0j} - q \sum A_j. \quad (8)$$

Эти ЗС позволяют снизить порядок системы (3) на единицу и должны учитываться при выборе н. у. для экспериментов. Общее решение системы (3) определяется собственными числами (с.ч.) $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{1n}$ – корнями характеристического уравнения (х.у.)

$$\varphi_0 \lambda^n + \varphi_1 \lambda^{n-1} + \dots + \varphi_{n-1} \lambda + \varphi_n = 0, \quad (9)$$

где $\varphi = \varphi(k_i, k_{-i}, A_{0j})$ – кинетические параметры (константы). Если все с. ч. действительны и различны, то общее решение (8) запишется [68] как

$$A_j(t) = \sum C_{jk} \exp(\lambda_k t) + C_j, j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n, \quad (10)$$

где $C_{jk} = C_{jk}(k_i, k_{-i}, A_{0j})$ – константы, зависящие от кинетических параметров и н. у., $C_j = C_j(k_i, k_{-i})$ – константы, зависящие только от кинетических параметров. Если среди с. ч. есть комплексно-сопряженные пары $\lambda = m \pm in, i^2 = -1$, то соответствующие пары слагаемых в (10) тоже будут комплексно-сопряженными $C_{jk} \exp(m+in)t + C_{jk} \exp(m-in)t$ (с одинаковыми коэффициентами) и могут заменяться действительными выражениями

$$\exp(mt)(P \cos nt + Q \sin nt) = \exp(mt)R \sin(nt + \alpha), \quad (11)$$

где P, Q , или R, α – новые действительные константы интегрирования. Применим к решениям (10) и (11) метод, аналогичный [33-42], немного модифицировав его. В исходном варианте этот метод допускает использование любых двух различных физических н.у. Модификация состоит в более «жестком» выборе н.у., которые должны удовлетворять достаточным условиям (критерию) применимости метода

$$C_{jk} = 0, k \neq k_0 \text{ и } C_{j0} \neq 0, 0 \leq A_{0j} \leq 1. \quad (12)$$

Эти условия выражают требования равенства нулю всех коэффициентов при экспонентах в (10) и (11), кроме одного коэффициента с номером k_0 , хотя бы для одного реагента с номером j_0 , при физических значениях н.у. Они представляют собой систему $(n - 1)$ линейных уравнений с n неизвестными, которая имеет бесконечное число решений. Если среди этих решений есть хотя



бы одно физическое, то критерий (12) выполним и решения (10) и (11) для двух различных н.у. могут быть представлены в виде

$$A_{j1} = C_{jk,1} \exp(\lambda_{k0} t) + C_j, \quad A_{j2} = \sum C_{jk,2} \exp(\lambda_{k2} t) + C_j. \quad (13)$$

При наличии комплексно-сопряженных с. ч. соответствующие пары слагаемых в (13) имеют вид (11). Найдем из первого уравнения (13) единственную зависящую от t экспоненту и вычислим, с учетом (9), остальные зависящие от t экспоненты

$$\exp(\lambda_{k0} t) = (A_{j1} - C_j) / C_{jk,1},$$

$$\exp(\lambda_j t) = [\exp(\lambda_{k0} t)]^{\lambda_j / \lambda_{k0}} = [(A_{j1} - C_j) / C_{jk,1}]^{\lambda_j / \lambda_{k0}}, \quad (14)$$

где $A_{j1} > C_j$. Подставим выражения (14) во второе уравнение (13):

$$I_j(t) \equiv A_{j2} - \sum C_{jk,2} [(A_{j1} - C_j) / C_{jk,1}]^{\lambda_j / \lambda_{k0}} = C_j, \quad (15)$$

или в нормированной форме

$$K_j(t) \equiv \{A_{j2} - \sum C_{jk,2} [(A_{j1} - C_j) / C_{jk,1}]^{\lambda_j / \lambda_{k0}}\} / C_j = 1. \quad (16)$$

Левые части выражений (15) и (16) не зависят от времени, а зависят только от концентраций одного из реагентов, кинетических параметров и н. у. реакции, т.е. являются точными автономными инвариантами, нелинейными относительно концентраций любого из реагентов, измеренных в двух неравновесных экспериментах. При выполнении условий $A_{j1} > C_j$ они принимают действительные значения, являются физическими и наблюдаются на графиках в виде горизонтальных линий.

Таким образом, в закрытых и открытых системах в рамках ЗДМ аналитические выражения для инвариантов линейных химических реакций (15) и (16), протекающих в безградиентном изотермическом реакторе, могут быть представлены в виде суммы концентраций реагентов (в степенях от констант скоростей стадий), найденных из двух неравновесных значений концентраций с любой заданной парой н.у., удовлетворяющих критерию (12). Максимальное число таких инвариантов для выбранной пары н.у. равно числу реагентов. При выборе другой пары н.у. можно построить еще столько же инвариантов и т.д. Для их экспериментальной проверки необходимо данные двух соответствующих экспериментов подставить в левые части любого из инвариантных выражений (15) и (16) и сравнить их с константами в правых частях этих соотношений. Выполнение или невыполнение этих равенств будет означать приемлемость



или неприемлемость исследуемого механизма химической реакции, что важно при решении ОЗ.

Пример 1. Пусть реакция $A = C$ протекает последовательно

$$1) A = B, 2) B = C. \quad (1.1)$$

Динамика таких реакций в закрытой системе описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B, B' = k_1A - k_{-1}B - k_2B + k_{-2}C, C' = k_2B - k_{-2}C. \quad (1.2)$$

Координаты равновесия (5) и (6) для этой системы $A_\infty = k_{-1}k_{-2}/\Delta$, $B_\infty = k_1k_{-2}/\Delta$, $C_\infty = k_1k_2/\Delta$, $\Delta = k_1k_2 + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2}$, а ЗС (7) запишется

$$A + B + C = A_0 + B_0 + C_0 = A_\infty + B_\infty + C_\infty = 1. \quad (1.3)$$

Выразим отсюда $B = 1 - A - C$, подставим в (1.2) и получим два ОДУ относительно A и C :

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1 - A - C), C' = k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \quad (1.4)$$

Решение (1.4) определяется корнями х.у. (9), которое запишется

$$\lambda^2 + \varphi_1\lambda + \varphi_2 = 0, \quad (1.5)$$

где $\varphi_1 = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}$, $\varphi_2 = k_1k_2 + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2}$. Анализ показал, что уравнение (1.5) имеет только действительные корни. Пусть $k_1 = 1$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1$, тогда $\varphi_1 = 4$, $\varphi_2 = 3$ и $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -3$, а решения (10) системы (1.4) запишутся

$$A = (A_0 - C_0)\exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.6)$$

$$C = (C_0 - A_0)\exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.7)$$

Из (1.6) видно, что условие применимости метода (12) к любому реагенту **A** ($j_0 = 1$) или **C** ($j_0 = 2$) по первой ($k = 1$) экспоненте запишется $A_0 = C_0$, а по второй ($k = 2$) экспоненте примет вид $A_0 + C_0 = 2/3$. Выполним с учетом ЗС (1.3), например, второе из этих условий. Оно представляет собой одно линейное уравнение с двумя неизвестными, которое имеет бесконечное число решений. Одним из физических решений с учетом ЗС (1.3) является $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$. Второе н. у. выберем произвольно $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$, но тоже с учетом ЗС. Для этих н. у. соотношения (13) примут вид

$$A_1 = -1/3\exp(-t) + 1/3, A_2 = 1/6\exp(-t) + 1/6\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.8)$$

$$C_1 = 1/3\exp(-t) + 1/3, C_2 = -1/6\exp(-t) + 1/6\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.9)$$

Из (1.8) и (1.9) видно, что для реагентов **A** и **C** соотношения (14) запишутся

$$\exp(-t) = 1 - 3A_1, \exp(-3t) = \exp^3(-t) = (1 - 3A_1)^3, \quad (1.10)$$

$$\exp(-t) = 3C_1 - 1, \exp(-3t) = \exp^3(-t) = (3C_1 - 1)^3. \quad (1.11)$$



Подставим (1.10) во второе уравнение (1.8) и найдем точный A -инвариант

$$I_A(t) \equiv 6A_2 - (1 - 3A_1) - (1 - 3A_1)^3 = 2, \quad (1.12)$$

или в нормированной форме

$$K_A(t) \equiv 3A_2 - (1 - 3A_1) / 2 - (1 - 3A_1)^3 / 2 = 1. \quad (1.13)$$

Подставим (1.11) во второе уравнение (1.9) и найдем точный C -инвариант

$$I_C(t) \equiv 6C_2 + (3C_1 - 1) - (3C_1 - 1)^3 = 2, \quad (1.14)$$

или в нормированной форме

$$K_C(t) \equiv 3C_2 + (3C_1 - 1) / 2 - (3C_1 - 1)^3 / 2 = 1. \quad (1.15)$$

Если та же реакция $A = C$ протекает параллельно

$$1) A = B, \quad 2) A = C, \quad (1.16)$$

то ее динамика с учетом ЗС (1.3) описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1 - A - C) - k_2A + k_{-2}C, \quad C' = k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \quad (1.17)$$

Коэффициенты х.у. (9) примут вид $\varphi_1 = k_1 + k_{-1} + 2k_2 + k_{-2}$, $\varphi_2 = k_1k_2 + k_1k_{-2} + 2k_2k_{-2} + k_{-1}k_{-2} + k_2^2$, откуда при тех же значениях констант получим $\varphi_1 = 5$, $\varphi_2 = 6$, т.е. $\lambda_1 = -2$, $\lambda_2 = -3$ и соотношения (13) по реагенту A запишутся как

$$A_1 = (A_{01} - 1/3)\exp(-3t) + 1/3, \quad A_2 = (A_{02} - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.18)$$

Из (1.18) с учетом (15) и (16) для той же пары н. у. $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$ и $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$ получим ненормированный и нормированный инварианты

$$I_A(t) \equiv 3A_1 + 3A_2 = 2, \quad (1.19)$$

$$K_A(t) \equiv 3A_1/2 + 3A_2/2 = 1. \quad (1.20)$$

Пример 2. Рассмотрим схему реакции $A = D$:

$$1) A = B, \quad 2) B = C, \quad 3) C = D. \quad (2.1)$$

Динамика реакции (2.1) описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B, \quad B' = k_1A - k_{-1}B - k_2B + k_{-2}C,$$

$$C' = k_2B - k_{-2}C - k_3C + k_{-3}D, \quad D' = k_3C - k_{-3}D. \quad (2.2)$$

Координаты равновесия (5) и (6) равны $A_\infty = k_{-1}k_{-2}k_{-3} / \Delta$,

$B_\infty = k_1k_{-2}k_{-3} / \Delta$, $C_\infty = k_1k_2k_{-3} / \Delta$, $D_\infty = k_1k_2k_3 / \Delta$, где $\Delta = k_1k_2k_3 + k_1k_{-2}k_{-3} + k_1k_2k_{-3} + k_{-1}k_{-2}k_{-3}$, а ЗС (7) принимает вид

$$A + B + C + D = A_0 + B_0 + C_0 + D_0 = A_\infty + B_\infty + C_\infty + D_\infty = 1. \quad (2.3)$$

Выразим отсюда B , подставим в (2.2) и получим систему ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B, \quad C' = k_2B - k_{-2}C - k_3C + k_{-3}D, \quad D' = k_3C - k_{-3}D, \quad (2.4)$$



где $B = 1 - A - C - D$. Характеристическое уравнение (9) для этой системы принимает вид

$$\lambda^3 + \varphi_1 \lambda^2 + \varphi_2 \lambda + \varphi_3 = 0, \quad (2.5)$$

где

$\varphi_1 = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + k_3 + k_{-3}$, $\varphi_2 = (k_1 + k_{-1})(k_2 + k_{-2} + k_3 + k_{-3}) - k_2 k_{-1} - k_3(k_{-3} - k_2) + k_{-3}(k_2 + k_{-2} + k_3)$, $\varphi_3 = -k_1 k_{-3} k_2 - k_1 k_{-2} k_{-3} - k_1 k_2 k_3 - k_{-1} k_{-2} k_{-3}$. Пусть $k_1 = 1$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$, тогда $\lambda_1 = -2$, $\lambda_{2,3} = -2 \pm 2^{1/2} = (-0.5858, -3.4142)$ и A -решения системы (2.2) для любых n . у. запишутся

$A = (A_0/2 + C_0/2 - 1/4)\exp(\lambda_1 t) + C_{120}\exp(\lambda_2 t) + C_{130}\exp(\lambda_3 t) + 1/4$, (2.6)
где (приведены точные значения)

$C_{120} = \alpha_{12}A_0 + \beta_{12}B_0 + \gamma_{12}C_0 + \theta_{12}$, $C_{130} = \alpha_{13}A_0 + \beta_{13}B_0 + \gamma_{13}C_0 + \theta_{13}$,
 $\alpha_{12} = -3730904090310553$, $\beta_{12} = 5276295164430438$,

$\gamma_{12} = 9007199254740991$, $\theta_{12} = -2638147582215219$,

$\alpha_{13} = 5436325649948134$, $\beta_{13} = 7688125463633382$,

$\gamma_{13} = 2251799813685248$, $\theta_{13} = -3844062731816691$. Критерий применимости метода (12) для реагента A по второй и третьей экспонентам дает систему двух линейных уравнений с тремя неизвестными n . у.

$$\alpha_{12}A_0 + \beta_{12}B_0 + \gamma_{12}C_0 + \theta_{12} = 0, \quad \alpha_{13}A_0 + \beta_{13}B_0 + \gamma_{13}C_0 + \theta_{13} = 0. \quad (2.7)$$

Эта система имеет бесконечно много решений. Выберем из них одно физическое решение, например, $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/2$, $C_{01} = 0$. Второе n . у. возьмем любое $A_{02} = 1$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 0$. Решения (2.6) для этих двух n . у. примут вид

$$A_1 = -1/4\exp(\lambda_1 t) + 1/4, \quad (2.8)$$

$$A_2 = 1/4\exp(\lambda_1 t) + C_{120,2}\exp(\lambda_2 t) + C_{130,2}\exp(\lambda_3 t) + 1/4, \quad (2.9)$$

где $C_{120,2} = (2^{1/2} + 1)1592262918131443 / 9007199254740992$,

$C_{130,2} = (2^{1/2} - 1)1592262918131443 / 9007199254740992$.

Из (2.8) следует

$$\exp(\lambda_1 t) = 1 - 4A_1, \quad \exp(\lambda_2 t) = (1 - 4A_1)^{\lambda_2/\lambda_1}, \quad \exp(\lambda_3 t) = (1 - 4A_1)^{\lambda_3/\lambda_1}. \quad (2.10)$$

Подставим (2.10) в (2.9) и найдем A -инвариант системы (2.2):

$$I_A(t) \equiv A_2 - (1 - 4A_1)/4 - C_{120,2}(1 - 4A_1)^{\lambda_2/\lambda_1} - C_{130,2}(1 - 4A_1)^{\lambda_3/\lambda_1} = 1/4, \quad (2.11)$$

или в нормированной форме

$$K_A(t) \equiv 4A_2 + 4A_1 - 1 - 4C_{120,2}(1 - 4A_1)^{\lambda_2/\lambda_1} - 4C_{130,2}(1 - 4A_1)^{\lambda_3/\lambda_1} = 1. \quad (2.12)$$

Решения для других реагентов запишутся аналогично (2.6):

$$C = (1/4 - A_0/2 - C_0/2)\exp(\lambda_1 t) + C_{220}\exp(\lambda_2 t) + C_{230}\exp(\lambda_3 t) + 1/4, \quad (2.13)$$



$$D = (A_0/2 + C_0/2 - 1/4)\exp(\lambda_1 t) + C_{320}\exp(\lambda_2 t) + C_{330}\exp(\lambda_3 t) + 1/4, \quad (2.14)$$

где

$$C_{220} = \alpha_{22}A_0 + \beta_{22}B_0 + \gamma_{22}C_0 + \theta_{22}, \quad C_{230} = \alpha_{23}A_0 + \beta_{23}B_0 + \gamma_{23}C_0 + \theta_{23}, \\ C_{320} = \alpha_{32}A_0 + \beta_{32}B_0 + \gamma_{32}C_0 + \theta_{32}, \quad C_{330} = \alpha_{33}A_0 + \beta_{33}B_0 + \gamma_{33}C_0 + \theta_{33} \text{ и т.д.}$$

С их помощью находим *B*- и *C*-инварианты для реагентов *B* и *C*.

Пример 3. Рассмотрим циклическую реакцию

$$1) A = B, 2) B = C, 3) C = D, 4) D = A. \quad (3.1)$$

Эта реакция описывается ОДУ

$$x' = r_1 - r_2, \quad y' = r_2 - r_3, \quad q' = r_3 - r_4, \quad z' = r_4 - r_1, \quad (3.2)$$

где $x \equiv [B]$, $y \equiv [C]$, $q \equiv [D]$ и $z \equiv [A]$ – концентрации реагентов;

$r_1 = k_1 z - k_{-1} x$, $r_2 = k_2 x - k_{-2} y$, $r_3 = k_3 y - k_{-3} q$, $r_4 = k_4 q - k_{-4} z$, а ЗС принимает вид

$$x + y + q + z = 1. \quad (3.3)$$

Пусть $k_1 = 1$, $k_2 = 2$, $k_3 = 3$, $k_4 = 4$, $k_{-1} = 0.5$, $k_{-2} = 0.3$, $k_{-3} = 0.3$, $k_{-4} = 1$. Тогда $\lambda_1 = -6.2002$ (действительное), а $\lambda_{2,3} = -2.9499 \pm \pm 1.4520i$ (комплексные) и *x*-решения с учетом (11) запишутся

$$x = C_{110}\exp(\lambda_1 t) + (C_{120}\cos nt + C_{130}\sin nt)\exp(mt) + 2676/13405, \quad (3.4)$$

где $C_{110} \approx 0.1587x_0 - 0.1081y_0 + 0.2123q_0 - 0.0598$, $C_{120} \approx 0.8413x_0 + 0.1081y_0 - 0.2123q_0 - 0.1398$, $C_{130} \approx 0.0237x_0 + 0.7241y_0 + 0.2135q_0 - 0.1492$. Критерий применимости метода (12) для *x* ($C_{120} = C_{130} = 0$) выполняется, например, при $x_{01} = 0.1403$, $y_{01} = 0.2015$, $q_{01} = 0$, $z_{01} = 1 - x_0 - y_0 - q_0$. Второе н.у. выберем произвольно $x_{02} = 0$, $y_{02} = 0$, $q_{02} = 0$, $z_{02} = 1$, но с учетом ЗС (3.3). Решения (3.4) для этих двух н.у. запишутся

$$x_1 = C_{110,1}\exp(\lambda_1 t) + C_1, \quad (3.5)$$

$$x_2 = C_{110,2}\exp(\lambda_1 t) + (C_{120,2}\cos nt + C_{130,2}\sin nt)\exp(mt) + C_1, \quad (3.6)$$

где $\lambda_1 = -6.2002$, $m = \text{Re}(\lambda_{2,3}) = -2.9499$, $n = \text{Im}(\lambda_{2,3}) = 1.452$,

$$C_{110,1} \approx -0.0593, \quad C_{110,2} \approx -0.0598, \quad C_{120,2} \approx -0.1492,$$

$$C_{130,2} \approx -0.1398, \quad C_1 = 2676 / 13405 \approx 0.1996.$$

Из (3.5) получим

$$E_1 \equiv \exp(\lambda_1 t) = (x_1 - C_1)/C_{110,1}, \quad E_2 \equiv \exp(mt) = E_1^{m/\lambda_1}, \\ t = \ln[(x_1 - C_1)/C_{110,1}]/\lambda_1. \quad (3.7)$$

Подставим (3.7) в (3.6) и найдем точный *x*-инвариант системы

$$I_x \equiv x_2 - C_{110,2}E_1 - (C_{120,2}\cos nt + C_{130,2}\sin nt)E_2 = C_1, \quad (3.8)$$

или в нормированной форме

$$K_x \equiv x_2 - C_{110,2}E_1/C_1 - (C_{120,2}\cos nt + C_{130,2}\sin nt)E_2/C_1 = 1. \quad (3.9)$$



Решения для других реагентов запишутся аналогично и дают точные y -, q - и z -инварианты для соответствующих реагентов.

Пример 4. Рассмотрим одну из возможностей применения инвариантов для решения ОЗ. Сравним две альтернативные линейные схемы (1.1) и (1.16) для реакции $A = C$. Пусть в результате экспериментов с двумя различными н. у. получены два набора данных $A_{1\text{эксп}}(t)$ и $A_{2\text{эксп}}(t)$. Рассчитаем для них инвариантные выражения $K_1(t)$ и $K_2(t)$ по соответствующим этим схемам формулам (1.13) и (1.20) (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации реагента A в реакции $A = C$ по двум экспериментам с н. у. $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$ и $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$.

t	$A_{1\text{эксп}}$	$A_{2\text{эксп}}$	K_1	K_2
0	0	0.67	1.0100	1.0050
1	0.10	0.55	1.1285	0.9750
2	0.15	0.50	1.1418	0.9750
3	0.20	0.37	0.8780	0.8550
4	0.25	0.35	0.9171	0.9000
5	0.30	0.33	0.9395	0.9450
6	0.33	0.33	0.9850	0.9900
7	0.33	0.33	0.9850	0.9900
	$K_{\text{сред}}$		0.9981	0.9543
	$K_{\text{теор}}$		1	1

Анализ показал, что эти экспериментальные данные с учетом погрешностей эксперимента одинаково хорошо согласуются с обеими возможными схемами реакции – последовательной и параллельной. Однако среднее расчетное значение инвариантов $K_{\text{сред}}$ ближе к теоретическим значениям $K_{\text{теор}}$ у последовательной схемы, что позволяет считать ее более вероятной.

1.2. Линейные концентрационные и температурные инварианты

Приведены линейные концентрационные и температурные КИ для реакций, протекающих по нелинейным механизмам в открытом неизотермическом РИС. Такие КИ связывают нестационарные значения концентраций и температуры с н.у. и тепловыми эффектами реакции.



Пусть реакция протекает через нелинейные стадии

$$\sum_i a_{ij} A_j = \sum_i a_{-ij} A_j, i = 1, \dots, s. \quad (1)$$

В нелинейных механизмах постадийный ЗС $\sum a_{ij} = \sum a_{-ij} = 1$ может не выполняться для некоторых стадий. Динамика такой реакции в неизотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой нелинейных ОДУ [4, 56-58]:

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

$$\theta' = \sum_i (r_i - r_{-i}) Q_i + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0 \theta_0 - q \theta, \quad (3)$$

где $A_j(t)$ – концентрации реагентов, мол. доли; t – время, с; $r_i = k_i \prod_j A_k^{a_{ij}}$, $k_{-i} \prod_j A_k^{a_{-ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/R\theta)$, $k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/R\theta)$ – константы скоростей стадий, 1/с; k_{i0} , k_{-i0} – предэкспоненты, 1/с; E_i , E_{-i} – энергии активации стадий; R – газовая постоянная; θ – безразмерная температура; q_0 , q – начальная и текущая скорости потока в закрытом ($q_0 = q = 0$) и открытом ($q_0 \neq q$) реакторе, 1/с; $A_j(0) = A_{0j}$ и $\theta(0) = \theta_0$ – н.у.; Q_i – тепловые эффекты стадий, 1/с; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; θ_x – безразмерная температура стенки реактора.

При $q = q_0 = 0$ уравнения (1)–(3) описывают закрытый РИС и позволяют найти точное число независимых линейных ЗС для закрытых систем $N = n - M$ [69] и их конкретный вид [5, 70]:

$$\sum \alpha_{mj} A_j = C_m, m = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где M – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов $(a_{-ij} - a_{ij})$; α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий; C_m – константы нормирования. Если при этом и $\alpha = 0$ (адиабатический закрытый РИС), то могут также выполняться и независимые температурные линейные ЗС вида

$$\sum \beta_{kj} A_j + \theta = C_k, k = 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где β_{kj} – константы, зависящие от температурных параметров стадий реакции; C_k – константы нормирования.

При $q \neq q_0$ уравнения (1)–(3) перестают описывать закрытый РИС, и ЗС вида (4)–(5) не выполняются, но замещаются более общими дифференциальными соотношениями

$$\sum \alpha_{mj} A_j' = q_0 \sum \alpha_{mj} A_{0j} - q \sum \alpha_{mj} A_j, m = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

$$\sum \beta_{kj} A_j' + \theta' = q_0 (\sum \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) - q (\sum \beta_{kj} A_j + \theta), k = 1, 2, \dots \quad (7)$$



Эти соотношения являются линейными ОДУ по комбинациям реагентов и температуры, поэтому интегрируются точно

$$q \sum \alpha_{mj} A_j = \sum \alpha_{mj} A_{0j} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m = 1, 2, \dots, N. \quad (8)$$

$$q(\sum \beta_{kj} A_j + \theta) = (\sum \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad k = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Эти равенства, рассмотренные попарно, позволяют исключить из них время и получить не зависящие от времени новые концентрационные и температурные нестехиометрические линейные ЗС для открытого реактора

$$K_m \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j \sum_j \beta_{mj} A_{0j} = \sum_j \beta_{mj} A_j \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (10)$$

$$L_k \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j (\sum \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) = (\sum \beta_{kj} A_j + \theta) \sum \alpha_{mj} A_{0j}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (11)$$

Такие ЗС могут быть также использованы при решении ОЗ. Для этого достаточно измерить значения нестационарных концентраций реагентов и температуры в различные моменты времени (кроме начального и стационарного) и подставить их в выражения (10)–(11). Если при этом будут получены тождества (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм реакции может быть принят как возможный.

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



Запишем для нее систему (2)–(3) для открытого неизотермического РИС:

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - qB. \quad (1.2)$$

$$C' = r_2 - r_{-2} + q_0 C_0 - qC, \quad D' = r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - qD. \quad (1.3)$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0 \theta_0 - q\theta, \quad (1.4)$$

где $r_1 = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1} B$, $r_2 = k_2 B$, $r_{-2} = k_{-2} CD$, $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/R\theta)$, $k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/R\theta)$. Отсюда следует, что в закрытом РИС при $q = q_0 = 0$ выполняются два независимых концентрационных стехиометрических линейных ЗС вида (4):

$$A + B + C = 1, \quad C - D = 0. \quad (1.5)$$

Если при этом и $\alpha = 0$ (адиабатический РИС), то выполняется еще один независимый температурный линейный ЗС:

$$Q_1 A - Q_2 C + \theta = 1. \quad (1.6)$$

В открытом РИС ($q \neq q_0$) ЗС (1.5)–(1.6) нарушаются, но выполняются более общие дифференциальные соотношения вида (6)–(7):

$$A' + B' + C' = q_0(A_0 + B_0 + C_0) - q(A + B + C). \quad (1.7)$$



$$C' - D' = q_0(C_0 - D_0) - q(C - D). \quad (1.8)$$

$$Q_1A' - Q_2C' + \theta' = q_0(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0) - q(Q_1A - Q_2C + \theta). \quad (1.9)$$

Проинтегрируем эти уравнения и получим соответственно

$$q(A+B+C) = q_0(A_0+B_0+C_0) + (q-q_0)(A_0+B_0+C_0)\exp(-qt), \quad (1.10)$$

$$q(C - D) = q_0(C_0 - D_0) + (q-q_0)(C_0 - D_0)\exp(-qt). \quad (1.11)$$

$$q(Q_1A - Q_2C + \theta) = q_0(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0) + (q - q_0)(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0)\exp(-qt). \quad (1.12)$$

Исключим из (1.10)–(1.12) t и получим один линейный концентрационный ЗС

$$K \equiv (A + B + C)(C_0 - D_0) - (C - D)(A_0 + B_0 + C_0) = 0 \quad (1.13)$$

и один независимый температурный линейный ЗС

$$L \equiv (A+B+C)(Q_1A_0-Q_2C_0+\theta_0)-(Q_1A-Q_2C+\theta)(A_0+B_0+C_0) = 0. \quad (1.14)$$

Графическая иллюстрация этих ЗС при $q_0 = 1$, $q = 0.9$, $A_0 = 1$, $B_0 = 0$, $C_0 = 0$, $D_0 = 0$, $T_0 = 300$, $T_x = T_0$, $R = 8.314$, $Q_1^* = 10000$, $Q_2^* = 20000$, $E_1 = 10000$, $E_{-1} = 20000$, $E_2 = 10000$, $E_{-2} = 30000$, $\alpha = 0$, $\beta = 0.03$ приведена на рис. 1.

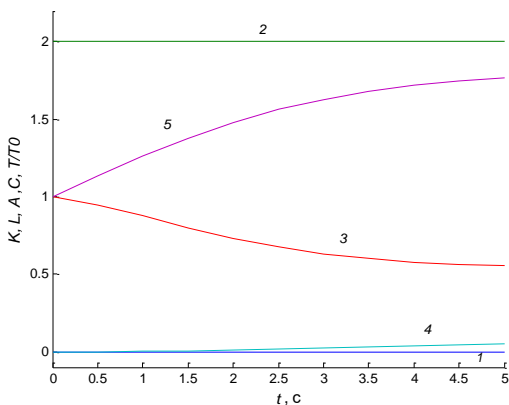


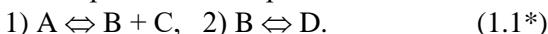
Рис. 1. Концентрационный и температурный ЛЗС, зависимости концентраций реагентов и температуры от времени для реакции (1.1):
1 - $K(t)$, 2 - $L(t)$, 3 - $A(t)$, 4 - $C(t)$, 5 - $T(t)/T_0$

Покажем, как можно использовать эти ЛЗС для решения обратных задач. Предположим, что для реакции, протекающей по схеме (1.1), в моменты времени $t = 0.5$, 1 и 1.5 по рис. 1 с по-



грешностью $\varepsilon = 0.05$ (5%) определены нестационарные концентрации реагентов $A = (0.95, 0.90, 0.80)$, $B = (0.10, 0.20, 0.30)$, $C = (0.00, 0.00, 0.01)$, $D = (0.03, 0.08, 0.01)$ и соответствующие температуры $\theta = (1.15, 1.30, 1.40)$. Подставим эти данные в (1.15)–(1.16) и найдем расчетные значения концентрационного $K_{\text{расч}} = (-0.03, -0.07, 0.00)$ и температурного $L_{\text{расч}} = (2.00, 2.00, 1.96)$ ЛЗС. Поэлементно сравним их с соответствующими теоретическими (точными) значениями $K = (0.00, 0.00, 0.00)$ и $L = (2.00, 2.00, 2.00)$. Поскольку $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.07$, $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.04$, то механизм (1.1) согласуется с концентрационным и температурным линейными ЗС с ошибками 7 и 4% соответственно.

Рассмотрим для той же реакции альтернативный механизм



Запишем для него модель (3):

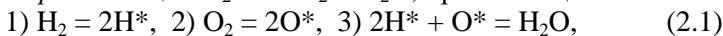
$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - qB. \quad (1.2^*)$$

$$C' = r_1 - r_{-1} + q_0 C_0 - qC, \quad D' = r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - qD. \quad (1.3^*)$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \quad (1.4^*)$$

где $r_1 = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}BC$, $r_2 = k_2B$, $r_{-2} = k_{-2}D$. Проинтегрируем эти уравнения численно и примем результаты интегрирования за экспериментальные данные. «Измерим» в любые моменты времени, например, те же $t = 0.5, 1$ и 1.5 с той же погрешностью $\varepsilon = 0.05$ (5%) концентрации $A = (0.90, 0.84, 0.75)$, $B = (0.05, 0.15, 0.22)$, $C = (0.05, 0.15, 0.25)$, $D = (0.00, 0.00, 0.01)$ и температуру $\theta = (1.15, 1.30, 1.40)$. Подставим эти данные в (1.15)–(1.16) и найдем $K_{\text{расч}} = (0.05, 0.13, 0.20)$ и $L_{\text{расч}} = (1.95, 1.61, 1.35)$. Поэлементно сравним их с теоретическими значениями $K = (0.00, 0.00, 0.00)$ и $L = (2.00, 2.00, 2.00)$ и получим $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.20$, $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.65$. Следовательно, механизм (1.1*) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (1.15)–(1.16) с ошибками 20 и 65% соответственно. Поскольку эти ошибки значительно больше, чем для механизма (1.1), то альтернативный механизм (1.1*) должен быть отвергнут.

Пример 2. Реакция $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$, протекающая по схеме



в открытом неизотермическом РИС описывается системой ОДУ

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - qA, \quad B' = -r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - qB, \quad (2.2)$$



$$C' = r_3 - r_{-3} + q_0 C_0 - qC, \quad D' = 2r_1 - 2r_{-1} - 2r_3 + 2r_{-3} + q_0 D_0 - qD, \quad (2.3)$$

$$E' = 2r_2 - 2r_{-2} - r_3 + r_{-3} + q_0 E_0 - qE, \quad (2.4)$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + Q_3(r_3 - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \quad (2.5)$$

где $A = [H_2]$, $B = [O_2]$, $C = [H_2O]$, $D = [H^*]$, $E = [O^*]$ – концентрации реагентов; $r_1 = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}D^2$, $r_2 = k_2B$, $r_{-2} = k_{-2}E^2$, $r_3 = k_3D^2E$, $r_{-3} = k_{-3}C$, $k_i = k_{i0}\exp(-E_i/R\theta)$, $k_{-i} = k_{-i0}\exp(-E_{-i}/R\theta)$. Отсюда следует, что в закрытом РИС выполняются два концентрационных стехиометрических линейных ЗС вида (4):

$$2A + 2C + D = 1, \quad 2B + C + E = 1. \quad (2.6)$$

В адиабатическом РИС выполняется и температурный ЗС (5):

$$Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta = 1. \quad (2.7)$$

В открытом РИС выполняются соотношения вида (6)–(7):

$$2B' + C' + E' = q_0(2B_0 + C_0 + E_0) - q(2B + C + E). \quad (2.8)$$

$$2A' + 2C' + D' = q_0(2A_0 + 2C_0 + D_0) - q(2A + 2C + D). \quad (2.9)$$

$$Q_1A' + Q_2B' - Q_3C' + \theta' = q_0(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) - q(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta). \quad (2.10)$$

Проинтегрируем эти уравнения и получим соответственно

$$q(2A + 2C + D) = (2A_0 + 2C_0 + D_0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \quad (2.11)$$

$$q(2B + C + E) = (2B_0 + C_0 + E_0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \quad (2.12)$$

$$q(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta) = (Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)]. \quad (2.13)$$

Исключим t из уравнений (2.11)–(2.13) и найдем концентрационный и температурный линейные ЗС

$$K \equiv (2A + 2C + D)(2B_0 + C_0 + E_0) - (2B + C + E)(2A_0 + 2C_0 + D_0) = 0. \quad (2.14)$$

$$L \equiv (2A + 2C + D)(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) - (Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta)(2A_0 + 2C_0 + D_0) = 0. \quad (2.15)$$

Запишем эти ЛЗС в форме (12)–(13):

$$K(t) \equiv (2A + 2C + D)/(2B + C + E) = (2A_0 + 2C_0 + D_0)/(2B_0 + C_0 + E_0), \quad (2.16)$$

$$L(t) \equiv (2A + 2C + D)/(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta) = (2A_0 + 2C_0 + D_0)/(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0). \quad (2.17)$$

Эти ЗС при $q_0 = 1$, $q = 0.9$, $A_0 = 0.5$, $B_0 = 0.5$, $C_0 = 0$, $D_0 = 0$, $E_0 = 0$, $T_0 = 300$, $T_x = T_0$, $R = 8.314$, $Q_1^* = 10000$, $Q_2^* = 10000$, $Q_3^* = 10000$, $E_1 = 10000$, $E_{-1} = 20000$, $E_2 = 10000$, $E_{-2} = 20000$, $E_3 = 10000$, $E_{-3} = 20000$, $\alpha = 0$, $\beta = 0.03$ приведены на рис. 2.



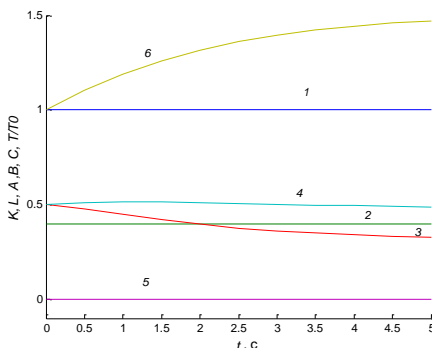
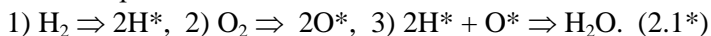


Рис. 2. Концентрационный и температурный ЗС, зависимости концентраций реагентов и температуры от времени для реакции (2.1):
1 - $K(t)$, 2 - $L(t)$, 3 - $A(t)$, 4 - $B(t)$,
5 - $C(t)$, 6 - $T(t)/T_0$

Применим ЛЗС (2.16)–(2.17) и данные рис. 2 для решения ОЗ. Определим в моменты времени, например, $t = 0.5, 1.0$ и 1.5 с погрешностью $\varepsilon = 0.1$ (10%) значения концентраций реагентов $A = (0.50, 0.45$ и $0.40)$, $B = (0.50, 0.50$ и $0.50)$, $C = (0.00, 0.00$ и $0.01)$, $D = (0.10, 0.20$ и $0.25)$, $E = (0.00, 0.05$ и $0.10)$ и температуру $\theta = (1.10, 1.20$ и $1.30)$. Подставим эти значения в (2.16)–(2.17) и найдем расчетные значения концентрационного $K_{\text{расч}} = (1.10, 1.0476, 0.9640)$ и температурного $L_{\text{расч}} = (0.4151, 0.4000, 0.3863)$ ЛЗС. Поэлементно сравним их с теоретическими значениями $K = (1.00, 1.00, 1.00)$ и $L = (0.40, 0.40, 0.40)$ и получим $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.10$, $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.02$. Следовательно, механизм (2.1) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (2.16)–(2.17) с ошибками 10 и 2% соответственно.

Рассмотрим для той же реакции $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ альтернативный необратимый механизм



Динамика этой реакции описывается уравнениями (2.2)–(2.5) при $r_{-1} = r_{-2} = r_{-3} = 0$. Проинтегрируем эти уравнения численно и примем их решения за экспериментальные данные. «Измерим» в моменты времени $t = 0.5, 1$ и 1.5 с погрешностью $\varepsilon = 0.01$ (10%)



концентрации $A = (0.50, 0.45, 0.40)$, $B = (0.50, 0.50, 0.50)$, $C = (0.00, 0.00, 0.00)$, $D = (0.10, 0.20, 0.25)$, $E = (0.00, 0.05, 0.10)$ и температуру $\theta = (1.10, 1.20, 1.30)$. Подставим эти данные в (2.16)–(2.17) и найдем $K_{\text{расч}} = (1.09, 1.04, 0.95)$ и $L_{\text{расч}} = (0.41, 0.41, 0.39)$. Поэлементно сравним их с теоретическими значениями $K = (1.00, 1.00, 1.00)$ и $L = (0.40, 0.40, 0.40)$ и получим $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.09$ (9%), $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.01$ (1%). Следовательно, механизм (2.1*) лучше согласуется с концентрационным и температурным ЛСЗ (2.16)–(2.17), чем механизм (2.1).

1.3. Стационарные кинетические структуры

Введено понятие стационарных кинетических структур, которые соответствуют нестационарным экспериментам с разными н.у., образуются из различных пар нестационарных концентраций реагентов и остаются постоянными в течение реакции. Эти структуры образуют пересекающиеся в одной стационарной точке линии различной кривизны на графиках их зависимостей от концентрации любого реагента в одном из экспериментов. Такие структуры специфичны для разных механизмов реакций.

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида

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

Динамика такой реакции в РИС описывается системой ОДУ

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

где $r_i = k_i \Pi A_j^{a_{ij}}$ и $r_{-i} = k_{-i} \Pi A_j^{a_{-ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях по ЗДМ, 1/с; k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; q_0 и q – начальная и текущая скорости потока, 1/с; A_{0j} – н.у. Для линейных реакций решения системы (2) имеют вид [68]:

$$A_j(t) = \sum C_{jk} \exp(\lambda_k t) + C_j, \quad j=1, \dots, n, \quad k=1, \dots, n, \quad (3)$$

где $C_{jk} = C_{jk}(k_i, k_{-i}, q, q_0, A_{0j})$, $C_j = C_j(k_i, k_{-i})$ – константы; λ_k – собственные числа. В работе [43] даны достаточные условия существования инвариантных структур в линейных реакциях

$$C_{jk} = 0, \quad k \neq k_0 \quad \text{и} \quad C_{jk_0} \neq 0, \quad 0 \leq A_{0j} \leq 1. \quad (4)$$



Для пары экспериментов $\{p-q\}$ с н.у. (4) эта структура описывается соотношением

$$A_{jq}(t) = \sum C_{jk,q} [(A_{jp}(t) - C_{j,pq}) / C_{jk,p}]^{\lambda_{j1}/\lambda_{k0}} + C_{j,pq}, j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

где p и q – номера первого и второго экспериментов пары; $C_{j,pq}$ – стационарные концентрации реагентов (координаты стационарной точки). Эти соотношения наблюдаются для каждого реагента и каждой пары н.у. на графике «концентрация-время» в виде одной горизонтальной линии и остаются стационарными в течение всего переходного процесса.

Для бимолекулярных реакций эти структуры запишутся [44]: $D_q \arctg[(a + 2cA_{jp}(t))/D_p] - D_p \arctg[(a + 2cA_{jq}(t))/D_q] = D_q z_{0p} - D_p z_{0q}$, (6) где $a, c, D_p, D_q, z_{0p}, z_{0q}$ – константы. Для тримолекулярных реакций аналогичные структуры становятся еще сложнее.

Алгоритм построения стационарной кинетической структуры. Выберем один (любой) из реагентов (3) A_{0j} и первую пару экспериментов $\{1-2\}$ с н.у. отвечающими (4). Рассчитаем для них уравнения кривых (5) или (6) и изобразим их на графике $A_2(A_1)$. Проведем по этому же реагенту вторую пару экспериментов $\{1-3\}$ с другими н.у. (4). Изобразим соответствующее уравнение кривой $A_3(A_1)$ на том же графике. Проведем третью пару экспериментов $\{1-4\}$ с другими н.у., также отвечающими (4). Рассчитаем зависимость $A_4(A_1)$ и нанесем ее на тот же график и т.д. Повторим эти действия N раз и получим на графике стационарную кинетическую структуру в виде N пересекающихся в одной стационарной точке линий (звездочки). Эта звездочка представляет собой своеобразный двумерный код реакции, соответствующий заданному набору $N + 1$ экспериментов с различными н.у.

Пример 1. Пусть реакция протекает последовательно



Динамика этой реакции описывается ОДУ вида (2):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A - C), \quad C' = k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \quad (1.2)$$

Пусть $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда решение (3) системы (1.2) для реагента A запишется

$$A = (A_0 - C_0) \exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \quad (1.3)$$

Для любых пар экспериментов $\{p-q\}$ эти решения соответственно примут вид



$$A_p = (A_{0p} - C_{0p})\exp(-t)/2 + (A_{0p}/2 + C_{0p}/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.4)$$

$$A_q = (A_{0q} - C_{0q})\exp(-t)/2 + (A_{0q}/2 + C_{0q}/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.5)$$

Выберем н.у. для p -го эксперимента с учетом условия (4). Это можно сделать двумя способами – зануляя первое или второе слагаемое в (1.4). Занулим, например, второе:

$$C_{0p} = 2/3 - A_{0p}. \quad (1.6)$$

Тогда из (1.4)-(1.6) следует $\exp(-t) = (1 - 3A_p)/(1 - 3A_{0p})$, $\exp(-3t) = (1 - 3A_p)^3/(1 - 3A_{0p})^3$. Подставим выражения для этих экспонент в (1.5) и получим семейство A -кривых (5):

$$A_q(t) = (A_{0q} - C_{0q})(1 - 3A_p(t))/[2(1 - 3A_{0p})] + \\ + (A_{0q}/2 + C_{0q}/2 - 1/3)(1 - 3A_p(t))^3/(1 - 3A_{0p})^3 + 1/3. \quad (1.7)$$

Это соотношение является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для последовательной реакции (1.1) и любой пары экспериментов, один из которых удовлетворяет н.у. (1.6), а н.у. для остальных экспериментов – любые. Соотношение (1.7) получено при равных значениях констант скоростей стадий и в данном случае является уравнением семейства кубических парабол. В общем случае при любых значениях констант оно описывается различными функциями, имеет громоздкий вид и здесь не приводится.

Проиллюстрируем соотношение (1.7) для серии пар экспериментов. Для этого зададим с учетом (1.6) н.у. для первого ($p = 1$) эксперимента, например, $A_{01} = 0$, $C_{01} = 2/3$, $B_{01} = 1/3$. Выберем произвольно н.у. для второго ($q = 2$) эксперимента, например, $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$. Подставим эти н.у. в (1.7) и найдем A -кривую для пары экспериментов {1-2}:

$$A_2(t) = -2A_1(t) + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 2/3. \quad (1.8)$$

Выберем произвольно н.у. для третьего эксперимента $A_{03} = 3/4$, $B_{03} = 0$, $C_{03} = 1/4$, сформируем вторую пару экспериментов {1-3}, подставим эти н.у. в (1.7) и получим вторую A -кривую

$$A_3(t) = -9A_1(t)/4 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 3/4. \quad (1.9)$$

Выберем н.у. для четвертого эксперимента $A_{04} = 1/5$, $C_{04} = 4/5$, сформируем третью пару {1-4}, подставим эти н.у. в (1.7) и получим третью A -кривую

$$A_4(t) = -3A_1(t)/5 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1/5. \quad (1.10)$$

Сформируем четвертую пару {1-5} с н.у. $A_{05} = 1/2$, $C_{05} = 1/2$, подставим в (1.7) и получим



$$A_5(t) = -3A_1(t)/2 + 9A_1(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1/2. \quad (1.11)$$

Формирование стационарной структуры можно продолжать и дальше. Например, для пары взаимно-обратных граничных (термодинамических) н.у. {1-6} $A_{06} = 1$, $C_{06} = 0$, получим

$$A_6(t) = -3A_1(t) + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.8)-(1.12) описывают семейство кубических парабол, связывающих нестационарные концентрации реагента А, измеренные в описанной выше серии экспериментов с различными н.у. для последовательной реакции (1.1). Эти параболы образуют стационарную А-структуру в форме криволинейной «звездочки», в центре которой находится стационарная точка (см. рис. 3, а).

Пример 2. Рассмотрим параллельную реакцию



динамика которой описывается системой ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1-A-C) - k_2A + k_{-2}C, \quad C' = k_2(1-A-C) - k_{-2}C. \quad (2.2)$$

Решение системы (2.2) по реагенту А для пары н.у. {p-q} и тех же значениях кинетических констант запишется

$$A_p = (A_{0p} - 1/3)\exp(-3t) + 1/3, \quad A_q = (A_{0q} - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (2.3)$$

В данном случае условие (4) выполняется автоматически и из (2.3) следуют А-кривые для разных пар экспериментов

$$A_q(t) = (A_{0q} - 1/3)(A_p(t) - 1/3)/(A_{0p} - 1/3) + 1/3. \quad (2.4)$$

Это соотношение является аналитической записью стационарной кинетической А-структуры для параллельной реакции (2.1) и любой пары экспериментов. Соотношение (2.4) получено при равных значениях констант скоростей стадий и в данном случае является уравнением семейства прямых линий. В общем случае оно описывается разными функциями и здесь не приводится. Для рассмотренных выше пяти пар экспериментов {1-2}-{1-5} из соотношений (2.4) следует

$$A_2(t) = 2/3 - A_1(t), \quad A_3(t) = 3/4 - 5A_1(t)/4, \quad A_4(t) = 2A_1(t)/5 + 1/5, \\ A_5(t) = 1/2 - A_1(t)/2, \quad A_6(t) = 1 - 2A_1(t). \quad (2.5)$$

Уравнения (2.5) для параллельной реакции (2.1) образуют стационарную А-структуру в форме прямолинейной «звездочки» с центром в стационарной точке (см. рис. 3, б).

Пример 3. Пусть реакция протекает по схеме



Динамика этой реакции описывается ОДУ:

$$A' = -k_1A + k_{-1}C, C' = k_1A - k_{-1}C + k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \quad (3.2)$$

Если $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, то решение системы (3.2) для реагента А запишется

$$A = (A_0 + C_0/2 - 1/2)\exp(-t) - (C_0 - 1/3)\exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.3)$$

Для любых пар экспериментов $\{p-q\}$ эти решения соответственно примут вид

$$A_p = (A_{0p} + C_{0p}/2 - 1/2)\exp(-t) - (C_{0p} - 1/3)\exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.4)$$

$$A_q = (A_{0q} + C_{0q}/2 - 1/2)\exp(-t) - (C_{0q} - 1/3)\exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.5)$$

Выберем н.у. для p -го эксперимента с учетом условия (4):

$$C_{0p} = 1 - 2A_{0p}. \quad (3.6)$$

Тогда из (3.4)-(3.6) следует $\exp(-3t) = 2(1 - 3A_p)/(3C_{0p} - 1)$, $\exp(-t) = [2(1 - 3A_p)/(3C_{0p} - 1)]^{1/3}$. Подставим эти экспоненты в (3.5) и получим семейство A -кривых

$$A_q(t) = (A_{0q} + C_{0q}/2 - 1/2)[2(1 - 3A_p(t))/(3C_{0p} - 1)]^{1/3} - (C_{0q} - 1/3)(1 - 3A_p(t))/(3C_{0p} - 1) + 1/3. \quad (3.7)$$

Соотношение (3.7) является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для реакции (3.1) и любой пары экспериментов, один из которых удовлетворяет н.у. (3.6). Это уравнение представляет собой семейство парабол

$$\begin{aligned} A_2(t) &= 2/3(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 1/3, \\ A_3(t) &= 3/4(1 - 3A_1(t))^{1/3} - 1/4A_1(t) + 5/12, \\ A_4(t) &= 1/5(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 7/5A_1(t) - 2/15, \\ A_5(t) &= 1/2(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 1/2A_1(t) + 1/6, \\ A_6(t) &= (1 - 3A_1(t))^{1/3} - A_1(t) + 2/3. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Графическое изображение стационарной A -структуры (3.8) приведено на рис. 3, в. Из рис. 3, а-в следует, что A -структуры различных реакций отличаются кривизной составляющих их линий и могут рассматриваться как двумерные коды этих реакций. Аналогично для реакций (1.1), (2.1) и (3.1) были построены B - и C -структуры по реагентам В и С, которые также отличаются формой составляющих линий. Анализ показал, что для реакций (1.1), (1.2) и (1.3) координаты стационарных точек одинаковы $A = B = C = 1/3$, линейные времена релаксации (определяются с.ч. λ_k) равны $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 1/2$ и $\tau_3 = 1$ (с), длительность переходного процесса составляет $\eta_1 \approx 5$, $\eta_2 \approx 3$ и $\eta_3 \approx 5$ (с) – что не позво-



ляет однозначно различить эти схемы. Однако стационарные структуры для них различны и несут дополнительную информацию об этих реакциях.

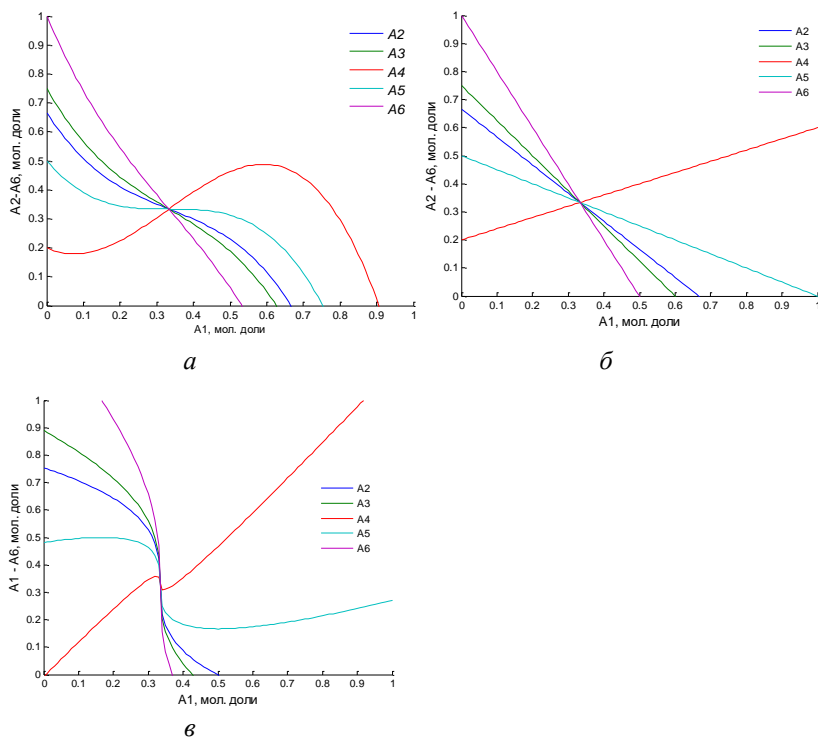
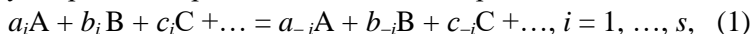


Рис. 3. Стационарные структуры по реагенту А для пар экспериментов {1-2}, {1-3}, {1-4}, {1-5}, {1-6} реакций: а – (1.1); б – (2.1); в – (3.1)

1.4. Нелинейные реакции с одним реагентом

Определены КИ нелинейных химических реакций, протекающих в открытых системах с участием одного независимого реагента.

Пусть реакция протекает нелинейно через стадии вида



причем только один из этих реагентов (любой) не зависим. Динамика такой реакции в открытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой ОДУ:

$$A' = \sum (a_{-i} - a_i)(r_i - r_{-i}) + q(A_0 - A), \quad (2)$$

$$B' = \sum (b_{-i} - b_i)(r_i - r_{-i}) + q(B_0 - B), \quad (3)$$

$$C' = \sum (c_{-i} - c_i)(r_i - r_{-i}) + q(C_0 - C), \dots \quad (4)$$

где $r_i = k_i A^{a_i} B^{b_i} C^{c_i} \dots$, $r_{-i} = k_{-i} A^{a_{-i}} B^{b_{-i}} C^{c_{-i}} \dots$ – скорости прямых и обратных стадий (1/с); $A(t)$, $B(t)$, $C(t)$, ... – текущие концентрации реагентов А, В, С, ... (мол. доли); t – время (с); k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий (1/с); q – скорость потока через реактор (1/с); $A(0)=A_0$, $B(0)=B_0$, $C(0)=C_0$, ... – концентрации реагентов на входе реактора (н.у.). Стационарные состояния (с.с.) A_∞ , B_∞ , C_∞ , ... определяются из условий

$$A' = B' = C' = \dots = 0. \quad (5)$$

Если в реакции (1) существуют линейные ЗС вида

$$\alpha_j A + \beta_j B + \gamma_j C = \alpha_j A_\infty + \beta_j B_\infty + \gamma_j C_\infty = \alpha_j A_0 + \beta_j B_0 + \gamma_j C_0 = C, \quad (6)$$

где α_j , β_j , γ_j , ... – коэффициенты, зависящие от стехиометрии и констант скоростей стадий, то размерность системы (2)-(4) можно понизить на число таких ЗС. Число ЗС вида (6) равно

$$N = N_s + N_k = n - R_k, \quad (7)$$

где $N_s = n - R_s$ – число стехиометрических ЛЗС; $N_k = R_s - R_k$ – число кинетических ЛЗС; n – общее число реагентов (включая зависимые); R_s – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов; R_k – ранг по комплексам (разным элементарным стадиям) [70]. Из (6)-(7) следует, что если

$$N = n - 1, \quad (8)$$

то система (2)-(4) сводится к одному эквивалентному ОДУ

$$A' = f(a, A(t)), \quad (9)$$

где f – полином степени $\max(a_{\pm i} + b_{\pm i} + c_{\pm i} + \dots)$; $a = a(k_i, k_{-i}, q, A_0, B_0, C_0, \dots)$ – вектор параметров. Для бимолекулярных реакций это уравнение запишется

$$A' = cA^2 + aA + b. \quad (10)$$

Общее решение уравнения (10) имеет вид

$$A(t) = (-a + D \operatorname{tg}(Dt/2 + \arctg((a + 2A_0c)/D)))/(2c), \quad (11)$$



где $a(k_i, k_{-i}, q)$, $b(k_i, k_{-i}, q, A_0)$, $c(k_i, k_{-i}) \neq 0$ – параметры; $D = (4bc - a^2)^{1/2}$. Единственное с.с. $A_\infty = -(a + (-D)^{1/2})/(2c)$ устойчиво и физично при $0 \leq A_\infty \leq 1$

$$c + a + b < 0, a^2 > 4bc, a < 0, b > 0. \quad (12)$$

Применим метод мультиэкспериментов (ММ) – запишем решение (11)-(12) для любых двух н.у. $A_{01} \neq A_{02}$ отличных от с.с.

$$A_1(t) = [-a + D_1 \operatorname{tg}(D_1 t/2 + z_{01})]/(2c), \quad (13)$$

$$A_2(t) = [-a + D_2 \operatorname{tg}(D_2 t/2 + z_{02})]/(2c), \quad (14)$$

где $z_{01} \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{01})/D_1)$, $z_{02} \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{02})/D_2)$,

$D_1 \equiv (4b_1c - a^2)^{1/2}$, $D_2 \equiv (4b_2c - a^2)^{1/2}$, $b_1 = b(k_i, k_{-i}, q, A_{01})$,

$b_2 = b(k_i, k_{-i}, q, A_{02})$. Исключим из (13)-(14) время и получим ММ-инвариант по реагенту А (в тригонометрической форме):

$$K_A(t) \equiv (D_2 z_1 - D_1 z_2)/(D_2 z_{01} - D_1 z_{02}) = 1, \quad (15)$$

где $z_1 \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_1)/D_1)$, $z_2 \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_2)/D_2)$. Этот инвариант не зависит от времени, является физическим и может наблюдаться экспериментально. Инварианты по остальным (зависимым) реагентам В, С, ... совпадают по форме с (15) и находятся с помощью ЛЗС (6) соответствующими заменами А на В, А на С и т.д. Отметим, что инварианты вида (15) являются функциями комплексного аргумента, но принимают действительные значения, и могут быть записаны в различных формах (логарифмической, степенной, экспоненциальной и др.). Инвариант (15) в логарифмической форме с учетом равенства $\operatorname{arctg}(z) = -i \ln\{(1+is_1)/(1-is_1)\}/2$ запишется

$$\ln K_A(t) \equiv \ln\{[(1+is_1)/(1-is_1)]^g / [(1+is_2)/(1-is_2)]^f\} = 0, \quad (16)$$

где $s_1 \equiv (a + 2cA_1)/D_1$, $s_2 \equiv (a + 2cA_2)/D_2$, $f \equiv -iD_1/2$, $g \equiv -iD_2/2$. В закрытых системах в соотношениях (15) или (16) следует полагать $q = 0$, $b_1 = b_2$ и $D_1 = D_2$.

Для тримолекулярных реакций уравнение (9) запишется

$$A' = dA^3 + cA^2 + aA + b, \quad (17)$$

где $a(k_i, k_{-i}, q)$, $b(k_i, k_{-i}, q, A_0)$, $c(k_i, k_{-i})$, $d(k_i, k_{-i}) \neq 0$ – параметры. Отсюда следует, что хотя бы одно физическое с.с. $0 \leq A_\infty \leq 1$ существует при условии

$$A'(0)A'(1) = b(d + c + a + b) \leq 0. \quad (18)$$

Общее решение уравнения (17)-(18) можно записать в виде [29]:

$$L(A) = L_0 + t, \quad (19)$$



где $L(A) \equiv \ln(A - A_{1\infty})/s_1 + \ln(A - A_{2\infty})/s_2 + \ln(A - A_{3\infty})/s_3$,
 $L_0 \equiv \ln(A_0 - A_{1\infty})/s_1 + \ln(A_0 - A_{2\infty})/s_2 + \ln(A_0 - A_{3\infty})/s_3$,
здесь $s_1 \equiv 3dA_{1\infty}^2 + 2cA_{1\infty} + a$, $s_2 \equiv 3dA_{2\infty}^2 + 2cA_{2\infty} + a$,
 $s_3 \equiv 3dA_{3\infty}^2 + 2cA_{3\infty} + a$; $A_{1\infty}$, $A_{2\infty}$ и $A_{3\infty}$ – три с.с., включая нефизичные (комплексные). Применим ММ – запишем решение (19) для любых двух н.у. (кроме с.с.), исключим t и получим инвариант по реагенту А:

$$K_A(t) \equiv (L_1 - L_2)/(L_{01} - L_{02}) = 1, \quad (20)$$

где $L_1 \equiv \ln(A_1 - A_{1\infty 1})/s_{11} + \ln(A_1 - A_{2\infty 1})/s_{21} + \ln(A_1 - A_{3\infty 1})/s_{31}$,
 $L_2 \equiv \ln(A_2 - A_{1\infty 2})/s_{12} + \ln(A_2 - A_{2\infty 2})/s_{22} + \ln(A_2 - A_{3\infty 2})/s_{32}$,
 $L_{01} \equiv \ln(A_{01} - A_{1\infty 1})/s_{11} + \ln(A_{01} - A_{2\infty 1})/s_{21} + \ln(A_{01} - A_{3\infty 1})/s_{31}$,
 $L_{02} \equiv \ln(A_{02} - A_{1\infty 2})/s_{12} + \ln(A_{02} - A_{2\infty 2})/s_{22} + \ln(A_{02} - A_{3\infty 2})/s_{32}$;
здесь $s_{11} = 3dA_{1\infty 1}^2 + 2cA_{1\infty 1} + a$; $s_{21} = 3dA_{2\infty 1}^2 + 2cA_{2\infty 1} + a$;
 $s_{31} = 3dA_{3\infty 1}^2 + 2cA_{3\infty 1} + a$ – значения s_1 , s_2 , s_3 в первом эксперименте;
 s_{12} , s_{22} , s_{32} – значения s_1 , s_2 , s_3 во втором эксперименте;
 $A_{1\infty 1}$, $A_{2\infty 1}$, $A_{3\infty 1}$ – три с.с. в первом эксперименте; $A_{1\infty 2}$, $A_{2\infty 2}$, $A_{3\infty 2}$ – три с.с. во втором эксперименте. Инвариант (20) не зависит от времени, является физичным и может наблюдаться экспериментально. Инварианты по остальным (зависимым) реагентам В, С, ... совпадают по форме с (20) и находятся с помощью ЛЗС (6) соответствующими заменами А на В, А на С и т.д. В закрытых системах в соотношениях (20) следует полагать $q = 0$, $b_1 = b_2$.

Пример 1. Бимолекулярная реакция



в открытой системе описывается уравнениями вида (2)-(4):

$$A' = -2k_1A^2 + 2k_{-1}B^2 + q(A_0 - A), \quad (1.2)$$

$$B' = 2k_1A^2 - 2k_{-1}B^2 + q(B_0 - B). \quad (1.3)$$

В этой реакции участвуют два реагента А и В ($n = 2$) и два комплекса 2А и 2В. Из (7) находим $R_s = 1$, $R_k = 1$, $N = 1$, $N_s = 1$ и $N_k = 0$, т.е. выполняется условие (8) и есть только один ЛЗС $A + B = 1$, позволяющий понизить порядок системы (1.2)-(1.3) на единицу и заменить ее одним ОДУ вида (10):

$$A' = -2k_1A^2 + 2k_{-1}(1 - A)^2 + q(A_0 - A) \equiv cA^2 + aA + b, \quad (1.4)$$

где $c = 2(k_{-1} - k_1) \neq 0$ при $k_1 \neq k_{-1}$, $a = -(4k_{-1} + q)$, $b = 2k_{-1} + qA_0$. Условия физичности (12) выполняются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $q = 1$. Тогда с учетом ЗС для первого граничного н.у.



$A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$ получим $c = -6$, $a = -5$, $b_1 = 3$, $D_1 = -97^{1/2}$, а для второго граничного н.у. $A_{02} = 0$, $B_{02} = 1$ получим $b_2 = 2$, $D_2 = -73^{1/2}$. Подставим эти значения в (15) и найдем А-инвариант $K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((5+12A_1)/D_1) - D_1 \arctg((5+12A_2)/D_2)]/K_{A0} = 1$, (1.5) где $K_{A0} \equiv D_2 \arctg(17/D_1) - D_1 \arctg(17/D_2)$. Для двух произвольных н.у. с учетом ЗС, например, $A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$ получим $c = -6$, $a = -5$, $b_1 = 3$, $D_1 = -97^{1/2}$, $A_{02} = 1/2$, $B_{02} = 1/2$, $b_2 = 2.5$, $D_2 = -85^{1/2}$ и найдем новый А-инвариант, который отличается от (1.5) только значением D_2 (рис. 1). Как видно из рис. 1, инвариант $K_A(t)$ не зависит от времени и наблюдается экспериментально в виде горизонтальной линии. Инварианты по реагенту В находятся из (1.5) с учетом ЗС и заменами $A_1 = 1 - B_1$ и $A_2 = 1 - B_2$.

Пример 2. Двухстадийная реакция, протекающая по схеме



в открытой системе описывается уравнениями вида (2)-(4):

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B + 2k_2 B^2 - 2k_{-2} A^2 + q(A_0 - A), \quad (2.2)$$

$$B' = k_1 A - k_{-1} B - 2k_2 B^2 + 2k_{-2} A^2 + q(B_0 - B). \quad (2.3)$$

В этой реакции участвуют два реагента ($n = 2$) и четыре комплекса А, В, 2А и 2В. Из (7) находим $R_s = 1$, $R_k = 1$, $N = 1$, $N_s = 1$ и $N_k = 0$, т.е. выполняется условие (8) и ЛЗС $A + B = 1$, который позволяет понизить порядок системы (2.2)-(2.3) на единицу и заменить ее одним ОДУ вида (10):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A) + 2k_2(1 - A)^2 - 2k_{-2} A^2 + q(A_0 - A), \quad (2.4)$$

где $c = 2(k_2 - k_{-2}) \neq 0$ при $k_2 \neq k_{-2}$, $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2 + q) < 0$, $b = k_{-1} + 2k_2 + qA_0 > 0$. Условия физичности (12) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.5$, $q = 1$. Тогда $a = -10$, $b_1 = 3 + A_{01}$, $c = 1$ и при н.у. $A_{01} = 1$ получим $b_1 = 4$, $D_1 = -84^{1/2}$, а при $A_{02} = 1/2$ получим $b_2 = 3.5$, $D_2 = -86^{1/2}$. А-инвариант (15) для реакции (2.1) примет вид

$$K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((2A_1 - 10)/D_1) - D_1 \arctg((2A_2 - 10)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (2.5)$$

где $K_{A0} \equiv D_2 \arctg(-8/D_1) - D_1 \arctg(-9/D_2)$. Инвариант (2.5) показан на рис. 2.



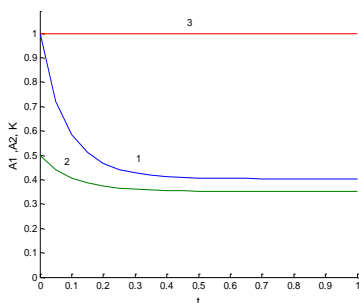


Рис. 1. Концентрации $A_1(t)$, $A_2(t)$ и А-инвариант (1.5) реакции (1.1) при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $q = 1$ и н.у.

$$A_{01} = 1, A_{02} = 1/2; \quad 1 - A_1(t); \\ 2 - A_2(t); \quad 3 - K_A(t)$$

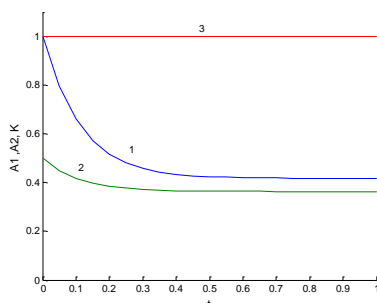


Рис. 2. Концентрации $A_1(t)$, $A_2(t)$ и А-инвариант (2.5) реакции (2.1) при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.5$, $q = 1$ и

$$A_{01} = 1, A_{02} = 1/2, B_{01} = 0, B_{02} = 1/2; \\ 1 - A_1(t); \quad 2 - A_2(t); \quad 3 - K_A(t)$$

Как видно из рис. 2, А-инвариант является точным. Инвариант по реагенту В находится из (2.5) заменами $A_1 = 1 - B_1$ и $A_2 = 1 - B_2$.

Пример 3. Рассмотрим автокаталитическую реакцию



Динамика эта реакции описывается уравнениями

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B + 2k_2 B^2 - 2k_{-2} A^2 - k_3 AB + k_{-3} B^2 + q(A_0 - A), \quad (3.2)$$

$$B' = k_1 A - k_{-1} B - 2k_2 B^2 + 2k_{-2} A^2 + k_3 AB - k_{-3} B^2 + q(B_0 - B). \quad (3.3)$$

В этой реакции участвуют два реагента ($n = 2$) и пять комплексов А, В, 2А, 2В и (А + В). Из (7) находим $R_s = 1$, $R_k = 1$, $N = 1$, $N_s = 1$ и $N_k = 0$. т.е. выполняется условие (8) и есть один ЛЗС $A + B = 1$, который позволяет понизить порядок системы (3.2)-(3.3) и заменить ее одним ОДУ вида (10):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A) + 2k_2(1 - A)^2 - \\ - 2k_{-2} A^2 - k_3 A(1 - A) + k_{-3}(1 - A)^2 + q(A_0 - A), \quad (3.4)$$

где $c = 2(k_2 - k_{-2}) + k_3 + k_{-3}$, $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2 + k_3 + 2k_{-3} + q) < 0$, $b = k_{-1} + 2k_2 + k_{-3} + qA_0 > 0$. Условия физичности (12) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.5$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$, $q = 1$. Тогда $a = -13$, $c = 3$ и при н.у. $A_{01} = 0.3$ получим $b_1 = 4.3$, $A_{\infty 1} \approx 0.36$, $D_1 = -117.4^{1/2}$, а при $A_{02} = 0$ получим $b_2 = 4$, $A_{\infty 2} \approx 0.33$, $D_2 = -121^{1/2}$. Инвариант (15) по реагенту А для реакции (3.1) примет вид



$$K_A(t) \equiv [D_2 \operatorname{arctg}((6A_1 - 13)/D_1) - D_1 \operatorname{arctg}((6A_2 - 13)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (3.5)$$

где $K_{A0} \equiv D_2 \operatorname{arctg}(-11.2/D_1) - D_1 \operatorname{arctg}(-13/D_2)$ (см. рис. 3). Как видно из рис. 3 $K_A(t)$ не зависит от времени и является точным инвариантом. Инварианты по реагентам В и С находятся из (3.5) заменами $A_1 = B_1$, $A_1 = 1 - C_1$ и $A_2 = B_2$, $A_2 = 1 - C_2$.

Пример 4. Одностадийная реакция с тремя реагентами

$$A + B = C, \quad (4.1)$$

$$A' = -k_1 AB + k_{-1} C + q(A_0 - A), \quad (4.2)$$

$$B' = -k_1 AB + k_{-1} C + q(B_0 - B), \quad (4.3)$$

$$C' = k_1 AB - k_{-1} C + q(A_0 - A). \quad (4.4)$$

В этой реакции участвуют три реагента ($n = 3$) и два комплекса ($A+B$) и C . Из (7) находим $R_s = 1$, $R_k = 1$, $N = 2$, $N_s = 2$ и $N_k = 0$, т.е. выполняется условие (8) и есть два ЛЗС $A + C = 1$ и $B + C = 1$, которые позволяют понизить порядок системы (4.2)-(4.4) на два и заменить ее одним ОДУ

$$A' = -k_1 A^2 + k_{-1}(1 - A) + q(A_0 - A), \quad (4.5)$$

где $c = -k_1$, $a = -(k_{-1} + q) < 0$, $b = k_{-1} + qA_0 > 0$. Условия физичности (12) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $q = 1$. Тогда $a = -2$, $c = -4$ и при $A_{01} = 1$ получим $b_1 = 2$, $D_1 = -36^{1/2}$, а при $A_{02} = 0$ получим $b_2 = 1$, $D_2 = -20^{1/2}$. Инвариант (15) по реагенту А примет вид

$$K_A(t) \equiv [D_2 \operatorname{arctg}((-2-8A_1)/D_1) - D_1 \operatorname{arctg}((-2-8A_1)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (4.6)$$

где $K_{A0} \equiv D_2 \operatorname{arctg}(-10/D_1) - D_1 \operatorname{arctg}(-2/D_2)$.

Пример 5. Трехстадийная реакция с тремя реагентами

$$1) A = B, 2) 2B = 2C, 3) A + B = 2C. \quad (5.1)$$

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B - k_3 AB + k_{-3} C^2 + q(A_0 - A), \quad (5.2)$$

$$B' = k_1 A - k_{-1} B - 2k_2 B^2 + 2k_{-2} C^2 - k_3 AB + k_{-3} C^2 + q(B_0 - B). \quad (5.3)$$

$$C' = 2k_2 B^2 - 2k_{-2} C^2 + 2k_3 AB - 2k_{-3} C^2 + q(C_0 - C). \quad (5.4)$$

В этой реакции три реагента ($n = 3$) и пять комплексов A , B , $2B$, $2C$ и $(A + B)$. Из (7) находим $R_s = 2$, $R_k = 2$, $N = 1$, $N_s = 1$ и $N_k = 0$, т.е. существует только один ЛЗС $A + B + C = 1$ и условия (8) не выполняются. Значит, схема может описывать химическую реакцию, но инвариантов вида (15) нет.

Пример 6. Двухстадийная бимолекулярная реакция

$$1) 2A \rightarrow B, 2) 2A \rightarrow C + D. \quad (6.1)$$

$$A' = -2(k_1 + k_2)A^2 + q(A_0 - A), B' = k_1 A^2 + q(B_0 - B). \quad (6.2)$$



$$C' = k_2 A^2 + q(C_0 - C), D' = k_2 A^2 + q(D_0 - D). \quad (6.3)$$

В этой реакции участвует четыре реагента ($n = 4$) и комплекс А. Из (7) находим $R_s = 2$, $R_k = 1$, $N = 3$, $N_s = 2$ и $N_k = 1$, т.е. условия (8) выполняются и есть три независимых ЛЗС $A + 2B + 2C = 1$, $A + 2B + 2D = 1$ и $k_1 A + 2(k_1 + k_2)B = 1$. Значит эта система эквивалентна одному любому из уравнений (6.2)-(6.3). Например, первое из них имеет вид (10) при $c = -2(k_1 + k_2)_1$, $a = -q$, $b = qA_0$. Для этих значений условия физичности (12) выполняются всегда. Пусть при $k_1 = 1$, $k_2 = 1$, $q = 1$, тогда для первого н.у. $A_{01} = 1$ получим $c = -4$, $a = -1$, $b_1 = 1$, $D_1 = -17^{1/2}$, а для второго н.у. $A_{02} = 1/2$ получим $b_2 = 1/2$, $D_2 = -9^{1/2}$. Подставим эти значения в (15) и найдем А-инвариант

$$K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((-1-8A_1)/D_1) D_1 \arctg(((-1-8A_2)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (6.4)$$

где $K_{A0} \equiv D_2 \arctg(-9/D_1) - D_1 \arctg(-5/D_2)$.

Пример 7. Тримолекулярная реакция с двумя реагентами

$$1) A = B, 2) 2A = 2B, 3) 3A = 3B. \quad (7.1)$$

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B - 2k_2 A^2 + 2k_{-2} B^2 - 3k_3 A^3 + 3k_{-3} B^3 + q(A_0 - A), \quad (7.2)$$

$$B' = k_1 A - k_{-1} B + 2k_2 A^2 - 2k_{-2} B^2 + 3k_3 A^3 - 3k_{-3} B^3 + q(B_0 - B). \quad (7.3)$$

Из (7) находим $R_s = 1$, $R_k = 1$, $N = 1$, $N_s = 1$ и $N_k = 0$, т.е. условия (8) выполняются и в реакции есть один ЛЗС вида $A + B = 1$ и один независимый реагент, а система (7.2)-(7.3) эквивалентна уравнению

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A) - 2k_2 A^2 + 2k_{-2}(1 - A)^2 - 3k_3 A^3 + 3k_{-3}(1 - A)^3 + q(A_0 - A), \quad (7.4)$$

где $d = -3(k_3 + k_{-3})$, $c = 2k_{-2} + 9k_{-3} - 2k_2$, $a = -(k_{-1} + 4k_{-2} + 9k_{-3} + k_1 + q)$, $b = 2k_{-2} + k_{-1} + 3k_{-3} + qA_0$. Тогда А-инвариант запишется

$$K_A(t) \equiv (L_1 - L_2)/(L_{01} - L_{02}) = 1, \quad (7.5)$$

где $L_1 \equiv \ln(A_1 - A_{1\infty 1})/s_{11} + \ln(A_1 - A_{2\infty 1})/s_{21} + \ln(A_1 - A_{3\infty 1})/s_{31}$;

$L_2 \equiv \ln(A_2 - A_{1\infty 2})/s_{12} + \ln(A_2 - A_{2\infty 2})/s_{22} + \ln(A_2 - A_{3\infty 2})/s_{32}$;

$L_{01} \equiv \ln(A_{01} - A_{1\infty 1})/s_{11} + \ln(A_{01} - A_{2\infty 1})/s_{21} + \ln(A_{01} - A_{3\infty 1})/s_{31}$;

$L_{02} \equiv \ln(A_{02} - A_{1\infty 2})/s_{12} + \ln(A_{02} - A_{2\infty 2})/s_{22} + \ln(A_{02} - A_{3\infty 2})/s_{32}$;

здесь $s_{11} = 3dA_{1\infty 1}^2 + 2cA_{1\infty 1} + a$; $s_{21} = 3dA_{2\infty 1}^2 + 2cA_{2\infty 1} + a$;

$s_{31} = 3dA_{3\infty 1}^2 + 2cA_{3\infty 1} + a$; $s_{12} = 3dA_{1\infty 2}^2 + 2cA_{1\infty 2} + a$;

$s_{22} = 3dA_{2\infty 2}^2 + 2cA_{2\infty 2} + a$; $s_{32} = 3dA_{3\infty 2}^2 + 2cA_{3\infty 2} + a$. Пусть $k_1 = 1$,

$k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$, $q = 1$, тогда $d = -6$, $c = 9$,

$a = -16$, $b = 6 + qA_0$. Условие физичности (18) принимает вид



$b(-13+b) < 0$ и выполняется для граничных н.у. $A_{01} = 1, A_{02} = 0, B_{01} = 0, B_{02} = 1$ получим $b_1 = 7, A_{1\infty 1, 2\infty 1, 3\infty 1} \approx \{0.54, 0.48 \pm 1.38i\}$ и $b_2 = 6, A_{1\infty 2, 2\infty 2, 3\infty 2} \approx \{0.46, 0.52 \pm 1.38i\}$. Для других н.у., например $A_{01} = 3/4, A_{02} = 1/4, B_{01} = 1/4, B_{02} = 3/4$ получим $b_1 = 7, A_{1\infty 1, 2\infty 1, 3\infty 1} \approx \{0.52, 0.49 \pm 1.38i\}$ и $b_2 = 6, A_{1\infty 2, 2\infty 2, 3\infty 2} \approx \{0.48, 0.51 \pm 1.38i\}$. Инвариант по А (7.5) показан на рис. 4. Как видно, он не зависит от времени и является точным. В-инварианты находятся из (7.5) заменами $A_1 = 1 - B_1$ и $A_2 = 1 - B_2$.

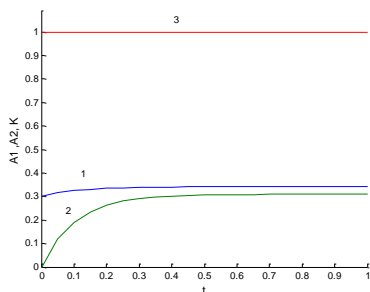


Рис. 3. Концентрации $A_1(t)$, $A_2(t)$ и А-инвариант (3.5) для реакции (3.1) при $k_1 = 4, k_{-1} = 1, k_2 = 1, k_{-2} = 0.5, k_3 = 1, k_{-3} = 1, q = 1$ и н.у. $A_{01} = 0.3, A_{02} = 0$:

$$1 - A_1(t), \\ 2 - A_2(t), 3 - K_A(t)$$

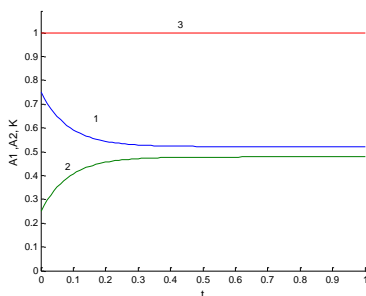


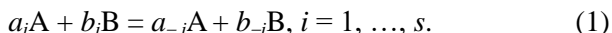
Рис. 4. Концентрации $A_1(t)$, $A_2(t)$ и А-инвариант (7.5) для реакции (7.1) при $k_1 = 1, k_{-1} = 1, k_2 = 1, k_{-2} = 1, k_3 = 1, k_{-3} = 1, q = 1$ и н.у. $A_{01} = 3/4, A_{02} = 1/4$:

$$1 - A_1(t), \\ 2 - A_2(t), 3 - K_A(t)$$

1.5. Нелинейные реакции с двумя реагентами

Установлено, что для динамических моделей нелинейных реакций с двумя реагентами существуют аналитические решения, что позволяет найти точные КИ, связывающие неравновесные концентрации реагентов, измеренные в двух экспериментах с разными н.у.

Рассмотрим реакцию с участием двух реагентов А и В, протекающую через стадии вида



Динамика такой реакции в закрытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается ОДУ:

$$A' = \sum(a_{-i} - a_i)(r_i - r_{-i}) \equiv f(k_i, k_{-i}, A, B), \quad (2)$$

$$B' = \sum(b_{-i} - b_i)(r_i - r_{-i}) \equiv g(k_i, k_{-i}, A, B), \quad (3)$$

где $r_i = k_i A^{a_i} B^{b_i}$ и $r_{-i} = k_{-i} A^{a_{-i}} B^{b_{-i}}$ скорости стадий (1/с), k_i, k_{-i} – константы скоростей стадий (1/с). Зададим н.у.

$$A(0) = A_0, B(0) = B_0. \quad (4)$$

Координаты равновесий A_∞, B_∞ определяются из условий

$$f = g = 0. \quad (5)$$

В закрытых системах уравнения равновесия (5) имеют единственное устойчивое решение [66, 67] и выполняется нестационарный стехиометрический ЗС

$$A(t) + B(t) = A_\infty + B_\infty = A_0 + B_0 = 1. \quad (6)$$

Отсюда следует, что стехиометрические коэффициенты связаны равенством

$$\sum(a_{-i} - a_i) = \sum(b_i - b_{-i}). \quad (7)$$

Соотношения (6)-(7) означают, что уравнения (2)-(3) зависимы, а система (2)-(3) эквивалентна неоднородному ОДУ

$$A' = f(a, A), \quad (8)$$

где $a = a(k_i, k_{-i}, A_0, B_0)$ – вектор параметров.

Для мономолекулярных стадий уравнение (8) запишется

$$A' = aA + b, \quad (9)$$

где $a \neq 0, b$ – параметры. Найдем решение этого линейного ОДУ

$$A(t) = A_\infty + (A_0 - A_\infty)\exp(-at), \quad (10)$$

где согласно (5) $A_\infty = -b/a$. Зададим два н.у. $A_{01} \neq A_{02}$, введем удобные обозначения и найдем инвариант

$$K(t) \equiv [A_1(A_{02} - A_\infty) - A_2(A_{01} - A_\infty)]/[A_\infty(A_{02} - A_{01})] = 1. \quad (11)$$

Как видно, хотя $K(t)$ зависит от неравновесных концентраций реагентов, констант скоростей стадий реакции и н.у., но не зависит от времени, т.е. выражение (11) является точным инвариантом. Пару н.у. $A_{01} = 1, B_{01} = 0$ и $A_{01} = 0, B_{01} = 1$ будем называть «термодинамическими» в том смысле, что они соответствуют взаимно-обратным реакциям. Уравнения (9)-(11) могут моделировать только одну обратимую реакцию $A = B$.

Для бимолекулярных стадий уравнение (8) примет вид

$$A' = cA^2 + aA + b, \quad (12)$$

где $a, b, c \neq 0$ – параметры. Решение этого ОДУ имеет вид



$$A(t) = [-a + D \operatorname{tg}(Dt/2 + \operatorname{arctg}((a + 2A_{0c})/D))]/(2c), \quad (13)$$

где $D = (4bc - a^2)^{1/2}$. Согласно (5), равновесия определяются выражением $A_\infty = [-a \pm (a^2 - 4bc)^{1/2}]/(2c)$. Эти равновесия вещественны при $a^2 > 4bc$, т.е. когда $D = i|D|$ – мнимое число (i – мнимая единица $i^2 = -1$, $|D|$ – модуль числа) и $\operatorname{tg}(Dt/2 + \operatorname{arctg}((a + 2A_{0c})/D))$ – комплексное число. Собственное число $\lambda = \partial A'/\partial A = 2cA + a$ в двух равновесиях $\lambda_{1,2} = \pm(a^2 - 4bc)^{1/2}$, т.е. устойчиво только меньшее (–) равновесие [54]. Это равновесие физично $0 < A_\infty < 1$ при

$$c + a + b < 0, a^2 > 4bc, a < 0, b > 0. \quad (14)$$

При $a^2 = 4bc$ равновесия сливаются и их устойчивость в линейном приближении не определяется ($\lambda_{1,2} = 0$). При $a^2 < 4bc$ равновесия становятся комплексными (не физическими).

Применим обобщенный дуал-метод [39, 44]. Решим дважды задачу Коши и запишем решение (13)-(14) для н.у. $A_{01} \neq A_{02}$:

$$A_1(t) = (-a + D \operatorname{tg}(Dt/2 + \operatorname{arctg}((a + 2A_{01c})/D)))/(2c), \quad (15)$$

$$A_2(t) = (-a + D \operatorname{tg}(Dt/2 + \operatorname{arctg}((a + 2A_{02c})/D)))/(2c). \quad (16)$$

Разрешим каждое из этих уравнений относительно времени

$$\operatorname{arctg}((a + 2cA_1)/D) - \operatorname{arctg}((a + 2cA_{01})/D) = Dt/2,$$

$$\operatorname{arctg}((a + 2cA_2)/D) - \operatorname{arctg}((a + 2cA_{02c})/D) = Dt/2.$$

Вычтем из первого уравнения этой системы второе и поделим полученное выражение на его правую часть:

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (17)$$

где $z_1 \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_1)/D) = -i \operatorname{arth}((a + 2cA_1)/|D|)$,

$$z_2 \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_2)/D) = -i \operatorname{arth}((a + 2cA_2)/|D|), \quad (18)$$

$$z_{01} \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{01})/D) = -i \operatorname{arth}((a + 2cA_{01})/|D|),$$

$$z_{02} \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{02})/D) = -i \operatorname{arth}((a + 2cA_{02})/|D|).$$

Из (17)-(18) следует, что $K(t)$ зависит от неравновесных концентраций реагентов, констант скоростей стадий реакции и н.у., но не зависит от времени, т.е. соотношение (17) является точным нелинейным автономным инвариантом. Этот инвариант выражается через произведения двух мнимых чисел – мнимой единицы (i) и гиперболического арктангенса (arth), поэтому всегда принимает только действительные значения. Соотношения (12)-(18) могут моделировать шесть одно- и двухстадийных бимолекулярных реакций, включающих стадии $A = B$, $2A = 2B$ или



$A + B = 2B$. При наличии тримолекулярных стадий $3A = 3B$, $A + 2B = 3B$, $2A + B = 3A$, $A + 2B = B + 2A$ система (2)-(3) принимает вид

$$A' = dA^3 + cA^2 + aA + b, \quad (19)$$

и не имеет общего решения. Для таких реакций точные инварианты могут быть найдены только для частных случаев, см. (1.7)-(1.8) ниже. Соотношения (9)-(19) моделируют 24 механизма одно-, двух- и трехстадийных моно-, би- и тримолекулярных реакций. Для каждого из них существует множество точных инвариантов, соответствующих разным дуал-экспериментам. Эти инварианты являются дополнительной неравновесной характеристикой механизма исследуемой реакции и могут быть использованы при его реконструкции.

Пример 1. Найдем инварианты реакции

$$nA = nB. \quad (1.1)$$

Примером служит изомеризация бутилена $t\text{-C}_4\text{H}_8 = c\text{-C}_4\text{H}_8$, протекающая линейно ($n = 1$) или нелинейно ($n > 1$).

При $n = 1$ эта реакция описывается уравнением вида (9):

$$A' = -(k_{-1} + k_1)A + k_{-1}, \quad (1.2)$$

где $a = -(k_{-1} + k_1) < 0$, $b = k_{-1} > 0$. При $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$ получим $a = -5$, $b = 1$, $A_\infty = 1/5$. Выберем, например, «термодинамические» н.у. $A_{01} = 1$, $A_{02} = 0$, тогда (11) запишется

$$K(t) \equiv A_1(t) + 4A_2(t) = 1. \quad (1.3)$$

Соотношение (1.3) представляет собой горизонтальную линию на графике зависимости $K(t)$ и является линейным инвариантом.

При $n = 2$ реакция (1.1) описывается уравнением (12):

$$A' = -k_1A^2 + k_{-1}(1 - A)^2, \quad (1.4)$$

где $c = k_{-1} - k_1 \neq 0$ при $k_1 \neq k_{-1}$, $a = -2k_{-1} < 0$, $b = k_{-1}^2 > 0$. Условия физичности равновесия (14) выполняются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$. Тогда $a = -2$, $b = 1$, $c = -3$, $a^2 - 4bc = 16$, $A_\infty = 1/3$, $D = (-16)^{1/2}$. Выберем «термодинамические» н.у. $A_{01} = 1$, $A_{02} = 0$, тогда точный инвариант (17)-(18) запишется

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (1.5)$$

где $z_1 = -\text{arth}((2 + 6A_1)/D)$, $z_2 = -\text{arth}((2 + 6A_2)/D)$, $z_{01} = -\text{arth}((2 + 6A_{01})/D)$, $z_{02} = -\text{arth}((2 + 6A_{02})/D)$. Инвариант (1.5) приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, $K(t)$ представляет собой горизон-



тальную линию, т.е. не зависит от времени, и следовательно выражение (1.5) является точным.

При $n=3$ реакция (1.1) описывается уравнением

$$A' = -k_1 A^3 + k_{-1}(1-A)^3, \quad (1.6)$$

которое имеет решение только для необратимого случая $k_{-1}=0$:

$$A_1(t) = \pm 1/(1/A_0^2 - 2k_1 t)^{1/2}. \quad (1.7)$$

Для этого решения искомым инвариант запишется

$$K(t) \equiv (1/A_1^2 - 1/A_2^2)/(1/A_{01}^2 - 1/A_{02}^2) = 1. \quad (1.8)$$

Это выражение, как (1.3) и (1.5), также не зависит от времени и является точным автономным нелинейным инвариантом.

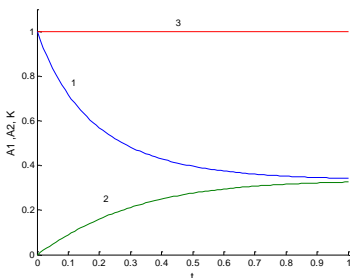


Рис. 1. Решения двух задач Коши и КИ реакции (1.1) при $n=2$, $k_1=4$, $k_{-1}=1$, $A_{01}=1$, $A_{02}=0$: $1 - A_1(t)$, $2 - A_2(t)$, $3 - K(t)$

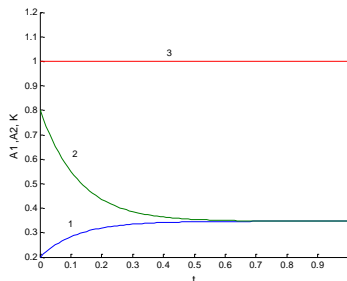


Рис. 2. Решения двух задач Коши и КИ реакции (2.1) при $k_1=4$, $k_{-1}=1$, $k_2=1$, $k_{-2}=0.5$, $A_{01}=0.2$, $A_{02}=0.8$: $1 - A_1(t)$, $2 - A_2(t)$, $3 - K(t)$

Пример 2. В работе [22] методом ДМ исследована реакция



для которой найден только приближенный инвариант, причем в предположении детального баланса. Уравнения (2.1) для реакции изомеризации бутилена запишутся: 1) $t\text{-C}_4\text{H}_8 = c\text{-C}_4\text{H}_8$, 2) $2c\text{-C}_4\text{H}_8 = 2t\text{-C}_4\text{H}_8$. Покажем, что приведенные выше соотношения позволяют без использования гипотезы детального баланса установить точный инвариант для этой реакции. Реакция (2.1) описывается нелинейным уравнением вида (12):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1-A) + 2k_2(1-A)^2 - 2k_{-2}A^2, \quad (2.2)$$



где $c = 2(k_2 - k_{-2}) \neq 0$ при $k_2 \neq k_{-2}$, $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2) < 0$, $b = k_{-1} + 2k_2 > 0$. Условия физичности равновесия (14) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.5$. Тогда $a = -9$, $b = 3$, $c = 1$, $a^2 - 4bc = 69$, $A_\infty \approx 0.35$, $D = (-69)^{1/2}$. Точный инвариант реакции (2.1) примет вид

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (2.3)$$

где $z_1 = \text{arth}((2A_1 - 9)/D)$, $z_2 = \text{arth}((2A_2 - 9)/D)$, $z_{01} = \text{arth}((2A_{01} - 9)/D)$, $z_{02} = \text{arth}((2A_{02} - 9)/D)$. Инвариант (2.3) показан на рис. 2.

Пример 3. Рассмотрим автокаталитическую реакцию



которая для реакции изомеризации бутилена запишется:

1) $t\text{-C}_4\text{H}_8 = c\text{-C}_4\text{H}_8$, 2) $2\ c\text{-C}_4\text{H}_8 = 2\ t\text{-C}_4\text{H}_8$, 3) $t\text{-C}_4\text{H}_8 + c\text{-C}_4\text{H}_8 = 2\ c\text{-C}_4\text{H}_8$. Эта реакция также описывается ОДУ вида (12):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1-A) + 2k_2(1-A)^2 - 2k_{-2}A^2 - k_3 A(1-A) + k_{-3}(1-A)^2, \quad (3.2)$$

где $c = 2(k_2 - k_{-2}) + k_3 + k_{-3} \neq 0$, $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2 + k_3 + 2k_{-3}) < 0$, $b = k_{-1} + 2k_2 + k_{-3} > 0$. Условия физичности равновесия (14) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1/2$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$. Тогда $a = -12$, $b = 4$, $c = 3$, $a^2 - 4bc = 96$, $A_\infty \approx 0.37$, $D = (-96)^{1/2}$. Точный инвариант (17) для реакции (3.1) имеет вид

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (3.3)$$

где $z_1 = \text{arth}((6A_1 - 12)/D)$, $z_2 = \text{arth}((6A_2 - 12)/D)$,

$z_{01} = \text{arth}((6A_{01} - 12)/D)$, $z_{02} = \text{arth}((6A_{02} - 12)/D)$ (рис. 3).

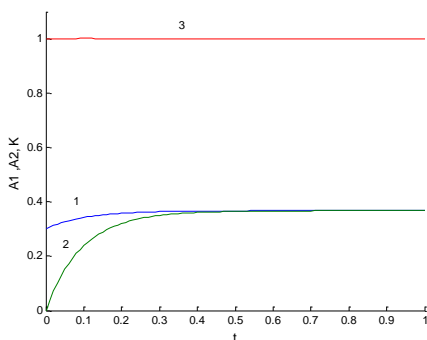


Рис. 3. Решения двух задач Коши и КИ реакции (3.1) при $k_1 = 4$,

$k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1/2$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$, $A_{01} = 0.3$, $A_{02} = 0$:

1 – $A_1(t)$, 2 – $A_2(t)$, 3 – $K(t)$



Пример 4. Рассмотрим, как можно использовать инварианты для решения ОЗ. Предположим, что при исследовании реакции (1.1) $nA = nB$ дуал-методом с н.у. $A_{01} = 1$ и $A_{02} = 0.5$ получены две экспериментальные кривые $A_{1\text{эксп}}(t)$ и $A_{2\text{эксп}}(t)$ (см. табл.). Найдем для этих н.у. инварианты, вычислим их значения при трех разных n и сравним их с теоретическими значениями (1.3), (1.5) и (1.8), т.е. с единицей. Для $n = 1$ инвариант (1.3) примет вид

$$K_1 \equiv 8A_2 - 3A_1 = 1. \quad (4.1)$$

При $n = 2$ инвариант (1.5) запишется

$$K_2 \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (4.2)$$

где $z_1 = -\text{arth}((a + 2cA_1)/D)$, $z_2 = -\text{arth}((a + 2cA_2)/D)$,

$z_{01} = -\text{arth}((a + 2c)/D)$, $z_{02} = -\text{arth}((a + c)/D)$, $D = (-16)^{1/2}$, $c \neq 0$.

При $n = 3$ инвариант (1.8) примет вид

$$K_3 \equiv (1/A_2^2 - 1/A_1^2)/3 = 1. \quad (4.3)$$

Результаты расчетов по формулам (4.1)-(4.3) даны в таблице.

Инварианты реакции $nA = nB$

t	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	$K_{\text{сред}}$
$A_{1\text{эксп}}$	1.00	0.72	0.57	0.48	0.43	0.40	0.38	0.35	0.35	0.35	0.34	
$A_{2\text{эксп}}$	0.50	0.44	0.40	0.38	0.36	0.35	0.35	0.34	0.34	0.34	0.34	
K_1	1.00	1.36	1.49	1.60	1.59	1.60	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.54
K_2	1.00	1.01	1.05	0.98	1.13	1.23	0.92	0.83	0.83	0.83	0.83	0.97
K_3	1.00	1.08	1.06	0.86	0.77	0.64	0.41	0.16	0.16	0.16	0.16	0.59

Приведенные в таблице данные одинаково хорошо согласуются с двумя механизмами реакции (1.1) – бимолекулярным и тримолекулярным. Однако среднее значение инвариантов $K_{\text{сред}}$ ближе к теоретическим значениям (единице) у бимолекулярного механизма, что позволяет считать его наиболее вероятным.

1.6. Нелинейные инварианты линейных реакций

Найдены нелинейные КИ в линейных реакциях, протекающих в РИС, по нестационарным концентрациям реагентов, измеренным в одном эксперименте с заданными н.у.

Пусть реакция протекает через s линейных стадий

$$\sum_i a_{ij} A_j = \sum_i a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s. \quad (1)$$



В закрытых системах для каждой линейной стадии выполняются ЛЗС атомов $\sum_j a_{ij} = \sum_j a_{-ij} = 1$. В открытых системах эти ЛЗС могут нарушаться, так как к линейным стадиям можно относить и нелинейные стадии с участием дополнительных квазистационарных реагентов $A_j, j > n$, концентрации которых практически постоянны (например, последовательная реакция $A = B = C + D$ (здесь A, B и C – нестационарные реагенты; D – квазистационарный реагент). Динамика таких реакций в открытом и закрытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой линейных ОДУ

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

Общее решение системы (2) запишется

$$A_j(t) = A_{j\infty} + \sum_k C_{jk} \exp(\lambda_k t), j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где $A_{j\infty}(k_i, k_{-i}, A_{0j}, q_0)$ – координаты единственного устойчивого стационарного состояния (с.с); $C_{jk}(k_i, k_{-i}, A_{0j}, q_0)$ – константы; $\lambda_k(k_i, k_{-i}, A_{0j}, q_0)$ – действительные и различные собственные числа (с.ч.). Случай кратных и комплексных с.ч. опустим.

В закрытых системах для реакции (1) выполняется ЗС

$$\sum_j A_j = \sum_j A_0 = \sum_j A_{j\infty} = 1. \quad (4)$$

В открытых системах с ростом скорости потока этот ЗС все больше нарушается и формируется новый дифференциальный ЗС $A' + B' + C' = q_0(A_0 + B_0 + C_0) - q(A + B + C)$, который после интегрирования принимает вид

$$\sum_j A_j = \sum_j A_0 [q_0 + \exp(-qt)(q - q_0)]/q. \quad (5)$$

Этот ЗС зависит от времени, т.е. является неавтономным. Однако при $q = q_0$ он становится автономным и следует из (5). Это означает, что при постоянной скорости потока открытая система подобна закрытой (квазизакрытость).

В работе [43] дан критерий существования мультиэкспериментных КИ. Для моноэкспериментных КИ этот критерий принимает вид (добавлен индекс 0 после j):

$$C_{j0k} = 0 \text{ при } k \neq k_0, C_{j0k_0} \neq 0 \text{ при } k = k_0. \quad (6)$$

Этот критерий отличается от критерия для мультиэкспериментных ЗС тем, что коэффициенты при одних и тех же экспонентах для разных реагентов не должны обращаться в нуль одновременно, т.е. имеют вид

$$A_{j0}(t) = A_{j0\infty} + C_{j0k_0} \exp(\lambda_{k_0} t), \quad (7)$$



$$A_j(t) = A_{j\infty} + \sum_k C_{jk} \exp(\lambda_k t), j \neq j_0, k = 1, \dots, n. \quad (8)$$

Тогда все экспоненты выражаются через концентрацию A_{j_0} и кинетические параметры

$$\exp(\lambda_{k0} t) = (A_{j_0} - A_{j_0\infty}) / C_{jk0}, \quad (9)$$

$$\exp(\lambda_k t) = [\exp(\lambda_{k0} t)]^{\lambda_k / \lambda_{k0}} = [(A_{j_0} - A_{j_0\infty}) / C_{jk0}]^{\lambda_k / \lambda_{k0}}, k = 1, \dots, n. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (8) дает до $n - 1$ моноэкспериментных p -реагентных ЗС вида

$$K_p(t) \equiv A_j - \sum_k C_{jk} [(A_{j_0} - A_{j_0\infty}) / C_{jk0}]^{\lambda_k / \lambda_{k0}} = H_p, j = 1, \dots, n, \quad (11)$$

где $H_p(k_i, k_{-i}, q, A_{0j}, q_0)$ – константы, зависящие от кинетических параметров и н.у. Таким образом, если реакцию (1) можно провести при условиях (6), то в ней, кроме линейных ЗС вида (4), можно наблюдать моноэкспериментные p -реагентные нелинейные кинетические ЗС вида (11).

Пример 1. Пусть реакция $A = B$ протекает по схеме



В этой реакции $n = 2$ реагента, а ранги ее стехиометрических матриц по необратимым стадиям и по всем стадиям $R_k = R = 1$. Значит, если реакция протекает в закрытой системе, то число линейных стехиометрических КИ $N_s = n - R_k = 1$, а число линейных КИ $N_k = R - R_k = 0$. Проверим, могут ли быть в этой реакции нелинейные КИ? Для схемы (1.1) в закрытой и открытой системах ОДУ (2) принимают вид

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B + q_0 A_0 - q A, B' = k_1 A - k_{-1} B + q_0 B_0 - q B. \quad (1.2)$$

Отсюда видно, что ЛСЗС (4) выполняется только для закрытых систем и принимает вид $A + B = A_0 + B_0 = A_\infty + B_\infty = 1$. Запишем решение вида (3) для системы (1.2):

$$A = A_\infty + C_{A1} \exp(\lambda_1 t) + C_{A2} \exp(\lambda_2 t), B = B_\infty + C_{B1} \exp(\lambda_1 t) + C_{B2} \exp(\lambda_2 t), \quad (1.3)$$

где $C_{A1} = \frac{k_{-1}(k_{-1}A_0q + qk_{-1}B_0 + A_0q^2 + q^2B_0 - q_0A_0k_1 - q_0A_0k_{-1} - k_{-1}q_0B_0 - q_0B_0k_1 + A_0qk_1 + k_1qB_0 - qq_0B_0 - q_0A_0q)/S}{S}$,

$$C_{A2} = \frac{q(-k_{-1}^2B_0 + A_0k_{-1}k_1 - k_{-1}B_0k_1 + k_{-1}q_0k_{-1} - qk_{-1}B_0 - q_0A_0k_1 + A_0k_1^2 + A_0qk_1)/S}{S},$$

$$C_{B1} = \frac{k_1(k_{-1}A_0q + qk_{-1}B_0 + A_0q^2 + q^2B_0 - q_0A_0k_1 - q_0A_0k_{-1} - k_{-1}q_0B_0 - q_0B_0k_1 + A_0qk_1 + k_1qB_0 - qq_0B_0 - q_0A_0q)/S}{S},$$

$$C_{B2} = -C_{A2}, A_\infty = q_0[k_{-1}(A_0 + B_0) + A_0q]/[q(k_1 + k_{-1} + q)],$$

$$B_\infty = q_0[k_1(A_0 + B_0) + B_0q]/[q(k_1 + k_{-1} + q)], S = (k_1 + k_{-1})/[q(k_1 + k_{-1} + q)],$$



$\lambda_1 = -q$, $\lambda_2 = -(k_1 + k_{-1} + q)$. Критерий существования нелинейных КИ (6) может выполняться только в двух случаях $C_{A1} = 0$, $C_{B1} \neq 0$ или $C_{A2} = 0$, $C_{B2} \neq 0$. Анализ показал, что это не возможно, так как выражения для C_{A1} и C_{B1} или C_{A2} и C_{B2} всегда обращаются в ноль одновременно при одном (физическом) значении $q = q_0$ (квазизакрытость) или $q = q_0 - (k_1 + k_{-1})$ соответственно. Таким образом, в реакции (1.1) нет нелинейных КИ. Увеличение числа реагентов в одностадийной реакции приведет только к росту числа линейно зависимых линейных стехиометрических ЗС.

Пример 2. Пусть реакция $A = C$ протекает параллельно

$$1) A = B, 2) A = C. \quad (2.1)$$

Ее динамика в закрытой системе описывается ОДУ:

$$A' = -k_1A + k_{-1}B - k_2A + k_{-2}C, B' = k_1A - k_{-1}B, C' = k_2A - k_{-2}C, \quad (2.2)$$

СЗС имеет вид $A + B + C = A_0 + B_0 + C_0 = A_\infty + B_\infty + C_\infty = 1$, а решения запишутся

$$A = C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t) + A_\infty, \quad (2.3)$$

$B = C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t) + B_\infty$, $C = C_{C1}\exp(\lambda_1 t) + C_{C2}\exp(\lambda_2 t) + C_\infty$, где C_{A1} , C_{A2} , C_{B1} , C_{B2} , C_{C1} , C_{C2} – константы; $\lambda_{1,2} = -(k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})/2 \pm \pm[(k_1^2 + k_{-1}^2 + k_{-2}^2 + k_2^2 + 2k_1k_2 + 2k_2k_{-2} + 2k_1k_{-1} - 2k_1k_{-2} - 2k_{-1}k_{-2} - 2k_2k_{-1})^{1/2}]/2$; $A_\infty = k_{-1}k_{-2}/S$; $B_\infty = k_2k_{-1}/S$; $C_\infty = k_1k_2/S$; $S = k_{-1}k_{-2} + k_1k_{-2} + k_2k_{-1}$. Анализ показал, что критерий (6) выполняется, например, при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда $C_{A1} = 0$, $C_{B1} \neq 0$, $C_{C1} \neq 0$, $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -3$, $A_\infty = B_\infty = C_\infty = 1/3$ и решения (2.3) примут вид

$$A = (A_0 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3,$$

$$B = (1/2 - A_0/2 - C_0)\exp(-t) + (1/6 - A_0/2)\exp(-3t) + 1/3, \quad (2.4)$$

$$C = (A_0/2 + C_0 - 1/2)\exp(-t) + (1/6 - A_0/2)\exp(-3t) + 1/3.$$

Отсюда следует $\exp(-3t) = (A - 1/3)/(A_0 - 1/3)$,

$\exp(-t) = \exp^{1/3}(-3t) = [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3}$ и нелинейные КИ

$$C = (A_0/2 + C_0 - 1/2)[(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3} - A/2 + 1, \quad (2.5)$$

$$B = (1/2 - A_0/2 - C_0)[(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3} - A/2 + 1. \quad (2.6)$$

При $A_0 \geq 1/3$, например, $A_0 = 2/3$, $B_0 = 1/3$, $C_0 = 0$, они принимают действительные значения

$$K_{21} = C - 1/6(A - 1/3)^{1/3}/(1/3)^{1/3} + A/2 = 1/2, \quad (2.7)$$

$$K_{22} = B + 1/6(A - 1/3)^{1/3}/(1/3)^{1/3} + A/2 = 1/2 \quad (2.8)$$

и могут наблюдаться экспериментально (рис. 1-2).



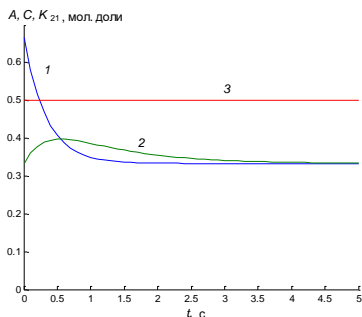


Рис. 1. Концентрации реагентов А (кривая 1), С (кривая 2) и нелинейный КИ K_{21} (прямая)

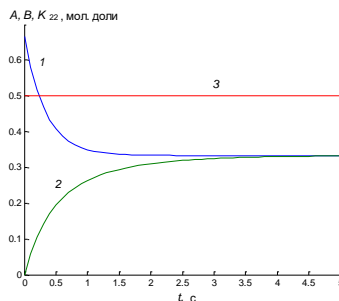


Рис. 2. Концентрации реагентов А (кривая 1), В (кривая 2) и нелинейный КИ K_{22} (прямая)

В этом примере приведены нелинейные КИ, которые существуют при любых н.у. и равных константах скоростей стадий. При других параметрах, например $k_1 = 1$, $k_{-1} = 2$, $k_2 = k_{-2} = 1$, такие КИ существуют только при н.у. $C_0 = 1 + A_0(2^{-1/2} - 1)$, т.е. при $A_0 = 1$, $C_0 = (3 \cdot 5^{-1/2} - 1)/2$ и т.д. В этой реакции участвуют $n = 3$ реагента, а ранги ее стехиометрических матриц по разным необратимым стадиям (их три) и по всем стадиям (их две) $R_k = R = 2$, т.е. число линейных стехиометрических КИ $N_s = n - R_k = 1$, а число линейных КИ $N_k = R - R_k = 0$. Однако в таких реакциях могут наблюдаться нелинейные КИ даже в закрытых системах.

Пример 3. Динамика той же реакции (2.1) в открытой системе описывается ОДУ

$$\begin{aligned} A' &= -k_1A + k_{-1}B - k_2A + k_{-2}C + q_0A_0 - qA, \\ B' &= k_1A - k_{-1}B + q_0B_0 - qB, \\ C' &= k_2A - k_{-2}C + q_0C_0 - qC. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Для этой системы линейный стехиометрический ЗС не выполняется, а ее решения запишутся

$$\begin{aligned} A &= C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t) + C_{A3}\exp(\lambda_3 t) + A_\infty, \\ B &= C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t) + C_{B3}\exp(\lambda_3 t) + B_\infty, \\ C &= C_{C1}\exp(\lambda_1 t) + C_{C2}\exp(\lambda_2 t) + C_{C3}\exp(\lambda_3 t) + C_\infty, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где $\lambda_{2,3} = -q - (k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})/2 \pm [k_1^2 + k_{-1}^2 + k_2^2 + k_{-2}^2 + 2(k_1k_2 + k_2k_{-2} + k_1k_{-1} - k_1k_{-2} - k_2k_{-1} - k_{-1}k_{-2})^{1/2}]/2$; $\lambda_1 = -q$,

$A_\infty = q_0[A_0(q^2 + k_{-2}q + k_{-1}q + k_{-1}k_{-2}) + B_0(k_{-1}q + k_{-1}k_{-2}) + C_0(k_{-2}q + k_{-1}k_{-2})]/S$;



$B_{\infty} = q_0[A_0(k_1q + k_1k_{-2}) + B_0(q^2 + k_{-1}q + k_{-2}q + k_1k_{-2}) + C_0k_1k_{-2}]/S$;
 $C_{\infty} = q_0[A_0(k_2q + k_2k_{-1}) + B_0k_2k_{-1} + C_0(q^2 + k_{-1}q + k_{-2}q + k_1q + k_2k_{-1})]/S$;
 $S = q[q(q + k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2}) + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2} + k_2k_{-1}]$; $C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, C_{B1}, C_{B2}, C_{B3}, C_{C1}, C_{C2}, C_{C3}$ – константы. Критерий (6) выполняется, например, при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, $q_0 = q = 1$, тогда $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -2$, $\lambda_3 = -4$, $A_{\infty} = A_0/2 + B_0/4 + C_0/4$, $B_{\infty} = A_0/4 + 5B_0/8 + C_0/8$, $C_{\infty} = A_0/4 + B_0/8 + 5C_0/8$, $C_{A1} = C_{A2} = 0$, $C_{A3} = A_0/2 - C_0/4 - B_0/4$, $C_{B1} = 0$, $C_{B2} = B_0/4 - C_0/4$, $C_{B3} = -A_0/4 + C_0/8 + B_0/8$, $C_{C1} = 0$, $C_{C2} = C_0/4 - B_0/4$, $C_{C3} = -A_0/4 + C_0/8 + B_0/8$. При этих значениях параметров решения (2.3) примут вид

$$A = C_{A3}\exp(-4t) + A_{\infty}, \quad (3.3)$$

$$B = C_{B2}\exp(-2t) + C_{B3}\exp(-4t) + B_{\infty},$$

$$C = C_{C2}\exp(-2t) + C_{C3}\exp(-4t) + C_{\infty}.$$

Отсюда следует $\exp(-4t) = (A - A_{\infty})/C_{A3}$, $\exp(-2t) = \exp^{1/2}(-4t) = [(A - A_{\infty})/C_{A3}]^{1/2}$ и нелинейные КИ

$$B = C_{B2}[(A - A_{\infty})/C_{A3}]^{1/2} + C_{B3}[(A - A_{\infty})/C_{A3}] + B_{\infty}, \quad (3.4)$$

$$C = C_{C2}[(A - A_{\infty})/C_{A3}]^{1/2} + C_{C3}[(A - A_{\infty})/C_{A3}] + C_{\infty}. \quad (3.5)$$

При $C_{A3} \geq 1/3$ они принимают действительные значения. Так, для $A_0 = 2/3$, $B_0 = 1/3$, $C_0 = 0$ получим $A_{\infty} = 5/12$, $B_{\infty} = 3/8$, $C_{\infty} = 5/24$, $C_{A3} = 1/4$, $C_{B2} = 1/12$, $C_{B3} = -1/8$, $C_{C2} = -1/12$, $C_{C3} = -1/8$ и

$$K_{21} = B - 1/6(A - 5/12)^{1/2} + (A - 5/12)/2 = 3/8, \quad (3.6)$$

$$K_{22} = C + 1/6(A - 5/12)^{1/2} + (A - 5/12)/2 = 5/24. \quad (3.7)$$

Эти КИ наблюдаются экспериментально (рис. 3-4).

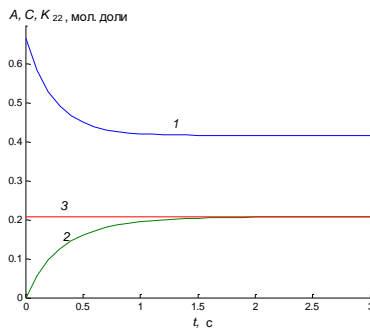
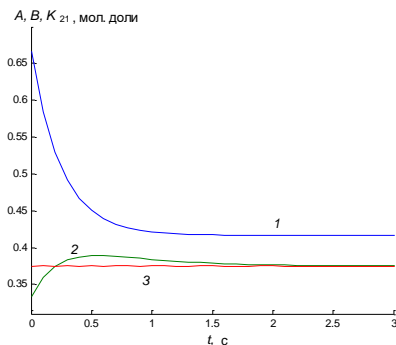


Рис. 3. Концентрации реагентов А (кривая 1), В (кривая 2) и нелинейный КИ K_{21} (прямая)

Рис. 4. Концентрации реагентов А (кривая 1), С (кривая 2) и нелинейный КИ K_{22} (прямая)



Критерий (6) не выполняется, например, при $k_1 = 1$, $k_{-1} = 4$, $k_2 = k_{-2} = 2$, $q = q_0 = 1$. Тогда $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -4$, $\lambda_3 = -7$,
 $A_\infty = 3/7B_0 + 15/28A_0 + 5/14C_0$, $B_\infty = 2/7B_0 + 3/28A_0 + 1/14C_0$,
 $C_\infty = 2/7B_0 + 5/14A_0 + 4/7C_0$ и решения (3.2) примут вид
 $A = A_\infty + 4(2A_0 - 4B_0 - C_0)\exp(-7t)/21 + (A_0 + 4B_0 - 2C_0)\exp(-4t)/12$, (3.8)
 $B = B_\infty - 2(2A_0 - 4B_0 - C_0)\exp(-7t)/21 + (A_0 + 4B_0 - 2C_0)\exp(-4t)/12$,
 $C = C_\infty - 2(2A_0 - 4B_0 - C_0)\exp(-7t)/21 - (A_0 + 4B_0 - 2C_0)\exp(-4t)/6$.
Отсюда при $2A_0 - 4B_0 = C_0$ следует
 $\exp(-4t) = 12(A - A_\infty)/(A_0 + 4B_0 - 2C_0) = 12(B - B_\infty)/(A_0 + 4B_0 - 2C_0) =$
 $= 6(C_\infty - C)/(A_0 + 4B_0 - 2C_0)$ и находятся только линейные ЗС
 $A - A_\infty = B - B_\infty = (C_\infty - C)/2$, т.е. $A - B = A_\infty - B_\infty$, $A + C/2 = A_\infty + C_\infty/2$
и т.д. Все они являются аналогами ЗС в закрытых системах.
Например, для $A_0 = 1/2$, $B_0 = 1/16$, $C_0 = 3/4$ получим $A_\infty = 9/16$,
 $B_\infty = 1/8$, $C_\infty = 5/8$ и $A - B = 7/16$, $A + C/2 = 7/8$ и т.д.

1.7. Многореагентные инварианты

Установлены точные многореагентные автономные КИ для химических реакций, протекающих в безградиентном изотермическом РИС. Такие КИ представляют собой не зависящие от времени комбинации кинетических параметров реакции и концентраций двух и более реагентов.

Пусть реакция протекает через s элементарных стадий

$$\sum a_{ij}A_j = \sum a_{-ij}A_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad j = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Ее динамика в изотермическом РИС описывается системой ОДУ

$$A_j(t)' = \sum (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0A_{0j} - qA_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$ и $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{a_{-ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; k_i и k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; q_0 и q – начальная и текущая скорости реакционного потока, 1/с. Построим многореагентные инварианты для линейных реакций при значениях кинетических параметров, отвечающих монотонной кинетике. Для таких реакций решение системы (2) запишется [68]:

$$A_j(t) = \sum C_{jk} \exp(\lambda_k t) + A_{j\infty}, \quad j = 1, \dots, n, \quad k = 1, \dots, n, \quad (3)$$



где C_{jk} – константы, зависящие от н.у., q_0 и q ; λ_k – различные собственные числа (с.ч.); $A_{j\infty}$ – стационарные концентрации реагентов. В закрытом реакторе ($q = q_0 = 0$) эти решения связаны N стехиометрическими 3С (СЗС)

$$\sum \alpha_{mj} A_j = \sum \alpha_{mj} A_{0j} = \sum \alpha_{mj} A_{j\infty}, m = 1, \dots, N, \quad (4)$$

где α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий (1). В открытом реакторе ($q \neq 0$) все СЗС (4) нарушаются, но выполняются более общие неавтономные СЗС вида

$$q \sum \alpha_{mj} A_j = \sum \alpha_{mj} A_{0j} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], m = 1, \dots, N. \quad (5)$$

Эти соотношения зависят от потоковой экспоненты $\exp(-qt)$, соответствующей с.ч. $\lambda_1 = -q$. В зависимости от значений скорости реакционного потока рассмотрим три вида изотермических безградиентных реакторов – открытый, квазиоткрытый (квазизакрытый) и закрытый. При $q \neq q_0$ (открытый реактор) 3С (5) позволяют выразить потоковую экспоненту через нестационарные концентрации и кинетические параметры реакции

$$E_1 \equiv \exp(-qt) = [q \sum \alpha_{mj} A_j / \sum_j \beta_{mj} A_{0j} - q_0] / (q - q_0), m = 1, 2, \dots \quad (6)$$

Все остальные экспоненты выражаются через эту экспоненту с помощью соотношений

$$E_k \equiv \exp(\lambda_k t) = [\exp(-qt)]^{-\lambda_k/q} = E_1^{-\lambda_k/q}, k = 1, \dots, n. \quad (7)$$

Подстановка (6) в (3) позволяет исключить из них время и получить n различных p -реагентных одноэкспериментных КИ

$$I_{p1}(t) \equiv A_j - \sum C_{jk} E_k = A_{j\infty}, j = 1, \dots, n. \quad (8)$$

Особенностью инвариантов (8) является то, что они выражаются не только через нестационарные концентрации нескольких реагентов, но и через стационарные концентрации любого реагента, что удобно для экспериментальной проверки предполагаемого механизма реакции.

При $q = q_0 \neq 0$ (квазиоткрытый/квазизакрытый реактор) или $q = q_0 = 0$ (закрытый реактор) соотношения (6)–(8) не применимы и исключить время из выражений (3) можно с помощью дополнительных нестационарных экспериментов с другими н.у. Проведем первую пару таких экспериментов и запишем для них решения (3):

$$A_{j1} = \sum C_{jk,1} \exp(\lambda_k t) + A_{j1\infty}, j = 1, \dots, n, \quad (9)$$

$$A_{j2} = \sum C_{jk,2} \exp(\lambda_k t) + A_{j2\infty}, j = 1, \dots, n. \quad (10)$$



Если первый эксперимент этой пары провести с н.у.

$$C_{jk,1} = 0, k \neq k_1 \text{ и } C_{jk,1} \neq 0, \quad (11)$$

а второй – с любыми н.у., то любая кинетическая экспонента выражается из (9) через концентрации, кинетические параметры реакции и н.у. n способами

$$E_1 \equiv \exp(\lambda_{k_1} t) = (A_{j1} - A_{j1\infty})/C_{j1,k_1}, j = 1, \dots, n. \quad (12)$$

$$E_k \equiv \exp(\lambda_k t) = [\exp(\lambda_{k_1} t)]^{\lambda_k/\lambda_{k_1}} = [(A_{j1} - A_{j1\infty})/C_{j1,k_1}]^{\lambda_k/\lambda_{k_1}}, j=1, \dots, n. \quad (13)$$

Если номера реагентов в (9)–(13) изменять синхронно, то подстановка (12)–(13) в (10) дает n однореагентных двухэкспериментных инвариантов

$$I_{12}(t) \equiv A_{j2} - \sum C_{jk,2} E_k = A_{j2\infty}, j = 1, \dots, n. \quad (14)$$

Если же в соотношениях (12)–(13) перебирать все возможные различные сочетания номеров реагентов, то подстановка их в соответствующие соотношения (10) дает до n^2 новых типов автономных p -реагентных двухэкспериментных КИ

$$I_{p2}(t) \equiv A_{j2} - \sum C_{jk,2} E_k = F_{p2}, j = 1, \dots, n, \quad (15)$$

где F_p – константы, зависящие от сочетаний реагентов, кинетических параметров и н.у. Описанный процесс можно продолжить несколькими способами. Например, проведем вторую пару экспериментов, оставляя первое н.у. таким же (11), но заменяя второе н.у. на третье (произвольное). Запишем решения (3) для этой пары экспериментов

$$A_{j1} = \sum C_{jk,1} \exp(\lambda_{k_1} t) + A_{j1\infty}, j = 1, \dots, n. \quad (16)$$

$$A_{j3} = \sum C_{jk,3} \exp(\lambda_{k_3} t) + A_{j3\infty}, j = 1, \dots, n. \quad (17)$$

Эти соотношения дают еще n однореагентных двухэкспериментных инвариантов

$$I_{13}(t) \equiv A_{j3} - \sum C_{jk,3} E_k = A_{j3\infty}, j = 1, \dots, n \quad (18)$$

и до n^2 других p -реагентных двухэкспериментных КИ

$$I_{p3}(t) \equiv A_{j3} - \sum C_{jk,3} E_k = F_{p3}, j = 1, \dots, n. \quad (19)$$

Аналогичные инварианты получаются, если выбрать другие н.у. (11) для первого эксперимента и варьировать н.у. последующих экспериментов. В общем виде автономные p -реагентные m -экспериментные КИ можно записать так:

$$I_{pm}(t) \equiv A_{jm} - \sum C_{jk,m} E_k = F_{pm}, j = 1, \dots, n. \quad (20)$$

Многореагентные инварианты вида (20) выражают новые типы нестационарных кинетических ЗС, не описанные ранее в литературе. Они раскрывают неочевидные связи между концентра-



циями различных реагентов, измеренными в экспериментах с разными н.у., и кинетическими параметрами реакции. Аналогично конструируются многореагентные инварианты для любых реакций, допускающих точные решения.

Пример 1. Рассмотрим последовательную реакцию



динамика которой в изотермическом РИС описывается ОДУ

$$\begin{aligned} A' &= -k_1A + k_{-1}B + q_0A_0 - qA, \\ B' &= k_1A - k_{-1}B - k_2B + k_{-2}C + q_0B_0 - qB, \\ C' &= k_2B - k_{-2}C + q_0C_0 - qC. \end{aligned} \quad (1.2)$$

В закрытом ($q = q_0 = 0$) и квазиоткрытом ($q = q_0 \neq 0$) реакторах для реакции (1.1) выполняется ЗС (4) $A + B + C = 1$. Зададим $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -3$, $A_\infty = C_\infty = 1/3$ и решения (3) системы (1.2) запишутся

$$A = (A_0 - C_0)\exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.3)$$

$$C = (C_0 - A_0)\exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.4)$$

Для закрытого реактора соотношения (6)–(8) не применимы и одного эксперимента для определения мультиреагентных инвариантов не достаточно. Воспользуемся соотношениями (9)–(20) и проведем два эксперимента на их основе. Выберем н.у. для первого эксперимента согласно (11), например, $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$, а для второго эксперимента – произвольно, например, $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$. Тогда $A_{1\infty} = A_{2\infty} = C_{1\infty} = C_{2\infty} = 1/3$ и решения (1.3)–(1.4) в виде (9)–(10) примут вид

$$A_1 = -1/3\exp(-t) + 1/3, \quad C_1 = 1/3\exp(-t) + 1/3, \quad (1.5)$$

$$A_2 = 1/6\exp(-t) + 1/6\exp(-3t) + 1/3, \quad C_2 = -1/6\exp(-t) + 1/6\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.6)$$

Из (1.5) следуют соотношения

$$\begin{aligned} \exp(-t) &= 1 - 3A_1 = 3C_1 - 1, \\ \exp(-3t) &= \exp^3(-t) = (1 - 3A_1)^3 = (3C_1 - 1)^3. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Подставим (1.7) в (1.6) и найдем инварианты: два одnoreагентных двухэкспериментных

$$I_{12}(t) \equiv 6A_2 - (1 - 3A_1) - (1 - 3A_1)^3 = 6C_2 + (3C_1 - 1) - (3C_1 - 1)^3 = 2 \quad (1.8)$$

и четыре двухреагентных двухэкспериментных

$$\begin{aligned} I_{22}(t) &\equiv 6A_2 - (3C_1 - 1) - (3C_1 - 1)^3 = 6C_2 + (1 - 3A_1) - (1 - 3A_1)^3 = \\ &= 6A_2 - (1 - 3A_1) - (3C_1 - 1)^3 = 6C_2 + (3C_1 - 1) - (1 - 3A_1)^3 = 2. \end{aligned} \quad (1.9)$$



Многореагентные инварианты (1.9) выражают новые локальные нестационарные кинетические ЗС, которые ранее в литературе не были описаны. Временные зависимости инвариантов (1.9) и концентраций реагентов для реакции (1.1) в закрытом реакторе приведены на рис. 1. Здесь горизонтальная линия соответствует сразу четырем двухреагентным инвариантам, которые выражаются любыми из соотношений (1.9). Если при исследовании реакции (1.1) с учетом ошибок измерений наблюдаются такие линии, то ее предполагаемый механизм согласуется со всеми гипотезами, использованными в модели (1.2). Если при тех же н.у. первого эксперимента $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$ выбрать другие н.у. для третьего и последующих экспериментов $A_{03} = 1/3$, $B_{03} = 0$, $C_{03} = 2/3$ или $A_{04} = 1/4$, $B_{04} = 0$, $C_{04} = 3/4$, то для каждой пары экспериментов можно получить еще столько же описываемых соотношениями (1.8)–(1.9) новых инвариантов и т.д. Если же выбрать другие н.у. и для первого эксперимента, например, $A_{01} = C_{01} = 1/2$, $B_{01} = 0$, то получим снова столько же новых инвариантов, сколько было найдено в предыдущих экспериментах.

В открытом реакторе $q \neq q_0$ соотношения (5)–(8) становятся уже применимыми и позволяют найти также и одноэкспериментные многореагентные инварианты. Например, при $q_0 = 1$, $q = 2$ и $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ решения (3) системы (1.2) запишутся

$$A = C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t) + C_{A3}\exp(\lambda_3 t) + A_\infty, \quad (1.10)$$

$$B = C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t) + C_{B3}\exp(\lambda_3 t) + B_\infty, \quad (1.11)$$

$$C = C_{C1}\exp(\lambda_1 t) + C_{C2}\exp(\lambda_2 t) + C_{C3}\exp(\lambda_3 t) + C_\infty, \quad (1.12)$$

где $\lambda_1 = -q$, $\lambda_2 = -1-q$, $\lambda_3 = -3-q$, $C_{A1} = 1/6S_0$, $C_{A2} = 1/3(A_0 - C_0)$,

$C_{A3} = 2/15A_0 - 4/15B_0 + 2/15C_0$, $C_{B1} = 1/6S_0$, $C_{B2} = 0$,

$C_{B3} = 8/15B_0 - 4/15A_0 - 4/15C_0$, $C_{C1} = 1/6S_0$, $C_{C2} = 1/3(C_0 - A_0)$,

$C_{C3} = 2/15A_0 - 4/15B_0 + 2/15C_0$, $S_0 = A_0 + B_0 + C_0$,

$A_\infty = 11/30A_0 + 1/10B_0 + 1/30C_0$, $B_\infty = 1/10A_0 + 3/10B_0 + 1/10C_0$,

$C_\infty = 1/30A_0 + 1/10B_0 + 11/30C_0$. Неавтономный ЗС (5) примет вид

$$A + B + C = \exp(\lambda_1 t)(S_0 - q_0 S_0/q) + q_0 S_0/q, \quad (1.13)$$

а выражения (6)–(7) соответственно запишутся

$$E_1 \equiv \exp(-qt) = [(A + B + C) - q_0 S_0/q]/(S_0 - q_0 S_0/q), \quad (1.14)$$

$$E_2 \equiv \exp(\lambda_2 t) = E_1^{-\lambda_2/q}, E_3 \equiv \exp(\lambda_3 t) = E_1^{-\lambda_3/q}. \quad (1.15)$$



Соотношения (1.10)–(1.15) дают три трехреагентных одноэкспериментных инварианта (8):

$$I_{31,1}(t) \equiv A - C_{A1}E_1 - C_{A2}E_2 - C_{A3}E_3 = A_{\infty}, \quad (1.16)$$

$$I_{31,2}(t) \equiv B - C_{B1}E_1 - C_{B2}E_2 - C_{B3}E_3 = B_{\infty}, \quad (1.17)$$

$$I_{31,3}(t) \equiv C - C_{C1}E_1 - C_{C2}E_2 - C_{C3}E_3 = C_{\infty}. \quad (1.18)$$

Эти инварианты не зависят от времени, так как определяются стационарными концентрациями реагентов и наблюдаются в одном нестационарном эксперименте при любых скоростях реакционного потока и н.у. (рис. 2). Три горизонтальных линии на рис. 2 описывают три инварианта (1.16)–(1.18), которые наблюдаются в одном эксперименте с н.у. $A_0 = 1$, $B_0 = 0$, $C_0 = 0$ при стационарных концентрациях $A_{\infty} = 11/30$, $B_{\infty} = 1/10$, $C_{\infty} = 1/30$ и визуально легко проверяются.

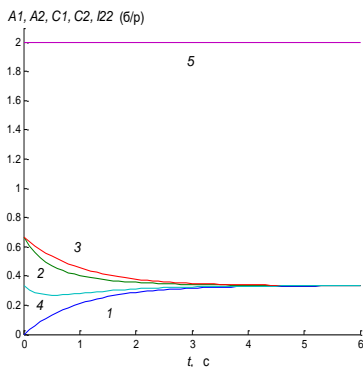


Рис. 1. Концентрации реагентов А и С реакции (1.1) в двух экспериментах закрытого реактора и двухреагентные инварианты (1.9):

$$1 - A_1(t); 2 - A_2(t); \\ 3 - C_1(t); 4 - C_2(t); 5 - I_{22}(t).$$

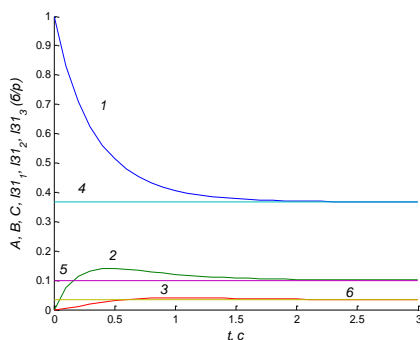


Рис. 2. Концентрации реагентов А, В и С реакции (1.1) в одном эксперименте открытого реактора и трехреагентные инварианты (1.16)–(1.18):

$$1 - A(t); 2 - B(t); 3 - C(t); \\ 4 - I_{31,1}(t), 5 - I_{31,2}(t), 6 - I_{31,3}(t).$$

Пример 2. Рассмотрим параллельную реакцию



Эта реакция в закрытом реакторе с учетом СЗС $A + B + C = 1$ описывается ОДУ:

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1 - A - C) - k_2A + k_{-2}C, \quad (2.2)$$



$$C' = k_2(1 - A - C) - k_{-2}C.$$

Решения ОДУ (2.2) при значениях констант скоростей $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ запишутся

$$A = (A_0 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3, \quad (2.3)$$

$$C = (C_0 - A_0)\exp(-2t) + (A_0 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (2.4)$$

Для двух н.у. $A_{01} = 0$, $C_{01} = 2/3$ и $A_{02} = 2/3$, $C_{02} = 1/3$ эти решения примут вид

$$A_1 = -1/3\exp(-3t) + 1/3, A_2 = 1/3\exp(-3t) + 1/3, \quad (2.5)$$

$$C_1 = 2\exp(-2t)/3 - \exp(-3t)/3 + 1/3, C_2 = -\exp(-2t)/3 + \exp(-3t)/3 + 1/3. \quad (2.6)$$

Из (2.5) следуют соотношения

$$\begin{aligned} \exp(-3t) &= 1 - 3A_1 = 3A_2 - 1, \\ \exp(-2t) &= \exp^{2/3}(-3t) = (1 - 3A_1)^{2/3} = (3A_2 - 1)^{2/3}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Подставив (2.7) в (2.6), найдем инварианты: один одnoreагентный двухэкспериментный

$$I_{12}(t) \equiv 3A_1 + 3A_2 = 2, \quad (2.8)$$

четыре двухреагентных двухэкспериментных

$$\begin{aligned} I_{22}(t) &\equiv 3C_1 - 2(3A_2 - 1)^{2/3} + 3A_2 - 1 = 3C_2 + (1 - 3A_1)^{2/3} + 3A_1 - 1 = \\ &= 3C_1/2 + 3C_2 - 3A_2/2 = 3C_1/4 + 3C_2/2 + 3A_1/4 = 1 \end{aligned} \quad (2.9)$$

и два двухреагентных одноэкспериментных

$$I_{21}(t) \equiv 3C_1 - 2(1 - 3A_1)^{2/3} + 1 - 3A_1 = 3C_2 + (3A_2 - 1)^{2/3} + 1 - 3A_2 = 1. \quad (2.10)$$

Для реакции (2.1), как и для реакции (1.1), в открытом безградиентном реакторе могут быть найдены и одноэкспериментные многореагентные инварианты вида (8).

1.8. Реакции со свободными реагентами

Нелинейные КИ представляют собой разновидность мультиэкспериментных автономных ЗС, которые можно наблюдать на основе данных, измеренных в одном неравновесном эксперименте с любыми заданными начальными условиями. Такие КИ могут быть обнаружены в реакциях, протекающих с участием свободных реагентов, т.е. реагентов, не взаимодействующих с другими реагентами. Этими реагентами, как правило, являются исходные вещества, участвующие в необратимых стадиях.



Рассмотрим механизмы реакций с участием любого числа реагентов A_j и протекающих через нелинейные стадии вида

$$\sum_i a_{ij} A_j \Leftrightarrow \sum_i a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s, j = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Выделим среди этих механизмов такие, в которых участвуют как минимум два «свободных» (назовем их так) реагента $A \equiv A_{k1}$ и $B \equiv A_{k2}$, не взаимодействующие с другими реагентами (однобуквенные обозначения реагентов будем использовать для краткости и далее). Тогда механизм реакции должен включать хотя бы две стадии «без взаимодействий» разных исходных веществ вида $A \rightarrow 2C$, $2B \rightarrow D + E$ и т.д., причем свободные реагенты не должны взаимодействовать с другими реагентами и в других стадиях. Правые части этих стадий могут быть любыми, так как не влияют на скорость образования исходных веществ. Динамика таких реакций в закрытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой ОДУ:

$$A'_j = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(k_i \prod_j A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod_j A_j^{a_{-ij}}), \quad j = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Выразим критерий существования свободных реагентов в реакции (1) через стехиометрию и кинетические параметры

$$a_{i*k} \neq 0, \quad a_{i*k} a_{i*j} = 0, \quad k_{-i*} = 0, \quad (3)$$

где $i^* = i_1, i_2, \dots$ – номера стадий с участием свободных реагентов. При выполнении критерия (3) скорость образования свободных реагентов зависит только от их концентрации и констант скоростей стадий с их участием. Соответствующие уравнения (2) для двух свободных реагентов примут вид

$$A' = \sum_{i^*} (a_{-i^*k} - a_{i^*k}) k_{i^*} \prod_{jk} A^{a_{ij^*k}} \equiv f_A(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, A, A_0, k_{i^*}), \quad (4)$$

$$B' = \sum_{i^*} (a_{-i^*k} - a_{i^*k}) k_{i^*} \prod_{jk} B^{a_{ij^*k}} \equiv f_B(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, B, B_0, k_{i^*}), \quad (5)$$

где f_A, f_B – полиномы, степени которых определяются максимальной молекулярностью стадий, как правило, не превышающей трех. Уравнения (4)-(5) не зависят от концентраций других реагентов. Поэтому для конкретных реакций они могут быть решены точно, но в общем случае их решения можно записать только в интегральном виде

$$A(t) = \int f_A dt = F_A(t, k_{i^*}) + C_A(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, A_0, k_{i^*}), \quad (6)$$

$$B(t) = \int f_B dt = F_B(t, k_{i^*}) + C_B(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, B_0, k_{i^*}), \quad (7)$$

где t – время, с; F – первообразные; C – константы интегрирования. Выразим из любого из уравнений (6)-(7) время

$$t = \tau(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, A_0, B_0, k_{i^*}). \quad (8)$$



Подставим его в другое, исключим время из (6)-(7), и получим автономный нелинейный кинетический ЗС (НКЗС) для пары свободных реагентов А, В:

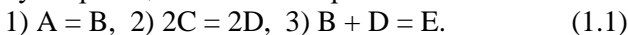
$$F_{AB}(A_j, a_{i^*k}, a_{-i^*k}, B_0, k_{i^*}) = 0. \quad (9)$$

Перенесем в (9) все слагаемые, содержащие переменные величины (концентрации реагентов) влево, а остальные слагаемые (константы, н.у. и др.) вправо. Получим удобную эквивалентную (симметричную) запись НКЗС:

$$K_{AB} \equiv F_{AB}(A_j, k_{i^*}) = F_{AB}^0(A_0, B_0, k_{i^*}). \quad (10)$$

Аналогичные ЗС можно получить для всех других пар свободных реагентов, если их несколько. Каждое из соотношений (9)-(10) зависит от концентраций реагентов, кинетических параметров реакции и н.у., но не зависит от времени (автономно). Следовательно, эти зависимости могут наблюдаться экспериментально при физических значениях входящих в них параметров для любых реакций с участием двух и более свободных реагентов. Число таких НКЗС, очевидно, не меньше числа комбинаций по два из всех реагентов. Например, реакция $A + C = B + D + E$ с участием двух свободных реагентов А и С может протекать через стадии $A \rightarrow 2B$, $C \rightarrow 2D$, $B + D = E$, для которых можно определить НКЗС с помощью (10).

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



Например, реакция $C + O_2 = CO_2$ может протекать через стадии: 1) $C = C^*$, 2) $O_2 = 2O^*$, 3) $C^* + 2O^* = CO_2$ и описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B, \quad (1.2)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B - k_3BD + k_{-3}E, \quad (1.3)$$

$$C' = -2k_2C^2 + 2k_{-2}D^2, \quad (1.4)$$

$$D' = 2k_2C^2 - 2k_{-2}D^2 - k_3BD + k_{-3}E, \quad (1.5)$$

$$E' = k_3BD - k_{-3}E. \quad (1.6)$$

В этой реакции участвуют пять реагентов, три из которых независимы. Следовательно, согласно [5, 26], данная реакция имеет два линейных стехиометрических ЗС – их нетрудно выписать, но не имеет линейных кинетических ЗС. Покажем, что при этом существуют нелинейные КИ и найдем их вид. Из (1.2)-(1.6) следует, что если в реакции (1.1) стадии 1 и 2 необратимы $k_{-1} = k_{-2} = 0$, то выполняются условия (3) и скорость расходования исходных



веществ А и С не зависит от концентраций остальных реагентов. Тогда исходные реагенты становятся свободными, а соответствующие ОДУ (1.2) и (1.4) принимают вид (4), становятся независимыми и интегрируются

$$A = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty})\exp(-k_1 t), \quad (1.7)$$

$$C = C_{\infty} + 1/(2k_2 t + 1/C_0), \quad (1.8)$$

где $A_{\infty} = C_{\infty} = 0$ – равновесные концентрации. Из (1.8) следует

$$t = (1/C - 1/C_0)/(2k_2). \quad (1.9)$$

Подставим (1.9) в (1.7) и найдем точный НКЗС

$$A = A_0 \exp[(-k_1(1/C - 1/C_0)/(2k_2))], \quad (1.10)$$

который удобно переписать в симметричном виде

$$K \equiv \ln A + k_1/(2k_2 C) = \ln A_0 + k_1/(2k_2 C_0), \quad (1.11)$$

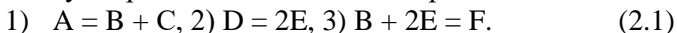
Отсюда, например, при $k_1=1$, $k_2=1/2$, $k_{-1}=k_{-2}=0$ и н.у. $A_0=C_0=1/2$, $B_0=D_0=E_0=0$ получим $K \equiv \ln A + 1/C = \ln(1/2) + 2$ и т.д.

Решим ОЗ. Для этого подставим соответствующие н.у. $A_0 = C_0 = 1/2$ в (1.10) или (1.11) и получим одно уравнение $\ln A + k_1/(2k_2 C) = \ln A_0 + k_1/k_2$, откуда находим комплекс констант $k_1/k_2 = \ln(A/A_0)/(1 - 1/2C)$. Чтобы найти каждую константу в отдельности, подставим н.у. в (1.7)-(1.8) и получим систему из двух уравнений $A = A_0 \exp(-k_1 t)$, $C = 1/(2k_2 t + 1/C_0)$, откуда

$$k_1 = \ln(A_0/A)/t, \quad k_2 = (1/C - 1/C_0)/(2t). \quad (1.12)$$

Эти константы принимают положительные значения при $A_0 > A$, $C_0 > C$. Выберем любой момент времени, отвечающий этим условиям, например $t^* = 4$ и найдем соответствующие концентрации исходных веществ (точные) $A(t^*) \approx 0.0092$, $C(t^*) \approx 0.1667$. Подставим эти значения в (1.12) и получим точные значения $k_1 = 1.00$, $k_2 = 0.50$. Оценим влияние погрешности измерений, считая, что измеренные значения найдены с 10%-й ошибкой $A(t^*) \approx 0.01$, $C(t^*) \approx 0.17$. Подставим их в (1.12) и получим приближенные значения $k_1 \approx 0.9780$, $k_2 \approx 0.4853$. Увеличим погрешность измерений до 10%, считая $A(t^*) \approx 0.011$, $C(t^*) \approx 0.2$. Подставим их в (1.12) и получим более грубые значения $k_1 \approx 0.9542$, $k_2 \approx 0.375$ и т.д.

Пример 2. Пусть реакция $A + D = C + F$ протекает по схеме



Примером служит реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ протекающая по схеме: 1) $\text{CO} = \text{C}^* + \text{O}^*$, 2) $\text{O}_2 = 2\text{O}^*$, 3) $\text{C}^* + 2\text{O}^* = \text{CO}_2$. Такие реакции описываются ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}BC, \quad (2.2)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}BC - k_3BE^2 + k_{-3}F, \quad (2.3)$$

$$C' = k_1A - k_{-1}BC, \quad D' = -k_2D + k_{-2}E^2, \quad (2.4)$$

$$E' = 2k_2D - 2k_{-2}E^2 - 2k_3BE^2 + 2k_{-3}F, \quad F' = k_3BE^2 - k_{-3}F. \quad (2.5)$$

В этой реакции шесть реагентов, три из которых независимые. Следовательно, в ней есть три ЛСЗС, но нет ЛКЗС. Найдем НКЗС. Из (2.2)-(2.5) следует, что при $k_{-1} = k_{-2} = 0$ выполняются условия (3) и появляются свободные реагенты А и D, а соответствующие им ОДУ интегрируются

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty)\exp(-k_1t), \quad (2.6)$$

$$D = D_\infty + (D_0 - D_\infty)\exp(-k_2t), \quad (2.7)$$

где $A_\infty = D_\infty = 0$. Исключим из (2.6)-(2.7) время и найдем НКЗС

$$k_2\ln(A/A_0) = k_1\ln(D/D_0), \quad (2.8)$$

который удобно переписать в симметричном виде

$$K \equiv A^{k_2}/D^{k_1} = A_0^{k_2}/D_0^{k_1}. \quad (2.9)$$

Отсюда при $k_1 = 1$, $k_2 = 1/2$, $k_{-1} = k_{-2} = 0$ и н.у. $A_0 = D_0 = 1/2$ получим $K \equiv A^{1/2}/D = A_0^{1/2}/D_0 = 2^{1/2}$ и т.д.

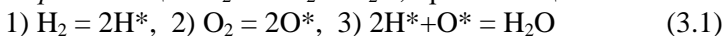
Решим ОЗ с помощью найденных КИ. Подставим н.у. $A_0 = D_0 = 1/2$ в (2.8) и получим уравнение $k_2\ln(A/A_0) = k_1\ln(D/D_0)$, откуда находим комплекс констант $k_1/k_2 = \ln(A/A_0)/\ln(D/D_0)$. Подставим н.у. в (2.6)-(2.7) и получим систему из двух уравнений $A = A_0\exp(-k_1t)$, $D = D_0\exp(-k_2t)$. Отсюда

$$k_1 = \ln(A_0/A)/t, \quad k_2 = \ln(D_0/D)/t. \quad (2.10)$$

Эти константы принимают положительные значения при $A_0 > A$, $D_0 > D$. Выберем любой момент времени, например $t^* = 4$ и найдем соответствующие концентрации исходных веществ $A(t^*) \approx 0.0061$, $D(t^*) \approx 0.0902$. Подставим эти значения в (2.10) и получим практически точные значения $k_1 \approx 1.00$, $k_2 \approx 0.50$. Оценим влияние погрешности измерений, считая, что измеренные значения найдены с 10%-й ошибкой $A(t^*) \approx 0.01$, $D(t^*) \approx 0.10$. Подставим их в (2.10) и получим приближенные значения $k_1 \approx 0.8766$, $k_2 \approx 0.4743$ с ошибкой 6% и т.д.



Пример 3. Реакция $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, протекающая по схеме



описывается системой ОДУ

$$A' = -k_1 A + k_{-1} D^2, \quad B' = -k_2 B + k_{-2} E^2, \quad (3.2)$$

$$C' = k_3 D^2 E - k_{-3} C, \quad D' = 2k_1 A - 2k_{-1} D^2 - 2k_3 D^2 E + 2k_{-3} C, \quad (3.3)$$

$$E' = 2k_2 B - 2k_{-2} E^2 - k_3 D^2 E + k_{-3} C, \quad (3.4)$$

где $A = [\text{H}_2]$, $B = [\text{O}_2]$, $C = [\text{H}_2\text{O}]$, $D = [\text{H}^*]$, $E = [\text{O}^*]$ – концентрации реагентов. В этой реакции пять реагентов, три из которых независимые. Следовательно, существуют два линейных стехиометрических ЗС, но нет линейных кинетических ЗС. Найдем нелинейные КИ. Из (3.2)-(3.4) следует, что при $k_{-1} = k_{-2} = 0$ выполняются условия (3) и появляются свободные реагенты H_2 и O_2 , а соответствующие им ОДУ (3.2) интегрируются

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty)\exp(-k_1 t), \quad (3.5)$$

$$B = B_\infty + (B_0 - B_\infty)\exp(-k_2 t), \quad (3.6)$$

где $A_\infty = B_\infty = 0$. Исключим отсюда t и найдем нелинейный КИ

$$k_2 \ln(A/A_0) = k_1 \ln(B/B_0), \quad (3.7)$$

который удобно переписать в симметричном виде

$$K \equiv A^{k_2}/B^{k_1} = A_0^{k_2}/B_0^{k_1}. \quad (3.8)$$

Из (3.8) при $k_1 = 1$, $k_2 = 1/2$, $k_{-1} = k_{-2} = 0$ и н.у. $A_0 = B_0 = 1/2$ получим $K \equiv A^{1/2}/B = A_0^{1/2}/B_0 = 2^{1/2}$ и т.д. Решим ОЗ. Подставим н.у. в (3.7) и получим уравнение $k_2 \ln(A/A_0) = k_1 \ln(B/B_0)$, откуда найдем комплекс констант $k_1/k_2 = \ln(A/A_0)/\ln(B/B_0)$. Подставим н.у. в (3.5)-(3.6) и получим систему уравнений $A = A_0 \exp(-k_1 t)$, $B = B_0 \exp(-k_2 t)$, из которой следует

$$k_1 = \ln(A_0/A)/t, \quad k_2 = \ln(B_0/B)/t. \quad (3.9)$$

Эти константы принимают положительные значения при $A_0 > A$, $B_0 > B$. Выберем время и соответствующие концентрации исходных веществ $t = 4$, $A(t^*) \approx 0.0092$, $B(t^*) \approx 0.0677$. Подставим эти значения в (3.9) и получим $k_1 \approx 0.9999$, $k_2 \approx 0.50$. Оценим влияние погрешности измерений, считая что измеренные значения найдены с 10%-й ошибкой $A(t^*) \approx 0.01$, $B(t^*) \approx 0.07$. Подставим их в (3.9) и получим $k_1 \approx 0.9780$, $k_2 \approx 0.4915$ и т.д. Выберем другой момент времени (вблизи с.с.) и соответствующие концентрации $t = 10$, $A(t^*) \approx 6.1806 \times 10^{-5}$, $B(t^*) \approx 0.0056$. Подставим эти значения в (3.9) и вновь получим $k_1 \approx 0.9997$, $k_2 \approx 0.5000$.



1.9. Нелинейные инварианты нелинейных реакций

Установлены нелинейные КИ в реакциях, протекающих в открытом изотермическом РИС по нелинейным механизмам, содержащим стадии превращения исходных веществ и не включающим стадии их образования. Такие КИ представляют собой разновидность мультиэкспериментных автономных ЗС, которые можно получить на основе данных одного нестационарного эксперимента.

Пусть реакция протекает через нелинейные стадии вида

$$\sum_i a_{ij} A_j \Leftrightarrow \sum_i a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s. \quad (1)$$

Динамика такой реакции в открытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой нелинейных ОДУ

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(k_i \prod_j A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod_j A_j^{a_{-ij}}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Пусть хотя бы в одной из стадий (1) есть реагент A_k , который не взаимодействует с другими реагентами (назовем его свободным, или *free*-реагентом). Это означает, что этот реагент участвует только в стадиях вида $A_k \rightarrow A_m$, $2A_k \rightarrow A_m$, $2A_k \rightarrow A_m + A_p$ и т.д., но не участвует в стадиях вида $A_k + A_m \rightarrow \dots$ Условие существования таких реагентов можно записать в виде

$$a_{i^*k} \neq 0, \quad a_{i^*k} a_{i^*j} = 0, \quad k_{-i^*} = 0, \quad (3)$$

где $i^* = i_1, i_2, \dots$ – номера стадий, в которых участвует *free*-реагент. Скорость образования каждого *free*-реагента зависит только от его концентрации A_k и кинетических параметров (констант скоростей стадий и скорости потока)

$$A_k' = \sum_{i^*} (a_{-i^*k} - a_{i^*k}) k_{i^*} \prod_{j \neq k} A_j^{a_{ij^*k}} + q_0 A_{0k} - q A_k \equiv f_k(A_k, A_{0k}, q, q_0, k_{i^*}), \quad (4)$$

где f_k – различные полиномы невысокой степени (так как молекулярность реакций, как правило, не превышает трех), вид которых определяется стехиометрией стадий (1). Уравнения (4) являются линейными, квадратичными или кубическими неоднородными ОДУ, которые не зависят друг от друга и интегрируются точно (уравнения Рикатти, Абеля и др) [68, 71]. Запишем их решения в общем виде

$$A_k(t) = \int f_k(A_k, q, k_{i^*}) dt \equiv F_k(t, q, k_{i^*}) + C_k, \quad k \in [1, \dots, n], \quad (5)$$



где t – время, с; $C_k = C_k(q, k_{i*}, A_{0k})$ – константы интегрирования. Сложим уравнения (2) и получим линейное относительно алгебраической суммы концентраций реагентов ОДУ:

$$\sum_j \alpha_j A_j' = q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j, \quad (6)$$

где α_j – константы, зависящие только от стехиометрических коэффициентов реагентов, причем $\sum_j \alpha_j A_{0j} = 1$ (константа нормирования). Уравнение (6) линейно относительно суммы $\sum_j \alpha_j A_j$, так как константы α_j входят как одинаковые сомножители в обе части равенства (6). Заменяем этим уравнением одно из уравнений (2) для реагента с индексом $j \neq k$ и получим систему ОДУ, эквивалентную исходной. Проинтегрируем (6) и найдем зависимость суммы $\sum_j \alpha_j A_j$ от времени $q \sum_j \alpha_j A_j = q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)$, откуда следует

$$t = \ln\{(q_0 - q)/(q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j)\}/q. \quad (7)$$

$$\sum_j \alpha_j A_{j\infty} \rightarrow q_0/q \text{ при } t \rightarrow \infty, \quad (8)$$

где $A_{j\infty}$ – стационарная концентрация реагента A_j . Подставим (7)–(8) в каждое из решений (5) и исключим из них время

$$A_k = F_k(\ln\{(q_0 - q)/(q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j)\}/q, q, k_{i*}) + C_k, k \in [1, \dots, n]. \quad (9)$$

Перепишем эти равенства в виде

$$K_k \equiv A_k - F_k(\ln\{(q_0 - q)/(q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j)\}/q, q, k_{i*}) = C_k, k \in [1, \dots, n]. \quad (10)$$

Каждое из полученных соотношений автономно, так как не зависит от времени, а зависит только от концентраций реагентов, кинетических параметров реакции (включая скорость потока) и н.у. Следовательно, соотношения (10) представляют собой новый вид нелинейных КИ, которые могут наблюдаться экспериментально в нелинейных (и тем более в линейных) реакциях с участием *free*-реагентов, скорости образования которых не зависят от других реагентов. Число таких КИ равно числу *free*-реагентов и не превышает $n - 1$.

Отметим, что для стадий с участием *free*-реагентов решается и ОЗ, причем однозначно, с максимальной точностью и без использования оптимизационных методов. Это следует из того, что в с.с. ОДУ (4) становятся линейными по константам скоростей стадий алгебраическими уравнениями

$$\sum_i (a_{i*k} - a_{-i*k}) k_{i*} = (q_0 A_{0k} - q A_{k\infty}) / \prod_{jk} A_{k\infty}^{a_{i*j}^{*k}}, \quad (11)$$

решение которых записывается точно. Эти соотношения основаны на стационарных значениях концентраций реагентов, най-



денных экспериментально с неустранимой ошибкой (погрешностью измерений). Поэтому следует считать, что формулы (11) обеспечивают максимально возможную точность определения значений констант скоростей стадий. Под максимально возможной точностью понимается то, что системы линейных уравнений (кроме переопределенных) всегда решаются точно, а системы нелинейных уравнений, как правило, могут быть решены только приближенно, причем даже приближенных решений может и не быть.

Пример 1. Бимолекулярная реакция с двумя реагентами



в открытом изотермическом РИС описывается ОДУ вида (2):

$$A' = -2k_1A^2 + 2k_{-1}B^2 + q_0A_0 - qA, \quad (1.2)$$

$$B' = 2k_1A^2 - 2k_{-1}B^2 + q_0B_0 - qB, \quad (1.3)$$

где A и B – концентрации реагентов A_1 и A_2 соответственно. Для реакции (1.1) условие (3) существования *free*-реагента A_1 выполняется при $k_{-1} = 0$ ($i^* = 1$), так как при этом скорость его образования (расходования) не зависит от концентрации реагента A_2 и уравнение (1.2) принимает вид (4). Следовательно, если реакция (1.1) не обратима, то для нее можно найти КИ вида (10). Запишем для этой реакции соотношения (5) и (6):

$$A_0 + B_0 = 1. \quad (1.4)$$

$$A' + B' = q_0(A_0 + B_0) - q(A + B). \quad (1.5)$$

Заменим уравнение (1.3) эквивалентным уравнением (1.5) и получим новую систему из двух уравнений (1.2) и (1.5), эквивалентную исходной системе (1.2)–(1.3). Первое уравнение этой системы при $k_{-1} = 0$ является частным случаем уравнения Рикати и интегрируется точно [68, 71]. Проинтегрируем уравнения (1.2) и (1.5) и получим соответственно

$$A = \langle -q + \text{th}\{Dt/2 + \ln[(q + D + 4A_0k_1)/(-q + D - 4A_0k_1)]/2\}D \rangle / 4k_1, \quad (1.6)$$

$$q(A + B) = q_0 + (q - q_0)\exp(-qt), \quad (1.7)$$

где $D \equiv (8q_0A_0k_1 + q^2)^{1/2} \neq q + 4A_0k_1$. Выразим из (1.7) с учетом (1.4) время

$$t = \ln\{(q_0 - q)/[q_0 - q(A + B)]\}/q. \quad (1.8)$$

Подставим (1.8) в (1.6) и получим нелинейный КИ вида (10):

$$K \equiv \text{th}\{Dt/2 + \ln[(q + D + 4A_0k_1)/(-q + D - 4A_0k_1)]/2\}D - 4k_1A = q, \quad (1.9)$$



где $t = \ln\{(q_0 - q)/[q_0 - q(A + B)]\}/q$, $D = (8q_0A_0k_1 + q^2)^{1/2}$. Этот КИ не зависит от времени и может наблюдаться экспериментально, т.е. является физически реализуемым. Например, при $k_1 = 4$, $q_0 = 2$, $q = 1$, $A_0 = 1$, $B_0 = 0$ нелинейный КИ (1.9) принимает вид

$$K \equiv \text{th}\{65^{1/2}\ln(A+B-2)/2 + \ln[(65^{1/2}+16)/(65^{1/2}-16)]/2\}65^{1/2} - 16A = 1. \quad (1.10)$$

При других н.у. $q_0 = 1/2$, $A_0 = 3/4$, $B_0 = 1/4$ КИ (1.9) запишется

$$K \equiv \text{th}\{13^{1/2}\ln(A+B-2)/2 + \ln[(13^{1/2}+13)/(13^{1/2}-13)]/2\}13^{1/2} - 16A = 1. \quad (1.11)$$

Графические изображения зависимостей $A(t)$, $B(t)$ и нелинейных КИ (1.10) и (1.11) приведены на рис. 1.

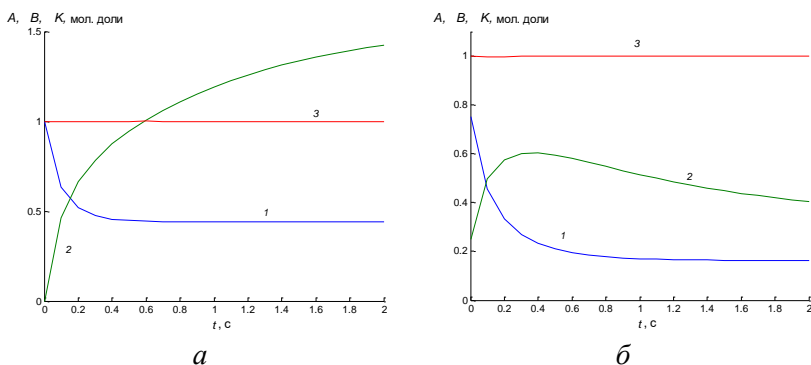


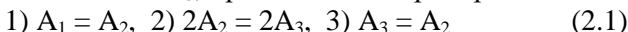
Рис. 1. Зависимости 1 – $A(t)$, 2 – $B(t)$ и 3 – $K(t)$ для реакции (1.1) при $k_1 = 4$: а – $q_0 = 2$, $q = 1$, $A_0 = 1$, $B_0 = 0$; б – $q_0 = 1/2$, $A_0 = 3/4$, $B_0 = 1/4$

Решим для реакции (1.1) ОЗ на основе стационарных данных. Проинтегрируем уравнения (1.2)–(1.3) численно при любом заданном произвольно значении константы k_1 , которое будем считать «истинным», но не известным. Из рис. 1, а видно, что, например, при $k_1 = 4$ стационарная концентрация исходного реагента $A_\infty \approx 0.45$ (ошибка порядка 5%). Точное значение, полученное при численных расчетах $A_\infty \approx 0.4414$, т.е. ошибка (относительная) $\Delta \approx (0.45 - 0.44)/0.45 \approx 0.02$ (2%). Уравнение (11) для этой реакции запишется $2k_1A^2 = q_0A_0 - qA_\infty$, откуда при $q_0 = 2$, $q = 1$, $A_0 = 1$ находим $k_1 = (q_0A_0 - qA_\infty)/(2A_\infty^2) \approx 3.83$. Отметим, что продукт этой реакции также можно считать *free*-реагентом



(второго уровня), так как скорость его образования зависит только от его концентрации и концентрации другого (свободного) реагента. Это позволяет решить ОЗ и на основе стационарной концентрации реагента $B_\infty \approx 1.55$ (рис. 1, а). Так, из уравнения (1.3) в с.с. следует $2k_1A^2 + q_0B_0 - qB_\infty = 0$, откуда при $B_0 = 0$ получим $k_1 \approx 3.83$. Как видно, результаты решения ОЗ близки к истинному значению $k_1 = 4$ с ошибкой $(4 - 3.83)/4 = 0.0425$ (4.25%), что сравнимо с типичными ошибками измерений порядка 5–10%.

Пример 2. Реакция $A_1 = A_3$, протекающая через три стадии



в открытом изотермическом РИС описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B^2 + q_0A_0 - qA, \quad (2.2)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B^2 - 2k_2B^2 + 2k_{-2}C^2 + k_3C - k_{-3}B + q_0B_0 - qB, \quad (2.3)$$

$$C' = 2k_2B^2 - 2k_{-2}C^2 - k_3C + k_{-3}B + q_0C_0 - qC, \quad (2.4)$$

где A , B и C – концентрации реагентов A_1 , A_2 и A_3 соответственно. Для схемы (2.1) условие существования *free*-реагента A_1 (3) запишется $k_{-1} = 0$ ($i^* = 1$), так как при этом скорость его образования (расходования) не зависит от концентраций других реагентов и уравнение (2.2) принимает вид (4). Следовательно, если реакция (2.1) не обратима, то для нее с помощью соотношений (4)–(9) можно найти КИ вида (10). В этом случае соотношения (5) и (6) принимают вид

$$A_0 + B_0 + C_0 = 1, \quad (2.5)$$

$$A' + B' + C' = q_0 - q(A + B + C). \quad (2.6)$$

Заменим уравнение (2.3) эквивалентным уравнением (2.6). Проинтегрируем уравнения (2.2) и (2.6) с учетом (2.5):

$$(k_1 + q)A = q_0A_0 + (q - q_0 + k_1)A_0 \exp[-(k_1 + q)t], \quad (2.7)$$

$$q(A + B + C) = q_0 + (q - q_0) \exp(-qt). \quad (2.8)$$

Из (2.8) следует

$$\exp[-(k_1 + q)t] = [\exp(-qt)]^{(k_1 + q)/q} = \{[q(A + B + C) - q_0]/(q - q_0)\}^{(k_1 + q)/q}. \quad (2.9)$$

Подставим (2.9) в (2.7) и найдем точный КИ вида (10):

$$K \equiv (k_1 + q)A - (q - q_0 + k_1)A_0 \{[q(A + B + C) - q_0]/(q - q_0)\}^{(k_1 + q)/q} = q_0A_0. \quad (2.10)$$

Варьируя параметры этого выражения, получим серию частных КИ. Так при $k_1 = 1$, $q_0 = 1/2$, $q = 1$ для н.у. $A_0 = 1$, $B_0 = 0$, $C_0 = 0$ найдем

$$K \equiv 2A - 3[2(A + B + C) - 1]^2/2 = 1/2. \quad (2.11)$$



Графическое изображение зависимостей $A(t)$, $B(t)$, $C(t)$ и КИ (2.11) приведено на рис. 2. Из рис. 2 видно, что стационарная концентрация исходного реагента $A_\infty \approx 0.25$ (ошибка порядка 5%). Точное значение, полученное при численных расчетах $A_\infty \approx 0.2411$, т.е. ошибка (относительная) $\Delta \approx (0.25 - 0.24)/0.25 \approx 0.04$ (4%). Уравнение (11) запишется $k_1 A = q_0 A_0 - q A_\infty$, откуда при $q_0 = 1/2$, $q = 1$, $A_0 = 1$ находим $k_1 = (q_0 A_0 - q A_\infty)/A_\infty \approx 1$, что полностью совпадает с точным значением k_1 . Отметим, что в этой реакции другие реагенты не являются свободными и константы скоростей остальных стадий с помощью КИ (2.11) не определяются.

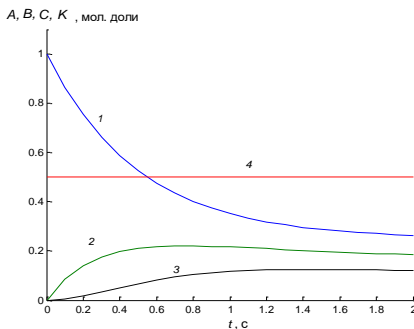
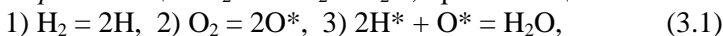


Рис. 2. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $B(t)$, 3 – $C(t)$ и 4 – $K(t)$ для реакции (2.1) при $k_1 = 1$, $q_0 = 1/2$, $q = 1$, $A_0 = 1$, $B_0 = 0$, $C_0 = 0$

Пример 3. Реакция $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, протекающая по схеме



в открытом изотермическом РИС с участием пяти реагентов описывается ОДУ

$$A' = -k_1 A + k_{-1} D^2 + q_0 A_0 - q A, \quad (3.2)$$

$$B' = -k_2 B + k_{-2} E^2 + q_0 B_0 - q B, \quad (3.3)$$

$$C' = k_3 D^2 E - k_{-3} C + q_0 C_0 - q C, \quad (3.4)$$

$$D' = 2k_1 A - 2k_{-1} D^2 - 2k_3 D^2 E + 2k_{-3} C + q_0 D_0 - q D, \quad (3.5)$$

$$E' = 2k_2 B - 2k_{-2} E^2 - k_3 D^2 E + k_{-3} C + q_0 E_0 - q E, \quad (3.6)$$

где $A = [\text{H}_2]$, $B = [\text{O}_2]$, $C = [\text{H}_2\text{O}]$, $D = [\text{H}^*]$, $E = [\text{O}^*]$ – концентрации реагентов. В механизме (3.1) каждое из исходных веществ может быть *free*-реагентом. При выполнении условий (3) только



для стадии $i^* = 1$ таким реагентом становится H_2 . При выполнении условий (3) только для стадии $i^* = 2$ таким реагентом становится O_2 . При выполнении условий (3) для обеих этих стадий $i^* = \{1, 2\}$ *free*-реагентами являются оба исходных вещества и при $k_{-1} = k_{-2} = 0$ можно найти два НКЗС вида (10). Запишем соотношения (5) и (6), например, для последнего случая

$$2A_0 + 2B_0 + 3C_0 + D_0 + E_0 = 1. \quad (3.7)$$

$$2A' + 2B' + 3C' + D' + E' = q_0 - q(2A + 2B + 3C + D + E), \quad (3.8)$$

где $F \equiv 2A + 2B + 3C + D + E$. Заменяем уравнение (3.5) эквивалентным уравнением (3.8). Проинтегрируем уравнения (3.2), (3.3) и (3.8) и получим соответственно

$$(k_1 + q)A = q_0A_0 + (q - q_0 + k_1)A_0 \exp[-(k_1 + q)t], \quad (3.9)$$

$$(k_2 + q)B = q_0B_0 + (q - q_0 + k_2)B_0 \exp[-(k_2 + q)t], \quad (3.10)$$

$$qF = q_0 + (q - q_0) \exp(-qt). \quad (3.11)$$

Из (3.11) следует

$$\exp[-(k_1 + q)t] = [\exp(-qt)]^{(k_1 + q)/q} = (qF - q_0)/(q - q_0)^{(k_1 + q)/q}. \quad (3.12)$$

Подставим (3.12) в (3.9), (3.10) и найдем два точных нелинейных КИ общего вида

$$K_A \equiv (k_1 + q)A - (q - q_0 + k_1)A_0 [(qF - q_0)/(q - q_0)]^{(k_1 + q)/q} = q_0A_0. \quad (3.13)$$

$$K_B \equiv (k_2 + q)B - (q - q_0 + k_2)B_0 [(qF - q_0)/(q - q_0)]^{(k_2 + q)/q} = q_0B_0. \quad (3.14)$$

Например, при $k_1 = k_2 = 1$, $q_0 = 1/2$, $q = 1$, $A_0 = 1/3$, $B_0 = 1/6$, $C_0 = D_0 = E_0 = 0$ получим

$$K_A \equiv 2A - (3/2)(1/3)[(2A + 2B + 3C + D + E - 1/2)/(1/2)]^2 = 1/6. \quad (3.15)$$

$$K_B \equiv 2B - (3/2)(1/6)[(2A + 2B + 3C + D + E - 1/2)/(1/2)]^2 = 1/12. \quad (3.16)$$

Иллюстрации КИ (3.15) и (3.16) приведены на рис. 3.

Решим ОЗ, измеряя стационарные концентрации двух *free*-реагентов $A_\infty \approx 0.08$, $B_\infty \approx 0.04$ (см. рис. 3). Уравнения (11), их здесь два, соответственно запишутся $k_1A_\infty = q_0A_0 - qA_\infty$, $k_2B_\infty = q_0B_0 - qB_\infty$. Отсюда при $q_0 = 1/2$, $q = 1$, $A_0 = 1/3$ находим $k_1 \approx 1.08$, $k_2 \approx 1.08$, что близко к точным значениям $k_1 = k_2 = 1$ с погрешностью $(1.08 - 1)/1 = 0.08$ (8%).



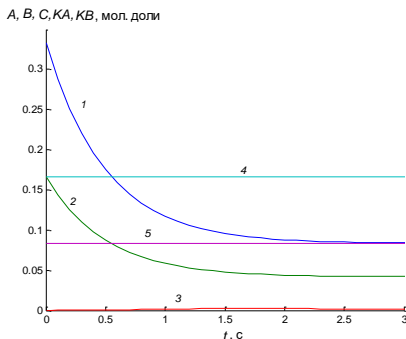


Рис. 3. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $B(t)$, 3 – $C(t)$, 4 – $K_A(t)$, 5 – $K_B(t)$ для реакции (3.1) при $k_1 = k_2 = 1$, $q_0 = 1/2$, $q = 1$, $A_0 = 1/3$, $B_0 = 1/6$, $C_0 = D_0 = E_0 = 0$

1.10. Мультиэкспериментные инварианты

Установлены мультиэкспериментные КИ для химических реакций, протекающих по нелинейным механизмам и произвольным кинетическим законам в безградиентном реакторе, выражают стехиометрические соотношения между нестационарными концентрациями реагентов, измеренными в нескольких экспериментах с разными начальными условиями.

Пусть реакция протекает через ряд нелинейных стадий

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

Динамика такой реакции в изотермическом РИСе независимо от вида КЗ (ЗДМ, Марселина Де-Донде и др.) описывается системой нелинейных ОДУ

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

где $r_i(k_{i+}, k_{i-}, f)$ – скорости стадий при произвольном КЗ, 1/с; k_{i+} , k_{i-} – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $f(A_j)$ – кинетическая функция любого вида, 1/с; q_0 , q – начальная и текущая скорости потока в реакторе, 1/с.

В закрытом безградиентном реакторе ($q = q_0 = 0$) из этих уравнений следуют классические точные независимые линейные стехиометрические ЗС, выражающие ЗС числа атомов через концентрации реагентов в одном эксперименте

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



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

где P – ранг стехиометрической матрицы $(a_{-ij} - a_{ij})$; α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий. Равенства (3)–(4) являются линейными стехиометрическими автономными инвариантами закрытого РИС, основанными на одном моноэксперименте с заданными н.у.

В открытом РИС ($q \neq q_0$) эти ЗС нарушаются и замещаются более общими дифференциальными соотношениями

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

Подчеркнем, что такие соотношения всегда существуют в открытых системах, так как являются своеобразным «продолжением» стехиометрических ЗС в закрытых системах. Нетрудно видеть, что равенства (5) являются линейными ОДУ относительно стехиометрических комбинаций реагентов, 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 нелинейные стехиометрические ЗС (неавтономные КИ), которые применимы не только в открытых, но и в квазиоткрытых (квазизакрытых) и полностью закрытых РИС. Действительно, при $q = q_0 = 0$ (закрытый РИС) или $q = q_0 \neq 0$ (квазиоткрытый РИС) из них следуют равенства (4). Важное значение соотношений (6) состоит в том, что они применимы к любым нелинейным реакциям при любом виде КЗ 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 РИС, которые не зависят от времени явно, но выполняются в любой момент времени и легко проверяются на практике. Запишем выражение (6) для двух различных н.у., отличных от координат с.с. ($m_j = 1, 2, \dots, N$):

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

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

где A_{j1} и A_{j2} – концентрации реагентов, измеренные в первом и втором дуал-экспериментах; A_{0j1} и A_{0j2} – н.у. для этих экспериментов, удовлетворяющие стехиометрическим ограничениям (3). Это связано с тем, что н.у. дуал-экспериментов должны со-



ответствовать стехиометрическим пропорциям реагентов механизма реакции (1). Выразим экспоненту из (7), подставим в (8) и исключим из них время

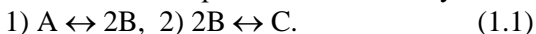
$$\sum_j \alpha_{mj} A_{j1}(t) \sum_j \alpha_{mj} A_{0j2} = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j1} \sum_j \alpha_{mj} A_{j2}(t), \quad m_j = 1, 2, \dots, N. \quad (9)$$

Из (9) следуют нелинейные мультиэкспериментные автономные стехиометрические инварианты с постоянной правой частью, удобные для применения на практике ($m_j=1, 2, \dots, N$):

$$K_m(t) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_{j1}(t) / \sum_j \alpha_{mj} A_{j2}(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j1} / \sum_j \alpha_{mj} A_{0j2}. \quad (10)$$

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 ЗС, представляющий собой эволюционное продолжение классических линейных стехиометрических ЗС для закрытого РИС. Кроме того, учитывая, что равенства (10) выполняются для любой пары экспериментов, можно построить практически бесконечное число частных нелинейных стехиометрических ЗС для конкретных пар серии мультиэкспериментов. Это позволяет многократно перепроверять их и повышать достоверность идентификации механизма реакции при решении ОЗ на практике. Для экспериментальной проверки ЗС (10) достаточно измерить нестационарные концентрации реагентов в любые моменты времени в двух экспериментах и подставить их в выражения (10). Если при этом будут получены тождества (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм реакции (1) является решением ОЗ и может быть принят как возможный при любом кинетическом законе стадий.

Пример 1. Пусть реакция $A \leftrightarrow C$ протекает по любому КЗ



Запишем для этой нелинейной реакции модель (2):

$$A' = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad (1.2)$$

$$B' = 2r_1 - 2r_2 + q_0 B_0 - qB, \quad C' = r_2 + q_0 C_0 - qC,$$

где r_1, r_2 – скорости стадий, задаваемые по произвольному КЗ. Из (1.2) следует, что в закрытом РИС выполняется один независимый линейный стехиометрический ЗС вида (3)–(4):



$$2A + B + 2C = 2A_0 + B_0 + 2C_0. \quad (1.3)$$

В открытом РИС этот ЗС не выполняется и принимает форму линейного ОДУ вида (5):

$$2A' + B' + 2C' = q_0(2A_0 + B_0 + 2C_0) - q(2A + B + 2C). \quad (1.4)$$

Проинтегрируем это уравнение и получим точный неавтономный инвариант

$$q(2A+B+2C) = q_0(2A_0+B_0+2C_0) + (q-q_0)(2A_0+B_0+2C_0)\exp(-qt). \quad (1.5)$$

Запишем его для двух экспериментов с разными н.у.

$$\begin{aligned} q(2A_1+B_1+2C_1) &= q_0(2A_{01}+B_{01}+2C_{01}) + \\ &+ (q-q_0)(2A_{01}+B_{01}+2C_{01})\exp(-qt), \\ q(2A_2+B_2+2C_2) &= q_0(2A_{02}+B_{02}+2C_{02}) + \\ &+ (q-q_0)(2A_{02}+B_{02}+2C_{02})\exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Исключим из этих равенств время

$$(2A_1+B_1+2C_1)(2A_{02}+B_{02}+2C_{02}) = (2A_2+B_2+2C_2)(2A_{01}+B_{01}+2C_{01}). \quad (1.7)$$

Отсюда следует нелинейный стехиометрический инвариант

$$\begin{aligned} K(t) &\equiv (2A_1 + B_1 + 2C_1)/(2A_2 + B_2 + 2C_2) = \\ &= (2A_{01} + B_{01} + 2C_{01})/(2A_{02} + B_{02} + 2C_{02}). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Это равенство, в отличие от (1.3), выполняется как в закрытом, так и открытом РИС. Иллюстрация этого равенства для кинетики ЗДМ показана на рис. 1.

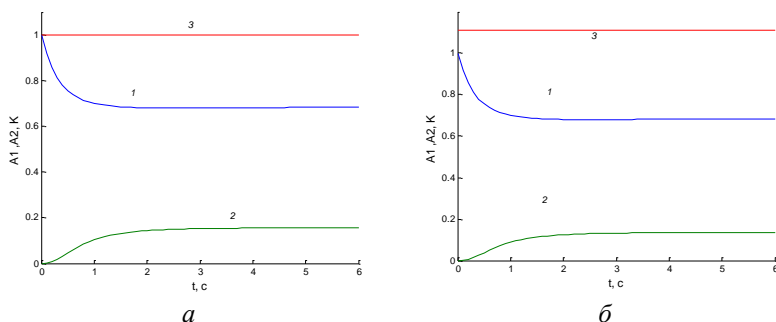


Рис. 1. Концентрации реагентов в двух экспериментах (1, 2) и закон сохранения (3) для механизма (1.1) с $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ в открытом РИС при $q_0 = 1$, $q = 0.9$, $A_{01} = 1$, $B_{01} = C_{01} = 0$:

$$a - A_{02} = B_{02} = 0, C_{02} = 1;$$

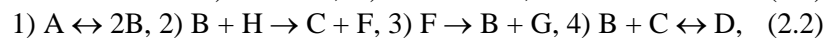
$$б - A_{02} = B_{02} = 0, C_{02} = 9/10.$$

Обозначения: 1 – $A_1(t)$, 2 – $A_2(t)$, 3 – $K(t)$



Проверим корректность механизма (1.1) с помощью ЗС (1.8). 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 (1.8) и найдем $K_{\text{расч}} \approx (1.00, 1.05, 0.98)$. Сравним их с теоретическими (точными) значениями $K = 1$ и получим $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.05$. Следовательно, этот механизм согласуется с законом сохранения с ошибкой 5% и его использование корректно при произвольном КЗ в любом безградиентном реакторе. Таким образом, при любом КЗ стадий для механизма (1.1) мультиэкспериментный нелинейный стехиометрический ЗС вида (10) выполняется в обоих типах безградиентных реакторов и позволяет проверить его корректность на практике.

Пример 2. В работе [72] экспериментально изучалась кинетика реакция гидроалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 под действием трех алюминийорганических соединений HAlBu_2^i , ClAlBu_2^i и AlBu_3^i . Предполагалось, что КЗ стадий подчиняются ЗДМ и были рассмотрены два альтернативных механизма ее протекания



где $A = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $B = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $C = \text{HAlBu}_2^i$, $D = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $F = [\text{Cp}_2\text{ZrHBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $G = \text{C}_4\text{H}_8$, $H = \text{AlBu}_3^i$ и A, B, C, D, F, G, H – концентрации реагентов. Выберем наиболее вероятный из этих механизмов с помощью ЗС, найденных изложенным выше методом с учетом возможных отклонений КЗ стадий от ЗДМ. Запишем для механизма (2.1) модель (2):

$$A' = -r_1 + q_0A_0 - qA, \quad B' = 2r_1 - r_2 + q_0B_0 - qB, \quad (2.3)$$

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

где r_1, r_2 – произвольные кинетические законы стадий. Отсюда следует, что в закрытом безградиентном реакторе выполняются два независимых линейных стехиометрических ЗС вида (3)-(4):

$$K_1(t) \equiv 2A + B + D = 2A_0 + B_0 + D_0, \quad (2.4)$$

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



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

$$\begin{aligned} 2A' + B' + D' &= q_0(2A_0 + B_0 + D_0) - q(2A + B + D), \\ C' + D' &= q_0(C_0 + D_0) - q(C + D). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Проинтегрируем эти уравнения и найдем точные инварианты

$$\begin{aligned} q(2A+B+D) &= q_0(2A_0+B_0+D_0) + (q-q_0)(2A_0+B_0+D_0)\exp(-qt), \\ q(C+D) &= q_0(C_0+D_0) + (q-q_0)(C_0+D_0)\exp(-qt). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Запишем их для двух экспериментов с разными н.у.

$$\begin{aligned} q(2A_1+B_1+D_1) &= q_0(2A_{01}+B_{01}+D_{01}) + (q-q_0)(2A_{01}+B_{01}+D_{01})\exp(-qt), \\ q(C_2+D_2) &= q_0(C_{02}+D_{02}) + (q-q_0)(C_{02}+D_{02})\exp(-qt). \end{aligned}$$

Исключим из этих уравнений время

$$\begin{aligned} (2A_1+B_1+D_1)(2A_{02}+B_{02}+D_{02}) &= (2A_2+B_2+D_2)(2A_{01}+B_{01}+D_{01}), \\ (C_1+D_1)(C_{02}+D_{02}) &= (C_2+D_2)(C_{01}+D_{01}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Отсюда следуют обобщенные нелинейные СЗС вида (10), которые выполняются в открытом и закрытом РИС

$$\begin{aligned} K_1(t) &\equiv (2A_1 + B_1 + D_1)/(2A_2 + B_2 + D_2) = \\ &= (2A_{01} + B_{01} + D_{01})/(2A_{02} + B_{02} + D_{02}), \\ K_2(t) &\equiv (C_1 + D_1)/(C_2 + D_2) = (C_{01} + D_{01})/(C_{02} + D_{02}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Для механизма (2.2) уравнения (2) запишутся

$$\begin{aligned} A' &= -r_1 + q_0A_0 - qA, \quad B' = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + q_0A_0 - qA, \\ C' &= r_2 - r_4 + q_0A_0 - qA, \quad D' = r_4 + q_0A_0 - qA, \quad F' = r_2 - r_3 + q_0A_0 - qA, \\ G' &= r_3 + q_0A_0 - qA, \quad H' = -r_2 + q_0A_0 - qA, \end{aligned} \quad (2.9)$$

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

$$\begin{aligned} K_1(t) &\equiv F + G + H = F_0 + G_0 + H_0, \\ K_2(t) &\equiv C + D + H = C_0 + D_0 + H_0, \\ K_3(t) &\equiv 2A + B + F + D = 2A_0 + B_0 + F_0 + D_0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

$$\begin{aligned} K_1(t) &\equiv (F_1+G_1+H_1)/(F_2+G_2+H_2) = (F_{01}+G_{01}+H_{01})/(F_{02}+G_{02}+H_{02}), \\ K_2(t) &\equiv (C_1+D_1+H_1)/(C_2+D_2+H_2) = \\ &= (C_{01}+D_{01}+H_{01})/(C_{02}+D_{02}+H_{02}), \\ K_3(t) &\equiv (2A_1+B_1+F_1+D_1)/(2A_2+B_2+F_2+D_2) = \\ &= (2A_{01}+B_{01}+F_{01}+D_{01})/(2A_{02}+B_{02}+F_{02}+D_{02}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Иллюстрация равенств (2.11) для ЗДМ приведена на рис. 2.



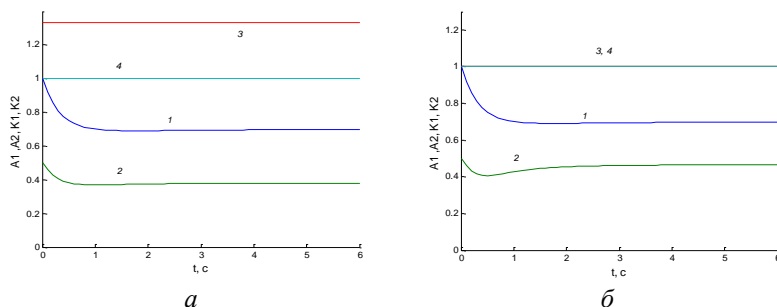


Рис. 2. Концентрации реагентов в двух экспериментах (1, 2) и ЗС (3, 4) для механизма (2.1) при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ в открытом РИС ($q_0 = 1, q = 0.9$) при $A_{01} = 1, B_{01} = 0, C_{01} = 1, D_{01} = 0$:
 а – $A_{02} = 1/2, B_{02} = 0, C_{02} = 1/2, D_{02} = 1/2$; б – $A_{02} = 1/2, B_{02} = C_{02} = 0, D_{02} = 1$. Обозначения: 1 – $A_1(t)$, 2 – $A_2(t)$, 3 – $K_1(t)$, 4 – $K_2(t)$

Выберем один из механизмов (2.1) или (2.2) по данным рис. 2, а, считая их экспериментальными данными с ошибкой $\varepsilon = 0.10$ (10%). Для $t = 0, 1$ и 2 получим $A_1 = (1.00, 0.70, 0.70)$, $B_1 = (0.00, 0.50, 0.55)$, $C_1 = (1.00, 0.90, 0.80)$, $D_1 = (0.00, 0.20, 0.25)$, $A_2 = (0.50, 0.40, 0.40)$, $B_2 = (0.00, 0.40, 0.50)$, $C_2 = (0.50, 0.70, 0.70)$, $D_2 = (0.50, 0.40, 0.45)$. Подставим эти значения в (2.8) и найдем $K_{1\text{расч}} \approx (1.33, 1.31, 1.26)$, $K_{2\text{расч}} \approx (1.00, 1.0, 0.91)$. Сравним их с теоретическими (точными) значениями $K_1 = 1.33$, $K_2 = 1.00$ и получим $|K_1 - K_{1\text{расч}}| \leq 0.07$, $|K_2 - K_{2\text{расч}}| \leq 0.09$. Следовательно, механизм (2.1) согласуется с ЗС с ошибкой 10% и его использование корректно при произвольном КЗ в любом безградиентном реакторе. Анализ показал, что подстановка этих же «экспериментальных» данных в равенства (2.11) дает значительно большие отклонения от теоретических значений. Следовательно, только механизм (2.1) согласуется с найденными ЗС, т.е. мультиэкспериментные нелинейные стехиометрические инварианты вида (10) позволили идентифицировать механизм реакции гидроалюминирования олефинов в любом безградиентном реакторе.



1.11. Релаксационные инварианты

Найдены выражения для неавтономных ЗС и времен релаксации (релаксационные инварианты) и рассмотрены примеры их использования для конкретных реакций.

Длительность переходного процесса в целом определяется кинетическими свойствами модели и характеризуется нелинейными временами релаксации, которые включают два этапа – время достижения окрестности устойчивого с.с. и время дальнейшего приближения к нему [53]. Количественная оценка времен релаксации связана с определением координат с.с. (решений систем нелинейных дифференциальных и алгебраических уравнений) и набора (спектра) собственных чисел (с.ч.), что невозможно в общем случае. Каждое с.ч. характеризует линейное время релаксации τ одного из реагентов. Классически общая оценка линейного времени релаксации τ производится по самому «медленному» реагенту (по ведущему с.ч.) и для ее расчета интегрирование динамической модели реакции не требуется [68]. Нелинейное время релаксации $\tau_{\text{нел}}$ теоретически бесконечно, не выражается через собственные числа и для его расчета требуется интегрирование динамической модели реакции, что не возможно в общем случае. Различные оценки $\tau_{\text{нел}}$ для изотермических реакций в квазистационарных условиях (при постоянстве концентраций основных веществ), т.е. в квазиоткрытых изотермических системах, приведены в [26]. Оценки $\tau_{\text{нел}}$ в открытых неизотермических системах (без предположения о постоянстве концентраций основных веществ) в литературе не описаны.

Механизм химической реакции опишем набором стадий

$$\sum_i a_{ij} A_j = \sum_j b_{ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s; \quad j = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Нестационарное протекание такой реакции по любому КЗ в открытом неизотермическом РИС описывается системой ОДУ

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + q_0 A_j^0 - q A_j, \quad j = 1, \dots, n; \quad i = 1, \dots, s, \quad (2)$$

$$T'(t) = \sum_i Q_i r_i + \alpha(T_x - T) + q_0 T^0 - q T, \quad (3)$$

где $T(t)$ – температура, б/р; q_0, q – начальная и текущая скорости потока, 1/с; A_j^0 и T^0 – н.у.; Q_i – тепловые эффекты стадий, 1/с;



α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора (в адиабатическом РИС $\alpha = 0$), 1/с; T_x – температура стенки реактора, б/р; $r_i = r_{+i}(k_{+i}, f_j) - r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ – произвольные (в том числе неидеальные) КЗ, 1/с; r_{+i}, r_{-i} – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $k_{\pm i0}$ – предэкспоненты, 1/с; $E_{\pm i}$ – энергии активации стадий, б/р; R – газовая постоянная; f_j – функции неидеальности, б/р. Для КЗ действующих масс (ЗДМ) $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{\pm i j}$. Для неидеального КЗ Марселина – де Донде (МДД) $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{\pm i j} \exp(f_j)$. Число и координаты с.с. (A_j^∞, T^∞) определяются корнями системы нелинейных алгебраических уравнений

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i^\infty + q_0 A_j^\infty - q A_j^\infty = 0, j = 1, \dots, n, \quad (4)$$

$$\sum_i Q_i r_i^\infty + \alpha(T_x - T^\infty) + q_0 T^\infty - q T^\infty = 0, \quad (5)$$

здесь r_i^∞ – стационарные скорости стадий. Если τ определять классически, т.е. по самому «медленному» реагенту A^* (или температуре) с минимальным по модулю (ведущим) с.ч. $\lambda^* = \min |\operatorname{Re} \lambda_j|$ вычисленным в с.с., то оно будет одинаково и для любых линейных комбинаций реагентов и температуры

$$\tau = \tau(A^*) = \tau(\sum_j \alpha_{mj} A_j^\infty, \sum_j \beta_{mj} A_j^\infty + T^\infty) = 1/\lambda^*, \quad (6)$$

где α_{mj}, β_{mj} – константы. Для применения соотношений (6) требуется найти решение нелинейной системы уравнений (4)–(5), что в общем случае не возможно. Если нелинейное время релаксации определять аналогично [53], т.е. как время достижения малой ε -окрестности с.с. по наиболее медленному реагенту, то оно тоже будет таким же для любых линейных комбинаций реагентов (аналогично и для температуры)

$$\tau_{\text{нел}}(A_j^*, \varepsilon) = \tau_{\text{нел}}(\sum_j \alpha_{mj} A_j, \varepsilon) = \{t: |A_j(A_j^\infty, \varepsilon) - A_j^\infty| \leq \varepsilon\}. \quad (7)$$

Для того чтобы применить соотношения (6)–(7) на практике, преобразуем исходную нелинейную систему (2)–(3) в линейную, учитывая что с.ч. линейных систем не зависят от координат с.с., а их интегрирование возможно в точном виде. Для этого воспользуемся свойствами закрытого РИС ($q = q_0 = 0$), в котором в любой момент времени при произвольном КЗ выполняются независимые стехиометрические автономные ЗС:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0 \equiv K_m^0, m = 1, 2, \dots, M = n - P, \quad (8)$$



где α_{mj} – константы, пропорциональные числу атомов m -го вида в j -м реагенте; P – ранг матрицы $(a_{+ij} - a_{-ij})$. Отметим, что эти ЗС сохраняются и в квазиоткрытом ($q = q_0 \neq 0$) РИС. При этом в закрытом и квазизакрытом неизотермическом РИС при любом КЗ скорости стадий связаны равенствами $\sum_j \alpha_{mj} \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i = 0$, $m = 1, 2, \dots, M$; $i = 1, \dots, s$. В закрытом и квазизакрытом адиабатическом РИС ($\alpha = 0$) выполняются также и независимые концентрационно-температурные автономные ЗС [30]:

$$\sum_j \beta_{mj} A_j + T = \sum_j \beta_{mj} A_j^0 + T^0 \equiv L_m^0, m = 1, 2, \dots, M, \quad (9)$$

где β_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии и тепловых эффектов стадий. В открытом неизотермическом РИС ($q \neq q_0$) ЗС (8) нарушаются и заменяются более общими ОДУ для сумм концентраций реагентов

$$\sum \alpha_{mj} A_j' = q_0 K_m^0 - q \sum \alpha_{mj} A_j, m = 1, 2, \dots, M. \quad (10)$$

В открытом адиабатическом РИС ($\alpha = 0$) ЗС (9) также нарушаются и заменяются ОДУ для сумм концентраций реагентов и температуры

$$\sum \beta_{mj} A_j' + T' = q_0 L_m^0 - q (\sum \beta_{mj} A_j + T), m = 1, 2, \dots, M. \quad (11)$$

Соотношения (10)–(11) являются линейными ОДУ относительно комбинаций реагентов и температуры и имеют аналитические решения ($m = 1, 2, \dots, M$)

$$I_m \equiv \sum \alpha_{mj} A_j = K_m^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)]/q, \quad (12)$$

$$I_{M+m} \equiv (\sum \beta_{mj} A_j + T) = L_m^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)]/q. \quad (13)$$

Эти решения выражают неавтономные ЗС (концентрационные и температурные релаксационные инварианты) химических реакций в открытом неизотермическом РИС, зависящие от механизма (стехиометрии) реакции, но не зависящие от вида КЗ. Из свойств этих инвариантов следует, что переходные процессы в открытом неизотермическом РИС характеризуются следующими особенностями:

1) с.с. реакции, состоящей из стадий (1), для любых стехиометрических сумм стационарных концентраций реагентов $\sum \alpha_{mj} A_j^\infty$ и температуры (только в адиабатическом РИС) $\sum \beta_{mj} A_j^\infty + T^\infty$ (назовем такие с.с. суммарными), всегда единственно и устойчиво, хотя при этом могут существовать несколько с.с. для каждого из реагентов и температуры;



2) движение к любому суммарному с.с. происходит монотонно, хотя переходные процессы для каждого из реагентов и температуры в отдельности могут быть не монотонными;

3) линейное время релаксации к суммарному с.с. остается постоянным в течение всей реакции и для любого механизма реакции определяется только скоростью реакционного потока

$$\tau = 1/q; \quad (14)$$

4) нелинейное время релаксации для любых заданных значений концентраций реагентов и температуры находится точно без интегрирования исходной модели (2)–(3) 2M способами

$$\tau_{\text{нел}}(t) = |\ln[(q \sum \alpha_{mj} A_j / K_m^0 - q_0)/(q - q_0)]|/q, \quad (15)$$

$$\tau_{\text{нел}}(t) = |\ln[q(\sum \beta_{mj} A_j + T)/L_m^0 - q_0]/(q - q_0)]|/q. \quad (16)$$

В ε -окрестности с.с. суммы концентраций реагентов и температуры принимают значения $q \sum \alpha_{mj} A_j = q(1 \pm \varepsilon) \sum \alpha_{mj} A_j^\infty$, $q(\sum \beta_{mj} A_j + T) = q(1 \pm \varepsilon) (\sum \beta_{mj} A_j^\infty + T^\infty)$. При этом равенства (15)–(16) принимают вид ($m = 1, 2, \dots, M$)

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[(q(1 \pm \varepsilon) \sum \alpha_{mj} A_j^\infty / K_m^0 - q_0)/(q - q_0)]|/q, \quad (17)$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[(q(1 \pm \varepsilon) (\sum \beta_{mj} A_j^\infty + T^\infty) / L_m^0 - q_0)/(q - q_0)]|/q, \quad (18)$$

где ε – размер окрестности суммарного с.с. ($\varepsilon = 0.01$ означает 1%-ю окрестность с.с.); знак ε берется «+», если подход к суммарному с.с. происходит «сверху» ($q > q_0$). Эти равенства выражают точные значения нелинейных времен релаксации через стехиометрию стадий реакции и не зависят от вида КЗ. Из (12)–(13) следует, что в пределе при $t \rightarrow \infty$, т.е. при дальнейшем приближении к суммарному с.с. $q \sum \alpha_{mj} A_j^\infty \rightarrow q_0 K_m^0$, $q(\sum \beta_{mj} A_j^\infty + T^\infty) \rightarrow q_0 L_m^0$ и равенства (17)–(18) принимают одинаковый вид

$$\tau_{\text{нел}} \rightarrow |\ln(\varepsilon q_0 / |q - q_0|)|/q. \quad (19)$$

Выражения (14) и (19) не зависят от вида механизма реакции, КЗ стадий и являются временными релаксационными инвариантами химических реакций в открытом неизотермическом РИС. При $q \rightarrow 0$ (слабо открытый неизотермический РИС) $\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \rightarrow \infty$. При $q \rightarrow \infty$ (открытый неизотермический РИС) $\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \rightarrow 0$. Равенства (14)–(19) применимы только при условии физичности окрестности с.с.

$$0 \leq \varepsilon \leq |q/q_0 - 1|. \quad (20)$$



Таким образом, концентрационные и температурные релаксационные инварианты (12)–(13) связаны с механизмом реакции и соотношениями между скоростями потоков. Они не зависят от значений кинетических параметров и КЗ стадий реакции. Следующие из них равенства (15)–(18) сохраняют связи с механизмом реакции и позволяют рассчитать время достижения любых заданных значений концентраций реагентов и температуры. Временные же релаксационные инварианты (14) и (19) не зависят от механизма реакции, определяются через скорости реакционного потока и позволяют определить точные значения линейного и нелинейного времен релаксации. Все эти инварианты могут быть использованы при решении ОЗ по идентификации механизмов химических реакций, протекающих по любым механизмам с произвольной кинетикой в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

Пример 1. Рассмотрим нелинейную схему реакции



по которой могут протекать реакции изомеризации и деструкции октена: 1) $C_8H_{16} = i-C_8H_{16}$, 2) $i-C_8H_{16} = 2C_4H_8$. Запишем для нее уравнения вида (2) в адиабатическом РИС

$$A' = -r_1 + q_0 A^0 - qA, B' = r_1 - r_2 + q_0 B^0 - qB, \\ C' = 2r_2 + q_0 C^0 - qC, \quad (1.2)$$

$$T' = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + \alpha(T_x - T) + q_0 T^0 - qT, \quad (1.3)$$

где r_1, r_2 – любые кинетические функции. Отсюда видно, что в закрытом ($q = q_0 = 0$) и в квазиоткрытом ($q = q_0 \neq 0$) неизотермическом РИС выполняется концентрационный ЗС (8):

$$2A + 2B + C = 2A^0 + 2B^0 + C^0 \equiv K_1^0, \quad (1.8)$$

а в закрытом адиабатическом РИС и температурный ЗС вида (9):

$$2Q_1 A - Q_2 C + 2T = 2Q_1 A^0 - Q_2 C^0 + 2T^0 \equiv L_1^0. \quad (1.9)$$

В открытом РИС ($q \neq q_0$) эти ЗС заменяются ОДУ (10)–(11):

$$2A' + 2B' + C' = q_0 K_1^0 - q(2A + 2B + C). \quad (1.10)$$

$$2Q_1 A' - Q_2 C' + 2T' = q_0 L_1^0 - q(2Q_1 A - Q_2 C + 2T). \quad (1.11)$$

Релаксационные инварианты (12)–(13) для этих уравнений запишутся

$$I_1 \equiv 2A + 2B + C = K_1^0 [q_0 + (q - q^0) \exp(-qt)]/q, \quad (1.12)$$

$$I_2 \equiv 2Q_1 A - Q_2 C + 2T = L_1^0 [q_0 + (q - q^0) \exp(-qt)]/q. \quad (1.13)$$



Времена релаксации (14)–(16) выразятся равенствами

$$\tau = 1/q. \quad (1.14)$$

$$\tau_{\text{нел}}(t) = |\ln[(q(2A + 2B + C)/K_1^0 - q_0)/(q - q_0)]|/q. \quad (1.15)$$

$$\tau_{\text{нел}}(t) = |\ln[q(2Q_1A - Q_2C + 2T)/L_1^0 - q_0]/(q - q_0)]|/q. \quad (1.16)$$

Пусть $q > q_0$, например, $q=1$, $q_0=0.9$, тогда подход к суммарному с.с. происходит «сверху» и знак ε в (17)–(18) берется «+»:

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[(q(1 + \varepsilon)(2A^\infty + 2B^\infty + C^\infty)/K_1^0 - q_0)/(q - q_0)]|/q. \quad (1.17)$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[(q(1 + \varepsilon)(2Q_1A^\infty - Q_2C^\infty + 2T^\infty)/L_1^0 - q_0)/(q - q_0)]|/q. \quad (1.18)$$

Отсюда следует одинаковая предельная оценка вида (19)–(20):

$$\tau_{\text{нел}} \rightarrow |\ln(\varepsilon q_0/|q - q_0|)|/q. \quad (1.19)$$

Из (20) находим допустимый размер окрестности с.с. $0 \leq \varepsilon \leq 1/9$ ($\sim 11\%$). Из (1.14) получим $\tau = 1$, а из (1.17) или (1.18) находим, что 1%-я окрестность суммарного с.с. достигается за $\tau_{\text{нел}}(0.01) \approx \approx 1.96$ с. Предельная оценка (1.19) дает близкое значение $\tau_{\text{нел}}(0.01) \approx 2.41$ с. Для 0.5%-й окрестности получим $\tau_{\text{нел}}(0.005) \approx \approx 2.35$ с и предельную оценку $\tau_{\text{нел}}(0.005) \approx 3.10$ с и т.д. Зададим два КЗ стадий в виде идеального ЗДМ

$$r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B, r_2 = k_{+2}B - k_{-2}C^2 \quad (1.21)$$

и КЗ с функциями неидеальности $f_A = A, f_B = B^2, f_C = C, f_\theta = 0$:

$$r_1 = k_{+1}A \exp(A) k_{-1}B \exp(B^2), r_2 = k_{+2}B \exp(B^2) k_{-2}C^2 \exp(2C), \quad (1.22)$$

где $k_{+1} = k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)$, $k_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT)$, $k_{+2} = k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)$, $k_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)$. Численное решение исходной нелинейной системы ОДУ (1.2)–(1.3) и точное решение преобразованной линейной системы ОДУ (1.12)–(1.13) для этих КЗ показано на рис. 1. Из рис. 1, а и б видно, что переходные процессы для реагентов и температуры (немаркированные кривые А, В, С и θ) различны для идеального (1.21) и неидеального (1.22) КЗ – времена релаксации по реагентам и температуре отличаются примерно в три раза (τ с 1 с до $1/3$ с, $\tau_{\text{нел}}(0.01)$ с 3 с до 1 с). Однако переходные процессы для комбинаций концентраций реагентов и температуры (релаксационные инварианты I_1, I_2) одинаковы и не зависят от вида КЗ.



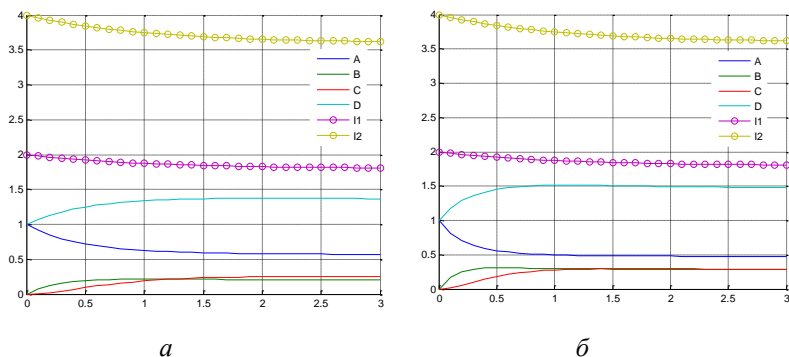


Рис. 1. Зависимости концентраций реагентов A, B, C , температуры T и концентрационного (1.12) и температурного (1.13) релаксационных инвариантов I_1, I_2 от времени для схемы (1.1) при $A^0 = 1, B^0 = 0, C^0 = 0, \theta^0 = 1, q_0 = 0.9, q = 1, Q_1 = Q_2 = 1, E_{+1} = E_{-1} = 1, E_{+2} = E_{-2} = 1, k_{+10} = 1, k_{-10} = 1, k_{+20} = 1, k_{-20} = 1$ для КЗ: a – идеального (1.21); b – неидеального (1.22)

Времена релаксации, рассчитанные по этим инвариантам, тоже не изменились и совпадают с теоретическими значениями (1.14)–(1.20) при любых КЗ. Отметим, что неавтономные ЗС (1.12)–(1.13) и нелинейные времена релаксации (1.15)–(1.18) выражаются через стехиометрию и тепловые эффекты стадий, т.е. могут использоваться при решении обратной задачи по идентификации механизмов химических реакций. При этом важно, что кривые I_1 и I_2 аналитически описываются формулами (1.12)–(1.13) и координаты точек на этих кривых рассчитываются точно для любых моментов времени. Например, для $t = \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10\}$ эти формулы дают $I_1 = \{2, 1.8736, 1.8271, 1.8100, 1.8037, 1.8013, 1.8005, 1.8002, 1.8001, 1.8000, 1.8000\}$ и $I_2 = \{4, 3.7472, 3.6541, 3.6199, 3.6073, 3.6027, 3.6010, 3.6004, 3.6001, 3.6000, 3.6000\}$, что совпадает с численными расчетами системы ОДУ (1.2)–(1.3). Как видно, в интервале времени $t = [2-3]$ значения инвариантов $I_1 = [1.83-1.81]$, $I_2 = [3.65-3.62]$ действительно достигают 1%-й окрестности суммарного с.с. Таким образом, релаксационные инварианты могут быть рассчитаны без решения исходной системы ОДУ. Построенные по



этим расчетным значениям зависимости инвариантов от времени должны быть монотонными и легко могут быть проверены экспериментально.

Пример 2. Рассмотрим схему нелинейной реакции



по которой могут взаимодействовать углеводороды

1) $C_2H_4 + C_3H_6 = C_5H_{10}$, 2) $C_2H_4 + C_5H_{10} = C_7H_{14}$, 3) $C_2H_4 + C_7H_{14} = C_9H_{18}$. Запишем для этой схемы уравнения вида (2)–(3) в РИС

$$A' = -r_1 - r_2 - r_3 + q_0 A^0 - qA, B' = -r_1 + q_0 B^0 - qB, \quad (2.2)$$

$$C' = r_1 - r_2 + q_0 C^0 - qC, D' = r_2 - r_3 + q_0 D^0 - qD, E' = r_3 + q_0 E^0 - qE,$$

$$T' = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + Q_3 r_3 + \alpha(T_x - T) + q_0 T^0 - qT, \quad (2.3)$$

где r_1, r_2, r_3 – любые кинетические функции. В закрытом и квазиоткрытом РИС выполняются два независимых концентрационных ЗС вида (8):

$$B + C + D + E = B^0 + C^0 + D^0 + E^0 \equiv K_1^0, \quad (2.8)$$

$$A + C + 2D + 3E = A^0 + C^0 + 2D^0 + 3E^0 \equiv K_2^0.$$

и два независимых температурных ЗС вида (9):

$$Q_1 B - Q_2(B + C) - Q_3 E + T = Q_1 B^0 - Q_2(B^0 + C^0) - Q_3 E^0 + \theta^0 \equiv L_1^0. \quad (2.9)$$

$$Q_1 B - Q_2 D - (Q_2 + Q_3)E + \theta = Q_1 B^0 - Q_2 D^0 - (Q_2 + Q_3)E^0 + T^0 \equiv L_2^0.$$

Из (2.2)–(2.3) и (2.8)–(2.9) следует, что в любом РИС

$$B' + C' + D' + E' = q_0 K_1^0 - q(B + C + D + E), \quad (2.10)$$

$$A' + C' + 2D' + 3E' = q_0 K_2^0 - q(A + C + 2D + 3E).$$

$$[Q_1 B + Q_2(B + C) - Q_3 E + T]' = q_0 L_1^0 - q[Q_1 B + Q_2(B + C) - Q_3 E + T], \quad (2.11)$$

$$[Q_1 B - Q_2 D - (Q_2 + Q_3)E + T]' = q_0 L_2^0 - q[Q_1 B - Q_2 D - (Q_2 + Q_3)E + T].$$

Релаксационные инварианты (12)–(13) для этих уравнений примут вид

$$I_1 \equiv q(B + C + D + E) = K_1^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad (2.12)$$

$$I_2 \equiv q(A + C + 2D + 3E) = K_2^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)].$$

$$I_3 \equiv q(Q_1 B + Q_2(B + C) - Q_3 E + T) = L_1^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad (2.13)$$

$$I_4 \equiv q(Q_1 B - Q_2 D - (Q_2 + Q_3)E + T) = L_2^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)].$$

С учетом (2.8)–(2.13) времена релаксации запишутся

$$\tau = 1/q. \quad (2.14)$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[q(1 + \varepsilon)(B^\infty + C^\infty + D^\infty + E^\infty)/K_1^0 - q_0]|/q. \quad (2.17)$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[q(1 + \varepsilon)(A^\infty + C^\infty + 2D^\infty + 3E^\infty)/K_2^0 - q_0]|/q.$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[q(1 + \varepsilon)(Q_1 B^\infty + Q_2(B^\infty + C^\infty) - Q_3 E^\infty + T^\infty)/L_1^0 - q_0]|/q - q_0|/q. \quad (2.18)$$



$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[q(1 + \varepsilon)(Q_1 B^\infty - Q_2 D^\infty - (Q_2 + Q_3)E^\infty + T^\infty)/L_2^0 - q_0 / |q - q_0|]| / q.$$

$$\tau_{\text{нел}} \rightarrow |\ln(\varepsilon q_0 / |q - q_0|)| / q. \quad (2.19)$$

Запишем идеальный ЗДМ для реакции (2.1):

$$r_1 = k_{+1}AB - k_{-1}C, \quad r_2 = k_{+2}AC - k_{-2}D, \quad r_3 = k_{+3}AD - k_{-3}E \quad (2.21)$$

и неидеальный КЗ вида $f_A = A, f_B = B^2, f_C = C, f_D = 0, f_E = E^2, f_T = 0$:

$$r_1 = k_{+1}AB \exp(A + B^2) - k_{-1}B \exp(B^2), \quad r_2 = k_{+2}AC \exp(A + C) - k_{-2}D,$$

$$r_3 = k_{+3}AD \exp(A) - k_{-3}E \exp(E^2), \quad (2.22)$$

где $k_{+1} = k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)$, $k_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT)$, $k_{+2} = k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)$, $k_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)$, $k_{+3} = k_{+30} \exp(-E_{+3}/RT)$, $k_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/RT)$. Результаты численного решения исходных ОДУ (2.2)–(2.3) и точное решение преобразованных ОДУ (2.12)–(2.13) для этих КЗ показаны на рис. 2.

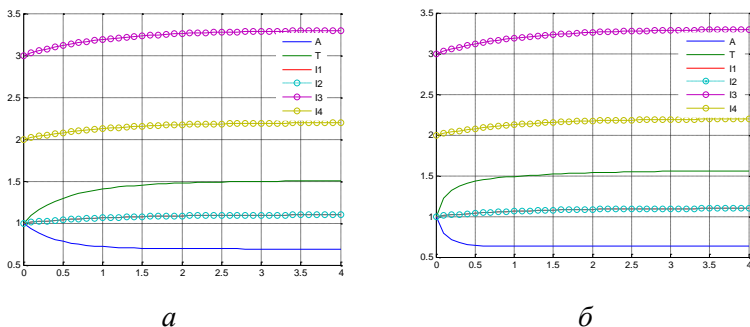


Рис. 2. Зависимости концентрации реагента A , температуры T и концентрационных (2.12) и температурных (2.13) релаксационных инвариантов $I_1 - I_4$ от времени для схемы (2.1) при $A_0 = 1, B_0 = 1, C_0 = 0, D_0 = 0, E_0 = 0, q_0 = 1.1, q = 1, k_{+10} = 1; k_{-10} = 1, k_{+20} = 1, k_{-20} = 1; k_{+30} = 1, k_{-30} = 1$ для КЗ: a – идеального (2.21); $б$ – неидеального (2.22)

Из рис. 2, a и $б$ видно, что переходные процессы для реагентов и температуры различны для идеального и неидеального КЗ, однако для релаксационных инвариантов они не изменились. На этих рисунках показан случай $q < q_0$, когда подход к суммарному с.с. происходит «снизу» и знак ε в (17)–(18) берется «–». При тех же значениях остальных кинетических параметров при любом КЗ равенства (2.14)–(2.19) дают $\tau = 1$ и 1%-ю окрестность



с.с. $\varepsilon = 0.01$ достигается за $\tau_{\text{нел}}(0.01) \approx 2.05$ с и $\tau_{\text{нел}}(0.01) \approx 2.21$ с. Таким образом, релаксационные инварианты могут быть рассчитаны без решения исходной системы ОДУ, так как кривые I_1 – I_4 аналитически описываются уравнениями (2.12)–(2.13) и координаты точек на этих кривых могут быть найдены точно для любых моментов времени. Построенные по этим значениям графики неавтономных ЗС, представляющих собой монотонные зависимости от времени, можно проверить экспериментально и использовать для идентификации механизма химической реакции.

1.12. Реакции с неидеальной кинетикой

Установлены нестехиометрические линейные КИ по данным нестационарных экспериментов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

Пусть реакция с участием веществ A_j включает стадии

$$a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \dots + a_{in}A_n = b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \dots + b_{in}A_n, \quad (1)$$

Динамика реакции (1) в открытом неизотермическом РИС описывается ОДУ

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0A_{j0} - qA_j, \quad (2)$$

$$T' = \sum_i r_i Q_i + \alpha(T_x - T) + q_0T_0 - qT, \quad (3)$$

где $r_i(A_j, T, f_j)$ – неидеальный неизотермический КЗ общего вида, 1/с; A_j – концентрации реагентов, мол. доли; T – температура, б/р; f_j – функции неидеальности реагентов, б/р; A_{j0} , T_0 – н.у.; q_0 , q – начальная и текущая скорости потока в реакторе, 1/с; T_x – температура стенки реактора, б/р; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р. Запишем для каждой элементарной стадии неидеальный КЗ общего вида, согласованный с термодинамикой [51–54]:

$$r_i(A_j, T) = r_i^0(A_j, T)[\exp(\sum a_{ij}\mu_j) - \exp(\sum b_{ij}\mu_j)], \quad i = 1, \dots, s, \quad (4)$$

где $r_i^0 > 0$ – кинетические множители; r_i/r_i^0 – термодинамические функции скорости; μ_j – псевдохимические потенциалы реагентов, б/р [49] (индекс 0 соответствует идеальной кинетике)



$$\mu_j = m_j/RT = \mu_{j0}(T) + \ln A_j + f_j(A_j, T), \quad (5)$$

здесь m_j – химические потенциалы реагентов. Будем считать, что для КЗ (2)–(5) термодинамические ограничения (симметрия потенциалов, их положительность, существование функции Ляпунова) выполняются. Соотношения (4)–(5) выражают различные КЗ с учетом термодинамики реакции. В идеальных системах $f_j = 0$ и они совпадают с ЗДМ $r_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT) \Pi A_j^{a_{ij}} - k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT) \Pi A_j^{b_{ij}}$, где k_{i0} , k_{-i0} – предэкспоненты констант скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; E_i , E_{-i} – энергии активации стадий; R – газовая постоянная. В неидеальных системах μ_j и f_j могут быть заданы различным (допустимым) образом. В закрытых системах ($q = q_0 = 0$) число линейных стехиометрических ЗС по правилу Гиббса [69] равно

$$N = n - \text{rank}(b_{ij} - a_{ij}), \quad (6)$$

где rank – ранг стехиометрической матрицы. Такие ЗС сохраняются в неидеальных системах и имеют вид

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_{j0}, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

где α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий реакции. В изолированных идеальных и неидеальных системах (при $\alpha = 0$) могут также выполняться и температурные нестехиометрические линейные ЗС

$$\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T = \sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

где β_{kj} , β_k – константы, зависящие от температурных параметров. Для открытых идеальных и неидеальных систем (при $q \neq q_0$) алгебраические ЗС (7)–(8) нарушаются, но формируются более общие линейные дифференциальные ЗС вида ($k = 1, 2, \dots$)

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j' = q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_{j0} - q \sum_j \alpha_{mj} A_j, \quad m = 1, 2, \dots, N. \quad (9)$$

$$\sum_j \beta_{kj} A_j' + \beta_k T' = q_0 (\sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0) - q (\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T), \quad (10)$$

Проинтегрируем эти линейные ОДУ ($k = 1, 2, \dots$):

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_{j0} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m = 1, 2, \dots, N. \quad (11)$$

$$q (\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T) = (\sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0) [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad (12)$$

Исключим время из каждой пары этих равенств и найдем концентрационные и температурные нестехиометрические линейные ЗС, которые выполняются при любом КЗ с любыми функциями неидеальности ($k = 1, 2, \dots$):

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j \sum_j \beta_{mj} A_{j0} = \sum_j \beta_{mj} A_j \sum_j \alpha_{mj} A_{j0}, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (13)$$



$$\sum_j \alpha_{mj} A_j (\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \beta_k T_0) = (\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T) \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad (14)$$

Эти ЗС зависят не только от стехиометрических и температурных параметров реакции, но и от начальных условий. Кроме того, эти ЗС могут быть использованы при решении обратной задачи, связанной с установлением механизма протекания реакции. Для этого перепишем ЗС (13) и (14) в удобном для экспериментальной проверки виде с постоянной правой частью (где знаменатели должны быть отличны от нуля)

$$K_m \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j / \sum_j \beta_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_0 / \sum_j \beta_{mj} A_0, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (15)$$

$$L_k \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j / (\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T) = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} / (\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \beta_k T_0), \quad k = 1, 2, \dots \quad (16)$$

Для решения ОЗ для конкретной реакции необходимо измерить значения концентраций реагентов и температуры в различные моменты времени, подставить их в ЗС (15)–(16) и проверить выполнение этих ЗС с учетом ошибок измерений.

Пример 1. Рассмотрим одностадийную реакцию



протекающую в неизотермическом безградиентном реакторе по неидеальному КЗ (4) с псевдохимическими потенциалами (5):

$$\mu_A = \ln A + f_A, \quad \mu_B = \ln B + f_B, \quad \mu_C = \ln C + f_C, \quad (1.2)$$

где A, B, C – концентрации реагентов; $f_A = A, f_B = B^2, f_C = ABC$ – произвольно заданные функции неидеальности реагентов. Запишем для такой системы ОДУ вида (2)–(5):

$$A' = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = -r_1 + q_0 B_0 - qB, \quad C' = r_1 + q_0 C_0 - qC, \quad (1.3)$$

$$T' = r_1 Q_1 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT,$$

где $r_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT) A B \exp(A) \exp(B^2) - k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT) C \exp(ABC)$.

Для этой системы $\alpha_{11} = -\alpha_{12} = 1, \alpha_{13} = 0, \alpha_{21} = \alpha_{22} = 1, \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0, \alpha_{32} = \alpha_{33} = 1, \beta_{11} = 1, \beta_{12} = \beta_{13} = 0, \beta_1 = 1, \beta_{21} = 0, \beta_{22} = 1, \beta_{23} = 0, \beta_2 = 1, \beta_{31} = \beta_{32} = 0, \beta_{33} = 1, \beta_3 = -1$ и соотношения (9)–(10) примут вид

$$A' - B' = q_0(A_0 - B_0) - q(A - B). \quad (1.4)$$

$$A' + C' = q_0(A_0 + C_0) + q(A + C).$$

$$B' + C' = q_0(B_0 + C_0) + q(B + C).$$

$$A Q_1 + T' = q_0(A_0 Q_1 + T_0) - q(A Q_1 + T).$$

$$B Q_1 + T' = q_0(B_0 Q_1 + T_0) - q(B Q_1 + T).$$

$$C Q_1 - T' = q_0(C_0 Q_1 - T_0) - q(C Q_1 - T).$$

Решения этих ОДУ в форме (11)–(12) соответственно запишутся



$$q(A - B) = q_0(A_0 - B_0) + (q - q_0)(A_0 - B_0)\exp(-qt). \quad (1.5)$$

$$q(A + C) = q_0(A_0 + C_0) + (q - q_0)(A_0 + C_0)\exp(-qt). \quad (1.6)$$

$$q(B + C) = q_0(B_0 + C_0) + (q - q_0)(B_0 + C_0)\exp(-qt). \quad (1.7)$$

$$q(AQ_1 + T) = q_0(A_0Q_1 + T_0) + (q - q_0)(A_0Q_1 + T_0)\exp(-qt). \quad (1.8)$$

$$q(BQ_1 + T) = q_0(B_0Q_1 + T_0) + (q - q_0)(B_0Q_1 + T_0)\exp(-qt). \quad (1.9)$$

$$q(CQ_1 - T) = q_0(C_0Q_1 - T_0) + (q - q_0)(C_0Q_1 - T_0)\exp(-qt). \quad (1.10)$$

Разбивая эти шесть равенств на все возможные пары и исключая из них время, найдем $6!/(3! \times 3!) = 20$ нестехиометрических линейных ЗС, справедливых при любом КЗ. Приведем для краткости только два из них, полученные, например, из пар (1.5)–(1.6) и (1.7)–(1.8) соответственно

$$(A + C)(A_0 - B_0) = (A - B)(A_0 + C_0). \quad (1.11)$$

$$(AQ_1 + T)(B_0 + C_0) = (B + C)(A_0Q_1 + T_0). \quad (1.12)$$

Применим эти ЗС для решения ОЗ. Решим вначале прямую задачу, например, при $k_{10} = k_{-10} = 1$, $q_0 = 1$, $q = 1/2$, $T_x = 2/3$, $E_1 = -E_{-1} = 2$, $R = 2$, $\alpha = 0$, $A_0 = B_0 = 1/2$, $C_0 = 0$, $T_0 = 1$, $Q_1 = 1$ и примем расчетные нестационарные данные за экспериментальные. Пусть для трех различных моментов времени $t = (1, 2, 3)$ они составили $A \approx B \approx (0.52, 0.54, 0.55)$, $C \approx (0.17, 0.28, 0.34)$, $T \approx (1.57, 1.91, 2.11)$. Подставим эти значения в ЗС (1.11)–(1.12) и убедимся, что они приближенно выполняются. Следовательно, ЗС (1.11)–(1.12) согласуются со схемой реакции (1.1).

Пример 2. Рассмотрим реакцию



протекающую через две стадии



по неидеальному КЗ вида (4) с потенциалами вида (5), например

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_{A0} + \ln A + A^{3/4}, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + B^{1/2}, \\ \mu_C &= \mu_{C0} + \ln C + C^{1/4}, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + D^{1/8}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Запишем уравнения (2)–(5) для схемы (2.2):

$$\begin{aligned} A' &= -r_1 + q_0A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_2 + q_0B_0 - qB, \\ C' &= r_2 + q_0C_0 - qC, \quad D' = r_2 + q_0D_0 - qD, \\ T' &= r_1Q_1 + r_2Q_2 + \alpha(T_x - T) + q_0T_0 - qT, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где $r_1 = k_{10}\exp(-E_1/RT)A\exp(A^{3/4}) - k_{-10}\exp(-E_{-1}/RT)B\exp(B^{1/2})$,
 $r_2 = k_{20}\exp(-E_2/RT)B\exp(B^{1/2}) - k_{-20}\exp(-E_{-2}/RT)CD\exp(C^{1/4})\exp(D^{1/8})$.
 Для системы (2.4) соотношения (9)–(10) примут вид



$$\begin{aligned}
A' + B' + C' &= q_0(A_0 + B_0 + C_0) + q(A + B + C), \\
A' + B' + D' &= q_0(A_0 + B_0 + D_0) + q(A + B + D), \\
C' - D' &= q_0(C_0 - D_0) - q(C - D), \\
A Q_1 - C Q_2 + T' &= q_0(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - C Q_2 + T), \\
A Q_1 - D Q_2 + T' &= q_0(A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - D Q_2 + T).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Запишем решения этих ОДУ в форме (11)–(12) соответственно

$$\begin{aligned}
q(A + B + C) &= q_0(A_0 + B_0 + C_0) + (q - q_0)(A_0 + B_0 + C_0)\exp(-qt), \\
q(A + B + D) &= q_0(A_0 + B_0 + D_0) + (q - q_0)(A_0 + B_0 + D_0)\exp(-qt), \\
q(C - D) &= q_0(C_0 - D_0) + (q - q_0)(C_0 - D_0)\exp(-qt), \\
q(A Q_1 - C Q_2 + T) &= q_0(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) + (q - q_0)(A_0 Q_1 - \\
&\quad - C_0 Q_2 + T_0)\exp(-qt), \\
q(A Q_1 - D Q_2 + T) &= q_0(A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) + (q - q_0)(A_0 Q_1 - \\
&\quad - D_0 Q_2 + T_0)\exp(-qt).
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Из этих равенств после исключения t следуют $5!/(2! \times 3!) = 10$ нестехиометрических линейных ЗС для неидеальных КЗ (приведем некоторые из них):

$$\begin{aligned}
(A + B + C)(C_0 - D_0) &= (C - D)(A_0 + B_0 + C_0), \\
(A + B + D)(C_0 - D_0) &= (C - D)(A_0 + B_0 + D_0), \\
(C - D)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) &= (A Q_1 - C Q_2 + T)(C_0 - D_0), \\
(A + B + C)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) &= (A Q_1 - C Q_2 + T)(A_0 + B_0 + C_0), \\
(A + B + D)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) &= (A Q_1 - C Q_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0) \text{ и др.}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Перепишем их в виде (15)–(16), удобном для экспериментальной проверки

$$\begin{aligned}
K_1 &= (C - D) / (A + B + C) = (C_0 - D_0) / (A_0 + B_0 + C_0), \\
K_2 &= (C - D) / (A + B + D) = (C_0 - D_0) / (A_0 + B_0 + D_0), \\
L_1 &= (C - D) / (A Q_1 - C Q_2 + T) = (C_0 - D_0) / (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0), \\
L_2 &= (A Q_1 - C Q_2 + T) / (A + B + C) = (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) / (A_0 + B_0 + C_0), \\
L_3 &= (A Q_1 - C Q_2 + T) / (A + B + D) = (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) / (A_0 + B_0 + D_0) \text{ и др.}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Пример 3. Если же реакция (2.1) протекает по другой схеме



по тому же КЗ (4) с потенциалами (2.3), то уравнения (2)–(5) примут вид

$$\begin{aligned}
A' &= -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_2 + q_0 B_0 - qB, \\
C' &= r_1 + q_0 C_0 - qC, \quad D' = r_2 + q_0 D_0 - qD, \\
T' &= r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Для системы (3.2) соотношения (9)–(10) запишутся



$$\begin{aligned}
A' + C' &= q_0(A_0 + C_0) + q(A + C), \\
A' + B' + D' &= q_0(A_0 + B_0 + D_0) + q(A + B + D), \\
A'Q_1 - D'Q_2 + T' &= q_0(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) - q(AQ_1 - DQ_2 + T), \\
C'Q_1 - D'Q_2 + T' &= q_0(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) - q(CQ_1 - DQ_2 + T).
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Запишем решения этих ОДУ в форме (11)–(12) соответственно

$$\begin{aligned}
q(A + C) &= q_0(A_0 + C_0) + (q - q_0)(A_0 + C_0)\exp(-qt), \\
q(A + B + D) &= q_0(A_0 + B_0 + D_0) + (q - q_0)(A_0 + B_0 + D_0)\exp(-qt), \\
q(AQ_1 - DQ_2 + T) &= q_0(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) + (q - q_0)(A_0Q_1 - \\
&\quad - D_0Q_2 + T_0)\exp(-qt), \\
q(CQ_1 - DQ_2 + T) &= q_0(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) + (q - q_0)(C_0Q_1 - \\
&\quad - D_0Q_2 + T_0)\exp(-qt).
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Из этих равенств следуют $4!/(2! \times 2!) = 6$ нестехиометрических линейных ЗС, справедливых при неидеальных КЗ

$$\begin{aligned}
(A + C)(A_0 + B_0 + D_0) &= (A + B + D)(A_0 + C_0), \\
(A + C)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= (AQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + C_0), \\
(A + C)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + C_0), \\
(A + B + D)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= (AQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0), \\
(A + B + D)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0), \\
(AQ_1 - DQ_2 + T)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0).
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Как видно, эти ЗС отличаются от ЗС (2.7), поэтому могут быть использованы для решения обратной задачи, связанной с уточнением механизма реакции (2.1) при описании ее кинетики неидеальными КЗ. Перепишем ЗС (3.5) в виде (15)–(16):

$$\begin{aligned}
K_1 &= (A + C)/(A + B + D) = (A_0 + C_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\
L_1 &= (AQ_1 - DQ_2 + T)/(A + C) = (A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + C_0), \\
L_2 &= (AQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = (A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\
L_3 &= (CQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = (C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\
L_4 &= (CQ_1 - DQ_2 + T)/(AQ_1 - DQ_2 + T) = \\
&\quad (C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0).
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Применим ЗС (2.8) и (3.6) для решения ОЗ по уточнению механизма реакции (2.1). Измерим нестационарные концентрации реагентов и температуры, подставим их в любые из ЗС (2.8) и (3.6) и проверим выполнение последних с учетом ошибок измерений. Пусть для реакции (2.1) в моменты времени $t = (0, 1, 2, 3, 4, 5)$ при $A_0=1, B_0=0, C_0=0, D_0=0, T_0=1, Q_1=1, Q_2=1$ получены с ошибкой 5% следующие экспериментальные данные: $A \approx (1,$



0.81, 0.81, 0.84, 0.86, 0.87), $B \approx (0, 0.46, 0.52, 0.58, 0.62, 0.64)$, $C \approx (0, 15, 0.34, 0.40, 0.43, 0.45)$, $D \approx (0, 15, 0.35, 0.41, 0.42, 0.43)$, $T \approx (1, 1.03, 2.18, 2.84, 3.17, 3.35)$. Тогда для схемы (2.2) согласно (2.8) теоретическое (точное) значение $3C L_2 = (AQ_1 - CQ_2 + T)/(A + B + C) = 2$, а экспериментальные (приближенные) значения $L_2 \approx (2, 1.96, 1.98, 1.97, 1.98, 1.96)$ согласуются с точным значением с ошибкой порядка 5%. При этом для схемы (3.1) согласно (3.6) точное значение $3C L_3 = (CQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = 1$, а экспериментальные значения $L_3 \approx (1, 1.53, 1.70, 1.74, 1.76, 1.77)$ отличаются от точного значения на 50-70%. Следовательно, реакция (2.1) протекает по схеме (2.2).

1.13. Стационарный изотермический реактор неполного смешения с диффузией

Приведен подход к определению инвариантов для химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих стационарно в открытом изотермическом реакторе с продольной и радиальной диффузией реагентов (реакторе неполного смешения, РНС). Исследованы следующие из инвариантов диссипативные структуры, описывающие распределение комплексов концентраций реагентов в РНС в зависимости от соотношений между коэффициентами диффузии реагентов.

Для химических реакций, протекающих в открытых изотермических реакторах с продольной и радиальной диффузией реагентов (реакторах неполного смешения, РНС), КИ выражаются через решения дифференциальных уравнений в частных производных (уравнений математической физики) [68, 71, 73]. Такие уравнения, как правило, не решаются аналитически [71] и соответствующие им ЗС не всегда можно установить точно. При численном решении таких уравнений для расчета концентраций реагентов требуется знание конкретного вида КЗ стадий, обычно это ЗДМ, а также величин констант скоростей элементарных стадий механизма реакции. Соответственно рассчитанные теоретически распределения концентраций реагентов и ЗС тоже будут определяться только приближенно. В связи с этим пред-



ставляет интерес исследовать ЗС для химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих в открытом РНС, с учетом диффузий реагентов.

В настоящее время в литературе описаны точные ЗС для химических реакций на основе ЗДМ, протекающих в реакторах идеального смешения и вытеснения без учета диффузии. Учет более общих (неидеальных) КЗ и влияния диффузии (модель РНС) на кинетические закономерности химических реакций представляет собой более сложную задачу, связанную с существованием пространственно-неоднородных распределений концентраций реагентов (диссипативных структур, ДС), возможность возникновения которых отмечалось ещё в первых работах по моделированию РНС [73]. В монографиях [56, 74-80] показано, что макрокинетические модели типа «реакция + диффузия» в виде дифференциальных уравнений в частных производных могут демонстрировать различные ДС (стоячие, бегущие, квазистохастические и другие волны.). В трехмерном пространстве такие структуры представляют собой волнистые поверхности, напоминающие по форме горы, овраги, морскую рябь и др., а ЗС можно наблюдать в виде горизонтальных плоскостей (полный «штиль»), что удобно для их экспериментальной проверки. Ниже дано развитие этого направления исследований с учетом возможного отклонения КЗ от ЗДМ и установление ЗС для химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих в стационарном режиме в открытом изотермическом РНС с учетом продольной и радиальной диффузий реагентов. В этом реакторе ЗС представляют собой ДС (многомерные функции от концентраций реагентов в разных точках реактора), зависящие от стехиометрии механизма реакции и коэффициентов диффузии реагентов.

Рассмотрим реакцию, протекающую через стадии

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

Стационарный режим протекания такой реакции по произвольному КЗ в открытом изотермическом РНС с учетом продольной и радиальной диффузии реагентов (неоднородное распределение концентраций реагентов по длине и радиусу реактора) описывается системой дифференциальных уравнений в частных



производных второго порядка относительно неизвестных концентраций реагентов [56]:

$$q(\partial A_j / \partial x + \partial A_j / \partial y) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + D_j (\partial^2 A_j / \partial x^2 + \partial^2 A_j / \partial y^2), \quad (2)$$

где $A_j(x, y)$ – текущие концентрации реагентов, мол. доли; x – текущая длина реактора, б/р; y – текущий радиус реактора, б/р; q – скорость реакционного потока, 1/с; $r_i(k_i, A_j, \mu)$ – скорости стадий по некоторому произвольному (включая идеальный) кинетическому закону, 1/с; k_i – константы скоростей стадий, 1/с; μ – параметр, характеризующий отклонение КЗ от идеального, б/р ($\mu = 0$ – идеальный КЗ); D_j – коэффициенты диффузии реагентов, 1/с. Зададим н.у.

$$A_j(x, 0) = A_j^0, \quad A_j(0, y) = A_j^0, \quad (3)$$

где A_j^0 – концентрации реагентов на входе реактора. Система уравнений (2)–(3), назовем ее исходной, состоит из n взаимосвязанных нелинейных по концентрациям реагентов уравнений, каждое из которых зависит от стехиометрии стадий механизма реакции (1), скорости потока в реакторе, коэффициентов диффузии реагентов и, что особенно важно для решения обратной задачи по идентификации предполагаемых механизмов реакций – от вида КЗ их стадий. Решения этой системы описывают ДС (пространственные распределения концентраций) в открытом изотермическом стационарном РНС с двумерной диффузией реагентов. Непосредственное исследование такой системы в общем случае не может быть выполнено точно [71]. Воспользуемся для расчета ЗС более простыми уравнениями, которые следуют из исходной системы и выражают необходимые условия существования ЗС. Построим такие уравнения и найдем соответствующие пространственные распределения концентраций в зависимости от степени открытости реактора (скорости потока) и соотношений между коэффициентами диффузии реагентов.

Для закрытого реактора ($q = 0$) без диффузии ($D_j = 0$) с учетом ЗС атомов реагентов и соотношений между скоростями стадий из уравнений (2)–(3) следуют точные линейные алгебраические соотношения, связывающие независимые стехиометрические комплексы концентраций реагентов

$$K_m(x, y) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j(x, y) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0 \equiv K_m^0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$



где α_{mj} – константы, определяемые стехиометрией стадий; $N = n - P$; P – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов ($b_{ij} - a_{ij}$). Комплексы (4) не зависят от вида КЗ стадий и выполняются в любой точке пространства реактора, т.е. выражают пространственно-однородные стехиометрические концентрационные ЗС, которые совпадают с аналогичными ЗС для закрытых сосредоточенных систем.

Для открытого реактора ($q > 0$) без диффузии ($D_j = 0$) из исходных уравнений (2)–(3) с учетом (4) следуют максимально «укороченные» уравнения относительно тех же комплексов (4) концентраций реагентов

$$\partial K_m / \partial x + \partial K_m / \partial y = 0, m = 1, 2, \dots, N. \quad (5)$$

Эта система уравнений качественно отличается от (2) тем, что состоит из меньшего числа $N < n$ независимых друг от друга и от вида КЗ стадий однотипных (подобных друг другу) уравнений относительно N неизвестных комплексов. Это означает, что порядок этой системы уравнений может быть понижен до минимума и для ее решения достаточно решить только одно из них. Точное решение [71] любого из них можно записать в виде $K_m(x, y) = K_m^0$, откуда с учетом (4) следует $\sum_j \alpha_{mj} A_j(x, y) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0$, а решения остальных уравнений имеют такой же вид, т.е. совпадают с комплексами (4).

Для открытого реактора с равной диффузией ($D_j = D \neq 0$) из (2)–(4) следуют более общие дифференциальные уравнения, связывающие те же комплексы (4):

$$q(\partial K_m / \partial x + \partial K_m / \partial y) = D(\partial^2 K_m / \partial x^2 + \partial^2 K_m / \partial y^2), m = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

Эта система тоже состоит из меньшего числа независимых друг от друга и от вида КЗ стадий однотипных уравнений, число которых равно числу неизвестных, и для ее решения достаточно решить одно из них. Анализ показал, что эти уравнения не решаются точно, но их приближенные численные решения, выражающие ЗС в открытом РНС с равномерной диффузией, практически совпадают с соответствующими точными решениями (4) в РНС без диффузии. Таким образом, в открытом РНС комплексы вида (4) сохраняются до тех пор, пока коэффициенты диффузии остаются равными. Далее комплексы вида (4) будем называть диффузионно-однородными.



Для открытого реактора с неравной диффузией ($D_j \neq D$) из (2)–(4) следуют более общие дифференциальные уравнения, связывающие комплексы вида (4) с другим видом комплексов, зависящих от коэффициентов диффузии реагентов

$$q(\partial K_m / \partial x + \partial K_m / \partial y) = \partial^2 M_m / \partial x^2 + \partial^2 M_m / \partial y^2, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

где $M_m(x, y) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j D_j(x, y) = \sum_j \alpha_{mj} D_j A_j^0$ – диффузионно-неоднородные комплексы. Система (7) также не зависит от вида КЗ стадий, но не может быть выражена через одинаковые комплексы и не решается однозначно относительно них. Поэтому для расчета значений комплексов необходимо «вернуться» к исходным уравнениям (2) и исследовать их решения при различных предположениях о виде КЗ и соотношениях между скоростями стадий и коэффициентами диффузии, например, в кинетической, промежуточной и диффузионной областях. Такой прием анализа диффузионной кинетики согласуется с гипотезой «...условия диффузионного транспорта могут приближенно считаться независимыми от протекания химической реакции» [74]. Эти решения могут существенно отличаться от комплексов (4) по мере удаления от начала реактора, но с учетом н.у. должны совпадать с этими комплексами в начале реактора.

Приведенные выше соотношения показывают, что в открытом РНС с ростом дифференциации коэффициентов диффузии реагентов линейные стехиометрические законы и соответствующие им комплексы концентраций реагентов существенно изменяются. Диффузионно-однородные комплексы находятся точно, а диффузионно-неоднородные комплексы могут быть рассчитаны только приближенно. На трехмерных графиках зависимостей от длины и радиуса реактора однородные и неоднородные комплексы отражаются полностью и представляют собой диссипативные структуры в виде горизонтальных плоскостей и кривых поверхностей, соприкасающихся вблизи начала реактора. На двухмерных графиках зависимостей от длины или радиуса (соответственно при постоянном радиусе или длине) могут быть показаны только различные сечения (плоские проекции) этих структур, которые выглядят как горизонтальные или кривые линии, касающиеся друг друга вблизи начала реактора.



При решении ОЗ для проверки соответствия предполагаемого механизма реакции экспериментальным данным нужно измерить значения концентраций реагентов в любых точках или сечениях реактора (например, в начале и на выходе) и вычислить отклонения от теоретических значений, найденных с помощью ЗС при равномерной и неравномерной диффузии. Если все отклонения будут меньше ошибок измерений, то данный механизм согласуется с экспериментальными данными и адекватно описывает кинетические закономерности протекания реакции. В противном случае исследуемый механизм реакции не отвечает экспериментальным данным. При этом требуется рассмотреть другой механизм с установлением его ЗС, определением с помощью ЗС значений концентраций реагентов в любых точках или сечениях реактора и вычислением их отклонений от экспериментальных значений.

Пример. Рассмотрим реакцию $A = C + D$ (распада, разложения, диссоциации и т.п.), которая предположительно может протекать по различным альтернативным механизмам. Пусть первый из них имеет вид



Запишем для этого механизма уравнения вида (2) для открытого изотермического РНС

$$\begin{aligned} q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) &= -r_1 + D_A(\partial^2 A/\partial x^2 + \partial^2 A/\partial y^2), \\ q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) &= r_1 - r_2 + D_B(\partial^2 B/\partial x^2 + \partial^2 B/\partial y^2), \\ q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) &= r_2 + D_C(\partial^2 C/\partial x^2 + \partial^2 C/\partial y^2), \\ q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) &= r_2 + D_D(\partial^2 D/\partial x^2 + \partial^2 D/\partial y^2), \end{aligned} \quad (1.2)$$

где A , B , C и D – концентрации реагентов; r_1 , r_2 – произвольные кинетические функции стадий. Эта система включает четыре взаимосвязанных нелинейных по концентрациям реагентов уравнения, которые зависят от стехиометрии механизма реакции, скорости потока, коэффициентов диффузии и вида КЗ стадий. Решения этой системы описывают пространственные распределения концентраций в реакторе под влиянием продольной и радиальной диффузии реагентов. Найдем эти распределения для механизма (1.1) в зависимости от скорости потока и соотношений между коэффициентами диффузии.



Из соотношений между скоростями стадий в исходных уравнениях (1.2) следует, что в закрытом РНС без диффузии для механизма (1.1) выполняются два ($P = 2$, $N = 4 - 2 = 2$) точных независимых ЗС вида (4), образующих два точных независимых диффузионно-однородных комплекса концентраций реагентов

$$K_1(x, y) \equiv A(x, y) + B(x, y) + C(x, y) = A^0 + B^0 + C^0, \quad (1.3)$$

$$K_2(x, y) \equiv C(x, y) - D(x, y) = C^0 - D^0.$$

При н.у. $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$ они принимают вид

$$K_1(x, y) \equiv A + B + C = 1, \quad K_2(x, y) \equiv C - D = 0. \quad (1.4)$$

В открытом РНС с равномерной диффузией из уравнений (1.2) следуют два уравнения вида (6), связывающие два эти диффузионно-однородных комплекса

$$q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 K_1/\partial x^2 + \partial^2 K_1/\partial y^2, \quad (1.5)$$

$$q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 K_2/\partial x^2 + \partial^2 K_2/\partial y^2.$$

Эта система отличается от (1.2) тем, что состоит из меньшего числа $2 < 4$ независимых друг от друга и от вида КЗ стадий однотипных уравнений относительно двух неизвестных комплексов. Как было отмечено выше, для ее решения достаточно решить одно из них. Решим, например, первое $K_1(x, y) = K_1^0$, откуда с учетом (1.3) следует $K_1(x, y) \equiv A(x, y) + B(x, y) + C(x, y) = A^0 + B^0 + C^0$. Тогда решение второго из уравнений (1.5) отличается только выражением для комплекса и имеет вид $K_2(x, y) \equiv C(x, y) - D(x, y) = C^0 - D^0$. Как видно, оба эти комплекса совпадают с (1.3) и соответствующие им диссипативные структуры, полученные в результате решения уравнений (1.5), показаны на рис. 1, а.

В открытом РНС с неравномерной диффузией из уравнений (1.2) следуют уравнения вида (7), связывающие диффузионно-однородные и неоднородные комплексы

$$q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 M_1/\partial x^2 + \partial^2 M_1/\partial y^2, \quad (1.6)$$

$$q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 M_2/\partial x^2 + \partial^2 M_2/\partial y^2,$$

где $M_1 \equiv D_A A(x, y) + D_B B(x, y) + D_C C(x, y)$, $M_2 \equiv D_C C(x, y) - D_D D(x, y)$ – диффузионно-неоднородные комплексы. Система (1.6) также не зависит от вида КЗ стадий, но как отмечено выше, не может быть решена точно относительно комплексов. Результаты численного расчета распределений концентраций реагентов при



различных соотношениях между скоростями стадий и коэффициентами диффузии, полученные в результате решения исходных уравнений (1.2) для ЗДМ, показаны на рис. 1, б–г. Как видно из рис. 1, эти решения отличаются от комплексов (4) по мере удаления от начала реактора, но совпадают с ними в начале реактора. В кинетической области (рис. 1, б) области они мало отличаются от решений при равной диффузии (рис. 1, а). В диффузионной области (рис. 1, в–г) с ростом значений констант скоростей стадий они все больше отклоняются от решений при равномерной диффузии и стабилизируются в конце реактора.

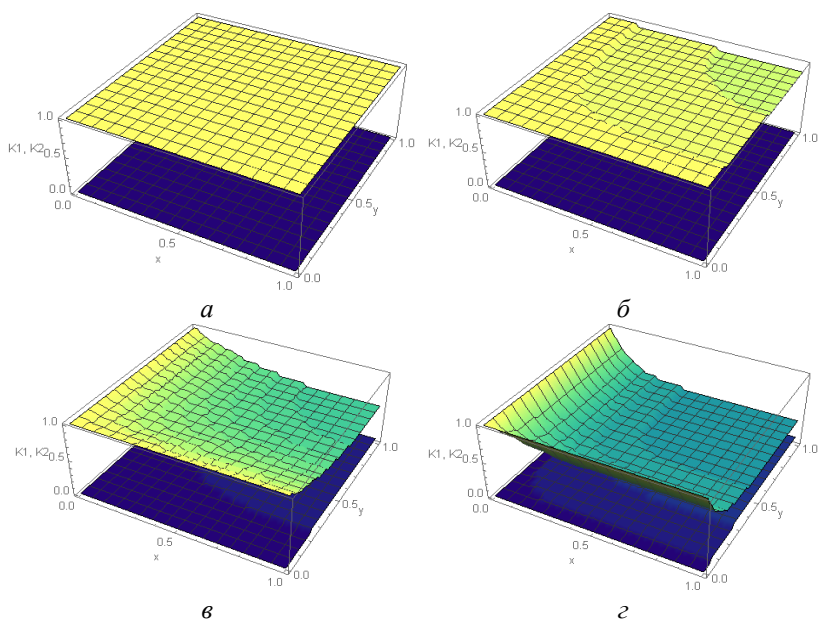


Рис. 1. Распределение комплексов концентраций реагентов по длине и радиусу РНС для механизма (1.1) при $q = 0.1$ для: а – равной диффузии $D_A = D_B = D_C = D_D = 0.1$, рассчитанные по уравнениям (1.5); б – г – неравной диффузии $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, рассчитанные по уравнениям (1.2) по ЗДМ при различных скоростях стадий: б – $k_1 = 0.1$; $k_{-1} = 0$; $k_2 = 0.3$, $k_{-2} = 0$; в – $k_1 = 1$; $k_{-1} = 0$; $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0$; г – $k_1 = 10$; $k_{-1} = 0$; $k_2 = 30$, $k_{-2} = 0$



Сопоставим теоретические значения с экспериментальными (модельными) данными. Пусть на выходе реактора в его центральной точке ($x = 1, y = 0$) измерены концентрации реагентов $A \approx 0.90, B \approx 0.06, C \approx 0.01$ и $D \approx 0.01$ с ошибкой 10%. Подставим эти значения в выражения для однородных комплексов (1.4) и найдем отклонения экспериментальных значений $K_1 \approx 0.97$ и $K_2 \approx 0.00$ от теоретических $\Delta K_1 \approx 1 - 0.97 = 0.03$ (3%) и $\Delta K_2 \approx 0 - 0.00$ (0%). Уточним эти выводы с помощью неоднородных комплексов. Из рис. 1, б видно, что в кинетической области комплекс $K_1 \approx 1$ определен с погрешностью $\Delta K_1 \approx 10\%$, а $\Delta K_2 \approx 0$ найден практически точно. Среднее отклонение по всем замерам $\Delta = (3+0+10+0)/4 = 3.25\%$. Из рис. 1, в-г видно, что в диффузионной области соответствующие отклонения достигают 50% и более, т.е. превышают ошибки измерений. Следовательно, механизм (1.1) согласуется с ЗС при любых соотношениях между коэффициентами диффузии и может адекватно описывать кинетику реакции (1.1) только в кинетической и близкой к ней областях при ошибках измерений концентраций реагентов, превышающих 10%. Рассмотрим второй возможный механизм этой же реакции



для которого исходные уравнения (1.2) примут вид

$$\begin{aligned} q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) &= -r_1 + D_A(\partial^2 A/\partial x^2 + \partial^2 A/\partial y^2), \\ q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) &= r_1 - r_2 + D_B(\partial^2 B/\partial x^2 + \partial^2 B/\partial y^2), \\ q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) &= r_1 + D_C(\partial^2 C/\partial x^2 + \partial^2 C/\partial y^2), \\ q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) &= r_2 + D_D(\partial^2 D/\partial x^2 + \partial^2 D/\partial y^2). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Эта система также включает четыре взаимосвязанных уравнения, которые зависят от вида КЗ стадий. Из соотношений между скоростями стадий в уравнениях (2.2) следует, что в закрытом РНС без диффузии для механизма (2.1) выполняются два ($P = 2, N = 4 - 2 = 2$) других точных независимых ЗС вида (4), представляющих собой точные, независимые, диффузионно-однородные комплексы концентраций реагентов

$$\begin{aligned} K_1(x, y) \equiv A(x, y) + B(x, y) + D(x, y) &= A^0 + B^0 + D^0, \\ K_2(x, y) \equiv C(x, y) + A(x, y) &= C^0 + A^0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Эти комплексы при тех же н.у. $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0$ примут вид

$$K_1(x, y, t) \equiv A + B + D = 1, \quad K_2(x, y, t) \equiv C + A = 1. \quad (2.4)$$



В открытом РНС с равномерной диффузией реагентов из уравнений (2.2) следуют два уравнения вида (6), связывающие эти два однородных комплекса

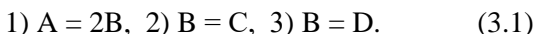
$$\begin{aligned} q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) &= \partial^2 K_1/\partial x^2 + \partial^2 K_1/\partial y^2, \\ q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) &= \partial^2 K_2/\partial x^2 + \partial^2 K_2/\partial y^2. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Эта система совпадает по форме с (1.5), но отличается от нее значениями выражений для комплексов, которые определяются соотношениями (2.3). Ее решения на основе уравнений (2.5) совпадают с (2.3) и соответствующие ДС показаны на рис. 2, а.

В РНС с неравномерной диффузией из (2.2) следует

$$\begin{aligned} q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) &= \partial^2 M_1/\partial x^2 + \partial^2 M_1/\partial y^2, \\ q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) &= \partial^2 M_2/\partial x^2 + \partial^2 M_2/\partial y^2, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где $M_1 \equiv D_A A(x,y) + D_B B(x,y) + D_D D(x,y)$, $M_2 \equiv D_C C(x,y) + D_A A(x,y)$ – диффузионно-неоднородные комплексы. Система (2.6) не зависит от вида КЗ стадий, но не может быть решена точно относительно комплексов. Результаты численного расчета распределений концентраций реагентов в РНС с неравномерной диффузией, найденные из численных решений уравнений (2.2), показаны на рис. 2, б. Из рис. 2 видно, что закономерности распределения концентраций для механизма (2.1) аналогичны механизму (1.1). Сопоставим теоретические значения концентраций с теми же экспериментальными данными $A \approx 0.90$, $B \approx 0.06$, $C \approx 0.01$ и $D \approx 0.01$. Подставим эти значения в выражения (2.4) и найдем отклонения экспериментальных значений $K_1 \approx 0.97$ и $K_2 \approx 0.91$ от теоретических $\Delta K_1 \approx 1 - 0.97 = 0.03$ (3%) и $\Delta K_2 \approx 1 - 0.91 = 0.09$ (9%). Уточним эти выводы с помощью рис. 2б, из которого видно, что комплекс $K_1 \approx 1$ определен с погрешностью $\Delta K_1 \approx 8\%$, а комплекс $K_2 \approx 1$ определен с погрешностью $\Delta K_2 \approx 10\%$. Среднее отклонение по всем четырем замерам составляет $\Delta = (3+9+8+10)/4 = 7.5\%$. Следовательно, механизм (2.1) тоже применим при любых соотношениях между коэффициентами диффузии и ошибках измерений концентраций реагентов, превышающих 10%, но с учетом больших отклонений теоретических и экспериментальных значений менее вероятен по сравнению с механизмом (1.1). Рассмотрим третий возможный механизм этой же реакции



Запишем для него исходные уравнения

$$\begin{aligned} q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) &= -r_1 + D_A(\partial^2 A/\partial x^2 + \partial^2 A/\partial y^2), \\ q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) &= 2r_1 - r_2 - r_3 + D_B(\partial^2 B/\partial x^2 + \partial^2 B/\partial y^2), \\ q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) &= r_2 + D_C(\partial^2 C/\partial x^2 + \partial^2 C/\partial y^2), \\ q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) &= r_3 + D_D(\partial^2 D/\partial x^2 + \partial^2 D/\partial y^2). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Из уравнений (3.2) следует, что в закрытом РНС без диффузии для механизма (3.1) выполняется один ($P = 3$, $N = 4 - 3 = 1$) независимый ЗС вида (4) и соответствующий ему один точный независимый диффузионно-однородный комплекс концентраций реагентов

$$K(x, y) \equiv 2A(x, y) + B(x, y) + C(x, y) + D(x, y) = 2A^0 + B^0 + C^0 + D^0. \quad (3.3)$$

Это равенство при н.у. $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$ принимает вид

$$K(x, y) \equiv 2A + B + C + D = 2. \quad (3.4)$$

В открытом РНС с равномерной диффузией из уравнений (3.2) следует одно уравнение вида (6) относительно этого однородного комплекса

$$q(\partial K/\partial x + \partial K/\partial y) = \partial^2 K/\partial x^2 + \partial^2 K/\partial y^2, \quad (3.5)$$

решение которого совпадает с (3.3) и соответствующая ДС приведена на рис. 3, а. Результаты численного расчета распределений концентраций реагентов в РНС с неравномерной диффузией показаны на рис. 3, б. Из рис. 3 видно, что закономерности распределения концентраций для механизма (3.1) аналогичны механизмам (1.1) и (1.2). Сопоставим теоретические значения концентраций с теми же экспериментальными данными $A \approx 0.90$, $B \approx 0.06$, $C \approx 0.01$ и $D \approx 0.01$. Подставим эти значения в выражения (3.4) и найдем отклонения экспериментальных значений $K \approx 1.88$ от теоретических $\Delta K \approx 2 - 1.88 = 0.12$ (6%). Уточним эти выводы с помощью рис. 3, б, из которого видно, что комплекс K отклоняется от теоретического значения $K = 2$ на $\Delta K \approx 2 - 1.80 = 0.20$ (10%). Среднее отклонение по двум замерам составляет $(6 + 10)/2 = 8\%$. Следовательно, при любых коэффициентах диффузии механизм (3.1) характеризуется средними отклонениями и менее вероятен, чем механизмы (1.1) и (1.2).



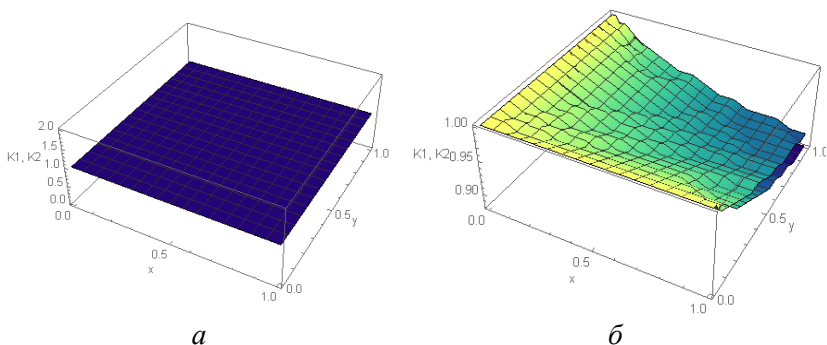


Рис. 2. Распределение комплексов концентраций реагентов по длине и радиусу РНС для механизма (2.1) при $q = 0.1$ для:
 а – равной диффузии $D_A = D_B = D_C = D_D = 0.1$, рассчитанные по уравнениям (2.5); б – неравной диффузии $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, рассчитанные по уравнениям (2.2) по 3ДМ, при $k_1 = 1$; $k_{-1} = 0$; $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0$

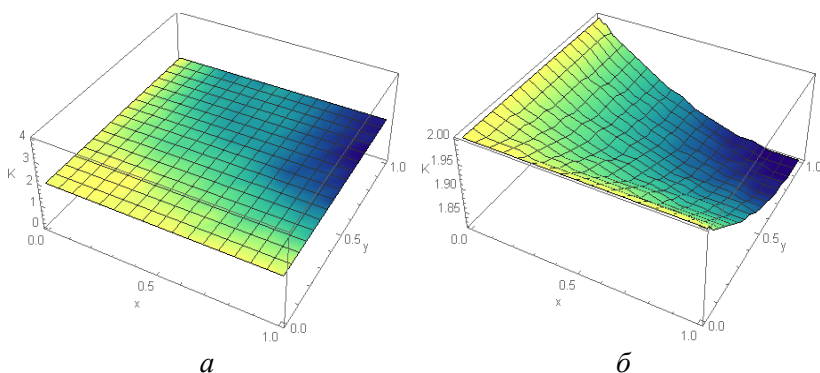


Рис. 3. Распределение комплексов концентраций реагентов по длине и радиусу РНС для механизма (3.1) при $q = 0.1$ для:
 а – равной диффузии $D_A = D_B = D_C = D_D = 0.1$, рассчитанные по уравнениям (3.5); б – неравной диффузии $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, рассчитанные по уравнениям (3.2) по 3ДМ, при $k_1 = 1$; $k_{-1} = 0$; $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0$; $k_3 = 1$; $k_{-3} = 1$



1.1 . Стационарный неизотермический реактор неполного смешения с диффузией

Установлены линейные концентрационные и температурные КИ с учетом процессов диффузии и конвекции для реакций, протекающих в закрытом неизотермическом реакторе неполного смешения. Такие КИ связывают стехиометрию реакции с концентрациями реагентов, температурой реакционной среды и интенсивностью макрокинетических процессов.

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида

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

Стационарный режим протекания такой реакции в закрытом неизотермическом РНС в рамках ЗДМ с учетом изменений концентраций реагентов и температуры по длине реактора (диффузии и конвекции) описывается системой ОДУ

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

$$\sum_i Q_i r_i + \beta(\theta_x - \theta) = D_\theta d^2 \theta / dl^2 + (\alpha/l) D_\theta d\theta / dl, \quad (3)$$

где $A_j(l)$ – текущие концентрации реагентов, мол. доли; l – текущая длина реактора, б/р; $r_i = k_{+i} \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$ – скорости стадий по ЗДМ, 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; D_j – коэффициенты диффузии реагентов (интенсивность массопереноса), 1/с; α – параметр, характеризующий геометрию реактора ($\alpha = 0$ – пластинчатая, $\alpha = 1$ – цилиндрическая, $\alpha = 2$ – сферическая), б/р; $\theta(l)$ – текущая относительная температура (отношение температуры $T(l)$ к начальной T^0 , К), б/р; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р; β – коэффициент теплопередачи через стенку реактора ($\beta = 0$ – адиабатический реактор, $\beta \neq 0$ – неадиабатический реактор), 1/с; θ_x – температура стенки реактора, б/р; D_θ – коэффициенты термодиффузии (интенсивность теплопереноса), 1/с. Дополним систему (2)–(3) начальными условиями (н.у.)

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

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



где V_j^0 , V_0^0 – константы ($V_j^0 = V_0^0 = 0$ – «мягкие» и $V_j^0 \neq 0$, $V_0^0 \neq 0$ – «жесткие» условия старта реакции).

В отсутствии диффузии $D_j = D_0 = 0$ уравнения (2)–(5) описывают закрытый неизотермический РИС, в котором выполняются постадийные концентрационные ЗС атомов каждого типа (включая зависимые). Число и вид независимых ЗС определяется стехиометрией стадий

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

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

$$\sum_j \beta_j A_j + \theta = C_0, \quad (7)$$

где β_j – константы, зависящие от стехиометрии и тепловых эффектов стадий; C_0 – константа (не нормированная).

При наличии диффузии $D_j \neq 0$, $D_0 \neq 0$ эти ЗС изменяются и зависят от геометрии реактора и соотношений между коэффициентами диффузии.

Случай $\alpha = 0$ (пластинчатый реактор). При равных коэффициентах диффузии алгебраические уравнения для ЗС вида (6)–(7) сохраняются. При неравных коэффициентах диффузии эти ЗС нарушаются и определяются из уравнений

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

$$d^2(\sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta) / dl^2 = 0. \quad (9)$$

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

$$K_{Aj}(l) \equiv \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = l \sum_j D_j \alpha_{mj} V_j^0 + \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (10)$$

$$L_0(l) \equiv \sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta = l(\sum_j D_j \beta_j V_j^0 + D_0 V_0^0) + \sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_0 \theta^0. \quad (11)$$

При $V_j^0 = V_0^0 = 0$ (мягкий старт реакции) эти соотношения не зависят от длины реактора и непосредственно выражают N концентрационных и один температурный независимые ЗС в РИС. Если существует хотя бы одна пара $V_j^0 \neq 0$ (полужесткий старт реакции), то из каждой пары $m1, m2 = 1, 2, \dots, N$ соотношений (10) можно исключить длину и получить $C_{N-1}^2 = N!/[2(N-2)!]$ независимых концентрационных ЗС

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



$$V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j^0 - V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,2} A_j^0. \quad (12)$$

Если $V_j \neq 0$ и $V_0 \neq 0$ (жесткий старт реакции), то существует еще $m = 1, 2, \dots, N$ независимых температурных ЗС, которые следуют из (10)–(11):

$$\begin{aligned} L_m(l) &\equiv V_m^0 (\sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta) V_m^0 - V_0^0 \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = \\ &= V_m^0 (\sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_0 \theta^0) - V_0^0 \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0. \end{aligned} \quad (13)$$

Общий случай $\alpha \neq 0$ (любая геометрия). При равных коэффициентах диффузии ($D_j = D_0 \neq 0$) алгебраические ЗС вида (6)–(7) сохраняются (не зависят от интенсивности диффузии). При неравномерной диффузии ($D_j \neq 0, D_0 \neq 0$) эти ЗС уже зависят от интенсивности диффузии и определяются из равенств

$$d^2(\sum_j D_j \alpha_{mj} A_j)/dl^2 + (\alpha/l) \sum_j D_j \alpha_m dA_j/dl = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (14)$$

$$d^2(\sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta)/dl^2 + (\alpha/l) [d(\sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta)]/dl = 0. \quad (15)$$

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

$$K_{Aj}(l) \equiv \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j = \gamma \sum_j D_j \alpha_{mj} V_j^0 + \sum_j D_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (16)$$

$$L_0(l) \equiv \sum_j D_j \beta_j A_j + D_0 \theta = \gamma \sum_j D_j \beta_j V_j^0 + D_0 V_0^0 + \sum_j D_j \beta_j A_j^0 + D_0 \theta^0, \quad (17)$$

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

$$\begin{aligned} K_{m1,m2}(l) &\equiv V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j - V_{m1}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,j} A_j = \\ &= V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m1,j} A_j^0 - V_{m2}^0 \sum_j D_j \alpha_{m2,2} A_j^0. \end{aligned} \quad (18)$$

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



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

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

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

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



Случай $\alpha = 0$ (пластинчатый реактор). Найдем ЗС вида (10)–(13) в закрытом РНС. Запишем уравнения (2)–(3) с учетом направления диффузионного потока и н.у. (4)–(5):

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

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

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

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

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

$$dA(0)/dl = V_A^0, \quad dB(0)/dl = V_B^0, \quad dC(0)/dl = V_C^0, \\ dD(0)/dl = V_D^0, \quad d\theta(0)/dl = V_\theta^0. \quad (1.6)$$

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

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

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

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

При наличии диффузии алгебраические ЗС (1.7)–(1.8) замещаются дифференциальными соотношениями вида (8)–(9):



$$d^2(D_A A + D_B B + D_C C)/dl^2 = 0, \quad (1.9)$$

$$d^2(D_C C - D_D D)/dl^2 = 0, \quad (1.10)$$

$$d^2(Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_0 \theta)/dl^2 = 0 \text{ при } \beta = 0. \quad (1.11)$$

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

$$K_A \equiv D_A A + D_B B + D_C C = (D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0)l + D_A A^0 + D_B B^0 + D_C C^0, \quad (1.12)$$

$$K_C \equiv D_C C - D_D D = (D_C V_C^0 - D_D V_D^0)l + D_C C^0 - D_D D^0, \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} L &\equiv Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_0 \theta = \\ &= (Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 V_0^0)l + Q_1 D_A A^0 - Q_2 D_C C^0 + D_0 \theta^0. \end{aligned} \quad (1.14)$$

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

$$K \equiv (D_A A + D_B B + D_C C)V_C^* - (D_C C - D_D D)V_A^* = C_A^* V_C^* - C_C^* V_A^* \quad (1.15)$$

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

$$\begin{aligned} L_1 &\equiv (Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_0 \theta)V_A^* - (D_A A + D_B B + D_C C)V_0^* = \\ &= C_0^* V_A^* - C_A^* V_0^*, \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} L_2 &\equiv (Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_0 \theta)V_C^* - (D_C C - D_D D)V_0^* = \\ &= C_0^* V_C^* - C_C^* V_0^*, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где $V_A^* = D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0$, $V_C^* = D_C V_C^0 - D_D V_D^0$,

$$V_0^* = Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 V_0^0, \quad C_A^* = D_A A^0 + D_B B^0 + D_C C^0,$$

$$C_C^* = D_C C^0 - D_D D^0, \quad C_0^* = Q_1 D_A A^0 - Q_2 D_C C^0 + D_0 \theta^0.$$

На графиках «концентрация–длина» и «температура–длина» эти ЗС представляют собой строго горизонтальные линии на фоне кривых концентраций и температуры при $A_0 = 1, B_0 = C_0 = D_0 = 0, \theta_0 = 1, \alpha = 0, \beta = 0, T_0 = 300, V_A = V_B = V_C = V_D = 0.01, V_0 = 0.01, D_A = 0.5, D_B = 0.2, D_C = 0.3, D_D = 0.4, D_0 = 2, Q_1 = 1, Q_2 = 1, E_1 = 1, E_{-1} = 2, E_2 = 1, E_{-2} = 3$ (рис. 1).

Рассмотрим для той же реакции альтернативный механизм

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

Запишем для него уравнения (2)–(3) при тех же н.у. (1.5)–(1.6):

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

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

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



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

$$A + B + D = 1, C + A = 1. \quad (1.7^*)$$

$$Q_1A - Q_2D + \theta = C_0 \text{ при } \beta = 0. \quad (1.8^*)$$

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

$$d^2(D_A A + D_B B + D_D D)/dl^2 = 0, \quad (1.9^*)$$

$$d^2(D_C C + D_A A)/dl^2 = 0, \quad (1.10^*)$$

$$d^2(Q_1 D_A A - Q_2 D_D D + D_0 \theta)/dl^2 = 0 \text{ при } \beta = 0. \quad (1.11^*)$$

Проинтегрируем эти уравнения

$$K_A \equiv D_A A + D_B B + D_D D = (D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_D V_D^0)l + D_A A^0 + D_B B^0 + D_D D^0, \quad (1.12^*)$$

$$K_C \equiv D_C C + D_A A = (D_C V_C^0 + D_A V_A^0)l + D_C C^0 + D_A A^0, \quad (1.13^*)$$

$$L \equiv Q_1 D_A A - Q_2 D_D D + D_0 \theta = (Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_D V_D^0 + D_0 V_0^0)l + Q_1 D_A A^0 - Q_2 D_D D^0 + D_0 \theta^0. \quad (1.14^*)$$

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

$$K \equiv (D_A A D_B B D_D D)V_C^* - (D_C C D_A A)V_A^* = C_A^* V_C^* - C_C^* V_A^*$$

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

$$L_1 \equiv (Q_1 D_A A - Q_2 D_D D + D_0 \theta)V_A^* - (D_A A + D_B B + D_D D)V_0^* = C_A^* V_A^* - C_A^* V_0^*, \quad (1.16^*)$$

$$L_2 \equiv (Q_1 D_A A - Q_2 D_D D + D_0 \theta)V_C^* - (D_C C + D_A A)V_0^* = C_C^* V_C^* - C_C^* V_0^*. \quad (1.17^*)$$

где $V_A^* = D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_D V_D^0$, $V_C^* = D_C V_C^0 + D_A V_A^0$, $V_0^* = Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_D V_D^0 + D_0 V_0^0$, $C_A^* = D_A A^0 + D_B B^0 + D_D D^0$, $C_C^* = D_C C^0 + D_A A^0$, $C_0^* = Q_1 D_A A^0 - Q_2 D_D D^0 + D_0 \theta^0$. Эти ЗС при тех же значениях параметров показаны на рис. 2.



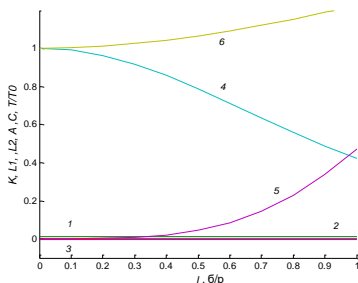


Рис. 1. Концентрационный (1.15) и температурные (1.16)–(1.17) ЗС (прямые линии), концентрации реагентов и температуры (кривые) по длине реактора в реакции (1.1): 1 – $K(l)$, 2 – $L_1(l)$, 3 – $L_2(l)$, 4 – $A(l)$, 5 – $C(l)$, 6 – $\theta(l)$

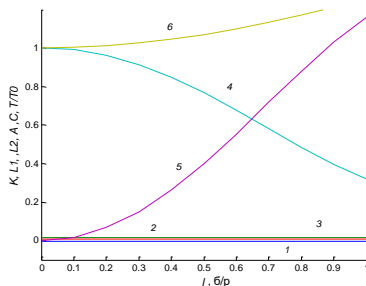


Рис. 2. Концентрационный (1.15*) и температурные (1.16*)–(1.17*) ЗС (прямые), концентрации реагентов и температуры (кривые) по длине реактора в реакции (1.1*): 1 – $K(l)$, 2 – $L_1(l)$, 3 – $L_2(l)$, 4 – $A(l)$, 5 – $C(l)$, 6 – $\theta(l)$

Случай $\alpha \neq 0$ (цилиндрический и сферический реакторы). В этом случае для реакции (1.1) уравнения (2)–(3) примут вид
 $-r_1 = D_A d^2 A / dl^2 + (\alpha/l) D_A dA / dl$, $r_1 - r_2 = D_B d^2 B / dl^2 + (\alpha/l) D_B dB / dl$, (2.2)
 $r_2 = D_C d^2 C / dl^2 + (\alpha/l) D_C dC / dl$, $r_2 = D_D d^2 D / dl^2 + (\alpha/l) D_D dD / dl$, (2.3)
 $Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + \beta(\theta_x - \theta) = D_\theta d^2 \theta / dl^2 + (\alpha/l) D_\theta d\theta / dl$. (2.4)

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

$$d^2(D_A A + D_B B + D_C C) / dl^2 + (\alpha/l) d(D_A A + D_B B + D_C C) / dl = 0, \quad (2.9)$$

$$d^2(D_C C - D_D D) / dl^2 + (\alpha/l) d(D_C C - D_D D) / dl = 0, \quad (2.10)$$

$$d^2(Q_1 D_A A - Q_2 D_C C - D_\theta \theta) / dl^2 + (\alpha/l) d(Q_1 D_A A - Q_2 D_C C - D_\theta \theta) / dl = 0. \quad (2.11)$$

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

$$K_A \equiv D_A A + D_B B + D_C C = \gamma(D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0) + D_A A^0 + D_B B^0 + D_C C^0, \quad (2.12)$$

$$K_C \equiv D_C C - D_D D = \gamma(D_C V_C^0 - D_D V_D^0) + D_C C^0 - D_D D^0, \quad (2.13)$$

$$L \equiv Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_\theta \theta = \gamma(Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_\theta V_\theta^0) + Q_1 D_A A^0 - Q_2 D_C C^0 + D_\theta \theta^0, \quad (2.14)$$

где $\gamma = \varepsilon \ln(l/\varepsilon)$ при $\alpha = 1$; $\gamma = \varepsilon(\varepsilon^{\alpha-1} l^{1-\alpha} - 1)/(1 - \alpha)$ при $\alpha \neq 1$. При $V_j^0 = V_\theta^0 = 0$ эти решения не зависят от длины реактора и непосредственно выражают два концентрационных и один температурный независимые ЗС в РНС соответствующей геометрической формы. Если существует хотя бы одна пара $V_j^0 \neq 0$, то из



каждой пары этих соотношений после исключения l следует $C_2^2 = 1$ независимый концентрационный ЗС

$$K \equiv (D_A A + D_B B + D_C C) V_C^* - (D_C C - D_D D) V_A^* = \\ = C_A^* V_C^* - C_C^* V_A^*,$$

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

$$L_1 \equiv (Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_0 \theta) V_A^* - (D_A A + D_B B + D_C C) V_0^* = \\ = C_0^* V_A^* - C_A^* V_0^*, \quad (2.16)$$

$$L_2 \equiv (Q_1 D_A A - Q_2 D_C C + D_0 \theta) V_C^* - (D_C C - D_D D) V_0^* = \\ = C_0^* V_C^* - C_C^* V_0^*. \quad (2.17)$$

где $V_A^* = D_A V_A^0 + D_B V_B^0 + D_C V_C^0$, $V_C^* = D_C V_C^0 - D_D V_D^0$, $V_0^* = Q_1 D_A V_A^0 - Q_2 D_C V_C^0 + D_0 V_0^0$, $C_A^* = D_A A^0 + D_B B^0 + D_C C^0$, $C_C^* = D_C C^0 - D_D D^0$, $C_0^* = Q_1 D_A A^0 - Q_2 D_C C^0 + D_0 \theta^0$. Как видно, ЗС (2.15)–(2.17) для цилиндрического реактора совпадают с ЗС (1.15)–(1.17) для цилиндрического реактора, т.е. справедливы для реакторов любой геометрической формы. Эти ЗС на фоне кривых концентраций и температуры при $A_0 = 1, B_0 = C_0 = D_0 = 0, \theta_0 = 1, \alpha \neq 0, \beta = 0, T_0 = 300, V_A = V_B = V_C = V_D = 0.01, V_0 = 0.01, D_A = 0.5, D_B = 0.2, D_C = 0.3, D_D = 0.4, D_0 = 2, Q_1 = 1, Q_2 = 1, E_1 = 1, E_{-1} = 2, E_2 = 1, E_{-2} = 3$ показаны на рис. 3, 4. Из рис. 3 и 4 видно, что геометрия РНС влияет на распределение концентраций реагентов и температуры в реакторе, но не влияет на ЗС.

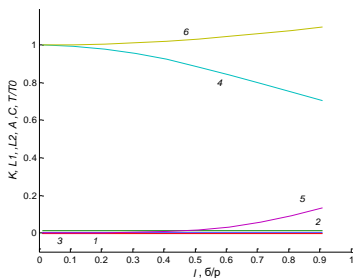


Рис. 3. Концентрационный (2.15) и температурные (2.16)–(2.17) ЗС, концентрации реагентов и температура по длине цилиндрического реактора для реакции (1.1):
1 – $K(l)$, 2 – $L_1(l)$, 3 – $L_2(l)$,
4 – $A(l)$, 5 – $C(l)$, 6 – $\theta(l)$

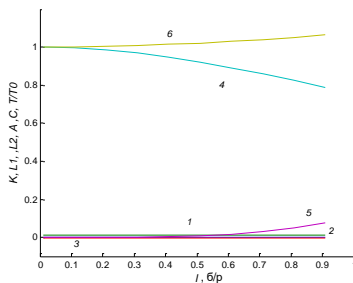


Рис. 4. Концентрационный (2.15) и температурные (2.16)–(2.17) ЗС, концентрации реагентов и температура по длине сферического реактора для реакции (1.1):
1 – $K(l)$, 2 – $L_1(l)$, 3 – $L_2(l)$,
4 – $A(l)$, 5 – $C(l)$, 6 – $\theta(l)$



Покажем, как можно использовать полученные ЗС для решения ОЗ по установлению механизма реакции. Предположим, что для реакции, протекающей по схеме (1.1), согласно данным рис. 1 в начале, середине и конце реактора $l = (0, 0.5, 1)$ с погрешностью $\varepsilon = 0.05$ (5%) измерены концентрации реагентов $A = (1.00, 0.80, 0.40)$, $B = (0.00, 0.50, 0.80)$, $C = (0.00, 0.05, 0.50)$, $D = (0.00, 0.08, 0.40)$ и температуры $\theta = (1.00, 1.10, 1.20)$. Подставим эти данные в (1.15)–(1.17) и найдем расчетные значения концентрационного ЗС $K_{\text{расч}} = (0.00, -0.01, 0.01)$ и температурных ЗС $L_{\text{расч},1} = (0.00, 0.01, 0.02)$, $L_{\text{расч},2} = (0.00, 0.03, 0.06)$ ЗС. Поэлементно сравним их с соответствующими теоретическими значениями $K = (-0.0005, -0.0005, -0.0005)$ и $L_1 = (0.0140, 0.0140, 0.0140)$, $L_2 = (-0.0025, -0.0025, -0.0025)$. Поскольку $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.01$, $|L_1 - L_{\text{расч},1}| \leq 0.02$, $|L_2 - L_{\text{расч},2}| \leq 0.06$, то механизм (1.1) согласуется с концентрационным и температурными ЗС с ошибками 1, 2% и 6% соответственно. Аналогичные расчеты для механизма (1.1*) с использованием ЗС (1.15*)–(1.17*) характеризуются ошибками 20, 25 и 32% соответственно. Поскольку эти ошибки значительно больше, чем для механизма (1.1), то на основании использованных экспериментальных данных альтернативный механизм (1.1*) должен быть отвергнут.

1.15. Нестационарный реактор неполного смешения с диффузией

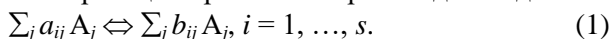
Изложен метод установления КИ для реакций, протекающих нестационарно в открытом неизотермическом реакторе неполного смешения (РНС) с учетом продольной диффузии и конвекции.

Для исследования эволюции распределенных систем используют макрокинетические модели «процесс + диффузия», описываемые дифференциальными уравнениями в частных производных, точные решения которых, как правило, не известны. Известно, что такие модели могут демонстрировать неоднородные пространственно-временные распределения (диссипатив-



ные структуры) в неживой (реакция Белоусова-Жаботинского и др. [81]) и живой (структуры Тьюринга и др. [73]) природе. Неизотермические химические процессы в распределенных системах описываются моделями реакторов идеального вытеснения (РИВ), неполного смешения (РНС) и др. [56]. В настоящее время найдены приближенные выражения для ЗС в РИВ и РНС [33-42], но точные ЗС в таких реакторах в литературе не описаны. Установим точные концентрационные и температурные ЗС для реакций, протекающих нестационарно в открытом неизотермическом РНС с учетом продольной диффузии и конвекции.

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида



Нестационарный режим такой реакции в открытом неизотермическом РНС с учетом изменений концентраций реагентов и температуры во времени и по длине реактора, а также их диффузии и конвекции описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных, которые зависят от КЗ и не могут быть решены аналитически [68, 71]:

$$\partial A_j / \partial t + q \partial A_j / \partial l = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + D_j \partial^2 A_j / \partial l^2, j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$$\partial \theta / \partial t + q \partial \theta / \partial l = \sum_i Q_i r_i + \beta (\theta_x - \theta) + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2, \quad (3)$$

где $A_j(l, t)$ – текущие концентрации реагентов, мол. доли; l – текущая длина реактора, б/р; t – время, с; q – скорость реакционно-го потока, 1/с; r_i – скорости стадий, описываемые по некоторому кинетическому закону (КЗ), 1/с; $\theta(l, t)$ – текущая относительная температура (отношение температуры $T(t, l)$ к начальной T^0, K), б/р; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р; β – коэффициент теплопередачи через стенку реактора ($\beta = 0$ – адиабатический реактор, $\beta \neq 0$ – неадиабатический реактор), 1/с; θ_x – температура стенки реактора, б/р; D_j и D_θ – коэффициенты диффузии реагентов и термодиффузии, 1/с. Зададим н.у.

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

где A_j^0, θ^0 – константы. Зададим граничные условия (г.у.)

$$A_j(0, t) = A_j^0, \theta(0, t) = \theta^0, \partial A_j(1, t) / \partial l = 0, \partial \theta(1, t) / \partial l = 0. \quad (5)$$

В изотермическом реакторе $\theta = \theta^0$ и уравнение (3) не используется. Из (2)–(5) в зависимости от параметров реактора и соотношений между коэффициентами диффузии и конвекции следуют пространственно-временные распределения наборов (ком-



плексов) концентраций и температуры, отражающих эволюцию ЗС для механизма (1).

В закрытом ($q = 0$) неадиабатическом ($\beta \neq 0$) РИВ при отсутствии диффузии и конвекции ($D_j = D_0 = 0$) для каждой стадии и каждого типа атомов выполняются автономные (пространственно-однородные) независимые стехиометрические концентрационные ЗС:

$$K_m(l, t) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j(l, t) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

где $N = n - P$; P – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов; α_{mj} – константы, определяемые стехиометрией стадий. В закрытом адиабатическом РИВ ($\beta=0$) выполняется еще один автономный стехиометрический концентрационно-температурный ЗС

$$L(l, t) \equiv \sum_j \beta_j A_j(l, t) + \theta(l, t) = \sum_j \beta_j A_j^0 + \theta^0, \quad (7)$$

где β_j – константы, зависящие от стехиометрии и тепловых эффектов.

В открытом ($q \neq 0$) РНС с равномерной диффузией и конвекцией ($D_j = D_0 \equiv D \neq 0$) концентрационно-температурные комплексы подчиняются уравнениям, следующим из (2)–(7):

$$\partial(\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial t + q \partial(\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial l = D_j \partial^2(\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial l^2, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (8)$$

$$\partial(\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial t + q \partial(\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial l = D_0 \partial^2(\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial l^2. \quad (9)$$

В изотермическом РНС с равномерной диффузией выполняются только равенства (8). Каждое из этих уравнений уже не зависит от вида КЗ и их решения, в отличие от решений уравнений (2)–(7), могут быть найдены точно. Действительно, каждое из этих уравнений является обобщенной формой уравнения диффузии (теплопроводности) $y'_t + qy'_l = Dy''_{ll}$, где y – концентрационный или температурный комплекс. Такие уравнения сводятся к двум ОДУ [71] и имеют решения $y(l, t) = C_3 \exp(-\lambda_3 t) [C_1 \exp(\lambda_1 l) + C_2 \exp(\lambda_2 l)]$, где $\lambda_{1,2} \equiv [q \pm (q^2 - 4\lambda_3^2)^{1/2}] / 2$, $\lambda_3 > 0$, C_1, C_2, C_3 – константы. Анализ этих решений с учетом (4)–(5) показал, что соответствующие решения уравнений (8)–(9) не зависят от значения D и совпадают с автономными ЗС (6)–(7) для реакции, протекающей по механизму (1) в неизотермическом открытом РНС с диффузией и конвекцией одинаковой интенсивности.



В открытом ($q \neq 0$) РНС с неравномерной диффузией и конвекцией ($D_j \neq D_0 \neq D$) пространственно-однородные ЗС (6)–(7) нарушаются «пропорционально» интенсивности диффузии и конвекции. При этом диффузионно-однородные комплексы в правых частях (8)–(9) замещаются диффузионно-неоднородными концентрационными $\sum_j \alpha_{mj} D_j A_j$ и концентрационно-температурным $\sum_j \beta_j D_j A_j + D_0 \theta$ комплексами

$$\partial(\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial t + q \partial(\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial l = \partial^2(\sum_j \alpha_{mj} D_j A_j) / \partial l^2, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (10)$$

$$\partial(\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial t + q \partial(\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial l = \partial^2(\sum_j \beta_j D_j A_j + D_0 \theta) / \partial l^2. \quad (11)$$

Эти уравнения также не зависят от вида КЗ и в общем виде описывают эволюцию неавтономных (пространственно-неоднородных) ЗС для реакции, протекающей по механизму (1) в изотермическом открытом РНС с диффузией и конвекцией произвольной интенсивности. Однако аналитические решения этих уравнений не известны. В изотермическом РНС с неравномерной диффузией выполняются только равенства (10).

Подчеркнем еще раз, что важное отличие уравнений вида (8)–(9) и (10)–(11), следующих из исходных уравнений (2)–(3), состоит в том, что они справедливы для любого вида КЗ, в том числе отличного от закона действующих масс (неидеального). Решения таких уравнений $K_m(l, t)$ и $L(l, t)$ выражают различные автономные и неавтономные ЗС, которые при равномерной диффузии и конвекции могут быть найдены точно. При неравномерной диффузии и конвекции эти решения могут быть рассчитаны численно с достаточной точностью. Автономные ЗС, в отличие от неавтономных ЗС, зависят только от стехиометрии стадий и н.у. реакции, что особенно удобно для решения ОЗ с неизвестными КЗ и константами скоростей стадий, что часто встречается на практике.

Для экспериментальной проверки исследуемого механизма реакции достаточно измерить значения концентраций реагентов и температуры в разные моменты времени в различных сечениях реактора и проверить справедливость равенств (6) и (8) в изотермическом РНС и дополнительно равенств (7) и (9) в неизотермическом РНС. Если все они выполняются (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм адекватно описывает закономерности протекания реакции. Если же хотя бы одно из



этих соотношений нарушается, то исследуемый механизм реакции должен быть заменен на другой с последующим его анализом по изложенному выше методу. Для повышения достоверности результатов решения обратной задачи рекомендуется проверять найденные ЗС при разных н.у. На графиках зависимостей «концентрация–длина, время» и «температура–длина, время» автономные ЗС должны представлять собой горизонтальные плоскости, тогда как неавтономные ЗС, а также распределения концентраций и температуры имеют форму криволинейных поверхностей.

Пример 1. Реакция получения 4-трет-бутилпирокатехина (4-ТБПК) окислением 4-трет-бутилфенола (4-ТБФ) пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов экспериментально изучалась в работах [82-83] в нестационарном режиме закрытого изотермического реактора при температурах 308К, 323К и 348К. В этих работах постулировался ЗДМ и предполагался следующий механизм:



где A – 4-ТБФ ($C_{10}H_{14}O$), B – пероксид водорода (H_2O_2), C – 4-ТБПК ($C_{10}H_{14}O_2$), D – H_2O , E – O_2 . При экспериментальном исследовании этой реакции с погрешностью измерений $\varepsilon = 10\%$ в моменты времени $t = (0, 2, 5, 7, 10)$, пересчитанными в соответствии с уравнениями (2)–(3) при температуре 308К, наблюдались следующие значения концентраций $A \approx (1.00, 0.90, 0.80, 0.75, 0.75)$, $B = (1.00, 0.45, 0.30, 0.25, 0.20)$, $C = (0.00, 0.15, 0.25, 0.25, 0.30)$, $D = (0.00, 0.50, 0.75, 0.80, 0.80)$, $E = (0.00, 0.20, 0.30, 0.30, 0.30)$. Проверим соответствие экспериментальных данных механизму (1.1). Запишем для этого механизма уравнения (2)–(3) для закрытого ($q = 0$) изотермического ($\theta = \theta^0$) РНС с учетом возможного влияния диффузии

$$\partial A / \partial t = -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \quad \partial B / \partial t = -r_1 - 2r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \quad (1.2)$$

$$\partial C / \partial t = r_1 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \quad \partial D / \partial t = r_1 + 2r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \quad (1.3)$$

$$\partial E / \partial t = r_2 + D_E \partial^2 E / \partial l^2,$$

где $r_1 = k_1 AB - k_{-1} CD$, $r_2 = k_2 B^2 - k_{-2} D^2 E$. В таком реакторе при равномерной диффузии (и в ее отсутствии) выполняются только автономные независимые концентрационные ЗС вида (6):

$$K_1(l, t) \equiv A(l, t) + C(l, t) = A^0 + C^0, \quad (1.4)$$



$$K_2(l, t) \equiv B(l, t) + D(l, t) = B^0 + D^0, \quad (1.5)$$

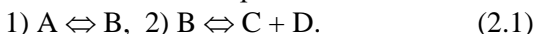
$$K_3(l, t) \equiv B(l, t) + C(l, t) + 2E(l, t) = B^0 + C^0 + 2E^0. \quad (1.6)$$

Эти ЗС зависят только от н.у., но не зависят от КЗ и констант скоростей стадий. На трехмерных графиках зависимостей от длины и времени они представляют собой горизонтальные плоскости, уравнения которых при н.у. $A_0 = 1, B_0 = 1, C_0 = D_0 = E_0 = 0$ запишутся

$$K_1(l, t) \equiv A + C = 1, K_2(l, t) \equiv B + D = 1, K_3(l, t) \equiv B + C + 2E = 1. \quad (1.7)$$

Используем эти ЗС для идентификации механизма (1.1). Для этого выберем из приведенных выше экспериментальных данных произвольно, например, для трех моментов времени $t = (0, 5, 10)$ соответствующие значения концентраций $A \approx (1.00, 0.80, 0.75)$, $B \approx (1.00, 0.30, 0.20)$, $C \approx (0.00, 0.25, 0.30)$, $D \approx (0.00, 0.75, 0.80)$, $E \approx (0.00, 0.30, 0.30)$. Подставим их в (1.7) и получим $K_1 = (1.00, 1.00, 1.05)$, $K_2 = (1.00, 0.91, 0.95)$, $K_3 = (1.00, 0.91, 0.91)$. Поэлементное сравнение этих наборов значений с набором констант (1, 1, 1) в правых частях равенств (1.7) дает максимум 9% отклонения, что сравнимо с погрешностью экспериментов $\varepsilon = 10\%$. Следовательно, механизм (1.1) с учетом равномерной диффузии при постоянной температуре может адекватно описывать кинетику реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина окислением 4-*трет*-бутилфенола пероксидом водорода, что подтверждено в работах [82-83].

Пример 2. Пусть реакция $A = C + D$ протекает по схеме



Запишем модель (2)–(3) для механизма (2.1) этой реакции в неизотермическом адиабатическом ($\beta = 0$) РНС при любом КЗ

$$\partial A / \partial t + q \partial A / \partial l = -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l &= r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \quad \partial C / \partial t + q \partial C / \partial l = r_2 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \\ \partial D / \partial t + q \partial D / \partial l &= r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \quad \partial \theta / \partial t + q \partial \theta / \partial l = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Отсюда следует, что в закрытом ($q = 0$) РНС с равномерной диффузией и конвекцией (и в их отсутствии) для механизма (2.1) выполняются два автономных независимых концентрационных ЗС вида (6):

$$K_1(l, t) \equiv A(l, t) + B(l, t) + C(l, t) = A^0 + B^0 + C^0, \quad (2.4)$$

$$K_2(l, t) \equiv C(l, t) - D(l, t) = C^0 - D^0. \quad (2.5)$$



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

$$L(l, t) \equiv Q_1 A(l, t) - Q_2 C(l, t) + \theta(l, t) = Q_1 A^0 - Q_2 C^0 + \theta^0. \quad (2.6)$$

В открытом ($q \neq 0$) РНС с равномерной диффузией и конвекцией (и в их отсутствии) ЗС определяются из уравнений вида (8)–(9), которые для механизма (2.1) принимают вид

$$\partial(A + B + C)/\partial t + q\partial(A + B + C)/\partial l = D \partial^2(A + B + C)/\partial l^2, \quad (2.7)$$

$$\partial(C - D)/\partial t + q\partial(C - D)/\partial l = D \partial^2(C - D)/\partial l^2, \quad (2.8)$$

$$\partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta)/\partial t + q\partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta)/\partial l = D \partial^2(Q_1 A - Q_2 C + \theta)/\partial l^2. \quad (2.9)$$

Решения этих уравнений совпадают с (2.4)–(2.6) и выражают ЗС для реакции (2.1) в неизотермическом открытом или закрытом РНС с равномерной диффузией при любом КЗ. Эти решения при н.у. $A_0 = 1, B_0 = 1, C_0 = D_0 = E_0 = 0$ запишутся

$$K_1(l, t) \equiv A + B + C = 1, K_2(l, t) \equiv C - D = 0, L(l, t) \equiv Q_1 A - Q_2 C + \theta = 2. \quad (2.10)$$

На трехмерных графиках зависимостей от длины и времени эти ЗС представляют собой горизонтальные плоскости (см. рис. 1, а). В открытом ($q \neq 0$) РНС с неравномерной диффузией и конвекцией ЗС (2.4)–(2.6) нарушаются и могут быть найдены из уравнений вида (10)–(11):

$$\partial(A + B + C)/\partial t + q\partial(A + B + C)/\partial l = D_A \partial^2 A/\partial l^2 + D_B \partial^2 B/\partial l^2 + D_C \partial^2 C/\partial l^2, \quad (2.11)$$

$$\partial(C - D)/\partial t + q\partial(C - D)/\partial l = D_C \partial^2 C/\partial l^2 - D_D \partial^2 D/\partial l^2, \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta)/\partial t + q\partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta)/\partial l = \\ = Q_1 D_A \partial^2 A/\partial l^2 - Q_2 D_C \partial^2 C/\partial l^2 + D_0 \partial^2 \theta/\partial l^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Эти уравнения не зависят от вида КЗ и описывают эволюцию неавтономных ЗС для реакции (2.1) в неизотермическом открытом и закрытом РНС с неравномерной диффузией и конвекцией. Решения уравнений (2.11)–(2.13), найденные численно, имеют вид криволинейных поверхностей, (рис. 1, б) (приведены для ЗДМ: $r_1 = k_1 A - k_{-1} B$, $r_2 = k_2 B - k_{-2} CD$, $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/R\theta)$, $k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/R\theta)$. $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$ – константы скоростей стадий, 1/с; $k_{\pm i0}$ – предэкспоненты, 1/с; $E_{\pm i}$ – энергии активации стадий; R – газовая постоянная).



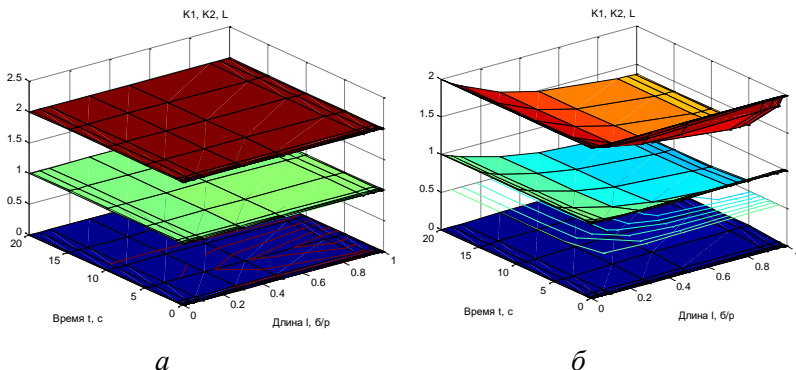
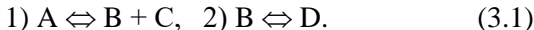


Рис. 1. Зависимости $K_1(l, t)$, $K_2(l, t)$ и $L(l, t)$ при $A_0 = 1$, $B_0 = C_0 = D_0 = 0$, $\theta_0 = 1$, и $E_1 = E_{-1} = E_2 = E_{-2} = 1$, $Q_1 = Q_2 = 1$, $q = 0.1$ для механизма (2.1): *а* – равномерная диффузия $D_A = 0.1$, $D_B = 0.1$, $D_C = 0.1$, $D_D = 0.1$, $D_0 = 0.1$; *б* – неравномерная диффузия $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, $D_0 = 0.5$

Пример 3. Рассмотрим для той же реакции другой механизм



Запишем для него уравнения (2)–(3) в адиабатическом РНС

$$\partial A / \partial t + q \partial A / \partial l = -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \quad \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l = r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \quad (3.2)$$

$$\partial C / \partial t + q \partial C / \partial l = r_1 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \quad \partial D / \partial t + q \partial D / \partial l = r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2,$$

$$\partial \theta / \partial t + q \partial \theta / \partial l = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + D_0 \partial^2 \theta / \partial l^2. \quad (3.3)$$

где $r_1 = k_1 A - k_{-1} B C$, $r_2 = k_2 B - k_{-2} D$, $k_i = k_{i0} \exp(-E_i / R\theta)$,

$k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i} / R\theta)$. Отсюда следует, что в РНС с равномерной диффузией и конвекцией выполняются ЗС вида (6)–(7):

$$K_1(l, t) \equiv A(l, t) + B(l, t) + D(l, t) = A^0 + B^0 + D^0, \quad (3.4)$$

$$K_2(l, t) \equiv C(l, t) + A(l, t) = C^0 + A^0. \quad (3.5)$$

$$L(l, t) \equiv Q_1 A(l, t) - Q_2 D(l, t) + \theta(l, t) = Q_1 A^0 - Q_2 D^0 + \theta^0. \quad (3.6)$$

Эти равенства при тех же н.у. принимают соответственно вид

$$K_1(l, t) \equiv A + B + D = 1, \quad K_2(l, t) \equiv C + A = 1, \quad L(l, t) \equiv Q_1 A - Q_2 D + \theta = 2. \quad (3.7)$$

Эти ЗС не зависят от вида КЗ и графически представляют собой горизонтальные плоскости (см. рис. 2, *а*). В открытом ($q \neq 0$) РНС с неравномерной диффузией и конвекцией ЗС (3.4)–(3.6) нарушаются и находятся из уравнений вида (10)–(11):

$$\partial(A + B + D) / \partial t + q \partial(A + B + D) / \partial l = D_A \partial^2 A / \partial l^2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \quad (3.8)$$



$$\partial(C + A)/\partial t + q\partial(C + A)/\partial l = D_C \partial^2 C/\partial l^2 + D_A \partial^2 A/\partial l^2, \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \partial(Q_1 A - Q_2 D + \theta)/\partial t + q\partial(Q_1 A - Q_2 D + \theta)/\partial l = \\ = Q_1 D_A \partial^2 A/\partial l^2 - Q_2 D_D \partial^2 D/\partial l^2 + D_0 \partial^2 \theta/\partial l^2. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Эти уравнения также не зависят от вида КЗ и описывают эволюцию неавтономных ЗС для реакции, протекающей по механизму (3.1) в неизотермическом открытом РНС с неравномерной диффузией и конвекцией. Полученные численно решения этих уравнений имеют вид криволинейных поверхностей (рис. 2, б на примере ЗДМ).

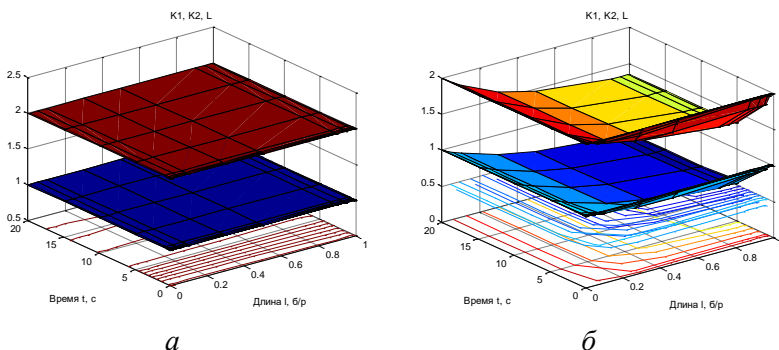


Рис. 2. Зависимости $K_1(l, t)$, $K_2(l, t)$ и $L(l, t)$ при $A_0=1$, $B_0=C_0=D_0=0$, $\theta_0=1$, и $E_1=E_{-1}=E_2=E_{-2}=1$, $Q_1=Q_2=1$, $q=0.1$ для механизма (3.1): а – равномерная диффузия $D_A=0.1$, $D_B=0.1$, $D_C=0.1$, $D_D=0.1$, $D_0=0.1$; б – неравномерная диффузия $D_A=0.1$, $D_B=0.2$, $D_C=0.3$, $D_D=0.4$, $D_0=0.5$

Решим на основе примеров 2 и 3 ОЗ для реакция $A = C + D$, протекающей в РНС по произвольному КЗ. Из этих примеров видно, что альтернативные механизмы (2.1) и (3.1) ее протекания характеризуются разными наборами инвариантов. Выберем один из этих механизмов, используя для краткости только один концентрационный ЗС K_2 и сравним теоретические автономные $K_{2,1}$ и $K_{2,2}$ и неавтономные значения $K_{2,1}^*$ и $K_{2,2}^*$ для этих двух механизмов со значениями $K_2^{\text{эксп}}$, найденными на основе экспериментальных данных с некоторой погрешностью ε . Пусть в моменты времени, например $t = (0, 1, 10)$ в сечении реактора,

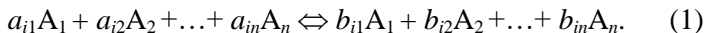


например $l = 0.5$ измерены концентрации реагентов $A \approx (1.00, 0.50, 0.40)$, $C \approx (0.00, 0.10, 0.20)$ и $D \approx (0.00, 0.10, 0.10)$ с погрешностью $\varepsilon = 0.1$ (10%). Проверим сначала автономные ЗС (см. рис. 1, а, равномерная диффузия $D_A = D_C = D_D = 0.1$). Подставим эти значения в ЗС (2.10) и (3.7) для механизмов (2.1) и (3.1) и получим $K_{2,1}^{\text{эксп}} = (0.00, 0.10, 0.10)$ и $K_{2,2}^{\text{эксп}} = (1.00, 0.60, 0.60)$. Поэлементное сравнение этих значений с теоретическими значениями $K_{2,1} = (0, 0, 0)$ и $K_{2,2} = (1, 1, 1)$ показывает, что проведенные измерения согласуются с ЗС механизмов (2.1) и (3.1) с погрешностями 10 и 40% соответственно. Следовательно, при заданной точности измерений в предположении равномерной диффузии механизм (2.1) лучше согласуется с экспериментальными данными. Проверим далее неавтономные ЗС (см. рис. 1, б, неравномерная диффузия $D_A = 0.1$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$) в те же моменты времени, в том же сечении реактора (можно использовать и другие точки). Решим уравнения (2.12) и (3.9) численно (с точностью 10^{-3}) и найдем теоретические неавтономные значения $K_{2,1}^* = (0.00, 0.01, 0.03)$ и $K_{2,2}^* = (1.00, 0.86, 0.59)$. Поэлементное сравнение этих значений с экспериментальными $K_{2,1}^{\text{эксп}} = (0.00, 0.10, 0.10)$ и $K_{2,2}^{\text{эксп}} = (1.00, 0.60, 0.60)$ показывает, что проведенные измерения согласуются с неавтономными ЗС механизмов (2.1) и (3.1) с погрешностями порядка 9 и 26% соответственно. Следовательно, механизм (2.1) лучше согласуется с экспериментальными данными и при неравномерной диффузии.

1.16. Нестационарный реактор неполного смешения с диффузией и конвекцией

Исследованы концентрационные и температурные КИ для реакций, протекающих в нестационарных режимах трубчатого реактора с радиальной диффузией и конвекцией. Показано, что автономные КИ выполняются только при равномерной диффузии всех реагентов и конвекции.

Пусть реакция протекает через элементарные стадии



Нестационарное протекание такой реакции по произвольному КЗ в открытом пластинчатом неизотермическом реакторе с неоднородным распределением концентраций реагентов и температуры во времени, по длине и ширине реактора, описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, которые не решаются точно

$$\partial A_j / \partial t + q(\partial A_j / \partial x + \partial A_j / \partial y) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + D_j (\partial^2 A_j / \partial x^2 + \partial^2 A_j / \partial y^2), \quad (2)$$

$$\partial \theta / \partial t + q(\partial \theta / \partial x + \partial \theta / \partial y) = \sum_i Q_i r_i + \beta (\theta_x - \theta) + D_\theta (\partial^2 \theta / \partial x^2 + \partial^2 \theta / \partial y^2), \quad (3)$$

где $A_j(x, y, t)$ – текущие концентрации реагентов, мол. доли; x – текущая длина реактора, б/р; y – текущая ширина реактора, б/р; t – текущее время, с; q – скорость реакционного потока, 1/с ($q = 0$ – закрытый реактор); $r_i = r_i(k_{\pm i}, A_j, \theta)$ – скорости стадий по некоторому произвольному (включая неидеальный) КЗ; $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; $\theta(x, y, t)$ – текущая относительная температура (отношение текущей температуры $T(x, y, t)$ к начальной T^0 , К), б/р; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р; β – коэффициент теплопередачи через стенку реактора ($\beta = 0$ – адиабатический реактор, $\beta \neq 0$ – неадиабатический реактор), 1/с; θ_x – температура стенки реактора, б/р; D_j и D_θ – коэффициенты диффузии реагентов и термодиффузии, 1/с. Определим н.у.

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

где A_j^0, θ^0 – константы. Примем граничные условия (г.у.)

$$A_j(0, y, t) = A_j(x, 0, t) = A_j^0, \quad \theta(0, y, t) = \theta(x, 0, t) = \theta^0, \quad (5)$$

$$\partial A_j(1, y, t) = \partial A_j(x, 1, t) = 0, \quad \partial \theta(1, y, t) = \partial \theta(x, 1, t) = 0.$$

В изотермическом реакторе уравнение (3) с соответствующими н.у. и г.у. не используется. Определим и сравним следующие из (1)–(5) пространственно-временные распределения концентраций, температуры и соответствующие им ЗС при разных значениях параметров реактора, коэффициентов диффузии и конвекции.

Для закрытого ($q = 0$) не адиабатического ($\beta \neq 0$) реактора в отсутствии диффузии и конвекции ($D_j = D_\theta = 0$) уравнения (2)–(3) с учетом ЗС массы принимают вид

$$\sum_j \alpha_{mj} \partial A_j / \partial t = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

где α_{mj} – константы, определяемые стехиометрией стадий; $N = n - P$; P – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов.



Для закрытого адиабатического реактора ($\beta = 0$) с учетом ЗС тепла выполняется еще одно уравнение

$$\partial(\sum_j \beta_j A_j + \theta)/\partial t = 0, \quad (7)$$

где β_j – константы, зависящие от стехиометрии и тепловых эффектов стадий. Система (6)–(7) качественно отличается от исходной $(n+1)$ -мерной нелинейной системы взаимозависимых уравнений (2)–(3) тем, что состоит из меньшего числа $N+1$ линейных относительно алгебраических сумм (комплексов) концентраций и температуры независимых (по комплексам) уравнений, каждое из которых решается точно. Решения этих дифференциальных уравнений выражают автономные (не зависящие от времени и пространства) независимые стехиометрические концентрационные и концентрационно-температурный ЗС в алгебраической форме

$$K_m(x, y, t) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j(x, y, t) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (8)$$

$$L(x, y, t) \equiv \sum_j \beta_j A_j(x, y, t) + \theta(x, y, t) = \sum_j \beta_j A_j^0 + \theta^0. \quad (9)$$

Для открытого ($q \neq 0$) трубчатого реактора с равномерной диффузией и конвекцией ($D_j = D_0 \equiv D$) дифференциальные соотношения вида (6)–(7) принимают вид

$$\partial K_m / \partial t + q(\partial K_m / \partial x + \partial K_m / \partial y) = D(\partial^2 K_m / \partial x^2 + \partial^2 K_m / \partial y^2), \quad (10)$$

$$\partial L / \partial t + q(\partial L / \partial x + \partial L / \partial y) = D(\partial^2 L / \partial x^2 + \partial^2 L / \partial y^2). \quad (11)$$

В изотермическом трубчатом реакторе с равномерной диффузией выполняются только равенства (10). Каждое из этих уравнений тоже не зависит от вида КЗ и эквивалентно уравнению диффузии вида $z'_t + q(z'_x + z'_y) = z''_{xx} + Dz''_{yy}$, где z – комплекс. Такие уравнения сводятся к трем ОДУ [71] и имеют точные решения вида $z(x, y, t) = [C_1 \exp(\lambda_1 x) + C_2 \exp(\lambda_2 x)] \times [C_3 \exp(\lambda_3 x) + C_4 \exp(\lambda_4 x)] C_5 \exp(-\lambda_5 t)$, которые с учетом (4)–(5) принимают тривиальный вид $z(x, y, t) = z(0, 0, 0)$, где $\lambda_{1,2} \equiv [q \pm \pm (q^2 - 4p_1^2)^{1/2}]/2$, $\lambda_{3,4} \equiv [q \pm (q^2 - 4p_2^2)^{1/2}]/2$, $\lambda_5^2 = p_1^2 + p_2^2$, $p_1, p_2 > 0$, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – константы. Применительно к уравнениям (10)–(11) это означает, что их тривиальные решения тоже совпадают с автономными ЗС (8)–(9), которые выполняются и при равномерной диффузии (конвекции) и также не зависят от вида кинетического закона. Поскольку эти ЗС зависят только от стехиометрии стадий и н.у. реакции (1), то все линейно-зависимые



механизмы реакции с любым числом стадий характеризуются одинаковым числом независимых автономных ЗС, которые могут быть приведены и к одинаковому виду. Следовательно, только линейно-независимые механизмы реакции (1) могут быть однозначно идентифицированы с помощью автономных ЗС при равномерной диффузии (конвекции) и любом КЗ.

В закрытом и открытом трубчатых реакторах с неравномерной диффузией и конвекцией ($D_j \neq D_0 \neq D$) соотношения (6)–(9) нарушаются «пропорционально» интенсивности диффузии и конвекции. При этом диффузионно-однородные комплексы K_m и L в правых частях уравнений (10)–(11) замещаются неоднородными комплексами

$$\partial K_m / \partial t + q(\partial K_m / \partial x + \partial K_m / \partial y) = \partial^2 M_m' / \partial x^2 + \partial^2 M_m' / \partial y^2, \quad (12)$$

$$\partial L / \partial t + q(\partial L / \partial x + \partial L / \partial y) = \partial^2 P / \partial x^2 + \partial^2 P / \partial y^2. \quad (13)$$

где $M_m(x, y, t) \equiv \sum_j \alpha_{mj} D_j A_j$, $P(x, y, t) \equiv \sum_j \beta_j D_j A_j(x, y, t) + D_0 \theta(x, y, t)$ – диффузионно-неоднородные комплексы. В изотермическом трубчатом реакторе с неравномерной диффузией выполняются только равенства (12). Системы уравнений (12)–(13) также не зависят от вида КЗ и описывают эволюцию ЗС для реакции, протекающей по механизму (1) в неизотермическом открытом реакторе с диффузией и конвекцией произвольной интенсивности. Однако число уравнений этой системы $N + 1$ меньше числа неизвестных $n + 1$ и она имеет множество решений. Для получения однозначного решения дополним ее $n - N$ любыми из исходных уравнений (2)–(3), зададим любой конкретный вид КЗ (например, ЗДМ) и малые скорости стадий ($r_i \sim 0$). При таких условиях найденное решение слабо зависит от вида КЗ и позволяет достаточно точно рассчитать неавтономные ЗС, которые могут быть использованы для уточнения механизмов реакции с учетом возможной неравномерной диффузии и конвекции.

Для трубчатого реактора с продольной и радиальной диффузией ЗС не могут быть изображены графически полностью, так как являются гиперповерхностями в пространстве четырех измерений. На трехмерных графиках зависимостей комплексов, например от времени и длины (при фиксированном радиусе), автономные ЗС выглядят как горизонтальные плоскости, а неавтономные – как кривые поверхности. На двухмерных графиках,



например от времени (при фиксированных длине и радиусе), они представляют собой горизонтальные и кривые линии, касающиеся горизонтальных прямых вблизи н.у.

Обратим внимание, что важное отличие уравнений вида (10)–(11) и (12)–(13), следующих из исходных уравнений (2)–(3), состоит в том, что они справедливы для любого вида КЗ, а следовательно не зависят от констант скоростей стадий механизма реакции (1). Решения таких уравнений выражают различные автономные и неавтономные ЗС, которые при равномерной диффузии и конвекции могут быть найдены точно. При неравномерной диффузии и конвекции эти решения известны точно только в н.у., но могут быть рассчитаны численно в любой его точке [84]. Автономные ЗС, в отличие от неавтономных ЗС, зависят только от стехиометрии стадий и н.у. реакции, что особенно удобно для решения ОЗ по выбору наиболее вероятного из нескольких альтернативных механизмов протекания химических реакций с неизвестными КЗ и константами скоростей стадий, что часто встречается на практике. Отметим, что ЗС позволяют решать еще одну разновидность ОЗ – определять реагенты с равными (с учетом ошибок измерений) коэффициентами диффузии по правилу: «Если неавтономный ЗС совпадает с соответствующим автономным ЗС, то входящие в него реагенты характеризуются практически равными коэффициентами диффузии».

Для экспериментальной проверки исследуемого механизма реакции достаточно измерить значения концентраций реагентов и температуры в разные моменты времени в любом сечении реактора (например на выходе) и проверить справедливость равенств (8) и (12) в изотермическом реакторе и дополнительно равенств (9) и (13) в неизотермическом реакторе (как описано выше). Если все они выполняются (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм адекватно описывает закономерности протекания реакции. Если же хотя бы одно из этих соотношений нарушается (с превышением ошибок измерений), то исследуемый механизм реакции не отвечает экспериментальным данным. Для повышения достоверности решения ОЗ следует проверять найденные ЗС при разных н.у.



Пример 1. Реакция получения 4-трет-бутилпирокатехина (4-ТБПК) окислением 4-трет-бутилфенола (4-ТБФ) пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов экспериментально изучалась в работах [82-83] в нестационарном режиме закрытого изотермического трубчатого реактора. В этих работах постулировался идеальный кинетический 3ДМ и предложен двухстадийный механизм



где А – 4-ТБФ ($C_{10}H_{14}O$), В – пероксид водорода (H_2O_2), С – 4-ТБПК ($C_{10}H_{14}O_2$), D – H_2O , E – O_2 . Однако теоретически существует множество альтернативных механизмов этой реакции с участием тех же реагентов и стадии $2C \rightleftharpoons 2A + E$ ($2C_{10}H_{14}O_2 \rightleftharpoons 2C_{10}H_{14}O + O_2$), например:



Сопоставим эти механизмы с помощью 3С для произвольного КЗ. Запишем для каждого из них уравнения (2)–(3) в закрытом ($q = 0$) изотермическом ($\theta = \theta^0$) трубчатом реакторе с учетом возможной диффузии реагентов

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= -r_1 + D_A(\partial^2 A / dx^2 + \partial^2 A / dy^2), \\ \partial B / dt &= -r_1 - 2r_2 + D_B(\partial^2 B / dx^2 + \partial^2 B / dy^2), \\ \partial C / \partial t &= r_1 + D_C(\partial^2 C / dx^2 + \partial^2 C / dy^2), \\ \partial D / \partial t &= r_1 + 2r_2 + D_D(\partial^2 D / dx^2 + \partial^2 D / dy^2), \\ \partial E / \partial t &= r_2 + D_E(\partial^2 E / dx^2 + \partial^2 E / dy^2) \end{aligned} \quad (1.2)$$

и соответственно

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= -r_1 + 2r_2 + D_A(\partial^2 A / dx^2 + \partial^2 A / dy^2), \\ \partial B / dt &= -r_1 + D_B(\partial^2 B / dx^2 + \partial^2 B / dy^2), \\ \partial C / \partial t &= r_1 - 2r_2 + D_C(\partial^2 C / dx^2 + \partial^2 C / dy^2), \\ \partial D / \partial t &= r_1 + D_D(\partial^2 D / dx^2 + \partial^2 D / dy^2), \\ \partial E / \partial t &= r_2 + D_E(\partial^2 E / dx^2 + \partial^2 E / dy^2). \end{aligned} \quad (1.2^*)$$

где r_1, r_2 – любые кинетические функции. Отсюда с учетом (6)–(9) следует, что для каждого из них при любом КЗ и равномерной диффузии выполняются одни и те же три ($P = 2, N = 5 - 2 = 3$) автономных независимых концентрационных 3С вида (8), которые выражаются через одни и те же комплексы

$$\begin{aligned} K_1(x, y, t) &\equiv A(x, y, t) + C(x, y, t) = A^0 + C^0, \\ K_2(x, y, t) &\equiv B(x, y, t) + D(x, y, t) = B^0 + D^0, \end{aligned} \quad (1.3)$$



$$K_3(x, y, t) \equiv B(x, y, t) + C(x, y, t) + 2E(x, y, t) = B^0 + C^0 + 2E^0.$$

При $A^0 = 1, B^0 = 1, C^0 = D^0 = E^0 = 0$ эти ЗС примут вид

$$K_1 \equiv A + C = 1, K_2 \equiv B + D = 1, K_3 \equiv B + C + 2E = 1. \quad (1.4)$$

Как отмечено выше, это обусловлено тем, что эти механизмы состоят из линейно-зависимых стадий и не могут быть однозначно идентифицированы с помощью автономных ЗС при равномерной диффузии и любом КЗ.

В трубчатом реакторе с неравномерной диффузией и конвекцией равенства (1.3)–(1.4) нарушаются, ЗС становятся неавтономными и описываются уравнениями вида (12):

$$\begin{aligned} \partial K_1 / \partial t + q(\partial K_1 / \partial x + \partial K_1 / \partial y) &= \partial^2 M_1 / \partial x^2 + \partial^2 M_1 / \partial y^2, \\ \partial K_2 / \partial t + q(\partial K_2 / \partial x + \partial K_2 / \partial y) &= \partial^2 M_2 / \partial x^2 + \partial^2 M_2 / \partial y^2, \\ \partial K_3 / \partial t + q(\partial K_3 / \partial x + \partial K_3 / \partial y) &= \partial^2 M_3 / \partial x^2 + \partial^2 M_3 / \partial y^2, \end{aligned} \quad (1.5)$$

здесь $M_1 \equiv D_A A(x, y, t) + D_C C(x, y, t)$, $M_2 \equiv D_B B(x, y, t) + D_D D(x, y, t)$, $M_3 \equiv D_B B(x, y, t) + D_C C(x, y, t) + 2D_E E(x, y, t)$ – диффузионно-неоднородные комплексы. Оценим влияние неравномерной диффузии на ЗС по экспериментальным данным [82–83], согласно которым в моменты времени $t = (0, 2, 5, 7, 10)$ при 50°C наблюдались следующие значения концентраций реагентов $A \approx (1.00, 0.90, 0.80, 0.75, 0.75)$, $B \approx (1.00, 0.45, 0.30, 0.25, 0.20)$, $C \approx (0.00, 0.15, 0.25, 0.25, 0.30)$, $D \approx (0.00, 0.50, 0.75, 0.80, 0.80)$, $E = (0.00, 0.20, 0.20, 0.30, 0.30)$. В работе [83] по этим данным для ЗДМ при н.у. $[A]_0 = 0.12$, $[E]_0 = 0$ [моль/л] с ошибкой $R_A < 10.4\%$ рассчитаны значения констант скоростей стадий $k_1 \approx 0.233$, $k_2 \approx 0.535$ [л/(моль·с)], что соответствует $k_1 \approx 0.233 \cdot 0.12 = 0.0280$, $k_2 \approx 0.535 \cdot 0.12 = 0.0642$, $k_{-1} \approx 0$, $k_{-2} \approx 0$ [1/с] при $A^0 = 1, E^0 = 0$. Этим константам соответствуют малые скорости стадий и неавтономные ЗС слабо зависят от вида КЗ. При таких условиях они могут быть рассчитаны непосредственно [84] по исходным уравнениям (1.2) и (1.2*) (рис. 1). Из рис. 1, а видно, что для механизма (1.1) $K_1 \approx 1$ с погрешностью менее 5%, $K_2 = 1$ точно и $K_3 \approx 1$ с погрешностью порядка 15%. Из рис. 1, б следует, что для механизма (1.1*) K_1 отклоняется от 1 примерно на 15%, $K_2 = 1$ точно и K_3 отклоняется от 1 примерно на 25%.



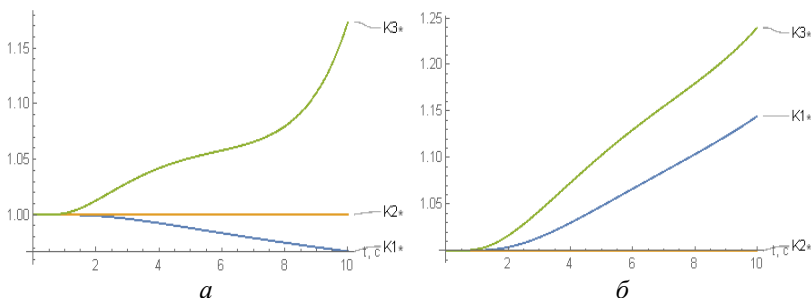
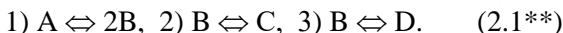
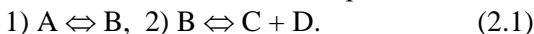


Рис. 1. Временные зависимости неавтономных ЗС при неравномерной диффузии ($D_A = 0.03$; $D_B = 0.02$; $D_C = 0.01$; $D_D = 0.02$; $D_E = 0.05$), рассчитанные для ЗДМ при $k_1 = 0.0280$, $k_{-1} = 0$, $k_2 = 0.0642$, $k_{-2} = 0$ на выходе реактора для механизмов: а – (1.1) по уравнениям (1.2); б – (1.1*) по уравнениям (1.2*)

Следовательно, с учетом ошибок измерений механизм (1.1) реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина окислением 4-трет-бутилфенола пероксидом водорода лучше согласуется со всеми ЗС и более точно описывает кинетику этой реакции, чем механизм (1.1*). Отметим, что поскольку неавтономный ЗС K_2 совпадает с соответствующим автономным ЗС, то по инвариантному правилу можно сделать выводы о равенстве коэффициентов диффузии $D_B \approx D_D$ реагентов В и D, образующих комплекс K_2 , и различии коэффициентов диффузии $D_B \neq D_C \neq D_A \neq 2D_E$, образующих другие комплексы.

Пример 2. Рассмотрим модельную реакцию $A = C + D$, которая может протекать по трем альтернативным механизмам, включающим независимые стадии и одни и те же реагенты



Запишем модель (2)–(3) для механизма (2.1) этой реакции в неизотермическом адиабатическом ($\beta = 0$) трубчатом реакторе

$$\partial A / \partial t + q(\partial A / \partial x + \partial A / \partial y) = -r_1 + D_A(\partial^2 A / \partial x^2 + \partial^2 A / \partial y^2), \quad (2.2)$$

$$\partial B / \partial t + q(\partial B / \partial x + \partial B / \partial y) = r_1 - r_2 + D_B(\partial^2 B / \partial x^2 + \partial^2 B / \partial y^2),$$

$$\partial C / \partial t + q(\partial C / \partial x + \partial C / \partial y) = r_2 + D_C(\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2),$$

$$\partial D / \partial t + q(\partial D / \partial x + \partial D / \partial y) = r_2 + D_D(\partial^2 D / \partial x^2 + \partial^2 D / \partial y^2),$$



$$\partial\theta/\partial t + q(\partial\theta/\partial x + \partial\theta/\partial y) = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + D_0(\partial^2\theta/\partial x^2 + \partial^2\theta/\partial y^2). \quad (2.3)$$

где r_1, r_2 – любые кинетические функции. Из (2.2)–(2.3) с учетом (6)–(11) следует, что в закрытом и открытом трубчатых реакторах с равномерной диффузией и конвекцией (и в их отсутствии), для механизма (2.1) выполняются два ($P = 2, N = 2$) автономных независимых концентрационных ЗС вида (8), которые выражаются через одни и те же комплексы

$$K_1 \equiv A(x, y, t) + B(x, y, t) + C(x, y, t) = A^0 + B^0 + C^0, \quad (2.4)$$

$$K_2 \equiv C(x, y, t) - D(x, y, t) = C^0 - D^0.$$

При $\beta = 0$ выполняется и температурный ЗС вида (9):

$$L \equiv Q_1 A(x, y, t) - Q_2 C(x, y, t) + \theta(x, y, t) = Q_1 A^0 - Q_2 C^0 + \theta^0. \quad (2.5)$$

При $A^0 = 1, B^0 = 1, C^0 = D^0 = E^0 = 0$ их правые части различны

$$K_1 = A + B + C = 1, K_2 = C - D = 0, L = Q_1 A - Q_2 C + \theta = 2. \quad (2.6)$$

В открытом или закрытом трубчатом реакторе с неравномерной диффузией и конвекцией ЗС становятся неавтономными и описываются уравнениями вида (12)–(13):

$$\partial K_1/\partial t + q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 M_1/\partial x^2 + \partial^2 M_1 A/\partial y^2, \quad (2.7)$$

$$\partial K_2/\partial t + q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 M_2/\partial x^2 + \partial^2 M_2 A/\partial y^2,$$

$$\partial L/\partial t + q(\partial L/\partial x + \partial L/\partial y) = \partial^2 P/\partial x^2 + \partial^2 P/\partial y^2,$$

где $M_1 \equiv D_A A(x, y, t) + D_B B(x, y, t) + D_C C(x, y, t)$, $M_2 \equiv D_C C(x, y, t) - D_D D(x, y, t)$, $P \equiv Q_1 D_A A(x, y, t) - Q_2 D_C C(x, y, t) + D_0 \theta(x, y, t)$ – диффузионно-неоднородные комплексы.

Для второго механизма (2.1*) уравнения (2)–(3) примут вид

$$\partial A/\partial t + q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) = -r_1 + D_A(\partial^2 A/\partial x^2 + \partial^2 A/\partial y^2), \quad (2.2^*)$$

$$\partial B/\partial t + q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) = r_1 - r_2 + D_B(\partial^2 B/\partial x^2 + \partial^2 B/\partial y^2),$$

$$\partial C/\partial t + q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) = r_1 + D_C(\partial^2 C/\partial x^2 + \partial^2 C/\partial y^2),$$

$$\partial D/\partial t + q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) = r_2 + D_D(\partial^2 D/\partial x^2 + \partial^2 D/\partial y^2),$$

$$\partial\theta/\partial t + q(\partial\theta/\partial x + \partial\theta/\partial y) = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + D_0(\partial^2\theta/\partial x^2 + \partial^2\theta/\partial y^2). \quad (2.3^*)$$

Выпишем независимые автономные ЗС вида (8)–(9):

$$K_1 \equiv A(x, y, t) + B(x, y, t) + D(x, y, t) = A^0 + B^0 + D^0, \quad (2.4^*)$$

$$K_2 \equiv C(x, y, t) + A(x, y, t) = C^0 + A^0.$$

$$L \equiv Q_1 A(x, y, t) - Q_2 D(x, y, t) + \theta(x, y, t) = Q_1 A^0 - Q_2 D^0 + \theta^0. \quad (2.5^*)$$

Эти равенства при тех же н.у. кратко запишутся

$$K_1 = A + B + D = 1, K_2 = C + A = 1, L = Q_1 A - Q_2 D + \theta = 2. \quad (2.6^*)$$

В открытом реакторе с неравномерной диффузией и конвекцией эти ЗС нарушаются и находятся из уравнений вида (12)–(13):



$$\partial K_1/\partial t + q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 M_1^*/\partial x^2 + \partial^2 M_1^*/\partial y^2, \quad (2.7^*)$$

$$\partial K_2/\partial t + q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 M_2^*/\partial x^2 + \partial^2 M_2^*/\partial y^2,$$

$$\partial L/\partial t + q(\partial L/\partial x + \partial L/\partial y) = \partial^2 P^*/\partial x^2 + \partial^2 P^*/\partial y^2,$$

где $M_1^* \equiv D_A A(x, y, t) + D_B B(x, y, t) + D_D D(x, y, t)$, $M_2^* \equiv D_C C(x, y, t) + D_A A(x, y, t)$, $P^* \equiv Q_1 D_A A(x, y, t) - Q_2 D_D D(x, y, t) + D_0 \theta(x, y, t)$.

Для третьего механизма (2.1**) уравнения (2)–(3) запишутся

$$\partial A/\partial t + q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) = -r_1 + D_A(\partial^2 A/\partial x^2 + \partial^2 A/\partial y^2), \quad (2.2^{**})$$

$$\partial B/\partial t + q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) = 2r_1 - r_2 - r_3 + D_B(\partial^2 B/\partial x^2 + \partial^2 B/\partial y^2),$$

$$\partial C/\partial t + q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) = r_2 + D_C(\partial^2 C/\partial x^2 + \partial^2 C/\partial y^2),$$

$$\partial D/\partial t + q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) = r_3 + D_D(\partial^2 D/\partial x^2 + \partial^2 D/\partial y^2), \quad (2.3^{**})$$

$$\partial \theta/\partial t + q(\partial \theta/\partial x + \partial \theta/\partial y) = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + Q_3 r_3 + D_0(\partial^2 \theta/\partial x^2 + \partial^2 \theta/\partial y^2).$$

Для этого механизма существует один ($P = 3$, $N = 4 - 3 = 1$) независимый автономный концентрационный ЗС вида (8) и один независимый температурный ЗС вида (9):

$$K \equiv 2A + B + C + D = 2A^0 + B^0 + C^0 + D^0, \quad (2.4^{**})$$

$$L \equiv Q_1 A - Q_2 C - Q_3 D + \theta = Q_1 A^0 - Q_2 C^0 - Q_3 D^0 + \theta^0. \quad (2.5^{**})$$

Эти равенства при тех же н.у. запишутся

$$K \equiv 2A + B + C + D = 2, L \equiv Q_1 A - Q_2 C - Q_3 D + \theta = 2. \quad (2.6^{**})$$

В открытом или закрытом трубчатом реакторе с неравномерной диффузией и конвекцией эти автономные ЗС нарушаются и находятся из уравнений вида (12)–(13):

$$\partial K/\partial t + q(\partial K/\partial x + \partial K/\partial y) = \partial^2 M^{**}/\partial x^2 + \partial^2 M^{**}/\partial y^2, \quad (2.7^{**})$$

$$\partial L/\partial t + q(\partial L/\partial x + \partial L/\partial y) = \partial^2 P^{**}/\partial x^2 + \partial^2 P^{**}/\partial y^2,$$

где $M^{**} \equiv 2D_A A(x, y, t) + D_B B(x, y, t) + D_C C(x, y, t) + D_D D(x, y, t)$,

$P^{**} \equiv Q_1 D_A A(x, y, t) - Q_2 D_C C(x, y, t) - Q_3 D_D D(x, y, t) + D_0 \theta(x, y, t)$.

Из полученных соотношений видно, что альтернативные механизмы реакции $A = C + D$, включающие только независимые стадии с участием одних и тех же реагентов, характеризуются разными наборами ЗС. Сопоставим их теоретические значения с модельными экспериментальными данными, полученными при неизвестном КЗ. Пусть в моменты времени $t = (0, 3, 5)$ на выходе реактора измерены концентрации реагентов $A \approx (1.00, 0.95, 0.90)$, $B \approx (0.00, 0.05, 0.10)$, $C \approx (0.00, 0.05, 0.05)$, $D \approx (0.00, 0.05, 0.05)$ и температуры $\theta \approx (1.00, 1.10, 1.05)$ с ошибкой 5%. Подставим эти значения в выражения для автономных ЗС разных механизмов. Для механизма (2.1) из (2.7) находим $K_1 = (1.00,$



1.05, 1.05), $K_2 = (0.00, 0.00, 0.00)$, $L = (2.00, 1.95, 1.85)$ и среднее отклонение $(5 + 0 + 7.5)/3 \approx 4.66\%$. Для механизма (2.1*) из (2.7*) находим $K_1 = (1.00, 1.05, 1.05)$, $K_2 = (1.00, 1.00, 0.95)$, $L = (2.00, 1.95, 1.85)$ и среднее отклонение $(5 + 5 + 7.5)/3 \approx 5.66\%$. Для механизма (2.1**) из (2.7**) находим $K = (2.00, 2.05, 2.00)$, $L = (2.00, 1.80, 1.70)$ и среднее отклонение $(2.5 + 15)/2 \approx 8.75\%$. Следовательно, по автономным ЗС механизм (2.1) лучше согласуется с экспериментальными данными. Рассчитаем неавтономные ЗС, решая исходные уравнения при малых скоростях стадий [84] (рис. 2).

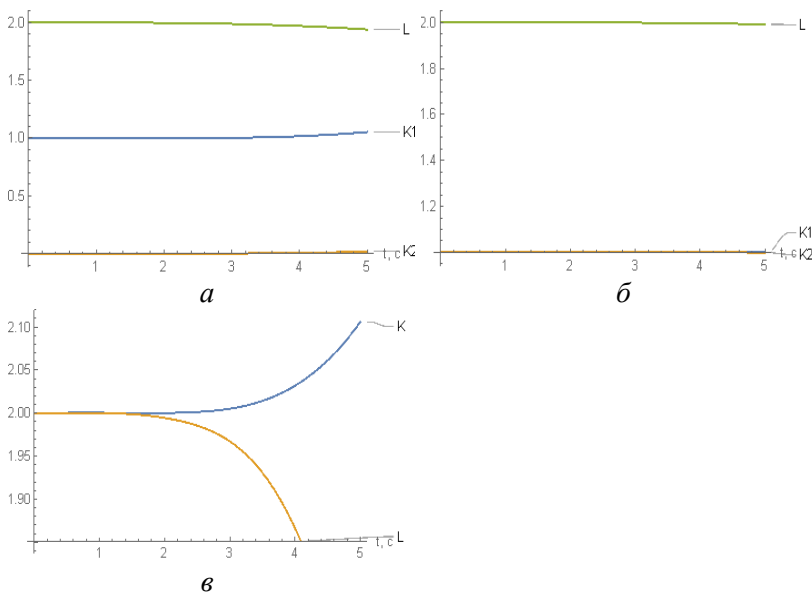


Рис. 2. Временные зависимости неавтономных ЗС при неравномерной диффузии ($D_A = 0.1$; $D_B = 0.2$; $D_C = 0.3$; $D_D = 0.3$; $D_E = 0.2$), рассчитанные для ЗДМ при $k_1 = 0.01$; $k_{-1} = 0.02$; $k_2 = 0.03$; $k_{-2} = 0.04$; $k_3 = 0.05$; $k_{-3} = 0.06$ и $q = 0.1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$ на выходе реактора для механизмов: а – (2.1) по уравнениям (2.2)–(2.3); б – (2.1*) по уравнениям (2.2*)–(2.3*); в – (2.1**) по уравнениям (2.2**)–(2.3**)



Сравним неавтономные ЗС с соответствующими автономными ЗС. Из рис. 2, *а* видно, что для механизма (2.1) неавтономные ЗС $K_1 \approx 1$, $K_2 \approx 0$ и $L \approx 2$ отклоняются от автономных менее чем на 5%. Из рис. 2, *б* следует, что для механизма (2.1*) неавтономные ЗС $K_1 \approx K_2 \approx 1$ и $L \approx 2$ отклоняются от автономных тоже менее чем на 5%. Из рис. 2, *в* видно, что для механизма (2.1**) неавтономные ЗС $K \neq 2$ и $L \neq 2$ отклоняются от соответствующих автономных ЗС более чем на 10%. Следовательно, по неавтономным ЗС механизмы (2.1) и (2.1*) реакции $A = C + D$ одинаково хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, на основании проверки автономных и неавтономных ЗС можно считать, что механизм (2.1) более вероятен для этой реакции. Кроме того, учитывая что неавтономный ЗС K_2 совпадает с соответствующим автономным ЗС, можно сделать выводы о равенстве коэффициентов диффузии $D_C \approx D_D$ реагентов С и D, образующих этот комплекс, и различии коэффициентов диффузии и конвекции, образующих другие комплексы.



ГЛАВА 2. ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПТИМИЗАЦИОННЫХ АЛГОРИТМОВ

Обратные задачи (ОЗ) химической кинетики можно разделить на два типа – идентификация механизмов реакции и оценка констант скоростей стадий [4, 26, 56-58, 72, 76, 85-121]. В первой главе речь шла преимущественно об идентификации механизмов реакций. Далее рассмотрена вторая задача – оценка констант скоростей элементарных стадий механизмов реакций.

Существующие подходы к решению таких задач, как правило, используют оптимизационные методы и нестационарные данные, которые позволяют определить интервалы изменений значений только некоторых констант скоростей стадий или комплексов этих констант. Отметим, что в некоторых работах удалось рассчитать все кинетические константы, но тоже с применением оптимизационных методов. Например, в [122-123] найдены все константы реакции гидроалюминирования олефинов на основании изотермических экспериментальных данных в предположении ее протекания по двух-, трех- и четырехстадийному механизмам с монотонной кинетикой. В [124] описана специфика решения ОЗ для колебательных реакций. На примере четырехстадийной изотермической реакции (механизм Грэя–Скотта) показано, что представление экспериментальных данных в виде пар «амплитуда–период» позволяет получить однозначные оценки параметров кинетической модели методом наименьших квадратов. Отмечено, что традиционные кинетические эксперименты в виде пар «концентрация–время» дают множество посторонних локальных минимумов и решений. В работе [125] приведен интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности, представляющий собой симбиоз методов глобальной оптимизации с интервальным эволюционным подходом. В [126] нами разработан метод решения ОЗ для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии без использования оптимизационных методов. Метод основан на использовании данных одного нестационарного эксперимента и нестационарных ЗС, которые позволяют исключить из динамической модели концентрации промежуточных ве-



ществ. Для реакций, содержащих стадии без участия основных веществ, метод позволяет определить константы скоростей брутто-стадий, полученных объединением этих стадий со стадиями, в которых есть основные вещества. Развитие этих идей можно найти в наших работах [127-135].

2.1. Стационарные данные. Открытый изотермический реактор идеального смешения

Изложен метод решения ОЗ без использования оптимизационных алгоритмов по данным стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов) с учетом погрешностей измерений в изотермическом реакторе идеального смешения (РИС).

Рассмотрим реакцию, протекающую через стадии вида

$$\sum a_{+ik} A_k = \sum a_{-ik} A_k. \quad (1)$$

Стационарные режимы такой реакции в открытом изотермическом РИС описываются системой K нелинейных алгебраических уравнений

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

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – стационарные скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи; 1/с, и концентрации (мольн. доли) реагентов на входе и выходе реактора. Если в реакции существуют линейные стехиометрические ЗС (ЛСЗС) вида

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

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС. В соответствии с правилом стехиометрии Гиббса [69] точное число ЛСЗС равно

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

где R_s – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов. Выразим с помощью ЛСЗС N_s зависимых реагентов через остальные (независимые) и исключим их из (2)–(3). С учетом этого далее будем считать, что уравнения (2) включают только независимые реагенты, число которых равно K . Отметим, что в качестве независимых могут быть выбраны любые наиболее удоб-



ные для измерений реагенты. В закрытых системах с.с. определяются только константами скоростей стадий. В открытых системах координаты с.с. зависят также от скорости подачи реагентов и н.у.

$$A_k = A_k(k_{\pm i}, q^0, A^0_k). \quad (5)$$

Соотношения (5) означают, что в открытых системах, в отличие от закрытых, эксперименты с различными н.у. характеризуются разными с.с. и могут использоваться в качестве статистической базы для решения ОЗ. Проведем N таких мультиэкспериментов и измерим координаты с.с. в каждом из них

$$A_{kn} = A_{kn}(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

Подставим (6) в (2) и получим $K \cdot N$ линейных уравнений

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik})(k_{+i} \prod_k A_{kn}^{a_{+ik}} - k_{-i} \prod_k A_{kn}^{a_{-ik}}) + q_{kn}^0 A_{kn}^0 - q A_{kn} = 0, \quad (7)$$

где $k=1, \dots, K$, $n=1, 2, \dots, N$. Эти уравнения разрешимы только если

$$K \cdot N \leq 2s. \quad (8)$$

При $K \cdot N = 2s$ и $\Delta \neq 0$ система (7) не вырождена и константы скоростей всех стадий определяются однозначно

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, s. \quad (9)$$

где $\Delta = \Delta(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn})$ и $\Delta_{\pm i} = \Delta_{\pm i}(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn})$ – главный и вспомогательный определители системы (7). При этом некоторые из них могут оказаться не физическими, а условия физичности имеют вид

$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (10)$$

При $K \times N < 2s$ система (7) вырождена и константы скоростей стадий определяются неоднозначно

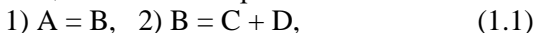
$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i, KN} / \Delta_{KN}, \quad i = 1, \dots, K \cdot N. \quad (11)$$

где $\Delta_{KN} = \Delta(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn}, k_{\pm i}^*) \neq 0$ и $\Delta_{\pm i, KN} = \Delta_{\pm i}(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn}, k_{\pm i}^*)$ – главный и вспомогательный определители системы из $K \cdot N$ уравнений; $k_{\pm i}^*$, $i^* = 1, \dots, 2s - K \cdot N$ – независимые константы (их значения не определяются однозначно и могут быть заданы произвольно, например $k_{\pm i}^* = 0$), условия физичности которых аналогичны (10). При $K \cdot N > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (10), ОЗ не имеет физических решений при данном выборе н.у. для мультиэкспериментов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек. Варьирование различных комбинаций н.у. дает интервал изменения возможных значений искомых констант. Если ни один из



наборов н.у. не дает физических решений, то ОЗ не разрешима, и необходимо уточнить данные экспериментов. Отметим, что соотношения (7) используют минимум стационарных данных и поэтому являются более точными, чем алгоритмы на основе нестационарных данных.

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



Для нее уравнения (2) для реагентов A, B, C и D запишутся

$$-k_{+1}A + k_{-1}B + q^0A^0 - qA = 0,$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}CD + q^0B^0 - qB = 0. \quad (1.2)$$

$$k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0C^0 - qC = 0, \quad k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0D^0 - qD = 0. \quad (1.3)$$

Стехиометрическая матрица схемы (1.1) содержит две строки (по числу стадий) и четыре столбца (по числу реагентов) $(1 \ -1 \ 0 \ 0; \ 0 \ 1 \ -1 \ -1)$. Ее определитель $\det(a_{ik} - a_{-ik}) \neq 0$, ранг $R_s = 2$ и, согласно (4), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 2$. Следовательно, в системе (1.2)–(1.3) есть два ЛСЗС, которые нетрудно выписать $A + B + C = 1$ и $A + B + D = 1$. Выберем в качестве независимых реагентов, например, A и C, выразим с помощью ЛСЗС остальные и получим систему уравнений для независимых реагентов

$$-k_{+1}A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0A^0 - qA = 0. \quad (1.4)$$

$$k_{+2}(1 - A - C) - k_{-2}C^2 + q^0C^0 - qC = 0. \quad (1.5)$$

Учитывая, что реакция (1.1) модельная и для нее нет экспериментальных данных, зададим произвольно $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 1$ и будем считать их «истинными» значениями констант скоростей стадий реакции. Выберем с учетом ЛСЗС «естественные» н.у. для первого эксперимента $q = q^0 = 1$, $A_1^0 = 1$, $B_1^0 = 0$, $C_1^0 = 0$, $D_1^0 = 0$. Выберем произвольно (но тоже с учетом ЛСЗС) н.у. для второго эксперимента, например $q = q^0 = 1$, $A_2^0 = 3/4$, $B_2^0 = 1/4$, $C_2^0 = 0$, $D_2^0 = 0$. Решим численно систему (1.4)–(1.5) для выбранных н.у., найдем координаты двух с.с. $(A_1, C_1) = (0.6065, 0.1805)$, $(A_2, C_2) = (0.2222, 0.3333)$ и будем считать их экспериментальными значениями. Подставим все эти значения в (1.4)–(1.5) и получим систему линейных уравнений по константам скоростей стадий

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0A_1^0 - qA_1 = 0, \quad (1.6)$$

$$k_{+2}(1 - A_1 - C_1) - k_{-2}C_1^2 + q^0C_1^0 - qC_1 = 0, \quad (1.7)$$



$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0A_2^0 - qA_2 = 0, \quad (1.8)$$

$$k_{+2}(1 - A_2 - C_2) - k_{-2}C_2^2 + q^0C_2^0 - qC_2 = 0. \quad (1.9)$$

Результаты решения этой системы без учета шума (ошибки эксперимента) для разного числа измерений и границ информативных фрагментов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Решение ОЗ для реакции (1.1) без учета шума

N	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$\Phi 1$	$\Phi 2$	$R, \%$	$E, \%$
3	0.4677	-0.4879	2.1659	10.5642	1-2	2-3	1.51	3.19
5	0.7438	0.4267	1.7183	11.1214	1-2	2-5	0.94	2.34
7	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1-2	2-7	1.15	3.27
13	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1-3	3-13	0.85	3.17
31	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1-6	6-31	0.55	3.11

Примечание. В столбцах $\Phi 1$ и $\Phi 2$ приведены границы информативных фрагментов 1 и 2, выбранных для расчета сплайнов

Из табл. 1.1 следует, что с ростом числа экспериментальных точек N найденные физические значения констант стабилизируются (метод устойчив). Ошибки метода не превышают погрешностей измерений $< 5\%$. С учетом неоднозначности выбора фрагментов сплайнов решением ОЗ (без учета шума) являются интервалы значений констант, определенных по пяти и более точкам $k_{+1} \in [0.7438, 0.8975]$, $k_{-1} \in [0.4267, 1.0533]$, $k_{+2} \in [1.4612, 1.7183]$, $k_{-2} \in [10.3054, 11.1214]$. Эти интервалы (кроме последнего) близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий.

Для оценки результативности метода варьировались «истинные» значения констант для 7-13 точек. Например, для «истинных» значений $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 2$, $k_{-2}^* = 0.2$ метод дает $k_{+1} = 1.0041$, $k_{-1} = 0.6996$, $k_{+2} = 3.0096$, $k_{-2} = 5.5848$ ($R = 1.21$, $E = 4.56$). Для значений $k_{+1}^* = 2$, $k_{-1}^* = 0.5$, $k_{+2}^* = 3$, $k_{-2}^* = 1$ получим $k_{+1} = 1.7180$, $k_{-1} = 0.5997$, $k_{+2} = 5.6507$, $k_{-2} = 7.8756$ ($R = 1.31$, $E = 4.90$). Даже для «жестких» значений $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 10$, $k_{-2}^* = 100$ получим $k_{+1} = 0.9796$, $k_{-1} = 0.4975$, $k_{+2} = 6.0535$, $k_{-2} = 59.8843$ ($R = 1.22$, $E = 4.60$). Как видно, метод достаточно результативен. Для оценки помехоустойчивости ме-



тогда оценивалось влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Решение ОЗ для реакции (1.1) с учетом шума

$S_n, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$	$E, \%$
0	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	0.85	3.17
1	0.9164	1.1515	1.4391	9.5460	0.85	3.19
2	0.9362	1.2551	1.4176	8.8192	0.87	3.26
3	0.9569	1.3644	1.3968	8.1232	0.90	3.38
4	0.9787	1.4798	1.3766	7.4565	0.94	3.54
5	1.0016	1.6020	1.3570	6.8175	1.00	3.74
10	1.1373	2.3377	1.2670	3.9923	1.37	5.12
15	1.3238	3.3736	1.1882	1.6837	1.82	6.84
20	1.5998	4.9376	1.1185	-0.2162	2.32	8.71

Из табл. 1.2 следует, что с ростом уровня шума до 15% найденные значения констант остаются физическими и решениями ОЗ (с учетом шума) являются интервалы $k_{+1} \in [0.8975, 1.3238]$, $k_{-1} \in [1.0533, 3.3736]$, $k_{+2} \in [1.1882, 1.4612]$, $k_{-2} \in [1.6837, 10.3054]$, которые ближе к «истинным» значениям констант скоростей стадий, чем интервалы (без учета шума).

Пример 2. Пусть реакция $A = C$ протекает через три стадии
1) $A = B$, 2) $A = 2C$, 3) $B + C = A$. (2.1)

Для нее уравнения (2) запишутся

$$-k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+2}A + k_{-2}C^2 + k_{+3}BC - k_{-3}A + q^0A^0 - qA = 0, \quad (2.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0B^0 - qB = 0, \quad (2.3)$$

$$2k_{+2}A - 2k_{-2}C^2 - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0C^0 - qC = 0. \quad (2.4)$$

Стехиометрическая матрица схемы (2.1) содержит три строки и три столбца (1 -1 0; 1 0 -2; -1 1 1). Её ранг $R_s = 3$ и, согласно (4), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 3 - 3 = 0$. Следовательно, в этой реакции нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Зададим «истинные» значения констант скоростей стадий $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 1$, $k_{+3}^* = 1$, $k_{-3}^* = 1$ и произвольные н.у. для двух экспериментов $q = q^0 = 1$, $A_1^0 = 1$, $B_1^0 = 0$, $C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 1$, $B_2^0 = 0$, $C_2^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты двух с.с. $(A_1, B_1, C_1) = (0.4769, 0.3709, 0.5695)$ и $(A_2, B_2, C_2) = (0.2308,$



0.6333, 0.3078), примем их за экспериментальные данные и подставим в (2.2)–(2.4):

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}B_1 - k_{+2}A_1 + k_{-2}C_1^2 + k_{+3}B_1C_1 - k_{-3}A_1 + q^0A_1^0 - qA_1 = 0, \quad (2.5)$$

$$k_{+1}A_1 - k_{-1}B_1 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0B_1^0 - qB_1 = 0, \quad (2.6)$$

$$2k_{+2}A_1 - 2k_{-2}C_1^2 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0C_1^0 - qC_1 = 0, \quad (2.7)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}B_2 - k_{+2}A_2 + k_{-2}C_2^2 + k_{+3}B_2C_2 - k_{-3}A_2 + q^0A_2^0 - qA_2 = 0, \quad (2.8)$$

$$k_{+1}A_2 - k_{-1}B_2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0B_2^0 - qB_2 = 0, \quad (2.9)$$

$$2k_{+2}A_2 - 2k_{-2}C_2^2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0C_2^0 - qC_2 = 0. \quad (2.10)$$

Результаты решения этой системы без учета шума для разного числа измерений и границ информативных фрагментов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Решение ОЗ для реакции (2.1) без учета шума

N	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$\Phi 1$	$\Phi 2$	$R, \%$	$E, \%$
3	0.5822	0.4564	0.6157	0.4356	0.2625	0.2625	1-2	2-3	2.11	4.47
5	0.8851	1.0229	0.8792	1.0981	1.1255	0.8971	1-2	2-5	1.42	3.56
9	0.8851	1.0229	0.8792	1.0981	1.1255	0.8971	1-3	3-9	1.09	3.48
17	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	1-4	4-17	1.10	4.69
33	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	1-7	7-33	0.79	4.63

Как видно из табл. 2.1, найденные (без учета шума) константы близки к «истинным» значениям и устойчиво находятся по пяти и более точкам в интервалах $k_{+1} \in [0.8851, 0.9683]$, $k_{-1} \in [1.0229, 1.2922]$, $k_{+2} \in [0.8792, 0.9433]$, $k_{-2} \in [1.0981, 1.4686]$, $k_{+3} \in [1.1255, 1.6052]$, $k_{-3} \in [0.8971, 0.9507]$. Для оценки помехоустойчивости метода оценивалось влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений (табл. 2.2).

Таблица 2.2

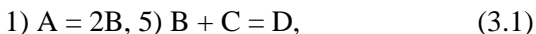
Решение ОЗ для реакции (2.1) с учетом шума

$S_{ns}, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$R, \%$	$E, \%$
0	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	0.79	4.63
1	0.8361	1.0961	0.8892	1.3553	1.9725	1.9725	0.84	4.91
2	0.7043	0.8998	0.8353	1.2439	2.3336	1.1961	0.89	5.20
3	0.5727	0.7035	0.7817	1.1342	2.6886	1.3179	0.94	5.51
4	0.4415	0.5070	0.7283	1.0263	3.0377	1.4391	1.00	5.83
5	0.3107	0.3105	0.6752	0.9201	3.3809	1.5598	1.06	6.17
10	-0.3388	-0.6729	0.4133	0.4141	5.0130	2.1546	1.36	7.96



Из табл. 2.2 видно, что с ростом уровня шума до 5% найденные константы остаются физическими и решениями ОЗ (с учетом шума) являются интервалы $k_{+1} \in [0.3107, 0.9683]$, $k_{-1} \in [0.3105, 1.2922]$, $k_{+2} \in [0.6752, 0.9433]$, $k_{-2} \in [0.9201, 1.4686]$, $k_{+3} \in [1.6052, 3.3809]$, $k_{-3} \in [0.9507, 1.5598]$, которые близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий.

Пример 3. В работе [72] экспериментально установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганического соединения HAlBu_2^i в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 протекает по схеме



где $A = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $B = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $C = \text{HAlBu}_2^i$, $D = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \text{ HAlBu}_2^i \text{ ClAlBu}_2^i]_2$. Для этой схемы в [82, 83] с помощью оптимизационных методов при -60°C найдены «истинные» значения констант скоростей стадий (пересчитаны в 1/с): $k_{+1} = 0.0328$, $k_{-1} = 0.0438$, $k_{+2} = 0.0680$, $k_{-2} = 0.0037$, которые позволяют описывать кинетику данной реакции со стандартной ошибкой 3%. Запишем для схемы (3.1) уравнения (2):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2}, C' = -r_{+2} + r_{-2}, D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (3.2)$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+2} = k_{+2}BC$, $r_{-2} = k_{-2}D$. Выпишем ЛСЗС $2A + B + D = 2$ и $C + D = 1$, выберем независимые реагенты A и D , выразим через них B и C и исключим их из (3.2):

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(2-2A-D)^2, D' = k_{+2}(2-2A-D)(1-D) - k_{-2}D. \quad (3.3)$$

Проинтегрируем систему (3.3) при истинных значениях констант с шагом $h = 30$ на интервале $t \in [0, 200]$ с н.у. $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$. Получим $N = 7$ «экспериментальных» точек, разделим их на два фрагмента, выберем опорные точки в середине этих фрагментов, вычислим концентрации (A_1, D_1) , (A_2, D_2) и скорости A_1' , D_1' и A_2' , D_2' в этих точках. Подставим эти значения в (3.3) и получим линейную систему из четырех уравнений для определения четырех констант скоростей стадий

$$A_1' = -k_{+1}A_1 + k_{-1}(2-2A_1-D_1)^2, D_1' = k_{+2}(2-2A_1-D_1)(1-D_1) - k_{-2}D_1. \quad (3.4)$$

$$A_2' = -k_{+1}A_2 + k_{-1}(2-2A_2-D_2)^2, D_2' = k_{+2}(2-2A_2-D_2)(1-D_2) - k_{-2}D_2.$$

Результаты решения этой системы приведены в табл. 3.



Таблица 3

Решение ОЗ для реакции (3.1) с учетом шума

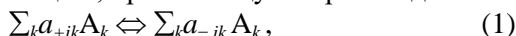
N	$S_n, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$\Phi 1$	$\Phi 2$	$R, \%$	$E, \%$
7	0	0.0221	0.0126	0.0578	0.0018	1-2	2-7	2.38	0.86
7	1	0.0216	0.0125	0.0590	0.0019	1-2	7-7	2.41	0.86
7	5	0.0200	0.0120	0.0644	0.0024	1-2	2-7	2.54	0.86
7	10	0.0183	0.0120	0.0727	0.0032	1-2	2-7	2.68	0.89
7	20	0.0157	0.0114	0.0986	0.0054	1-2	2-7	2.91	1.19

Как видно из табл. 3, рассчитанные значения констант с учетом 20% уровня шума находятся в интервалах $k_{+1} \in [0.0157, 0.0221]$, $k_{-1} \in [0.0114, 0.0126]$, $k_{+2} \in [0.0578, 0.0986]$, $k_{-2} \in [0.0018, 0.0054]$, которые описывают кинетику данной реакции со стандартной ошибкой, не превышающей 3%.

2.2. Стационарные данные. Открытый неизотермический реактор идеального смешения

Показано, как в неизотермическом РИС можно определить значения предэкспонент констант скоростей стадий химической реакции по данным стационарных экспериментов.

Рассмотрим вновь реакцию, протекающую через стадии



В неизотермическом РИС стационарные режимы протекания такой реакции описываются алгебраическими уравнениями

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

$$\sum_i Q_i (r_{+i} - r_{-i}) + \alpha (T_x - T) + q^0 T^0 - q T = 0, \quad (3)$$

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – стационарные скорости стадий по ЗДМ; $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ – константы скоростей стадий; $k_{\pm i0}$ – предэкспоненты; $E_{\pm i}$ – энергии активации стадий; R – газовая постоянная; A_k – концентрации реагентов; T – температура; Q_i – тепловые эффекты стадий; α – коэффициент теплопередачи; T_x – температура стенки реактора; q^0 и q – скорости потока на входе и выходе реактора; A_k^0 и T^0 – н.у. Если в реакции существуют стехиометрические ЗС вида



$$\sum_k \alpha_{jk} A_k = C_j, j = 0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС (зависимых реагентов). По правилу стехиометрии Гиббса [69] точное число ЛСЗС

$$N_s = K - \rho_s, \quad (5)$$

где ρ_s – ранг стехиометрической матрицы. Выразим с помощью ЛСЗС N_s зависимых реагентов через остальные и исключим их из (2)-(3). С учетом этого будем считать, что уравнения (2) включают только независимые реагенты, в качестве которых могут быть выбраны любые реагенты (например, ключевые).

Заметим, что система (2) линейна относительно скоростей стадий, что позволяет выразить их через концентрации реагентов и параметры реакции

$$R_i \equiv r_{+i} - r_{-i} = \delta_{Si}/\delta_s, i = 1, 2, \dots, s, \quad (6)$$

где δ_s – определитель стехиометрической матрицы; δ_{Si} – определители матриц, полученных из этой матрицы заменой k -го столбца на $q^0 A_k^0 - q A_k$. Выражение (6) возможно не всегда и будет однозначным только если $s = K$. Подставим (6) в (3) и получим линейный температурный ЗС (ЛТЗС), связывающий температуру и концентрации реагентов

$$\sum_i Q_i \delta_{Si}/\delta_s + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT = 0. \quad (7)$$

Этот ЛТЗС позволяет вычислять температуру T аналитически (точно), т.е. является средством контроля измерений. Резкое отличие расчетных и экспериментальных значений свидетельствует о неадекватности предполагаемого механизма реакции. Выразим T из (7), подставим её в (2) и перепишем систему (2)-(3) в эквивалентном виде (без уравнения для T)

$$\sum_i (a_{-ik} - a_{+ik})(k_{+i0} \exp(-E_{+i}/RT) \prod_k A_k^{a_{+ik}} - k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT) \prod_k A_k^{a_{-ik}}) = q A_k - q^0 A_k^0, \quad (8)$$

где $T = [\alpha T_x + q^0 T^0 + \sum_i Q_i \delta_{Si}/(\delta_s)]/(\alpha + q)$, $i = 1, 2, \dots, s$, $k = 1, \dots, K$.

В открытых системах, в отличие от закрытых, эксперименты с разными н.у. характеризуются разными координатами с.с. $A_k = A_k(k_{\pm i}, q^0, A_k^0, T^0, \dots)$, $T = T(k_{\pm i}, q^0, A_k^0, T^0, \dots)$ и могут служить исходной базой для решения ОЗ. Проведем $n = 1, 2, \dots, N$ таких экспериментов и измерим координаты с.с. в каждом из них

$$A_{kn} = A_{kn}(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0, T_n^0, \dots), T_n = T_n(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0, T_n^0, \dots). \quad (9)$$



Подставим (9) в (8) и получим систему $M = K \cdot N$ уравнений линейных по предэкспонентам констант скоростей стадий

$$\sum_i (a_{-ik} - a_{ik})(r_{+in} - r_{-in}) + q^0 A_{kn}^0 - q A_{kn} = 0, \quad (10)$$

где $r_{\pm in} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT_n)$; $k = 1, \dots, K$, $n = 1, \dots, N$. Эти уравнения решаются при

$$M \leq 2s. \quad (11)$$

При $M=2s$ (для выполнимости (6) необходимо $s=K$) предэкспоненты констант всех стадий находятся однозначно

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i}/\Delta, \quad i = 1, \dots, s, \quad (12)$$

где $\Delta = \Delta(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, \dots) \neq 0$ и $\Delta_{\pm i} = \Delta_{\pm i}(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, \dots)$ – главный и вспомогательный определители системы (10). Эти предэкспоненты будут физическими только при выполнении условий

$$\Delta_{+i}\Delta > 0, \Delta_{-i}\Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (13)$$

При $M < 2s$ система (10) становится вырожденной и предэкспоненты определяются неоднозначно

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i,KN}/\Delta_{KN}, \quad i = 1, \dots, K \cdot N, \quad (14)$$

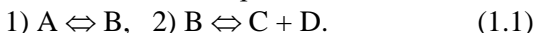
где $\Delta_{KN} = \Delta(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, k_{\pm i0}^*) \neq 0$ и $\Delta_{\pm i,KN} = \Delta_{\pm i}(a_{+ik}, a_{-ik}, q_n^0, A_{kn}^0, T^0, A_{kn}, T_n, k_{\pm i0}^*)$ – главный и вспомогательный определители системы из M уравнений; $k_{\pm i}^*$, $i^* = 1, \dots, 2s-M$ – независимые константы (их значения не определяются однозначно и могут задаваться произвольно, например $k_{\pm i}^* = 0$), условия физичности которых аналогичны (13). При $M > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (13), обратная задача не имеет физических решений при данном выборе н.у. для мультиэкспериментов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек или применять оптимизационные алгоритмы, например, на основе метода наименьших квадратов. Варьирование различных комбинаций н.у. дает интервал изменения возможных значений искомых предэкспонент констант скоростей стадий. Если ни один из наборов н.у. не дает физических решений, то ОЗ не разрешима и необходимо уточнить данные экспериментов.

Рассмотрим решение ОЗ на примерах s -стадийных реакций с K независимыми реагентами при использовании $N = 2$ экспериментов с различными н.у. Тогда, согласно (12), предэкспоненты констант скоростей всех стадий определяются однозначно



при $K = s$. Это условие выполняется, например, для двухстадийных обратимых реакций с двумя независимыми реагентами или трех- и четырехстадийных обратимых реакций с тремя и четырьмя независимыми реагентами.

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



Для нее система (2)-(3) запишется

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

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

$$Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT = 0,$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_{+2}B$, $r_{-2} = k_{-2}CD$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. Стехиометрическая матрица схемы этой реакции содержит две строки и четыре столбца (1 -1 0 0; 0 1 -1 -1). Ее ранг $\rho_s = 2$ и, согласно (5), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 4 - 2 = 2$. Следовательно, система (1.2) имеет два ЛСЗС вида $A + B + C = 1$ и $C = D$. Выберем в качестве независимых реагентов A и C , выразим с помощью ЛСЗС остальные реагенты и получим систему из трех уравнений

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

$$Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT = 0,$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}(1 - A - C)$, $r_{+2} = k_{+2}(1 - A - C)$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. Выразим, согласно (6)-(7), из первых двух уравнений этой системы скорости стадий $R_1 = r_{+1} - r_{-1} = q^0 A^0 - qA$, $R_2 = r_{+2} - r_{-2} = -(q^0 C^0 - qC)$, подставим их в третье и найдем температурный ЗС $Q_1 R_1 - Q_2 R_2 + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT = 0$. Выразим T из этого ЗС, подставим её в первые два уравнения (1.3) и перепишем систему (1.3) в эквивалентном виде (8) без уравнения для T :

$$-k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)A + k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT)(1 - A - C) + q^0 A^0 - qA = 0, \quad (1.4)$$

$k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)(1 - A - C) - k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)C^2 + q^0 C^0 - qC = 0$, где $T = [\alpha T_x + q^0 T^0 + Q_1(q^0 A^0 - qA) - Q_2(q^0 C^0 - qC)]/(\alpha + q)$. Зададим произвольно $k_{+10}^* = 1$, $k_{-10}^* = 1$, $k_{+20}^* = 1$, $k_{-20}^* = 1$ и будем считать их «истинными» значениями предэкспонент констант скоростей стадий реакции. Выберем с учетом ЛСЗС и условий (13) н.у. для двух экспериментов $q = q^0 = 1$, $\alpha = 0$, $Q_1 = Q_2 = 1$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = 1$, $R = 2$, $T^0 = 300$, $A_1^0 = 1$, $B_1^0 = 0$, $C_1^0 = D_1^0 = 0$



и $A_2^0 = 0$, $B_2^0 = 1$, $C_2^0 = D_2^0 = 0$. Решим численно систему (1.6) для выбранных н.у., найдем координаты двух с.с. (A_1 , C_1 , T_1), (A_2 , C_2 , T_2) и примем их за экспериментальные значения. Найдем с помощью ЛТЗС точные значения температур T_1 , T_2 и убедимся, что они близки к экспериментальным значениям. Подставим эти значения в (1.4) и получим систему линейных уравнений по предэкспонентам констант скоростей стадий

$$\begin{aligned} -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 + q^0A_1^0 - qA_1 &= 0, \\ k_{+20}E_{+21}^*B_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 + q^0C_1^0 - qC_1 &= 0, \\ -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 + q^0A_2^0 - qA_2 &= 0, \\ k_{+20}E_{+22}^*B_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2 + q^0C_2^0 - qC_2 &= 0, \end{aligned} \quad (1.5)$$

где $B_1 = 1 - A_1 - C_1$, $B_2 = 1 - A_2 - C_2$, $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/RT_1)$, $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/RT_1)$, $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/RT_1)$, $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/RT_1)$, $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/RT_2)$, $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/RT_2)$, $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/RT_2)$, $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/RT_2)$. Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными н.у. (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Погрешность решений ОЗ для реакции (1.1)
в зависимости от н.у. при отсутствии шума, $S = 0$

A_1^0	C_1^0	A_2^0	C_2^0	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	$E, \%$
1	0	0	1	0.9998	0.9996	1.0007	1.0038	0.0979
1	0	3/4	1/4	1.0001	1.0006	0.9996	0.9966	0.0875
1	0	1/4	3/4	0.9997	0.9994	1.0011	1.0060	0.1524
1	0	1/2	1/2	0.9995	0.9987	1.0021	1.0125	0.3191

Из табл. 1.1 видно, что найденные значения предэкспонент констант скоростей стадий слабо зависят от выбора н.у. Устойчивость метода оценим вариацией «истинных» значений предэкспонент. Например, для «истинных» значений $k_{+10}^* = 1$, $k_{-10}^* = 2$, $k_{+20}^* = 3$, $k_{-20}^* = 4$ (остальные параметры те же) метод дает $k_{+10} = 1.0$, $k_{-10} = 1.9995$, $k_{+20} = 3.0012$, $k_{-20} = 4.0048$ ($E = 0.1248$). Для более «жестких» значений $k_{+10}^* = 1$, $k_{-10}^* = 0.1$, $k_{+20}^* = 10$, $k_{-20}^* = 100$ получим $k_{+10} = 1.0$, $k_{-10} = 0.1$, $k_{+20} = 10.1514$, $k_{-20} = 101.6113$ ($E = 40.4592$). Как видно, метод устойчив. Влияние ошибок измерений концентраций реагентов (шума) на ошибки метода показано в табл. 1.2.



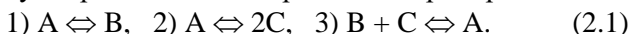
Таблица 1.2

Погрешность решений ОЗ для реакции (1.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1$, $C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 0$, $C_2^0 = 1$)

$S, \%$	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	$E, \%$
0	0.9998	0.9996	1.0007	1.0038	0.0979
1	0.9809	0.9996	1.0102	1.0038	0.5489
2	0.9624	0.9996	1.0197	1.0038	1.0646
3	0.9443	0.9996	1.0292	1.0038	1.5754
4	0.9265	0.9996	1.0387	1.0038	2.0796
5	0.9090	0.9996	1.0482	1.0038	2.5769
10	0.8260	0.9995	1.0957	1.0037	4.9644

Из табл. 1.2 видно, что с ростом уровня шума до 10% погрешность определения предэкспонент констант скоростей стадий E не превышает 5%. Поэтому решениями ОЗ (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+10} \in [0.8260, 0.9998]$, $k_{-10} \in [0.9995, 0.9996]$, $k_{+20} \in [1.0007, 1.0007]$, $k_{-20} \in [1.0037, 1.0038]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий.

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



Для нее система (2)-(3) запишется

$$-r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} + q^0 A^0 - qA = 0, \quad (2.2)$$

$$r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 B^0 - qB = 0,$$

$$2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 C^0 - qC = 0.$$

$$Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT = 0,$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_2A$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $r_{+3} = k_3BC$, $r_{-3} = k_{-3}A$, $k_{\pm i} = k_{\pm i} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. Стехиометрическая матрица схемы (2.1) содержит три строки и три столбца $(1 \ -1 \ 0; 1 \ 0 \ -2; -1 \ 1 \ 1)$. Её ранг $\rho_s = 3$ и, согласно (5), точное число ЛСЗС $N_s = 0$. Следовательно, в этой реакции нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Выразим, согласно (6)-(8), из первых трех уравнений системы (2.2) скорости стадий $R_1 = r_{+1} - r_{-1} = 2(q^0 A^0 - qA) + q^0 B^0 - qB + q^0 C^0 - qC$, $R_2 = r_{+2} - r_{-2} = q^0 A^0 - qA + q^0 B^0 - qB$, $R_3 = r_{+3} - r_{-3} = 2(q^0 A^0 - qA) + 2(q^0 B^0 - qB) + q^0 C^0 - qC$, подставим их в четвер-



тое уравнение, найдем из него T , подставим T в (2.2) и перепишем (2.2) с учетом ЛТЗС:

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\ 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 C^0 - qC &= 0, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где $r_1 = k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)A$, $r_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT)B$,
 $r_2 = k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)A$, $r_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)C^2$,
 $r_3 = k_{+30} \exp(-E_3/RT)BC$, $r_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/RT)A$,
 $T = (\alpha T_x + q^0 T^0 + Q_1 R_1 + Q_2 R_2 + Q_3 R_3)/(\alpha + q)$. Зададим «истинные» значения предэкспонент $k_{+10}^* = 1$, $k_{-10}^* = 1$, $k_{+20}^* = 1$, $k_{-20}^* = 1$, $k_{+30}^* = 1$, $k_{-30}^* = 1$ и произвольные параметры реакции $\alpha = 0$, $Q_1 = Q_2 = Q_3 = 1$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = 1$, $T^0 = 300$. В этой реакции нет ЛСЗС, поэтому достаточно выбрать н.у. для двух экспериментов с учетом условий физичности (13), например $q = q^0 = 1$, $A_1^0 = 1$, $B_1^0 = 0$, $C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 1$, $B_2^0 = 0$, $C_2^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты двух с.с. (A_1 , B_1 , C_1 , T_1) и (A_2 , B_2 , C_2 , T_2) и примем их за экспериментальные значения. Рассчитаем T_1 , T_2 с помощью ЛТЗС и убедимся, что они близки к экспериментальным значениям. Подставим найденные значения двух с.с. в (2.3):

$$\begin{aligned} -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+20}E_{+21}^*A_1 + k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 + \\ + k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 - k_{-30}E_{-31}^*A_1 + q^0A_1^0 - qA_1 &= 0, \\ k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 + k_{-30}E_{-31}^*A_1 + q^0B_1^0 - qB_1 &= 0, \\ 2k_{+20}E_{+21}^*A_1 - 2k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 + k_{-30}E_{-31}^*A_1 + q^0C_1^0 - qC_1 &= 0, \\ -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+20}E_{+22}^*A_2 + k_{-20}E_{-22}^*C_2^2 + \\ + k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 - k_{-30}E_{-32}^*A_2 + q^0A_2^0 - qA_2 &= 0, \\ k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 + k_{-30}E_{-32}^*A_2 + q^0B_2^0 - qB_2 &= 0, \\ 2k_{+20}E_{+22}^*A_2 - 2k_{-20}E_{-22}^*C_2^2 - k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 + k_{-30}E_{-32}^*A_2 + q^0C_2^0 - qC_2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/RT_1)$, $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/RT_1)$,
 $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/RT_1)$, $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/RT_1)$, $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/RT_1)$,
 $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/RT_1)$, $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/RT_2)$, $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/RT_2)$,
 $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/RT_2)$, $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/RT_2)$, $E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/RT_2)$,
 $E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/RT_2)$. Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными н.у. (табл. 2.1).



Таблица 2.1

Погрешность решений ОЗ для реакции (2.1)
в зависимости от н.у. при отсутствии шума

A_1^0	B_1^0	C_1^0	A_2^0	B_2^0	C_2^0	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	k_{+30}	k_{-30}	$E, \%$
1	0	0	0	1	0	0.999	0.999	1.000	1.000	0.996	0.996	0.02
1	0	0	1/2	1/2	0	1.000	1.000	0.998	0.998	1.001	1.000	0.05
1	0	0	1/2	0	1/2	1.004	1.006	0.999	0.999	0.995	0.997	0.20
1	0	0	1/2	1/2	1/2	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.000	0.03

Из табл. 2.1 видно, что расчетные значения констант слабо зависят от н.у. Для более жестких «истинных» значений констант, например, $k_{+10}^* = 1$, $k_{-10}^* = 0.1$, $k_{+20}^* = 2$, $k_{-20}^* = 0.2$, $k_{+30}^* = 3$, $k_{-30}^* = 0.3$ метод дает $k_{+10} = 0.9998$, $k_{-10} = 0.0999$, $k_{+20} = 2.0011$, $k_{-20} = 0.2007$, $k_{+30} = 2.9972$, $k_{-30} = 0.2089$ ($E = 0.0332$). Для еще более «жестких» значений $k_{+10}^* = 1$, $k_{-10}^* = 0.1$, $k_{+20}^* = 10$, $k_{-20}^* = 100$, $k_{+30}^* = 1000$, $k_{-30}^* = 0.001$ получим $k_{+10} = 1$, $k_{-10} = 0.1$, $k_{+20} = 10.0001$, $k_{-20} = 100.0001$, $k_{+30} = 999.9980$, $k_{-30} = 0.0011$ ($E = 0.0038$). Влияние шума на ошибки расчетов показано в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Погрешность решений ОЗ для реакции (2.1) в зависимости
от шума ($A_1^0 = 1$, $B_1^0 = 0$, $C_1^0 = 0$, $A_2^0 = 0$, $B_2^0 = 1$, $C_2^0 = 0$)

$S, \%$	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	k_{+30}	k_{-30}	$E, \%$
0	0.9998	0.9999	1.0003	1.0008	0.9960	0.9960	0.0214
1	0.9607	1.0006	0.9274	0.9139	0.8861	0.9926	2.9816
2	0.9225	1.0013	0.8558	0.8302	0.7766	0.9857	5.8977
3	0.8849	1.0019	0.7856	0.7493	0.6710	0.9789	8.7352
4	0.8480	1.0025	0.7166	0.6713	0.5691	0.9723	11.4969
5	0.8118	1.0031	0.6489	0.5959	0.4708	0.9658	14.1857
10	0.6401	1.0061	0.3281	0.2561	0.0280	0.9348	26.6273

Из табл. 2.2 видно, что с ростом уровня шума до 5% ошибка определения предэкспонент констант не превышает 15%. При дальнейшем повышении уровня шума метод начинает терять устойчивость. Соответственно, решениями ОЗ (с учетом 5%



шума) можно считать интервалы $k_{+10} \in [0.8118, 0.9998]$, $k_{-10} \in [0.9999, 1.0031]$, $k_{+20} \in [0.6489, 1.0003]$, $k_{-20} \in [0.5959, 1.0008]$, $k_{+30} \in [0.4708, 0.9960]$, $k_{-30} \in [0.9658, 0.9960]$, которые близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий.

Пример 3. Рассмотрим четырехстадийную схему реакции



Для нее система (2)-(3) запишется

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\ 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\ 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4} + q^0 D^0 - qD &= 0, \\ Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \\ + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) + \alpha(T_x - T) + q^0 T^0 - qT &= 0, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_2B$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $r_{+3} = k_{+3}AB$, $r_{-3} = k_{-3}D^2$, $r_{+4} = k_{+4}BC$, $r_{-4} = k_{-4}D^2$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$. Для схемы (3.1) $\rho_s = 4$ и $N_s = 0$. Следовательно, в этой системе нет ЛСЗС и все реагенты не зависимы. Согласно (6)-(8) из первых четырех уравнений этой системы находим $R_1 = r_{+1} - r_{-1} = qA - q^0 A^0 + 2(qB - q^0 B^0) + 3(qC - q^0 C^0)/2$, $R_2 = r_{+2} - r_{-2} = qA - q^0 A^0 + qB - q^0 B^0 + qC - q^0 C^0 + qD - q^0 D^0$, $R_3 = r_{+3} - r_{-3} = 2(q^0 A^0 - qA) + 2(q^0 B^0 - qB) + q^0 C^0 - qC + 3(q^0 D^0 - qD)/2$, $R_4 = r_{+4} - r_{-4} = 2(qA - q^0 A^0) + 2(qB - q^0 B^0) + qC - q^0 C^0 + 2(qD - q^0 D^0)$, подставим в четвертое, найдем отсюда T , подставим в (3.2) и запишем в виде

$$\begin{aligned} -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 A^0 - qA &= 0, \\ r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 B^0 - qB &= 0, \\ 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 C^0 - qC &= 0, \\ 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4} + q^0 D^0 - qD &= 0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где $r_{+1} = k_{+10} \exp(-E_{+1}/RT)A$, $r_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT)B$, $r_{+2} = k_{+20} \exp(-E_{+2}/RT)B$, $r_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/RT)C^2$, $r_{+3} = k_{+30} \exp(-E_3/RT)AB$, $r_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/RT)D^2$, $r_{+4} = k_{+40} \exp(-E_{+4}/RT)BC$, $r_{-4} = k_{-40} \exp(-E_{-4}/RT)D^2$, $T = (\alpha T_x + q^0 T^0 + Q_1 R_1 + Q_2 R_2 + Q_3 R_3 + Q_4 R_4)/(\alpha + q)$.

Зададим «истинные» значения констант скоростей стадий $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 1$, $k_{+3}^* = 1$, $k_{-3}^* = 1$, $k_{+4}^* = 1$, $k_{-4}^* = 1$ и $Q_1 = 1$; $Q_2 = 1$; $Q_3 = 1$, $Q_4 = 1$, $\alpha = 0$, $T^0 = 300$, $R = 2$, $E_{+1} = 1$, $E_{-1} = 1$, $E_{+2} = 1$, $E_{-2} = 1$, $E_{+3} = 1$, $E_{-3} = 1$, $E_{+4} = 1$, $E_{-4} = 1$. В этой реакции



тоже нет ЛСЗС, поэтому зададим н.у. для двух экспериментов с учетом условий физичности (13), например, $q = q^0 = 1$, $A_1^0 = 1$, $B_1^0 = 0$, $C_1^0 = 0$, $D_1^0 = 0$ и $A_1^0 = 0$, $B_1^0 = 1$, $C_1^0 = 0$, $D_1^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты с.с. численно и аналитически, убедимся в выполнении ЛТЗС, подставим найденные значения в (3.3) и получим систему линейных уравнений для определения предэкспонент констант скоростей стадий. Результаты ее решения в зависимости от уровня шума приведены в табл. 3.

Таблица 3

Решение ОЗ для реакции (3.1) в зависимости от шума
 $(A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0, A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = 0, D_2^0 = 0)$

$S, \%$	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	k_{+30}	k_{-30}	k_{+40}	k_{-40}	$E, \%$
0	1.0003	1.0007	0.9969	0.9900	0.9991	0.9970	1.0016	1.0026	0.14
0.005	1.0018	0.9784	1.0795	1.1678	0.9082	1.0339	0.8394	0.4159	8.01
0.0075	1.0025	0.9673	1.1206	1.2554	0.8634	1.0520	0.7594	0.1266	12.00
0.01	1.0033	0.9562	1.1614	1.3421	0.8190	1.0700	0.6802	-0.159	15.96

Из табл. 3 видно, что при уровне шума до 0.01% ошибка метода не превышает 12%. При дальнейшем росте уровня шума метод теряет устойчивость. Соответственно, решениями ОЗ (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+10} \in [1.0003, 1.0025]$, $k_{-10} \in [0.9673, 1.0007]$, $k_{+20} \in [0.9969, 1.1206]$, $k_{-20} \in [0.9900, 1.2554]$, $k_{+30} \in [0.8634, 0.9991]$, $k_{-30} \in [0.9970, 1.0520]$, $k_{+40} \in [0.7594, 1.0016]$, $k_{-40} \in [0.1266, 1.0026]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий.

2.3. Стационарные данные. Неидеальная кинетика

Показано, что решение ОЗ по стационарным данным может быть получено и для реакций, протекающих в изотермическом РИС по неидеальным КЗ Марселина – де Донде.

Пусть реакция протекает через $i = 1, \dots, s$ стадий вида

$$a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \dots + a_{in}A_n = b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \dots + b_{in}A_n. \quad (1)$$


Стационарный режим такой реакции в открытом изотермическом РИС описывается системой нелинейных алгебраических уравнений

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{j0} - q A_j = 0, j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где $r_i(k_i, f_j)$, $r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ – КЗ стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; f_j – термодинамические функции неидеальности реагентов, б/р; A_j – концентрации реагентов, мол. доли; A_{j0} – н.у.; q_0 , q – начальная и текущая скорости реакционного потока, 1/с. Зададим для каждой из стадий неидеальный КЗ Марселина – де Донде [59,60]:

$$r_i = r_{i0} \exp(\sum_j a_{ij} \mu_j), r_{-i} = r_{-i0} \exp(\sum_j b_{ij} \mu_j), i = 1, \dots, s, \quad (3)$$

где r_{i0} , r_{-i0} – кинетические множители, 1/с; μ_j – псевдохимические потенциалы Фейнберга [49], б/р (индекс 0 отвечает идеальному КЗ):

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + f_j(A_j), j = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Предположим, что для соотношений (3)–(4) выполняются термодинамические ограничения (симметрия потенциалов, их положительность, существование функции Ляпунова и др.). В идеальных системах $f_j = 0$ и КЗ (3)–(4) совпадают с ЗДМ $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$, $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$. В неидеальных системах f_j могут быть заданы различным образом с учетом активностей реагентов, неоднородности среды и др. Сравним точность решения ОЗ для различных функций неидеальности: степенной и логарифмической (без учета взаимного влияния реагентов)

$$f_j = A_j^{\gamma_j}, j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

$$f_j = \ln A_j, j = 1, \dots, n, \quad (6)$$

или смешанной (учитывающей взаимное влияние реагентов)

$$f_j = \prod_j A_j^{\gamma_j}, j = 1, \dots, n, \quad (7)$$

где γ_j – коэффициенты неидеальности реагентов. Если в реакции существуют линейные стехиометрические ЗС (ЛСЗС) вида

$$\sum_j \alpha_{kj} A_j = \sum_j \alpha_{kj} A_{j0} = 1, k = 0, 1, 2, \dots, \quad (8)$$

где α_{kj} – константы (зависят от стехиометрии), то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС $N_s = n - R_s$, где R_s – ранг матрицы $(a_{ij} - b_{ij})$. Исключим с помощью ЛСЗС (8) зависимые реагенты и получим N уравнений (2)–(4), включающих только независимые реагенты.



Проведем серию из K экспериментов (мультиэкспериментов) с разными н.у. и измерим значения соответствующих стационарных концентраций $A_{jk} = A_{jk}(k_i, k_{-i}, q_{0k}, A_{j0k})$, $k = 1, 2, \dots, K$. Подставим эти значения в (2) и с учетом (3)–(8) получим $K \times N$ линейных по k_i, k_{-i} уравнений

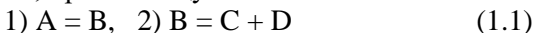
$$\Sigma(b_{ik} - a_{ik})[r_i(k_i, f_j) - r_{-i}(k_{-i}, f_j)] + q_{0k}A_{j0k} - qA_{jk} = 0, \quad (9)$$

которые разрешимы при $L \equiv K \cdot N \leq 2s$. При $L = 2s$ и $\Delta \neq 0$ система (9) не вырождена и константы скоростей всех стадий с учетом физичности однозначно определяются соотношениями

$$k_i = \Delta_i / \Delta > 0, k_{-i} = \Delta_{-i} / \Delta \geq 0, i = 1, \dots, s. \quad (10)$$

где Δ и Δ_i, Δ_{-i} – главный и вспомогательные определители системы (9). При $L < 2s$ система (8) вырождена и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. При $L > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (10) ОЗ не имеет физических решений при данном выборе н.у. экспериментов. В этом случае необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек. Варьирование различных комбинаций н.у. дает интервал изменения возможных значений искомых констант. Если ни один из наборов н.у. не дает физических решений, то ОЗ не разрешима в рамках проведенной серии экспериментов.

Рассмотрим реакцию, протекающую по схеме



по разным неидеальным КЗ вида (3)–(4) с потенциалами

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + f_A, \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + f_B, \quad (1.2)$$

$$\mu_C = \mu_{C0} + \ln C + f_C, \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + f_D.$$

Пример 1. Зададим вначале КЗ-1 с функциями неидеальности степенного вида (5):

$$f_A = A^{3/4}, f_B = B^{1/2}, f_C = C^{1/4}, f_D = D^{1/8}. \quad (1.3)$$

где A, B, C, D – концентрации реагентов; $\gamma_A = 3/4, \gamma_B = 1/2, \gamma_C = 1/4, \gamma_D = 1/8$ – произвольные коэффициенты неидеальности. Запишем систему (2)–(5):

$$-r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - qA = 0, r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - qB = 0, \quad (1.4)$$

$$r_2 - r_{-2} + q_0 C_0 - qC = 0, r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - qD = 0, \quad (1.5)$$

где $r_1 = k_1 A \exp(A^{3/4})$, $r_{-1} = k_{-1} B \exp(B^{1/2})$, $r_2 = k_2 B \exp(B^{1/2})$, $r_{-2} = k_{-2} C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8})$. Ранг стехиометрической матрицы схемы (1.1) $R_s = 2$ показывает наличие двух независимых ЛСЗС



вида (8): $A + B + C = A_0 + B_0 + C_0 = 1$ и $A + B + D = A_0 + B_0 + D_0 = 1$. Выразим из них концентрации реагентов B и D через концентрации A и C (выберем их независимыми), подставим в (1.4)–(1.5) и получим эквивалентную систему уравнений

$$-k_1 A \exp(A^{3/4}) + k_{-1} B \exp(B^{1/2}) + q_0 A_0 - qA = 0, \quad (1.6)$$

$$k_2 B \exp(B^{1/2}) - k_{-2} C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8}) + q_0 C_0 - qC = 0, \quad (1.7)$$

где $B = 1 - A - C$, $D = C$. Решим далее прямую задачу. Для этого проведем серию из $K=2$ численных экспериментов при произвольных значениях $q = q_0 = 1$ и константах скоростей стадий $k_1^* = k_{-1}^* = k_2^* = k_{-2}^* = 1$. Выберем с учетом ЛСЗС любые, например взаимно-обратные (термодинамические), н.у. для этих двух экспериментов: $A_{10} = 1$, $B_{10} = 0$, $C_{10} = 0$, $D_{10} = 0$ и $A_{20} = 0$, $B_{20} = 0$, $C_{20} = 1$, $D_{20} = 1$. Вычислим соответствующие стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.5112, 0.2222)$, $(A_2, C_2) = (0.2341, 0.4466)$ и примем их за экспериментальные данные. Подставим их в (1.6)–(1.7) и получим систему линейных по константам скоростей стадий уравнений вида (9):

$$-k_1 A_1 \exp(A_1^{3/4}) + k_{-1} (1 - A_1 - C_1) \exp(1 - A_1 - C_1)^{1/2} + q_0 A_{10} - qA_1 = 0, \quad (1.8)$$

$$k_2 (1 - A_1 - C_1) \exp(1 - A_1 - C_1)^{1/2} - k_{-2} C_1^2 \exp(C_1^{3/8}) + q_0 C_{10} - qC_1 = 0, \quad (1.9)$$

$$-k_1 A_2 \exp(A_2^{3/4}) + k_{-1} (1 - A_2 - C_2) \exp(1 - A_2 - C_2)^{1/2} + q_0 A_{20} - qA_2 = 0, \quad (1.10)$$

$$k_2 (1 - A_2 - C_2) \exp(1 - A_2 - C_2)^{1/2} - k_{-2} C_2^2 \exp(C_2^{3/8}) + q_0 C_{20} - qC_2 = 0. \quad (1.11)$$

Решения этой системы по формулам (10) с использованием (11) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость решений ОЗ для реакции (1.1) со степенными функциями неидеальности (1.3) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0001	1.0001	0.9999	0.9998	0.0063
1	0.9896	1.0101	0.9732	0.9718	1.0372
2	0.9796	1.0203	0.9478	0.9450	2.0276
3	0.9699	1.0308	0.9236	0.9193	2.9790
4	0.9605	1.0414	0.9004	0.8948	3.8942
5	0.9516	1.0523	0.8783	0.8712	4.7758
10	0.9118	1.1107	0.7805	0.7667	8.7551
15	0.8802	1.1761	0.7003	0.6801	12.1853
20	0.8563	1.2498	0.6333	0.6070	15.2465



Из табл. 1 следует, что для степенных функций неидеальности решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [0.8563, 1.0001]$, $k_{-1} \in [1.0001, 1.2498]$, $k_2 \in [0.6333, 0.9999]$, $k_{-2} \in [0.6070, 0.9998]$. Как видно, найденные оценки согласуются с «истинными» значениями искомых констант, т.е. являются достаточно точными.

Для проверки устойчивости метода испытывались «жесткие» значения констант скоростей, что часто встречается на практике. Так, для $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [899.73.3, 1000.3]$, $k_{-1} \in [0.1002, 0.1218]$, $k_2 \in [0.3545, 1.0000]$, $k_{-2} \in [4.2379, 10.0000]$. Следовательно и эти оценки хорошо согласуются с «истинными» значениями искомых констант.

Пример 2. Пусть реакция (1.1) протекает по логарифмическому КЗ-2 вида (6):

$$f_A = \ln A, f_B = \ln B, f_C = \ln C, f_D = \ln D. \quad (2.1)$$

Тогда система вида (1.8)–(1.11) запишется

$$-k_1 A_1^2 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1)^2 + q_0 A_{10} - q A_1 = 0, \quad (2.2)$$

$$k_2(1 - A_1 - C_1)^2 - k_{-2} C_1^4 + q_0 C_{10} - q C_1 = 0, \quad (2.3)$$

$$-k_1 A_2^2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2)^2 + q_0 A_{20} - q A_2 = 0, \quad (2.4)$$

$$k_2(1 - A_2 - C_2)^2 - k_{-2} C_2^4 + q_0 C_{20} - q C_2 = 0. \quad (2.5)$$

Выберем те же н.у., что и в примере 1, вычислим стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.6511, 0.0750)$, $(A_2, C_2) = (0.0438, 0.7422)$ и примем их за экспериментальные данные. Решения этой системы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Решение ОЗ для реакции (1.1) с логарифмическими функциями неидеальности (2.1) в зависимости от ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0000	1.0001	1.0000	0.9999	0.0025
1	0.9721	1.0175	0.9857	0.9486	1.5681
2	0.9452	1.0351	0.9716	0.8996	3.0735
3	0.9193	1.0530	0.9578	0.8530	4.5214
4	0.8943	1.0713	0.9443	0.8086	5.9149
5	0.8702	1.0898	0.9310	0.7664	7.2574
10	0.7619	1.1874	0.8681	0.5830	13.3025
15	0.6716	1.2935	0.8108	0.4383	18.4624
20	0.5965	1.4092	0.7583	0.3237	22.9963



Из табл. 2 видно, что для логарифмических функций неидеальности решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [0.5965, 1.0000]$, $k_{-1} \in [1.0001, 1.4092]$, $k_2 \in [0.7583, 1.0000]$, $k_{-2} \in [0.3237, 0.9999]$. Найденные оценки тоже являются достаточно точными, но хуже, чем в примере 1.

Для «жестких» значений констант скоростей, например $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений были получены интервалы $k_1 \in [717.8854, 998.8193]$, $k_{-1} \in [0.0999, 0.1248]$, $k_2 \in [0.6404, 1.0001]$, $k_{-2} \in [4.1832, 10.0002]$, которые также согласуются с «истинными» значениями искомых констант, но хуже, чем в примере 1.

Пример 3. Пусть реакция (1.1) протекает по КЗ-3, учитывающему взаимное влияние реагентов с функциями неидеальности вида (7):

$$f_A = AB, f_B = AC, f_C = CB, f_D = DA. \quad (3.1)$$

Тогда система вида (1.8)–(1.11) запишется

$$\begin{aligned} -k_1 A_1 \exp(1 - C_1) + k_{-1} (1 - A_1 - C_1) \exp(A_1 + C_1) + q_0 A_{10} - q A_1 &= 0, \\ k_2 (1 - A_1 - C_1) \exp(A_1 + C_1) - k_{-2} C_1^2 \exp(1 + C_1) + q_0 C_{10} - q C_1 &= 0, \\ -k_1 A_2 \exp(1 - C_2) + k_{-1} (1 - A_2 - C_2) \exp(A_2 + C_2) + q_0 A_{20} - q A_2 &= 0, \\ k_2 (1 - A_2 - C_2) \exp(A_2 + C_2) - k_{-2} C_2^2 \exp(1 + C_2) + q_0 C_{20} - q C_2 &= 0. \end{aligned}$$

Выберем те же н.у., что и в предыдущих примерах, вычислим стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.4919, 0.2659)$, $(A_2, C_2) = (0.2197, 0.4945)$, примем их за экспериментальные данные и решим эту систему (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость решений ОЗ для реакции (1.1) со смешанными функциями неидеальности (3.1) от ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0004	1.0006	0.9993	0.9988	0.0397
1	0.9852	1.0122	0.9921	0.9653	1.0109
2	0.9704	1.0245	0.9857	0.9333	1.9577
3	0.9560	1.0376	0.9801	0.9026	2.8750
4	0.9421	1.0514	0.9753	0.8732	3.7656
5	0.9285	1.0661	0.9712	0.8450	4.6327
10	0.8664	1.1539	0.9618	0.7194	8.7228
15	0.8139	1.2739	0.9707	0.6149	12.7186
20	0.7713	1.4428	0.9991	0.5265	17.1869



Из табл. 3 следует, что для смешанных функций неидеальности решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [0.7713, 1.0004]$, $k_{-1} \in [1.0006, 1.4428]$, $k_2 \in [0.9618, 0.9993]$, $k_{-2} \in [0.5265, 0.9988]$. Эти оценки тоже достаточно точны, но хуже, чем в примере 1 и лучше, чем в примере 2.

Для «жестких» значений констант скоростей $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений были получены интервалы $k_1 \in [829.8772, 998.7673]$, $k_{-1} \in [0.0946, 0.0989]$, $k_2 \in [0.5560, 1.0000]$, $k_{-2} \in [5.3090, 10.0000]$. Эти интервалы согласуются с «истинными» значениями искоемых констант. Сравним решения ОЗ в предположении протекания реакции (1.1) по идеальному ЗДМ, рассчитанные по этим же экспериментальным данным, табл. 4.

Таблица 4

Зависимость решений ОЗ для реакции (1.1), протекающей по идеальному ЗДМ от ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	2.2717	2.5155	2.5823	5.0840	120.1471
1	2.2464	2.5698	2.5668	4.9152	116.7315
2	2.2219	2.6266	2.5537	4.7541	113.5950
3	2.1981	2.6862	2.5426	4.6001	110.7329
4	2.1751	2.7486	2.5337	4.4527	108.1425
5	2.1529	2.8142	2.5268	4.3114	105.8225
10	2.0539	3.1983	2.5222	3.6858	98.3419
15	1.9763	3.7096	2.5669	3.1676	98.2628
20	1.9251	4.4228	2.6653	2.7292	107.0468

Из табл. 4 видно, что при использовании идеального ЗДМ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [1.9251, 2.2717]$, $k_{-1} \in [2.5155, 2.5155]$, $k_2 \in [2.5222, 2.6653]$, $k_{-2} \in [2.7292, 2.7292]$, которые не согласуются с «истинными» значения констант и даже не включают их. Следовательно, использование КЗ со степенными функциями неидеальности позволяет получить наиболее точные оценки констант скоростей реакции.



2.4. Нестационарные данные. Линейные сплайны

Изложен метод оценки констант скоростей стадий по данным нестационарных экспериментов с применением сплайнов, учитывающих релаксационные особенности реакций с монотонной кинетикой. Оценено влияние структуры сплайна на погрешность определения констант скоростей стадий.

Рассмотрим реакцию, протекающую через стадии вида

$$\sum a_{ik} A_k = \sum a_{-ik} A_k. \quad (1)$$

Динамика такой реакции в открытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой ОДУ

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

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи (1/с) и концентрации (б.р.) реагентов на входе и выходе реактора; $A_k(t_0) = A_k^0$ – н.у. Координаты с.с. $A_k^\infty = A_k^\infty(k_{\pm i}, q^0, A_k^0)$ определяются из условий

$$A_k' = 0. \quad (3)$$

Если для реакции выполняются стехиометрические ЗС вида

$$\sum \alpha_{jk} A_k = C_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЗС, точное число которых равно

$$N_s = R_s - R_k, \quad (5)$$

где R_s – ранг стехиометрической матрицы; R_k – ранг по комплексам констант скоростей стадий. Выразим с помощью ЛСЗС число зависимых реагентов N_s через остальные и исключим их из (2)–(3). Если $N_s = 0$, то система (2)–(3) не меняется. С учетом этого будем считать, что уравнения (2)–(3) включают только независимые реагенты и их число равно K .

Пусть наблюдаемые концентрации всех реагентов характеризуются монотонным изменением во времени. Составим таблицу их значений A_{kn} от времени t_n с шагом h , где $n = 1, 2, 3, \dots$ – номер измерения. Выберем из этой таблицы набор из N точек (таких наборов может быть несколько и можно выбрать любой). Каждый такой набор соответствует некоторому кусочно-линейному приближению (линейному сплайну), заменяющему



кривые концентраций вписанными непрерывными ломанными линиями, состоящими из $N - 1$ отрезков прямых (фрагментов). Выберем опорные (используемые в дальнейших расчетах) значения концентраций реагентов для каждого фрагмента как средние арифметические между их границами

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

где A_{kn} и A_{kn-1} – концентрации реагентов на правой и левой границах n -го фрагмента (индексы 0 и N отвечают н.у. $A_{k0} \equiv A_{k0}^0$ и с.с. $A_{kN} \equiv A_{k\infty}$). Найдем средние скорости изменений концентраций реагентов для каждого фрагмента (можно использовать экспериментальные данные, если они есть)

$$A_{kn}' \approx (A_{kn} - A_{kn-1})/H_n, n = 1, 2, \dots, N. \quad (7)$$

$H_n = N_n h$ – длина n -го фрагмента; N_n – число интервалов измерений на n -м фрагменте. Учитывая, что разные фрагменты экспериментальных данных характеризуются разной информативностью, разделим их на три участка: 1) быстрая релаксация (вдали от с.с.) – короткий и очень информативный; 2) обычная релаксация (от конца первого участка до окрестности с.с.) – средний по длине и информативности; 3) медленная релаксация (вблизи с.с., квазистационарность) – длинный и слабо информативный. Определим визуально границы (необходимо минимум три точки) наиболее информативных фрагментов и опишем их линейными сплайнами длиной H_n . Подставим (6) и (7) в (2) и получим систему $K \cdot N$ линейных уравнений для определения $2s$ неизвестных констант скоростей стадий $k_{\pm i}$ реакции (1)

$$\sum (a_{-ik} - a_{ik})(r_{in}^* - r_{-in}^*) - qA_{kn}^* \approx q^0 A_{kn}^0 - (A_{kn} - A_{kn-1})/H_n, \quad (8)$$

где $r_{\pm in}^* = r_{\pm in}(A_{kn}^*)$ – скорости стадий вычисленные в точке (6); $k = 1, 2, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N$. Эта система разрешима только если

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

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

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

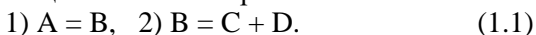
где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (8). Вырожденные решения, обусловленные особой структурой кинетических уравнений, здесь не рассматриваются. В этом случае все константы скоростей стадий определяются однозначно, но некоторые (или все) из них могут оказаться не физическими. Условия физичности констант имеют вид



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

При $K \cdot N < 2s$ существует бесконечно много решений и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. Условия физичности аналогичны (11). Иначе, т.е. если условия (9)-(11) не выполняются, система (8) не имеет физических решений при данном выборе точек для расчетов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек. Полный перебор всех возможных комбинаций выборов экспериментальных точек позволяет установить интервалы возможных изменений констант скоростей стадий. Если ни один из наборов экспериментальных точек не дает физических значений констант скоростей стадий, то обратная задача не разрешима и необходимы новые экспериментальные данные или альтернативная стадийная схема реакции.

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



Для неё уравнения (2) запишутся

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

$$C' = k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0C^0 - qC, \quad D' = k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0D^0 - qD. \quad (1.3)$$

Система (1.2)-(1.3) характеризуется двумя ЛСЗС $A + B + C = 1$ и $A + B + D = 1$, т.е. в реакции (1.1) участвуют два зависимых и два независимых реагента. Выберем в качестве независимых реагентов, например, A и C . Исключим с помощью этих ЛСЗС зависимые реагенты, тогда система (1.2)-(1.3) примет вид

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0A^0 - qA, \quad (1.4)$$

$$C' = k_{+2}(1 - A - C) - k_{-2}C^2 + q^0C^0 - qC. \quad (1.5)$$

Зададим, например, $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1$ («истинные» значения констант скоростей стадий) и н.у. реакции $q = q^0 = 1, A^0 = 1, B^0 = 0, C^0 = 0, D^0 = 0$. Численно проинтегрируем систему (1.4)-(1.5) с шагом h на интервале $t \in [0, t_{\max}]$. Получим N точек по каждому реагенту и примем их за исходные данные. Выделим границы фрагментов быстрой, средней и медленной релаксаций. Выберем на двух информативных фрагментах две опорные точки (A_1, C_1) и (A_2, C_2) , удовлетворяющие вместе с н.у. условиям физичности (11), подставим эти значения в (1.4)-(1.5) и получим систему линейных по константам уравнений

$$A'_1 = -k_{+1}A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0A^0 - qA_1, \quad (1.6)$$



$$C'_1 = k_{+2}(1 - A_1 - C_1) - k_{-2}C_1^2 + q^0C^0 - qC_1, \quad (1.7)$$

$$A'_2 = -k_{+1}A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0A^0 - qA_2, \quad (1.8)$$

$$C'_2 = k_{+2}(1 - A_2 - C_2) - k_{-2}C_2^2 + q^0C^0 - qC_2. \quad (1.9)$$

Результаты решения этой системы без учета шума (ошибки эксперимента) для разного числа измерений и границ информативных фрагментов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Решение ОЗ для реакции (1.1) без учета шума

N	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$\Phi 1$	$\Phi 2$	$R, \%$	$E, \%$
3	0.4677	-0.4879	2.1659	10.5642	1-2	2-3	1.51	3.19
5	0.7438	0.4267	1.7183	11.1214	1-2	2-5	0.94	2.34
7	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1-2	2-7	1.15	3.27
13	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1-3	3-13	0.85	3.17
31	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	1-6	6-31	0.55	3.11

Примечание. В столбцах $\Phi 1$ и $\Phi 2$ приведены границы информативных фрагментов 1 и 2, выбранных для расчета сплайнов.

Из табл. 1.1 следует, что с ростом числа экспериментальных точек N найденные физичные значения констант стабилизируются (метод устойчив). Ошибки метода не превышают погрешностей измерений $< 5\%$. С учетом неоднозначности выбора фрагментов сплайнов решением обратной задачи (без учета шума) являются интервалы значений констант, определенных по пяти и более точкам $k_{+1} \in [0.7438, 0.8975]$, $k_{-1} \in [0.4267, 1.0533]$, $k_{+2} \in [1.4612, 1.7183]$, $k_{-2} \in [10.3054, 11.1214]$. Эти интервалы (кроме последнего) близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий.

Для оценки результативности метода варьировались «истинные» значения констант для 7-13 точек. Например, для «истинных» значений $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 2$, $k_{-2}^* = 0.2$ метод дает $k_{+1} = 1.0041$, $k_{-1} = 0.6996$, $k_{+2} = 3.0096$, $k_{-2} = 5.5848$ ($R = 1.21$, $E = 4.56$). Для значений $k_{+1}^* = 2$, $k_{-1}^* = 0.5$, $k_{+2}^* = 3$, $k_{-2}^* = 1$ получим $k_{+1} = 1.7180$, $k_{-1} = 0.5997$, $k_{+2} = 5.6507$, $k_{-2} = 7.8756$ ($R = 1.31$, $E = 4.90$). Даже для «жестких» значений $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 10$, $k_{-2}^* = 100$ получим $k_{+1} = 0.9796$, $k_{-1} = 0.4975$, $k_{+2} = 6.0535$, $k_{-2} = 59.8843$ ($R = 1.22$, $E = 4.60$). Как видно, метод



достаточно результативен. Для оценки помехоустойчивости метода оценивалось влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Решение ОЗ для реакции (1.1) с учетом шума

$S_n, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$	$E, \%$
0	0.8975	1.0533	1.4612	10.3054	0.85	3.17
1	0.9164	1.1515	1.4391	9.5460	0.85	3.19
2	0.9362	1.2551	1.4176	8.8192	0.87	3.26
3	0.9569	1.3644	1.3968	8.1232	0.90	3.38
4	0.9787	1.4798	1.3766	7.4565	0.94	3.54
5	1.0016	1.6020	1.3570	6.8175	1.00	3.74
10	1.1373	2.3377	1.2670	3.9923	1.37	5.12
15	1.3238	3.3736	1.1882	1.6837	1.82	6.84
20	1.5998	4.9376	1.1185	-0.2162	2.32	8.71

Из табл. 1.2 следует, что с ростом уровня шума от 1 до 15% найденные значения констант остаются физическими и решениями ОЗ (с учетом шума) являются интервалы $k_{+1} \in [0.8975, 1.3238]$, $k_{-1} \in [1.0533, 3.3736]$, $k_{+2} \in [1.1882, 1.4612]$, $k_{-2} \in [1.6837, 10.3054]$, которые ближе к «истинным» значениям констант скоростей стадий, чем интервалы (без учета шума).

Пример 2. Пусть реакция $A = C$ протекает через три стадии
1) $A = B$, 2) $A = 2C$, 3) $B + C = A$. (2.1)

Для неё уравнения (2) запишутся

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+2}A + k_{-2}C^2 + k_{+3}BC - k_{-3}A + q^0A^0 - qA, \quad (2.2)$$

$$B' = k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0B^0 - qB, \quad (2.3)$$

$$C' = 2k_{+2}A - 2k_{-2}C^2 - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0C^0 - qC. \quad (2.4)$$

В этой системе уравнений нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Зададим «истинные» значения констант $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 1$, $k_{+3}^* = 1$, $k_{-3}^* = 1$ и н.у. $q = q^0 = 1$, $A^0 = 1$, $B^0 = 0$, $C^0 = 0$. Выберем удовлетворяющие условиям (11) две опорные точки (A_1 , C_1) и (A_2 , C_2) на информативных фрагментах и подставим их значения в уравнения (2.2)-(2.4):

$$A_1' = -k_{+1}A_1 + k_{-1}B_1 - k_{+2}A_1 + k_{-2}C_1^2 + k_{+3}B_1C_1 - k_{-3}A_1 + q^0A^0 - qA_1, \quad (2.5)$$



$$B_1' = k_{+1}A_1 - k_{-1}B_1 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0B^0 - qB_1, \quad (2.6)$$

$$C_1' = 2k_{+2}A_1 - 2k_{-2}C_1^2 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0C^0 - qC_1, \quad (2.7)$$

$$A_2' = -k_{+1}A_2 + k_{-1}B_2 - k_{+2}A_2 + k_{-2}C_2^2 + k_{+3}B_2C_2 - k_{-3}A_2 + q^0A^0 - qA_2, \quad (2.8)$$

$$B_2' = k_{+1}A_2 - k_{-1}B_2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0B^0 - qB_2, \quad (2.9)$$

$$C_2' = 2k_{+2}A_2 - 2k_{-2}C_2^2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0C^0 - qC_2. \quad (2.10)$$

Результаты решения этой системы без учета шума для разного числа измерений и границ информативных фрагментов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Решение ОЗ для реакции (2.1) без учета шума

N	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$\Phi 1$	$\Phi 2$	$R, \%$	$E, \%$
3	0.5822	0.4564	0.6157	0.4356	0.2625	0.2625	1-2	2-3	2.11	4.47
5	0.8851	1.0229	0.8792	1.0981	1.1255	0.8971	1-2	2-5	1.42	3.56
9	0.8851	1.0229	0.8792	1.0981	1.1255	0.8971	1-3	3-9	1.09	3.48
17	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	1-4	4-17	1.10	4.69
33	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	1-7	7-33	0.79	4.63

Как видно из табл. 2.1, найденные (без учета шума) константы близки к «истинным» значениям и устойчиво находятся по пяти и более точкам в интервалах $k_{+1} \in [0.8851, 0.9683]$, $k_{-1} \in [1.0229, 1.2922]$, $k_{+2} \in [0.8792, 0.9433]$, $k_{-2} \in [1.0981, 1.4686]$, $k_{+3} \in [1.1255, 1.6052]$, $k_{-3} \in [0.8971, 0.9507]$. Для оценки помехоустойчивости метода оценивалось влияние уровня шума в исходных данных на погрешности вычислений (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Решение ОЗ для реакции (2.1) с учетом шума

$S_n, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$R, \%$	$E, \%$
0	0.9683	1.2922	0.9433	1.4686	1.6052	0.9507	0.79	4.63
1	0.8361	1.0961	0.8892	1.3553	1.9725	1.9725	0.84	4.91
2	0.7043	0.8998	0.8353	1.2439	2.3336	1.1961	0.89	5.20
3	0.5727	0.7035	0.7817	1.1342	2.6886	1.3179	0.94	5.51
4	0.4415	0.5070	0.7283	1.0263	3.0377	1.4391	1.00	5.83
5	0.3107	0.3105	0.6752	0.9201	3.3809	1.5598	1.06	6.17
10	-0.338	-0.672	0.4133	0.4141	5.0130	2.1546	1.36	7.96



Из табл. 2.2 видно, что с ростом уровня шума от 1 до 5% найденные константы остаются физическими и решениями ОЗ (с учетом шума) являются интервалы $k_{+1} \in [0.3107, 0.9683]$, $k_{-1} \in [0.3105, 1.2922]$, $k_{+2} \in [0.6752, 0.9433]$, $k_{-2} \in [0.9201, 1.4686]$, $k_{+3} \in [1.6052, 3.3809]$, $k_{-3} \in [0.9507, 1.5598]$, которые близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий.

Пример 3. В работе [72] экспериментально установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганического соединения HAlBu_2^i в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 протекает по схеме



где $A = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $B = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $C = \text{HAlBu}_2^i$, $D = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \text{ HAlBu}_2^i \text{ ClAlBu}_2^i]_2$. Для этой схемы в [122, 123] с помощью оптимизационных методов при -60°C найдены «истинные» значения констант скоростей стадий (пересчитаны в 1/с): $k_{+1} = 0.0328$, $k_{-1} = 0.0438$, $k_{+2} = 0.0680$, $k_{-2} = 0.0037$, которые позволяют описывать кинетику данной реакции со стандартной ошибкой 3%. Запишем для схемы (3.1) уравнения (2):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2}, C' = -r_{+2} + r_{-2}, D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (3.2)$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+2} = k_{+2}BC$, $r_{-2} = k_{-2}D$. Выпишем ЛСЗС $2A + B + D = 2$ и $C + D = 1$, выберем независимые реагенты A и D , выразим через них B и C и исключим их из (3.2):

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(2-2A-D)^2, D' = k_{+2}(2-2A-D)(1-D) - k_{-2}D. \quad (3.3)$$

Проинтегрируем систему (3.3) при истинных значениях констант с шагом $h = 30$ на интервале $t \in [0, 200]$ с н.у. $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$. Получим $N = 7$ «экспериментальных» точек, разделим их на два фрагмента, выберем опорные точки в середине этих фрагментов, вычислим концентрации (A_1, D_1) , (A_2, D_2) и скорости A_1' , D_1' и A_2' , D_2' в этих точках. Подставим эти значения в (3.3) и получим линейную систему из четырех уравнений для определения четырех констант скоростей стадий

$$A_1' = -k_{+1}A_1 + k_{-1}(2-2A_1-D_1)^2, D_1' = k_{+2}(2-2A_1-D_1)(1-D_1) - k_{-2}D_1. \quad (3.4)$$

$$A_2' = -k_{+1}A_2 + k_{-1}(2-2A_2-D_2)^2, D_2' = k_{+2}(2-2A_2-D_2)(1-D_2) - k_{-2}D_2.$$

Результаты решения этой системы приведены в табл. 3.



Таблица 3

Решение ОЗ для реакции (3.1) с учетом шума

N	$S_n, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$\Phi 1$	$\Phi 2$	$R, \%$	$E, \%$
7	0	0.0221	0.0126	0.0578	0.0018	1-2	2-7	2.38	0.86
7	1	0.0216	0.0125	0.0590	0.0019	1-2	7-7	2.41	0.86
7	5	0.0200	0.0120	0.0644	0.0024	1-2	2-7	2.54	0.86
7	10	0.0183	0.0120	0.0727	0.0032	1-2	2-7	2.68	0.89
7	20	0.0157	0.0114	0.0986	0.0054	1-2	2-7	2.91	1.19

Как видно из табл. 3, рассчитанные значения констант с учетом 20% уровня шума находятся в интервалах $k_{+1} \in [0.0157, 0.0221]$, $k_{-1} \in [0.0114, 0.0126]$, $k_{+2} \in [0.0578, 0.0986]$, $k_{-2} \in [0.0018, 0.0054]$, которые описывают кинетику данной реакции со стандартной ошибкой, не превышающей 3%.

2.5. Нелинейные тайм-сплайны.

Закрытый реактор идеального смешения

Оценены значения констант скоростей стадий реакций в закрытом РИС по нестационарным данным с помощью нелинейных тайм-сплайнов. Применение нелинейных тайм-сплайнов позволяет повысить точность расчетов.

Рассмотрим в общем виде механизм химической реакции

$$\sum a_{ij} A_j = \sum a_{-ij} A_j. \quad (1)$$

Динамика такой реакции в закрытом изотермическом РИС в рамках ЗДМ описывается системой ОДУ

$$A_j' = \sum (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}), \quad j = 1, \dots, J, \quad (2)$$

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с); $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий (1/с); $A_j = A_j(t)$ – текущие значения концентраций реагентов (мол. доли); t – время (с); $A_j(t_0) = A_j^0$ – н.у. В закрытых системах всегда выполняются линейные стехиометрические ЗС вида

$$\sum \gamma_{mj} A_j = C_m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где γ_{mj} и C_m – константы, зависящие от стехиометрии стадий. Точное число независимых линейных стехиометрических ЗС



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

где K – ранг стехиометрической матрицы. Выберем наблюдаемые экспериментально реагенты в качестве независимых, выразим через них с помощью линейных стехиометрических ЗС концентрации остальных реагентов, исключим их из (2) и получим систему K уравнений для независимых реагентов.

Сплаины представляют собой наборы кусочно-непрерывных нелинейных полиномов различной степени, образующих одну непрерывную гладкую кривую, проходящую через все экспериментальные точки без изломов. Рассмотрим для краткости сплайны по времени (тайм-сплайны) невысокой степени – кубические. Выберем $n = 1, \dots, N \geq 5$ (необходимо для построения кубических сплайнов) экспериментальных значений концентраций независимых реагентов A_{kn} , $k = 1, \dots, K$ в моменты времени t_n (узловые точки). Опишем для каждого реагента эти значения кусочно-непрерывными полиномами, совпадающими с A_{kn} во всех узлах

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

где a_{kn} , b_{kn} , c_{kn} – коэффициенты n -го полинома для реагента A_k , которые определяются параметрами интерполяции

$$a_{kn} = (\sigma_{k,n+1} - \sigma_{kn})/h_{kn}, \quad b_{kn} = 3\sigma_{kn}, \quad (6)$$

$$c_{kn} = (A_{k,n+1} - A_{kn})/h_{kn} - h_{kn}(\sigma_{k,n+1} + 2\sigma_{k,n}),$$

где $\sigma_N = \alpha_N/\beta_N$; $\sigma_{kn} = (\beta_{kn} - h_{kn}\sigma_{k,n+1})/\alpha_{kn}$, $n = N-1, \dots, N-2, \dots, 1$; h_{kn} – расстояние между соседними узлами для реагента A_k . Для каждого реагента такая интерполяция определяет непрерывную и гладкую кривую из $N - 1$ фрагментов и позволяет рассчитать с хорошей точностью концентрации и скорости изменения всех реагентов в любые моменты времени t^* :

$$A_{kn}(t^*) = S_{kn}(t^*), \quad n = 1, 2, \dots, N-1. \quad (7)$$

$$A_{kn}'(t^*) = S_{kn}'(t^*) = 3a_{kn}(t-t_n)^2 + 2b_{kn}(t-t_n) + c_{kn}, \quad n = 1, 2, \dots, N-1. \quad (8)$$

Разделим далее фрагменты сплайнов на участки быстрой, средней и медленной релаксации (типично для переходных процессов). Выберем для расчетов $N^* \leq N-1$ фрагментов с различным типом релаксации (определяется визуально) и опорные точки на них t_n^* в середине фрагментов (анализ показал, что достаточно использовать первые два участка – быстрой и средней релаксации). Рассчитаем значения концентраций (7) и скорости измене-



ния реагентов (8) в выбранных опорных точках, подставим найденные значения в (2) и получим систему $K \cdot N^*$ линейных уравнений для определения $2 \cdot I$ констант скоростей стадий $k_{\pm i}$ реакции (1):

$$\sum (a_{-ik} - a_{ik})(k_{+i} \prod_k A_{kn}^{a+ik} - k_{-i} \prod_k A_{kn}^{-ik}) = A_{kn}', \quad (9)$$

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

$$K \cdot N^* \leq 2 \cdot I. \quad (10)$$

При $K \cdot N^* = 2 \cdot I$ система (9) имеет единственное решение, и точечные значения констант скоростей всех стадий определяются однозначно

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, s, \quad (11)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (9). Условия физичности констант имеют вид

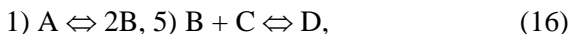
$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \quad \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (12)$$

Для оценки интервальных значений констант скоростей стадий и устойчивости метода значения концентраций реагентов будем искусственно искажать с помощью феноменологических соотношений, задающих ошибки измерений (шум) по закону

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

где A_k^s – «зашумленные» значения концентраций реагентов; S – максимальный уровень шума (доли); R_k – случайные числа в интервале (0,1) с равновероятным выбором знака; sgn – функция «знак». Варьируя уровень шума, будем рассчитывать соответствующие значения констант скоростей стадий. Верхнюю и нижнюю положительные границы изменения значений констант будем использовать как соответствующие границы их возможных физически допустимых значений. Появление отрицательных значений констант свидетельствует о потере устойчивости метода. При $K \cdot N^* > 2 \cdot I$ система (9) имеет бесконечно много решений и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. Если условия (10)–(12) не выполняются, то значения констант, при выбранных параметрах интерполяции, не определяются.

Пример 1. В работах [72, 122–123] предложен двухстадийный механизм гидроалюминирования диизобутилалюминий-хлорида



где $A \equiv A_1 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $B \equiv A_2 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $C \equiv A_5 = \text{HAlBu}_2^i$, $D \equiv A_8 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$. Запишем для этой схемы уравнения (2):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - r_{-1} - r_{+5} + r_{-5}, C' = -r_{+5} + r_{-5}, D' = r_{+5} - r_{-5}, \quad (17)$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+5} = k_{+5}BC$, $r_{-5} = k_{-5}D$. Согласно (3)-(4) стехиометрическая матрица схемы (16) имеет вид $A = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$, ее ранг $K = 2$ и число независимых линейных стехиометрических ЗС $N_s = 2$. Выберем в качестве независимых ЗС, например, следующие $2A + B + D = 2$ и $C + D = 1$. Выберем в качестве независимых реагентов A и D , с помощью этих ЗС определим концентрации реагентов B и C через концентрации реагентов A и D . Исключим концентрации реагентов B и C из (17) и получим систему уравнений для независимых реагентов

$$A' = -k_1A + k_{-1}(2-2A-D)^2, D' = k_{+5}(2-2A-D)(1-D) - k_{-5}D. \quad (18)$$

Согласно [72, 122], для схемы (16) примем значения констант скоростей стадий равными: $k_{+1}^* = 0.066$, $k_{-1}^* = 0.0829$, $k_{+5}^* = 0.263$, $k_{-5}^* = 0.0287$ (1/с). Зададим с учетом ЗС н.у. $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$. Численно проинтегрируем систему (18) с шагом $h = 15$ на интервале $t \in [0, 100]$ и получим $N = 7$ точек: $t_n = (0; 15; 30; 45; 60; 75; 90)$; $A_n = (1.0; 0.4721; 0.3539; 0.3343; 0.3315; 0.3312; 0.3311)$, $D_n = (0; 0.6267; 0.7957; 0.8206; 0.8240; 0.8244; 0.8245)$. Разделим эти точки на $N^* = 2$ фрагмента $F_1 = \{1-2\}$ – точки быстрой релаксации и $F_2 = \{2-7\}$ – остальные точки. Выберем опорные точки t^*_{-1} и t^*_{-2} в середине этих фрагментов. Вычислим по каждому реагенту коэффициенты сплайнов (5)-(6), концентрации (7) (A_1, D_1), (A_2, D_2) и скорости (8) A_1', D_1' и A_2', D_2' в этих двух точках. Подставим эти значения в (18) и получим систему из четырех линейных уравнений для определения четырех констант скоростей стадий

$$A_1' = -k_1A_1 + k_{-1}(2-2A_1-D_1)^2, D_1' = k_{+5}(2-2A_1-D_1)(1-D_1) - k_{-5}D_1. \quad (19)$$

$$A_2' = -k_1A_2 + k_{-1}(2-2A_2-D_2)^2, D_2' = k_{+5}(2-2A_2-D_2)(1-D_2) - k_{-5}D_2.$$

Результаты решения этой системы при разном уровне шума и положении n_2 опорной точки t^*_{-2} приведены в табл. 1.



Таблица 1

Константы скоростей стадий реакции (16)

$S, \%$	n_2	k_{+1}	k_{-1}	k_{+5}	k_{-5}	$R_A, \%$	$R_D, \%$	$E, \%$
0	3	0.0563	0.0497	0.0205	-	-	-	-
0	4	0.0593	0.0572	0.2405	0.0255	0.8856	0.5659	0.8743
0	5	0.0732	0.0931	0.2414	0.0257	0.1904	0.1127	0.6284
0	6	0.0737	0.0942	0.2372	0.0246	0.1873	0.1813	0.7376
1	4	0.0579	0.0572	0.2469	0.0263	0.8975	0.5752	0.7880
2	4	0.0566	0.0572	0.2536	0.0272	0.9093	0.5841	0.7247
5	4	0.0530	0.0574	0.2762	0.0300	0.9441	0.6081	0.7894
10	4	0.0478	0.0580	0.3254	0.0361	0.9984	0.6411	1.7507
20	4	0.0394	0.0607	0.5136	0.0586	1.0876	0.6872	6.3669

Решениями ОЗ с учетом 20%-го шума являются интервалы $k_{+1} \in [0.0394, 0.0737]$, $k_{-1} \in [0.0497, 0.0942]$, $k_{+5} \in [0.0205, 0.5136]$, $k_{-5} \in [0.0255, 0.0586]$ (см. табл. 1), которые близки к интервалам их изменений, найденным в [3-4]: $k_{+1} \in [0.0307, 0.0815]$, $k_{-1} \in [0.065, 0.187]$, $k_{+5} \in [0.0955, 0.4]$, $k_{-5} \in [0.0182, 0.0812]$. Иллюстрация динамики концентраций ключевых реагентов для опорной точки $n_2 = 4$ приведена на рис. 1.

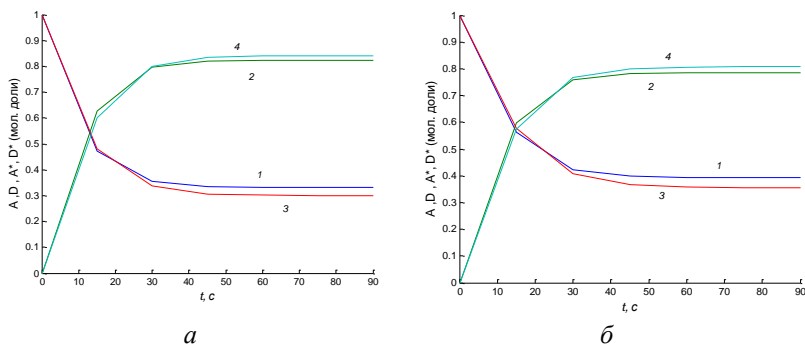


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции (16) от времени при разных уровнях шума:

$a - S = 0$, $б - S = 20\%$.



Пример 2. Реакция гидроалюминирования триизобутилламина может протекать через стадии [122-123]:

1) $A \rightleftharpoons 2B$, 2) $B + H \rightleftharpoons C + F$, 3) $F \rightleftharpoons B + G$, 5) $B + C \rightleftharpoons D$, (20)
где $F \equiv A_{12} = [\text{Cr}_2\text{ZrHNBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $G \equiv A_{13} = \text{C}_4\text{H}_8$, $H \equiv A_{14} = \text{AlBu}_3^i$. Запишем для этой схемы уравнения (2):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+5} + r_{-5}, \quad (21)$$

$$F' = r_{+2} - r_{-2} - r_{+3} + r_{-3}, G' = r_{+3} - r_{-3}, H' = -r_{+2} + r_{-2},$$

$$C' = r_{+2} - r_{-2} - r_{+5} + r_{-5}, D' = r_{+5} - r_{-5},$$

где $r_{+2} = k_{+2}BH$, $r_{-2} = k_{-2}CF$, $r_{+3} = k_{+3}F$, $r_{-3} = k_{-3}BG$, выражения для скоростей остальных (первой и пятой) стадий приведены в (17). Согласно (3)-(4) стехиометрическая матрица схемы (20) имеет вид $A = (1 \ -2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ -1 \ 0 \ 1; 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 1 \ -1 \ 0; 0 \ 1 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0)$, $K = 4$ и $N_s = 3$. Выберем три независимых линейных стехиометрических $3C \ F + G + H = 1$, $C + D + H = 1$ и $2A + B + F + D = 2$ и четыре независимых реагента A , D , F и G (наблюдаемые), выразим через них остальные с помощью $3C$, исключим их из (21) и получим систему уравнений для независимых реагентов

$$A' = -k_1A + k_{-1}B^2, D' = k_{+5}BC - k_{-5}D, \quad (22)$$

$$F' = k_{+2}BH - k_{-2}CF - k_{+3}F + k_{-3}BG, G' = k_{+3}F - k_{-3}BG,$$

где $B = 2 - 2A - F - D$, $H = 1 - F - G$, $C = 1 - D - H$. Согласно [72, 122], примем $k_{+1}^* = 0.066$, $k_{-1}^* = 0.0829$, $k_{+2}^* = 0.0008$, $k_{-2}^* = 0.0$, $k_{+3}^* = 0.0013$, $k_{-3}^* = 0.0$, $k_{+5}^* = 0.263$, $k_{-5}^* = 0.0287$ (1/с) и н.у. с учетом линейных стехиометрических $3C \ A^0 = 0.8$, $D^0 = 0.2$, $F^0 = G^0 = 0$, $H^0 = 1 - F^0 - G^0$, $C^0 = 1 - D^0 - H^0$, $B^0 = 2 - 2A^0 - F^0 - D^0$. Численно проинтегрируем при этих параметрах систему (22) с шагом $h = 100$ на интервале $t \in [0, 600]$ и получим $N = 7$ «экспериментальных» точек $t_n = (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$; $A_n = (0.8, 0.6054, 0.5715, 0.5429, 0.5188, 0.4979, 0.4804)$, $D_n = (0.2, 0.0458, 0.0905, 0.1314, 0.1690, 0.2037, 0.2358)$. Разделим эти точки на $N^* = 2$ фрагмента F_1 – точки быстрой релаксации $\{1-2\}$ и F_2 – остальные точки $\{2-7\}$. Выберем опорные точки t^*_1 и t^*_2 в середине этих фрагментов. Вычислим по каждому реагенту коэффициенты сплайнов (5)-(6), концентрации (7) (A_1, D_1, F_1, G_1) и (A_2, D_2, F_2, G_2) и скорости (8) A_1', D_1', F_1', G_1' и A_2', D_2', F_2', G_2' в этих двух точках. Подставим эти значения в (22) и получим ли-



нейную систему уравнений для определения констант скоростей стадий

$$A_1' = -k_1A_1 + k_{+1}B_1^2, D_1' = k_{+5}B_1C_1 - k_{-5}D_1, \quad (23)$$

$$F_1' = k_{+2}B_1H_1 - k_{-2}C_1F_1 - k_{+3}F_1 + k_{-3}B_1G_1, G_1' = k_{+3}F_1 - k_{-3}B_1G_1,$$

$$A_2' = -k_1A_2 + k_{-1}B_2^2, D_2' = k_{+5}B_2C_2 - k_{-5}D_2,$$

$$F_2' = k_{+2}B_2H_2 - k_{-2}C_2F_2 - k_{+3}F_2 + k_{-3}B_2G_2, G_2' = k_{+3}F_2 - k_{-3}B_2G_2,$$

где $B_1 = 2 - 2A_1 - F_1 - D_1$, $C_1 = 1 - D_1 - H_1$, $H_1 = 1 - F_1 - G_1$, $B_2 = 2 - 2A_2 - F_2 - D_2$, $C_2 = 1 - D_2 - H_2$, $H_2 = 1 - F_2 - G_2$. Результаты решения этой системы при разном уровне шума S и положении n_2 опорной точки t^*_2 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скоростей стадий реакции (20)

$S, \%$	n_2	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	k_{+5}	k_{-5}	$R_A, \%$	$R_D, \%$	$R_D, \%$
0	3	0.0107	0.0176	0.0010	0.0280	0.0013	-	0.0750	-	1.14	3.95	2.64
0	4	0.0047	0.0042	0.0009	0.0364	0.0013	-	0.0313	0.0062	0.42	1.16	3.19
0	5	0.0064	0.0080	0.0009	0.0398	0.0012	-	0.0417	0.0025	0.78	0.44	3.07
5	3	0.0109	0.0219	0.0011	0.0233	0.0012	-	0.0790	-	0.87	3.30	2.57
5	4	0.0047	0.0053	0.0010	0.0305	0.0012	-	0.0328	0.0068	0.41	1.10	3.16
5	5	0.0065	0.0101	0.0010	0.0335	0.0012	-	0.0438	0.0032	0.81	0.43	3.02
10	3	0.0111	0.0278	0.0012	0.0196	0.0012	-	0.0839	-	0.68	2.86	2.49
10	5	0.0066	0.0129	0.0011	0.0285	0.0012	-	0.0463	0.0039	0.84	0.43	2.98

Решениями ОЗ являются интервалы $k_{+1} \in [0.0047, 0.0111]$, $k_{-1} \in [0.0042, 0.0278]$, $k_{+2} \in [0.0009, 0.0012]$, $k_{-2} \in [0.0196, 0.0398]$, $k_{+3} \in [0.0012, 0.0013]$, $k_{-3} \in [0, 0]$, $k_{+5} \in [0.0313, 0.0839]$, $k_{-5} \in [0, 0.0068]$ (см. табл. 2), которые близки к интервалам их изменений, приведенным в работе [3-4]: $k_{+1} \in [0.0307, 0.0815]$, $k_{-1} \in [0.065, 0.187]$, $k_{+2} \in [0.0002, 0.0012]$, $k_{-2} \in [0, 0]$, $k_{+3} \in [0, 0.053]$, $k_{-3} \in [0, 0]$, $k_{+5} \in [0.0955, 0.4]$, $k_{-5} \in [0.0182, 0.0812]$. Иллюстрация динамики концентраций ключевых реагентов для опорной точки $n_2 = 5$ приведена на рис. 2.



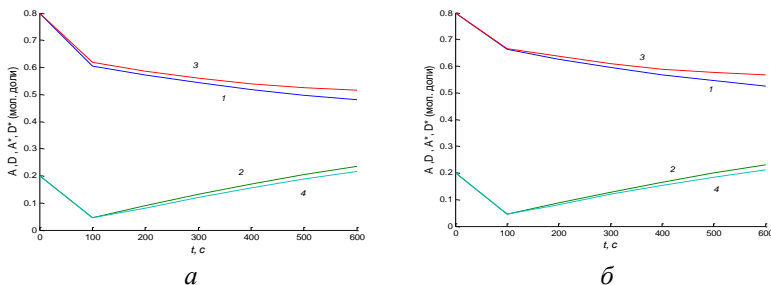
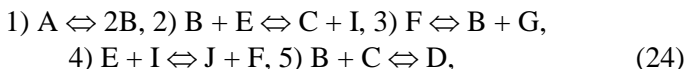


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции (20) от времени при различных уровнях шума:

$a - S = 0$, $b - S = 10\%$

Пример 3. Для механизма реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида в работах [72, 122-123] была предложена пятистадийная схема



где $E \equiv A_9 = \text{ClAlBu}_2^i$, $I \equiv A_{10} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $J \equiv A_{11} = \text{Cl}_2\text{AlBu}^i$. Для этой схемы уравнения (2) запишутся

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+5} + r_{-5}, \quad (25)$$

$$E' = -r_{+2} + r_{-2} - r_{+4} + r_{-4}, I' = r_{+2} - r_{-2} - r_{+4} + r_{-4}, J' = r_{+4} - r_{-4},$$

$$F' = -r_{+3} + r_{-3} + r_{+4} - r_{-4}, G' = r_{+3} - r_{-3},$$

$$C' = r_{+2} - r_{-2} - r_{+5} + r_{-5}, D' = r_{+5} - r_{-5},$$

где $r_{+2} = k_{+2}BE$, $r_{-2} = k_{-2}CI$, $r_{+4} = k_{+4}EI$, $r_{-4} = k_{-4}JF$, выражения для скоростей остальных стадий не изменились и приведены в (17), (21). Согласно (3)-(4) стехиометрическая матрица схемы (24) имеет вид $A = (1 \ -2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0; 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ -1; 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ -1 \ -1 \ 0; 0 \ 1 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$, $K = 5$ и $N_s = 4$. Выберем четыре независимых ЗС $E + I + 2J = 1$, $C + D + E + J = 1$, $F + G + I + E + J = 1$ и $2A + B + D + I + F = 3$ и пять независимых реагентов A, D, F, G и E, исключим с помощью линейных стехиометрических ЗС остальные и получим систему уравнений для независимых реагентов

$$A' = -k_1A + k_{-1}B^2, D' = k_{+5}BC - k_{-5}D, \quad (26)$$



$$F' = -k_{+3}F + k_{-3}BG + k_{+4}EI - k_{-4}JF,$$

$$G' = k_{+3}F - k_{-3}BG, E' = -k_{+2}BE + k_{-2}CI - k_{+4}EI + k_{-4}JF,$$

где $J = F + G$, $C = 1 - D - E - J$, $I = 1 - E - 2J$, $B = 3 - 2A - D - I - F$. Согласно [122-123], для схемы (24) примем значения констант скоростей стадий равными: $k_{+1}^* = 0.066$, $k_{-1}^* = 0.0829$, $k_{+2}^* = 0.0023$, $k_{-2}^* = 0.0$, $k_{+3}^* = 0.0013$, $k_{-3}^* = 0.0$, $k_{+4}^* = 0.0013$, $k_{-4}^* = 0.0$, $k_{+5}^* = 0.263$, $k_{-5}^* = 0.0287$ (1/с). Зададим с учетом законов сохранения н.у. $A^0 = 0.72$, $D^0 = 0.28$, $F^0 = G^0 = E^0 = 0.1$, $J^0 = 0.2$, $C^0 = 0.42$, $I^0 = 0.5$, $B^0 = 0.68$. Численно проинтегрируем при этих параметрах систему (26) с шагом $h = 15$ на интервале $t \in [0, 100]$ и получим $N = 7$ «экспериментальных» точек $t_n = (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$; $A_n = (0.72, 0.5576, 0.5542, 0.5525, 0.5523, 0.5528, 0.5536)$, $D_n = (0.28, 0.6178, 0.6299, 0.6385, 0.6448, 0.6493, 0.6525)$. Разделим эти точки на $N^* = 2$ фрагмента – F_1 – точки быстрой релаксации {1-2} и F_2 – остальные точки {2-7}. Выберем опорные точки t_1^* и t_2^* в середине этих фрагментов. Вычислим коэффициенты сплайнов (5)-(6) по каждому реагенту, концентрации (7) реагентов (A_1, D_1, F_1, G_1, E_1) и (A_2, D_2, F_2, G_2, E_1) и скорости (8) $A_1', D_1', F_1', G_1', E_1$ и $A_2', D_2', F_2', G_2', E_2$ в этих двух точках. Подставим эти значения в (26) и получим линейную систему уравнений для определения констант скоростей стадий

$$\begin{aligned} A_1' &= -k_1A_1 + k_{-1}B_1^2, D_1' = k_{+5}B_1C_1 - k_{-5}D_1, F_1' = \\ &= k_{+3}F_1 + k_{-3}B_1G_1 + k_{+4}E_1I_1 - k_{-4}J_1F_1, \end{aligned} \quad (27)$$

$$G_1' = k_{+3}F_1 - k_{-3}B_1G_1,$$

$$E_1' = -k_{+2}B_1E_1 + k_{-2}C_1I_1 - k_{+4}E_1I_1 + k_{-4}J_1F_1,$$

$$A_2' = -k_1A_2 + k_{-1}B_2^2, D_2' = k_{+5}B_2C_2 - k_{-5}D_2,$$

$$F_2' = k_{+3}F_2 + k_{-3}B_2G_2 + k_{+4}E_2I_2 - k_{-4}J_2F_2,$$

$$G_2' = k_{+3}F_2 - k_{-3}B_2G_2,$$

$$E_2' = -k_{+2}B_2E_2 + k_{-2}C_2I_2 - k_{+4}E_2I_2 + k_{-4}J_2F_2,$$

где $J_1 = F_1 + G_1$, $C_1 = 1 - D_1 - E_1 - J_1$, $I_1 = 1 - E_1 - 2J_1$, $B_1 = 3 - 2A_1 - D_1 - I_1 - F_1$, $J_2 = F_2 + G_2$, $C_2 = 1 - D_2 - E_2 - J_2$, $I_2 = 1 - E_2 - 2J_2$, $B_2 = 3 - 2A_2 - D_2 - I_2 - F_2$. Результаты решения этой системы при разном уровне шума и положении $n_2 = 3$ опорной точки t_2^* приведены в табл. 3.



Таблица 3

Константы скоростей стадий реакции гидроалюминирования
диизобутилалюминийхлорида

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	k_{+4}	k_{-4}	k_{+5}	k_{-5}	$E, \%$
0	0.0571	0.0746	0.0016	0.0003	0.0013	0.0004	0.0042	0.0024	0.0555	0.0100	2.08
1	0.0705	0.0951	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0562	0.0101	2.08
2	0.0929	0.1297	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0568	0.0102	2.14
3	0.1385	0.1997	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0574	0.0103	2.48
4	0.2801	0.4178	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0580	0.0104	4.47
5	-	-	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0586	0.0105	-

Решениями ОЗ являются интервалы $k_{+1} \in [0.0571, 0.2801]$, $k_{-1} \in [0.0746, 0.4178]$, $k_{+2} \in [0.0015, 0.0016]$, $k_{-2} \in [0.0003, 0.0003]$, $k_{+3} \in [0.0013, 0.0017]$, $k_{-3} \in [0.0004, 0.0005]$, $k_{+4} \in [0.0042, 0.0042]$, $k_{-4} \in [0.0024, 0.0024]$, $k_{+5} \in [0.0555, 0.0586]$, $k_{-5} \in [0.0100, 0.0105]$ (см. табл. 3), которые близки к интервалам их изменений [3-4]: $k_{+1} \in [0.0248, 0.0737]$, $k_{-1} \in [0.0735, 0.2537]$, $k_{+2} \in [0.0007, 0.0027]$, $k_{-2} \in [0, 0]$, $k_{+3} \in [0, 0.0535]$, $k_{-3} \in [0, 0]$, $k_{+4} \in [0, 0.0357]$, $k_{-4} \in [0, 0]$, $k_{+5} \in [0.0720, 0.3130]$, $k_{-5} \in [0.0238, 0.1115]$. Иллюстрация динамики концентраций ключевых реагентов для опорной точки $n_2 = 3$ приведена на рис. 3.

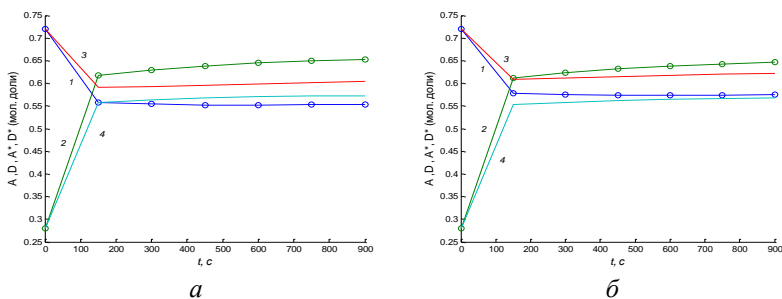


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции (24) от времени при разных уровнях шума: $a - S = 0$, $б - S = 4\%$



2.6. Кубические сплайны. Открытый реактор идеального смешения

Описан метод оценки констант скоростей стадий реакций с помощью кубических сплайнов в открытом РИС.

Рассмотрим реакцию, протекающую через стадии

$$\sum a_{+ik} A_k = \sum a_{-ik} A_k. \quad (1)$$

Динамика такой реакции в открытом изотермическом РИС описывается системой ОДУ

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

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – скорости стадий (1/с), $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи (1/с) и концентрации (мол. доли) реагентов на входе и выходе реактора. Если не все реагенты реакции не независимы, то в реакции (1) выполняются линейные стехиометрические ЗС вида

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

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЗС, точное число которых равно

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

где R_s – ранг стехиометрической матрицы. Выберем в качестве независимых любые R_s реагентов. Выразим с помощью (3) остальные реагенты через независимые, исключим их из (2) и будем считать (для удобства), что уравнения (2) включают только независимые реагенты.

Различные участки нестационарных экспериментальных кинетических кривых имеют разную информативность. Немонотонные участки состоят из смежных (имеющих общую точку на границе) монотонных фрагментов и различаются по длине и информативности: 1) короткий и очень информативный (быстрая релаксация); 2) средний и информативный (средняя релаксация); 3) длинный и не информативный (медленная релаксация). Обозначим через A_{kn} экспериментальные значения концентраций $k = 1, \dots, K$ независимых реагентов в моменты времени t_n , $n = 1, \dots, N$. Значения между каждой парой соседних узлов опишем кубическими полиномами (необходимо, чтобы число точек $N \geq 5$)



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

где $a_{kn}, b_{kn}, c_{kn}, d_{kn}$ – коэффициенты n -го полинома для реагента A_k . Такая кусочно-кубическая интерполяция экспериментальных точек представляет собой непрерывную кривую наилучшего приближения для каждого реагента [112, 116, 120, 136]. Эта кривая состоит из $N-1$ фрагментов кубического сплайна и позволяет рассчитать концентрации реагентов в любые моменты времени t^* :

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

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

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

Выберем для расчетов $N^* \leq N-1$ фрагментов сплайнов (5) с различной (определяется визуально) информативностью и $N-1$ опорных точек t_n^* на них (примерно в середине фрагментов). Рассчитаем соответствующие значения концентраций (6) и скорости изменения реагентов (7), подставим найденные значения в (2) и получим систему $K \cdot N$ линейных уравнений для определения $2s$ констант скоростей стадий реакции (1):

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

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

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

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

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

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

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

При $K \cdot N^* > 2s$ существует бесконечное множество решений, и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. Условия физичности (положительности) констант скоростей стадий аналогичны (11). Иначе, если условия (9)–(11) не выполняются,



то система (8) не имеет физических решений при данном выборе опорных точек. Полный перебор всех возможных комбинаций опорных точек позволяет установить интервалы возможных изменений констант скоростей стадий. Если ни один из наборов опорных точек не дает физических значений констант скоростей стадий, то обратная задача не разрешима и необходимы новые экспериментальные данные или альтернативная стадийная схема реакции.

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



Для неё уравнения (2) запишутся

$$A' = -k_1A + k_{-1}B + q^0A^0 - qA, \quad (1.2)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B - k_2B + k_{-2}CD + q^0B^0 - qB,$$

$$C' = k_2B - k_{-2}CD + q^0C^0 - qC, \quad D' = k_2B - k_{-2}CD + q^0D^0 - qD.$$

Для реакции (1.1) общее число реагентов (зависимых и независимых) равно четырем, а ранг ее стехиометрической матрицы $(-1 \ 1 \ 0 \ 0; 0 \ -1 \ 1 \ 1)$ равен $R_s = 2$. Следовательно, согласно (4), число ЛСЗС $N_s = 2$ и система (1.2) имеет два ЗС вида $A + B + C = 1$ и $C = D$, т.е. только два независимых ($K = 2$) реагента. Выберем в качестве независимых реагентов, например, А и С. Исключим с помощью этих ЗС два зависимых реагента и система (1.2) примет вид

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0A^0 - qA, \quad (1.3)$$

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

Зададим произвольно «истинные» значения констант скоростей стадий, например $k_1^* = k_{-1}^* = k_2^* = k_{-2}^* = 1$. Зададим с учетом ЗС и условий физичности (11) н.у., например $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0$ и $q = q^0 = 1$. Численно проинтегрируем систему (1.3) при этих параметрах, получим N точек на нестационарных кинетических кривых для каждого реагента и примем их за «экспериментальные» данные. Разделим эти точки на $N^* = 2$ наиболее информативных (визуально) фрагмента – точки быстрой релаксации F_1 и остальные точки F_2 . Выберем две опорных точки t_1^* и t_2^* в середине этих фрагментов. Вычислим коэффициенты сплайнов (5) по каждому реагенту, концентрации (6) реагентов (A_1, C_1) и (A_2, C_2) и скорости (7) A_1', C_1' и A_2', C_2' в этих двух точках. Под-



ставим эти значения в (1.3) и получим систему линейных уравнений по константам скоростей стадий

$$\begin{aligned} A'_1 &= -k_1 A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0 A^0 - q A_1, \\ C'_1 &= k_2(1 - A_1 - C_1) - k_{-2} C_1^2 + q^0 C^0 - q C_1, \\ A'_2 &= -k_1 A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0 A^0 - q A_2, \\ C'_2 &= k_2(1 - A_2 - C_2) - k_{-2} C_2^2 + q^0 C^0 - q C_2. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Результаты решения этой системы без учета шума в зависимости от вариации числа точек N , границ информативных фрагментов сплайна F_1 , F_2 и номеров фрагментов сплайна n_1 , n_2 для расчета скоростей приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Решение обратной задачи для реакции (1.1)

N	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	F_1	F_2	n_1	n_2	$R_A, \%$	$R_C, \%$	$E, \%$
5	1.0821	1.4983	1.0325	2.7719	1-2	2-5	1	3	0.6763	0.4980	46.07
6	1.0003	1.0182	1.0323	2.8418	1-2	2-6	1	4	0.1467	0.4087	46.05
6	0.9360	0.6419	1.0299	2.3117	1-2	2-6	1	5	0.4368	0.1238	34.04
6	1.0299	0.9577	0.9285	1.0566	1-3	3-6	1-2	4	0.3059	0.1318	2.62
7	1.0227	1.1493	1.0274	1.7916	1-2	2-7	1	5	0.2446	0.2384	20.16
7	1.2893	1.8665	0.9149	0.2073	1-3	3-7	1-2	5	0.2735	0.0493	30.31
8	1.0074	1.0599	1.0221	0.6571	1-2	2-8	1	5	0.0393	0.1589	8.72
9	0.9819	0.9108	1.0244	1.1365	1-2	2-9	1	6	0.0967	0.0603	4.15

Из табл. 1.1 видно, что решением ОЗ без учета ошибок измерений (шума) экспериментальных данных являются интервалы физических значений констант $k_1 \in [0.9360, 1.2893]$, $k_{-1} \in [0.6419, 1.8665]$, $k_2 \in [0.9149, 1.0325]$, $k_{-2} \in [0.2073, 2.8418]$. Эти интервалы близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий и включают их. Анализ показал, что устойчивость метода зависит и от других причин. Например, для «истинных» значений $k_1^* = 2$, $k_{-1}^* = 0.5$, $k_2^* = 3$, $k_{-2}^* = 1$ (при $N = 9$, $F_1 = [1-2]$, $F_2 = [2-9]$, $n_1 = 1$, $n_2 = 6$) получим $k_1 = 1.9147$, $k_{-1} = 0.2676$, $k_2 = 3.4431$, $k_{-2} = 1.5267$ ($R_A = 0.155$, $R_C = 0.208$, $E = 18.29$). Для более «жестких» значений $k_1^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_2^* = 10$, $k_{-2}^* = 100$ получим $k_1 = 1.0009$, $k_{-1} = 0.0687$, $k_2 = 7.4427$, $k_{-2} = 72.8098$ ($R_A = 0.133$, $R_C = 0.032$, $E = 68.76$). Влияние уровня шума в исходных данных на по-



грешности вычислений показано в табл. 1.2 (при $N = 6$, $F_1 = [1-3]$, $F_2 = [3-6]$, $n_1 = 1-2$, $n_2 = 4$).

Таблица 1.2

Решение ОЗ для реакции (1.1) с учетом шума

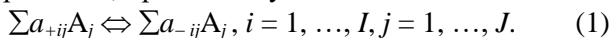
$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	$R_A, \%$	$R_C, \%$	$E, \%$
0	1.0299	0.9577	0.9285	1.0566	0.3059	0.1318	2.62
1	1.0630	1.0476	0.9185	0.9785	0.4482	0.1592	2.89
2	1.0990	1.1456	0.9088	0.9020	0.6354	0.1914	5.53
3	1.1384	1.2529	0.8992	0.8273	0.8376	0.2267	8.77
4	1.1818	1.3710	0.8898	0.7540	1.0458	0.2639	12.33
5	1.2297	1.5016	0.8806	0.6823	1.2568	0.3025	16.19
10	1.5715	2.4340	0.8374	0.3452	2.3197	0.5099	42.12

Из табл. 1.2 видно, что физическими решениями ОЗ (с учетом 5% шума) являются интервалы $k_1 \in [1.0299, 1.2297]$, $k_{-1} \in [0.9577, 1.5016]$, $k_2 \in [0.8806, 0.9285]$, $k_{-2} \in [0.6823, 1.0566]$, которые близки к интервалам значений констант скоростей стадий, определенных без учета шума.

2.7. Закрытый неизотермический реактор идеального смешения: линейная интерполяция, дополнительные стадии

Описан метод оценки констант скоростей с помощью расширения механизма реакции дополнительными линейно-зависимыми медленными стадиями.

Рассмотрим реакцию, протекающую по схеме



Динамика этой реакции в неизотермическом закрытом РИС описывается системой ОДУ

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

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

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_j^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий, 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, ккал/моль; R – газовая постоянная, кал/(моль·К); θ – безразмерная температура (при 300К); A_j^0 и θ^0 –



н.у.; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; θ_x – безразмерная температура стенки реактора. Число независимых реагентов равно рангу матрицы стехиометрических коэффициентов K . Независимые линейные ЗС имеют вид

$$\sum \gamma_{mj} A_j = C_m, m = 1, 2, \dots, J - K, \quad (4)$$

где $\gamma_{mj} = \gamma_{mj}(a_{\pm ij})$ и C_m – константы. Исключим из (2)-(3) с помощью (4) зависимые реагенты и получим систему $K + 1$ независимых уравнений. Для ее разрешимости необходимо $(K+1) \cdot N^* \leq L$, где N^* – число опорных точек для расчетов; L – число неизвестных констант скоростей стадий. Отсюда следует критерий однозначной разрешимости ОЗ:

$$(K+1) \cdot N^* = L + S, \quad (5)$$

где S – число дополнительных необратимых стадий. Это равенство выполнимо только при некоторых значениях S и N^* . Чтобы найти эти значения, разделим (визуально) кривые изменения концентраций реагентов и температуры на участки быстрой, средней и медленной релаксации (рис. 1). Если использовать первые два более информативных участка ($N^* = 2$) и выбрать по одной опорной точке t^*_1 и t^*_2 на каждом из них, то из (5) получим $S = 2(K + 1) - L$. Следовательно, для разрешимости ОЗ, например, для двухстадийных обратимых реакций ($L = 4$) с двумя независимыми реагентами ($K = 2$) необходимо и достаточно $S = 2$ необратимых или одной обратимой стадии и т.д. Считая, что критерий (5) выполним, добавим в схему (1) реакции S линейных комбинаций исходных стадий. При этом ЗС (4) не изменятся, а «расширенная» система уравнений (2)-(3) примет вид

$$A'_j = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + \sum_l (a_{-lj} - a_{+lj})(r_{+l} - r_{-l}), \quad (6)$$

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \sum_l (r_{+l} - r_{-l}) Q_l + \alpha(\theta_x - \theta), \quad (7)$$

где $l = I + 1, \dots, S$; $r_{\pm 0} \ll 1$. Динамика систем (2)-(3) и (6)-(7) будет близка, если дополнительные стадии будут достаточно медленными. Найдем с помощью критерия (6) для S выбранных дополнительных стадий число опорных точек N^* . Экспериментальные значения концентраций и температур в моменты времени $t_n, k=1, \dots, K, n=1, 2, \dots, N$ обозначим через A_{kn} и θ_n . Вычислим A_{kn}^*, θ_n^* и скорости их изменения в N^* точках (линейной интер-



поляцией участков быстрой и средней релаксации), подставим эти значения в (6)-(7) и получим

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+in}^* - r_{-in}^*) = A_{kn}'^*, \quad (8)$$

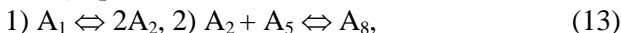
$$\sum (r_{+in}^* - r_{-in}^*) Q_i + \alpha(\theta_x - \theta_n^*) = \theta_n'^*, \quad (9)$$

где $r_{\pm in}^* = k_{\pm i0}^* \exp(-E_{\pm i}/R\theta_n^*) \prod_j (A_{kn}^*)^{a_{\pm ij}}$, $i = 1, \dots, I+S$, $k = 1, 2, \dots, K$, $n = 1, 2, \dots, N^*$. Решение этой системы линейных уравнений единственно и дает точечные значения предэкспонент

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, I + S, \quad (10)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (8)-(9). Значения (10) будут физическими при $\Delta_{\pm i}/\Delta > 0$.

Пример. В работах [72, 122-123] установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений HAlBu_2i (диизобутилалюминийгидрид, сокращенно ДИБАГ) в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 при температурах $-60 \div 50^\circ\text{C}$ ($213 \div 323\text{K}$) протекает по схеме



где $A \equiv A_1 = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $B \equiv A_2 = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $C \equiv A_5 = \text{HAlBu}_2^i$, $D \equiv A_8 = [\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$. Для этой схемы уравнения (2)-(3) запишутся

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2}, C' = -r_{+2} + r_{-2}, D' = r_{+2} - r_{-2},$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta), \quad (14)$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+2} = k_{+2}BC$, $r_{-2} = k_{-2}D$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. Для схемы (13) число реагентов $J = 4$, ранг стехиометрической матрицы $K = 2$ и $J - K = 2$ независимых ЗС (4) можно записать так $2A + B + D = 2$ и $C + D = 1$. Выразим с помощью этих ЛЗС концентрации B и D через A и C , исключим их из (14) и получим систему уравнений для независимых переменных

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (15)$$

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

где $r_{-1} = k_{-1}(2 - 2A - D)^2$, $r_{+2} = k_{+2}(2 - 2A - D)(1 - D)$. Добавим в схему (13) медленную стадию (3*):



Запишем уравнения (6)-(7) для этой «расширенной» схемы

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3}, D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (16)$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$



где $r_{+3} = k_{+3}A$, $r_{-3} = k_{-3}(2 - 2A - D)^2$, $k_{\pm 3} = k_{\pm 30}\exp(-E_{\pm 3}/R\theta)$. Согласно [122-123] при -40°C «истинные» значения $k_{+1}^* = 0.066$, $k_{-1}^* = 0.0829$, $k_{+2}^* = 0.263$, $k_{-2}^* = 0.0287$. Для $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$, $\theta^0 = 1$, $\alpha = 0.1$, $Q_1 = 1/2$, $Q_2 = 1/3$, $R = 2$, $E_{+1} = 3.4$, $E_{-1} = 3.2$, $E_{+2} = 6.7$, $E_{-2} = 10.2$. Зададим для медленной стадии $E_{+3} = E_{-3} = 1$, $Q_3 = 1/4$, $k_{+30} = k_{-30} = 0.001$. Разделим экспериментальные данные на $N^* = 2$ фрагмента: $F_1 = \{1-3\}$ – быстрая релаксация и $F_2 = \{3-10\}$ – средняя релаксация. Выполним линейную интерполяцию, выберем опорные точки t^*_1 и t^*_2 в их серединах и вычислим скорости изменения концентраций реагентов и температуры в этих точках. Подставим эти значения в (16) и получим систему вида (8)-(9), удовлетворяющую критерию разрешимости ОЗ (5):

$$A_1' = -k_{+10}E^*_{+11}A_1 + k_{-10}E^*_{-11}B_1^2 - k_{+30}E^*_{+31}A_1 + k_{-30}E^*_{-31}B_1^2, \quad (17)$$

$$D_1' = k_{+20}E^*_{+21}B_1C_1 - k_{-20}E^*_{-21}D_1,$$

$$\theta_1' = Q_1(k_{+10}E^*_{+11}A_1 - k_{-10}E^*_{-11}B_1^2) + Q_2(k_{+20}E^*_{+21}B_1C_1 - k_{-20}E^*_{-21}D_1) + Q_3(k_{+30}E^*_{+31}A_1 - k_{-30}E^*_{-31}B_1^2) + \alpha(\theta_x - \theta_1),$$

$$A_2' = -k_{+10}E^*_{+12}A_2 + k_{-10}E^*_{-12}B_2^2 - k_{+30}E^*_{+32}A_2 + k_{-30}E^*_{-32}B_2^2,$$

$$D_2' = k_{+20}E^*_{+21}B_2C_2 - k_{-20}E^*_{-21}D_2,$$

$$\theta_2' = Q_1(k_{+10}E^*_{+12}A_2 - k_{-10}E^*_{-12}B_2^2) + Q_2(k_{+20}E^*_{+22}B_2C_2 - k_{-20}E^*_{-22}D_2) + Q_3(k_{+30}E^*_{+32}A_2 - k_{-30}E^*_{-32}B_2^2) + \alpha(\theta_x - \theta_2),$$

где $B_1 = 2 - 2A_1 - D_1$, $B_2 = 2 - 2A_2 - D_2$, $C_1 = D_1$, $C_2 = D_2$, $E^*_{+11} = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E^*_{-11} = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$, $E^*_{+21} = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E^*_{-21} = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E^*_{+31} = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$, $E^*_{-31} = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E^*_{+12} = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E^*_{-12} = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E^*_{+22} = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$, $E^*_{-22} = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E^*_{+32} = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E^*_{-32} = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$. Результаты решения этой системы приведены в таблице.

Предэкспоненты констант скоростей стадий
реакции (13) с учетом шума при $T = -40^\circ\text{C}$

$S, \%$	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	$R_A, \%$	$R_D, \%$	$R_\theta, \%$	$E, \%$
0	2.5793	6.4992	312.6108	1376.14	0.7373	1.0672	1.8250	2.9945
1	3.1205	7.9069	303.7435	1313.02	0.6523	1.0223	1.9606	3.9225
2	3.6759	9.3900	295.7928	1256.22	0.5951	0.9733	2.0976	4.8377
3	4.2462	10.9524	288.6406	1204.73	0.5794	0.9235	2.2330	5.7398
4	4.8324	12.5982	282.1890	1157.84	0.6124	0.8771	2.3649	6.6285
5	5.4354	14.3320	276.3558	1115.04	0.6894	0.8395	2.4921	7.5035



Из таблицы видно, что оценками констант скоростей стадий реакции (13) с учетом 5%-го шума являются интервалы $k_{+10} \in [2.57, 5.43]$, $k_{-10} \in [6.49, 14.33]$, $k_{+20} \in [276.35, 312.61]$, $k_{-20} \in [1115, 1376.1]$, которые подтверждают результаты [6-8]: $k_{+10}^* \in [0.86, 3.18]$, $k_{-10}^* \in [2.02, 6.67]$, $k_{+20}^* \in [103.97, 466.68]$, $k_{-20}^* \in [962.6, 4643.3]$. Иллюстрация решения ОЗ дана на рис. 1.

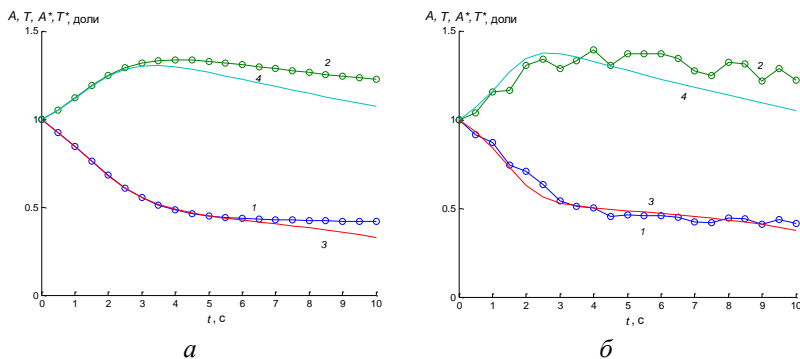


Рис. 1. Расчетные и экспериментальные зависимости концентрации исходного вещества (1,3) и температуры (2,4) реакции (13) от времени при разных уровнях шума: а – $S = 0$; б – $S = 5\%$

2.8. Закрытый неизотермический реактор идеального смешения: дополнительные стадии, условия близости исходной и расширенной моделей

Оценено влияние дополнительных стадий на динамику реакции. Получены условия близости исходного и расширенного механизмов реакции – дополнительные стадии должны протекать достаточно медленно.

Рассмотрим реакцию, протекающую по стадийной схеме

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

Динамика этой реакции в неизотермическом закрытом РИС описывается системой ОДУ

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

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



где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий, 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 – безразмерная температура; A_j^0 и θ^0 – н.у.; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, б/р; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; θ_x – безразмерная температура стенки реактора. Число независимых реагентов равно

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

Независимые линейные ЗС имеют вид

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

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 $(K+1) \cdot N^* \leq L$, где N^* – число опорных точек для расчетов; L – число неизвестных констант скоростей стадий. Отсюда следует критерий однозначной разрешимости ОЗ:

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

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 уравнения (2)-(3) для независимых переменных примут 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 этим 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 $|\sum_l (r_{+l} - r_{-l})Q_l| < \sum_l (r_{+l} - r_{-l})|Q_l| < \sum_l r_{+l}|Q_l| <$



$\langle \sum_l |Q_l| k_{+l0} \exp(-E_{+l}/R\theta) \prod_j A_k^{a_{\pm lj}} \rangle < \sum_l |Q_l| k_{+l0} \exp(-E_{+l}/R\theta) < \langle IM | Q_{l,\max} | k_{+l0,\max} \rangle < \varepsilon$, 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) – 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). Для конкретных реакций эти границы лучше определять экспертно (с учетом опыта и интуиции экспериментатора). Если использовать первые два более 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 с тремя независимыми реагентами необходимо и достаточно $S = 4$ необратимых или двух обратимых стадий и т.д. Если использовать три участка релаксации ($N^* = 3$), то 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 (7)-(8) и получим систему линейных уравнений

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

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



где $r_{\pm i n}^* = k_{\pm i 0}^* \exp(-E_{\pm i}/R\theta_n^*) \prod_j (A_{kn}^*)^{a_{\pm i j}}$, $i = 1, \dots, L + S$, $k = 1, 2, \dots, K$, $n = 1, 2, \dots, N^*$. Решение этой системы дает точечные решения ОЗ:

$$k_{\pm i 0}^* = \Delta_{\pm i} / \Delta, i = 1, \dots, L + S, \quad (11)$$

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

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

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



Для нее система (2)-(3) запишется

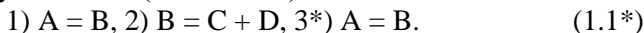
$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2}, C' = r_{+2} - r_{-2}, D' = r_{+2} - r_{-2}, \\ \theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta), \quad (1.2)$$

где $r_{+1} = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1} B$, $r_{+2} = k_2 B$, $r_{-2} = k_{-2} CD$, $k_{\pm i} = k_{\pm i 0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. 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 ЗС вида $A + B + C = 1$ и $C = D$. Выберем независимыми реагентами A и C , выразим с помощью ЗС остальные реагенты, подставим их в (1.2) и получим систему, включающую только независимые переменные

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

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

где $r_{+1} = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1}(1 - A - C)$, $r_{+2} = k_2(1 - A - C)$, $r_{-2} = k_{-2} C^2$, $k_{\pm i} = k_{\pm i 0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. При $N^* = 2$ и $K = 2$ из (6) найдем число необратимых дополнительных стадий $S = 2$. Добавим в схему (1.1) одну обратимую стадию (отмечена *):



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

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

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$

где $r_{+1} = k_1 A$, $r_{-1} = k_{-1}(1 - A - C)$, $r_{+2} = k_2(1 - A - C)$, $r_{-2} = k_{-2} C^2$, $r_{+3} = k_{+3} A$, $r_{-3} = k_{-3} B$, $k_{\pm i} = k_{\pm i 0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. Найдем условия близости моделей (1.3) и (1.3*). Разность скоростей $\Delta A' = -r_{+3} + r_{-3}$, $\Delta C' = 0$, $\Delta \theta' = Q_3(r_{+3} - r_{-3})$ 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, $E_{+3} = 1$, $Q_3 = 3$, $\varepsilon = 10^{-2}$, $M = \max(\exp(-E_{+l}/R\theta)) \approx \approx 0.95$ и найдем оценку скорости медленной стадии $k_{+30} < < 10^{-2}/(3M) = 0.0035$. Анализ показал, что эта оценка довольно грубая и подобные оценки могут быть увеличены вплоть до уровня предэкспонент исходных стадий. Решим с учетом этих оценок 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 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 (6):

$$\begin{aligned} A_1' &= -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+30}E_{+31}^*A_1 + k_{-30}E_{-31}^*B_1, \quad (1.4) \\ C_1' &= k_{+20}E_{+21}^*B_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2, \\ \theta_1' &= Q_1(k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1) + Q_2(k_{+20}E_{+21}^*B_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2) + \\ &\quad + Q_3(k_{+30}E_{+31}^*A_1 - k_{-30}E_{-31}^*B_1) + \alpha(\theta_x - \theta_1), \\ A_2' &= -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+30}E_{+32}^*A_2 + k_{-30}E_{-32}^*B_2, \\ C_2' &= k_{+20}E_{+22}^*B_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2, \\ \theta_2' &= Q_1(k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2) + Q_2(k_{+20}E_{+22}^*B_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2) + \\ &\quad + Q_3(k_{+30}E_{+32}^*A_2 - k_{-30}E_{-32}^*B_2) + \alpha(\theta_x - \theta_2), \end{aligned}$$

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) приведены в табл. 1.



Таблица 1

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакций (1.1) и (1.1*) рассчитанные по опорным точкам $t_1^* = 0.5$, $t_2^* = 2.5$

$S, \%$	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	2.18	4.92	14.00
1	1.1752	1.6857	0.9952	1.4797	-	-	2.3755	2.21	5.17	14.25
3	1.2346	1.7729	0.9559	1.4103	-	-	2.3248	2.29	5.76	15.13
5	1.2996	1.8683	0.9205	1.3479	-	-	2.2845	2.38	6.46	16.44
10	1.4917	2.1507	0.8458	1.2168	-	-	2.2314	2.67	8.47	21.35

Из табл. 1 видно, что точечные решения ОЗ слабо меняются при вариации уровня шума, т.е. метод устойчив. Оценками решений ОЗ (с учетом 10%-го 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.

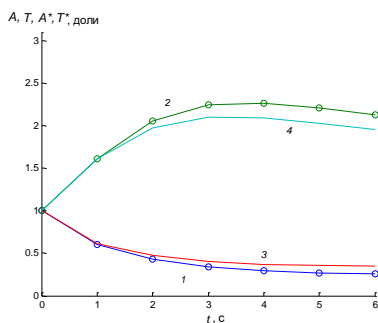


Рис. 1. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (1.1) при $S = 0$, $\alpha = 0.1$

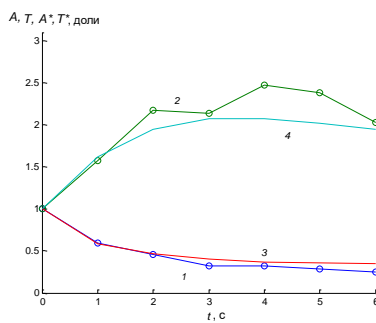


Рис. 2. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $C^*(t)$ для реакции (1.1) при $S = 10$, $\alpha = 0.1$

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

1) $A = B$, 2) $A = 2C$, 3) $B + C = A$. (2.1)

Ранг стехиометрической матрицы этой схемы $K = 3$, т.е. в этой реакции нет ЛЗС и все реагенты независимы. Критерий (6) вы-



полняется при $N^* = 2$, $S = 2$, значит для разрешимости ОЗ достаточно добавить одну обратимую или две необратимых линейно-зависимых стадии (обозначим ее *)

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

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

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+4} + r_{-4}, \quad (2.2)$$

$$B' = r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + r_{+4} - r_{-4}, \quad C' = 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3},$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$

$$\text{где } r_{+1} = k_{+10} \exp(-E_{+1}/R\theta)A, \quad r_{-1} = k_{-10} \exp(-E_{-1}/R\theta)B,$$

$$r_{+2} = k_{+20} \exp(-E_{+2}/R\theta)A, \quad r_{-2} = k_{-20} \exp(-E_{-2}/R\theta)C^2,$$

$$r_{+3} = k_{+30} \exp(-E_3/R\theta)BC, \quad r_{-3} = k_{-30} \exp(-E_{-3}/R\theta)A,$$

$$r_{+4} = k_{+40} \exp(-E_4/R\theta)A, \quad r_{-4} = k_{-40} \exp(-E_{-4}/R\theta)B. \text{ Зададим «истинные» значения } k_{+10} = 1, k_{-10} = 1, k_{+20} = 1, k_{-20} = 1, k_{+30} = 1, k_{-30} = 1$$

и $k_{+40} = 0.001, k_{-40} = 0.001$ (медленная стадия). Выберем с учетом условий физичности (12) н.у. $\alpha = 1, Q_1 = 1, Q_2 = 2, Q_3 = 3, Q_4 = 4,$

$$E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = E_{+4} = E_{-4} = 1, \theta_x = \theta^0 = 1, A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0. \text{ Проинтегрируем систему (2.2) с этими н.у. и}$$

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):

$$A_1' = -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+20}E_{+21}^*A_1 + k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 + \quad (2.3)$$

$$+ k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 - k_{-30}E_{-31}^*A_1 - k_{+40}E_{+41}^*A_1 + k_{-40}E_{-41}^*B_1,$$

$$B_1' = k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 + k_{-30}E_{-31}^*A_1 +$$

$$+ k_{+40}E_{+41}^*A_1 - k_{-40}E_{-41}^*B_1,$$

$$C_1' = 2k_{+20}E_{+21}^*A_1 - 2k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 + k_{-30}E_{-31}^*A_1,$$

$$\theta_1' = Q_1(k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1) + Q_2(k_{+20}E_{+21}^*A_1 - k_{-20}E_{-21}^*C_1^2) +$$

$$+ Q_3(k_{+30}E_{+31}^*B_1C_1 - k_{-30}E_{-31}^*A_1) + Q_4(k_{+40}E_{+41}^*A_1 - k_{-40}E_{-41}^*B_1) +$$

$$+ \alpha(\theta_x - \theta_1),$$

$$A_2' = -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+20}E_{+22}^*A_2 + k_{-20}E_{-22}^*C_2^2 +$$

$$+ k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 - k_{-30}E_{-32}^*A_2 - k_{+40}E_{+41}^*A_1 + k_{-40}E_{-41}^*B_1,$$

$$B_2' = k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 + k_{-30}E_{-32}^*A_2 +$$

$$+ k_{+40}E_{+42}^*A_2 - k_{-40}E_{-42}^*B_2,$$

$$C_2' = 2k_{+20}E_{+22}^*A_2 - 2k_{-20}E_{-22}^*C_2^2 - k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 + k_{-30}E_{-32}^*A_2,$$



$$\theta_2' = Q_1(k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2) + Q_2(k_{+20}E_{+22}^*A_2 - k_{-20}E_{-22}^*C_2^2) + \\ + Q_3(k_{+30}E_{+32}^*B_2C_2 - k_{-30}E_{-32}^*A_2) + Q_4(k_{+40}E_{+42}^*A_2 - k_{-40}E_{-42}^*B_2) + \\ + \alpha(\theta_x - \theta_2),$$

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

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакций (2.1) и (2.1*) рассчитанные по опорным точкам $t_1^* = 0.5$, $t_2^* = 2.5$

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	2.22	0.56	9.53
1	1.153	1.432	1.001	1.400	1.466	1.001	-	0.005	2.20	0.69	9.59
3	1.169	1.447	0.994	1.394	1.469	1.003	-	-	2.17	1.01	9.72
5	1.185	1.462	0.987	1.389	1.472	1.005	-	-	2.15	1.37	9.89
10	1.228	1.500	0.974	1.377	1.484	1.013	-	-	2.16	2.32	10.41
20	1.321	1.584	0.958	1.364	1.519	1.036	-	-	2.40	4.27	11.92

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%-го 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 шума на расчет значений концентраций реагентов показано на рис. 3-4.



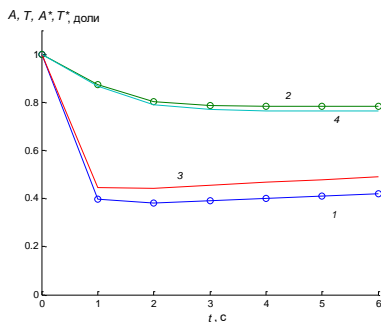


Рис. 3. Зависимости: 1– $A(t)$, 2– $T(t)$. 3– $A^*(t)$, 4– $T^*(t)$ для реакции (2.1) при $S = 0$, $\alpha = 1$

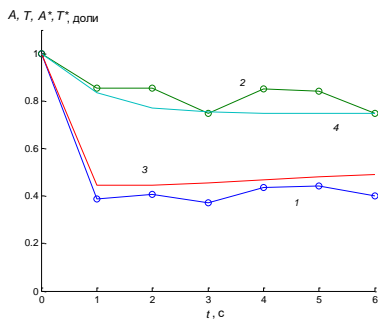
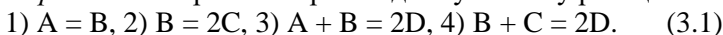


Рис. 4. Зависимости: 1– $A(t)$, 2– $T(t)$. 3– $A^*(t)$, 4– $T^*(t)$ для реакции (2.1) при $S = 10$, $\alpha = 1$

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):

$$\begin{aligned} A' &= -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} - r_{+5} + r_{-5}, \\ C' &= 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4}, D' = 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4}, \\ \theta' &= Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \\ &\quad + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) + Q_5(r_{+5} - r_{-5}) + \alpha(\theta_x - \theta), \end{aligned} \quad (3.2)$$

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. Выбе-



рем опорные точки t_1^* и t_2^* , рассчитаем концентрации, температуры и скорости их изменения в этих точках и подставим в (3.2):

$$\begin{aligned}
 A_1' &= -k_{+10}E_{+11}^*A_1 + k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 + \\
 &\quad + k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 - k_{+50}E_{+51}^*A_1 + k_{-50}E_{-51}^*B_1, \\
 B_1' &= k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+20}E_{+21}^*B_1 + \\
 &\quad + k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 + k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 - \\
 &\quad - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2 + k_{+50}E_{+51}^*A_1 - k_{-50}E_{-51}^*B_1, \\
 C_1' &= 2k_{+20}E_{+21}^*B_1 - 2k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2, \\
 D_1' &= 2k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 - 2k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 + 2k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 - 2k_{-40}E_{-41}^*D_1^2, \\
 \theta_1' &= Q_1(k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1) + \dots + \\
 &\quad + Q_5(k_{+50}E_{+51}^*A_1 - k_{-50}E_{-51}^*B_1) + \alpha(\theta_x - \theta_1), \\
 A_2' &= -k_{+10}E_{+12}^*A_2 + k_{-10}E_{-12}^*B_2 - k_{+30}E_{+32}^*A_2B_2 + \\
 &\quad + k_{-30}E_{-32}^*D_2^2 - k_{+50}E_{+52}^*A_2 + k_{-50}E_{-52}^*B_2, \\
 B_2' &= k_{+10}E_{+11}^*A_1 - k_{-10}E_{-11}^*B_1 - k_{+20}E_{+21}^*B_1 + \\
 &\quad + k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 + k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 - \\
 &\quad - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2 + k_{+50}E_{+51}^*A_1 - k_{-50}E_{-51}^*B_1, \\
 C_2' &= 2k_{+20}E_{+21}^*B_1 - 2k_{-20}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 + k_{-40}E_{-41}^*D_1^2, \\
 D_2' &= 2k_{+30}E_{+31}^*A_1B_1 - 2k_{-30}E_{-31}^*D_1^2 + 2k_{+40}E_{+41}^*B_1C_1 - 2k_{-40}E_{-41}^*D_1^2, \\
 \theta_2' &= Q_1(k_{+10}E_{+12}^*A_2 - k_{-10}E_{-12}^*B_2) + \dots + \\
 &\quad + Q_5(k_{+50}E_{+52}^*A_2 - k_{-50}E_{-52}^*B_2) + \alpha(\theta_x - \theta_2),
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

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.

Таблица 3

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакций (3.1) и (3.1*), рассчитанные по опорным точкам $t_1^* = 0.5$, $t_2^* = 2.5$

S,%	k_{+10}	k_{-10}	k_{+20}	k_{-20}	k_{+30}	k_{-30}	k_{+40}	k_{-40}	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

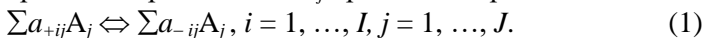


Из табл. 3 видно, что оценками решений ОЗ (с учетом 20%-го шума) являются интервалы $k_{+10} \in [1.0978, 1.3274]$, $k_{-10} \in [1.6861, 2.0692]$, $k_{+20} \in [1.0191, 1.2862]$, $k_{-20} \in [0.6279, 1.0037]$, $k_{+30} \in [0.9329, 1.2846]$, $k_{-30} \in [0.2809, 0.6472]$, $k_{+40} \in [1.1647, 2.9277]$, $k_{-40} \in [1.0103, 3.2347]$, $k_{+50} \in [0, 0]$, $k_{-50} \in [0, 0]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий.

2.9. Открытый неизотермический реактор идеального смешения. Дополнительные стадии

Описан метод решения обратной задачи путем введения в механизм реакции дополнительных медленных стадий в неизотермическом реакторе идеального смешения без использования методов оптимизации.

Пусть реакция с реагентами A_j протекает через стадии



Динамика такой реакции в открытом неизотермическом РИС описывается системой ОДУ

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

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0 \theta^0 - q \theta, \quad (3)$$

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_j^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий, 1/с; $k_{\pm i} = k_{\pm i0} E_{\pm i}^*$ – константы скоростей стадий, 1/с; $k_{\pm i0}$ – предэкспоненты, 1/с; $E_{\pm i}^* = \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$ – безразмерная Аррениусова зависимость; $E_{\pm i}$ – энергии активации стадий; R – газовая постоянная; θ – безразмерная температура; q_0, q – начальная и текущая скорости потока, 1/с; A_j^0 и $\theta^0 = 1$ – н.у.; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, 1/с; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; θ_x – температура стенки реактора. Число независимых (K) и зависимых (L) реагентов равно

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

здесь rank – ранг стехиометрической матрицы. Все концентрации реагентов связаны линейными ЗС вида

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



где $\gamma_{mj} = \gamma_{mj}(a_{\pm ij})$ – константы, зависящие от стехиометрии. Выберем K наблюдаемых экспериментально независимых реагентов, выразим через них с помощью (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, т.е. решения ОЗ без использования методов оптимизации.

Необходимое условие разрешимости ОЗ имеет вид

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

где N^* – число опорных экспериментальных точек, необходимых для расчетов; I_1 и I_2 , – число прямых и обратных стадий соответственно (число неизвестных предэкспонент констант скоростей стадий). Если условие (6) не выполняется, то обратная задача не имеет решений. Если условие (6) выполняется только как строгое неравенство, то обратная задача имеет бесконечное число решений. И, наконец, если условие (6) выполняется как точное равенство, то обратная задача имеет единственное решение. С учетом этого критерий однозначной разрешимости обратной задачи можно записать в виде

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

где S – число дополнительных неизвестных, нужных для расчетов без 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 температурным сплайнами):

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

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

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 гладкую кривую из $N - 1$ кусочков, которая позволяет рассчитать с высокой точностью концентрации, температуры и скорости их изменения в любые моменты времени t^* :

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



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

Разделим каждый сплайн на участки быстрой, средней и медленной релаксации (вдали, в середине и вблизи стационара), что типично для монотонных химических реакций. Отметим, что участки быстрой, средней и медленной релаксации могут «пересекаться» и не всегда могут быть четко разделены. Поэтому такое разделение зависит от экспертного мнения экспериментатора и, как следствие, может приводить к неоднозначности решения обратной задачи. 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 разрешимости обратной задачи (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 $2 \leq N^* = (I_1 + I_2 + S)/(K + 1) \leq 3$ 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 ($\sigma_l \neq 0$ – константы)

$$\sigma_l \sum a_{+lj} A_j \Leftrightarrow \sigma_l \sum a_{-lj} A_j, \quad l = 1, \dots, S, j = 1, \dots, J. \quad (13)$$

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 линейных законов сохранения (5) не изменятся. Если дополнительные ста-



дии выбирать медленными, то они будут слабо влиять на динамику реакции, а система (2)-(3) примет вид

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

$$\theta' = \sum_i (r_{+i} - r_{-i}) Q_i + \sum_l (r_{+l} - r_{-l}) Q_l + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0 \theta^0 - q \theta, \quad (15)$$

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

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

$$\sum (r_{+in}^* - r_{-in}^*) Q_i + \alpha(\theta_x - \theta_n^*) + q_0 \theta^0 - q \theta_n^* = \theta'^*, \quad (17)$$

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

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

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

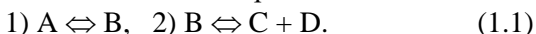
$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \quad \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, I. \quad (19)$$

В открытом РИС введение дополнительных медленных стадий вполне допустимо, так как предэкспоненты констант скоростей стадий независимы друг от друга и могут принимать любые допустимые значения. При выборе достаточно малых значений $k_{\pm 0i} \ll 1$ скорости любых дополнительных линейно-зависимых стадий $\sum_l (a_{-lj} - a_{+lj})(r_{+l} - r_{-l}) \rightarrow 0$ и эти стадии практически не влияют на результаты решения обратной задачи. Обоснуем это утверждение с помощью примеров, демонстрирующих слабую зависимость решения линейной системы уравнений от малых изменений (возмущений) коэффициентов при неизвестных предэкспонентах констант скоростей стадий. Так, система $k_{01} + k_{02} = 3$, $k_{01} + 2k_{02} = 5$ имеет решение $k_{01} = 1$, $k_{02} = 2$. После



случайного возмущения, например на 1%, эта система может принимать разный вид, например $k_{01} + 1.01k_{02} = 3$, $1.01k_{01} + 2k_{02} = 5$ и имеет решение $k_{01} \approx 0.970$, $k_{02} \approx 2.010$, отличающееся от исходного на $\sim 1-3\%$. Уменьшим возмущение до 0.1%, тогда измененная система $k_{01} + 1.001k_{02} = 3$, $1.001k_{01} + 2k_{02} = 5$ имеет решение $k_{01} \approx 0.997$, $k_{02} \approx 2.001$, отличающееся от исходного на $\sim 0.1-0.3\%$, и т.д. Как видно, при уменьшении возмущения (соответствует скорости медленной стадии) полученные решения стремятся к решениям исходной системы уравнений. Интервальные значения предэкспонент констант скоростей стадий и устойчивость метода оценим вариацией погрешности измерений (шума). 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.

Пример 1. Пусть реакция $A \rightleftharpoons C + D$ протекает по схеме



Для нее система (2)-(3) запишется

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

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

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta^0 - q\theta,$$

где $r_{+1} = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_2B$, $r_{-2} = k_{-2}CD$, $k_{\pm i} = k_{\pm 0}\exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. 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 ЗС вида $A + B + C = 1$ и $C = D$. Выберем независимыми реагентами A и C , выразим с помощью ЗС остальные реагенты, подставим их в (1.2) и получим эквивалентную систему уравнений, включающую только независимые переменные

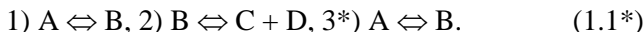
$$A' = -r_{+1} + r_{-1} + q^0 A^0 - qA, \quad C' = r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - qC, \quad (1.3)$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta^0 - q\theta,$$

где $r_{+1} = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}(1-A-C)$, $r_{+2} = k_2(1-A-C)$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$. 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 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 разрешимости ОЗ (7). Введение в схему (1.1) любой дополнительной линейно-зависимой стадии вида $A \Leftrightarrow B$, $B \Leftrightarrow C + D$, $2A \Leftrightarrow 2B$, $3A \Leftrightarrow 3B$ и т.д. не оказывает влияния на решение системы уравнений (1.3). Введем в схему (1.1) простейшую из них $A \Leftrightarrow B$:



Нетрудно убедиться, что ранг стехиометрической матрицы модифицированной схемы реакции (1.1*) $(1 \ -1 \ 0 \ 0; 0 \ 1 \ -1 \ -1; 1 \ -1 \ 0 \ 0)$ и число независимых реагентов, а также число и вид ЗС не изменились. Запишем для этой схемы уравнения (14)-(15): $A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 A^0 - qA$, $C' = r_{+2} - r_{-2} + q^0 C^0 - qC$, (1.3*) $\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta^0 - q\theta$, где $r_{+1} = k_1A$, $r_{-1} = k_{-1}(1-A-C)$, $r_{+2} = k_2(1-A-C)$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $r_{+3} = k_{+3}A$, $r_{-3} = k_{-3}B$, $k_{\pm i} = k_{\pm 0i} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. 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, $q = q^0 = 1$, $\alpha = 1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = 1$, $R = 2$, $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$, $\theta_x = \theta^0 = 1$. 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*):

$$\begin{aligned} A_1' &= -k_{+01}E_{+1}^*A_1 + k_{-01}E_{-1}^*B_1 - k_{+03}E_{+31}^*A_1 + k_{-03}E_{-31}^*B_1 + q^0A^0 - qA_1, \\ C_1' &= k_{+02}E_{+21}^*B_1 - k_{-02}E_{-21}^*C_1^2 + q^0C^0 - qC_1, \\ \theta_1' &= Q_1(k_{+01}E_{+1}^*A_1 - k_{-01}E_{-1}^*B_1) + Q_2(k_{+02}E_{+21}^*B_1 - k_{-02}E_{-21}^*C_1^2) + \\ &+ Q_3(k_{+03}E_{+31}^*A_1 - k_{-03}E_{-31}^*B_1) + \alpha(\theta_x - \theta_1) + q_0\theta^0 - q\theta_1, \end{aligned} \quad (1.4)$$



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

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

$$\theta_2' = Q_1(k_{+01}E_{+12}^*A_2 - k_{-01}E_{-12}^*B_2) + Q_2(k_{+02}E_{+22}^*B_2 - k_{-02}E_{-22}^*C_2^2) +$$

$$+ Q_3(k_{+03}E_{+32}^*A_2 - k_{-03}E_{-32}^*B_2) + \alpha(\theta_x - \theta_2) + q_0\theta^0 - q\theta_2,$$

где $B_1 = 1 - A_1 - C_1$, $B_2 = 1 - A_2 - C_2$, $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$, $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$, $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$, $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$. Эта система уже удовлетворяет критерию разрешимости ОЗ (7), так как $N^* = 2$ и $S = 2$ и $(K+1) \cdot N^* = I_1 + I_2 + S = 6$ (звездочки в обозначениях предэкспонент опущены для краткости). Результаты ее решения при разном уровне шума приведены в табл. 1.

Таблица 1

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакций (1.1)
и (1.1*) для опорных точек $t_1^* = 1/3$, $t_2^* = 5/3$ ($h = 2/3$)

$S^*, \%$	k_{+01}^*	k_{-01}^*	k_{+02}^*	k_{-02}^*	k_{+03}^*	k_{-03}^*	$R_A, \%$	$R_C, \%$	$R_\theta, \%$	$E, \%$
0	1.1053	1.7637	1.0265	1.7336	-	-	0.4126	0.1636	0.2099	18.5426
0.5	1.1488	1.9117	1.0044	1.2915	-	-	0.3802	0.1568	0.2001	17.4100
1	1.1946	2.0675	0.9832	0.8675	-	-	0.3620	0.1521	0.2806	19.7821
2	1.2936	2.4046	0.9435	0.0693	-	-	0.3744	0.1500	0.5334	30.3176
2.1	1.3041	2.4404	0.9397	-	-	-	0.3791	0.1504	0.5608	31.5612

Из табл. 1 видно, что найденные значения предэкспонент констант скоростей стадий слабо изменяются при небольшой вариации уровня шума, т.е. метод достаточно устойчив. Физическими оценками решений ОЗ (с учетом 2%-го шума) являются интервалы $k_{+01}^* \in [1.1053, 1.2936]$, $k_{-01}^* \in [1.7637, 2.4046]$, $k_{+02}^* \in [0.9435, 1.0265]$, $k_{-02}^* \in [0.0693, 1.7336]$, $k_{+03}^* \in [0, 0]$, $k_{-03}^* \in [0, 0]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий. Влияние шума на расчет концентраций и температуры показано на рис. 1–2.



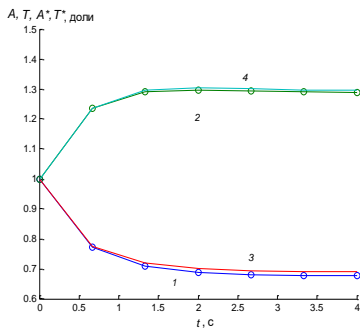


Рис. 1. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (1.1) при $S^* = 0$, $q = 1$

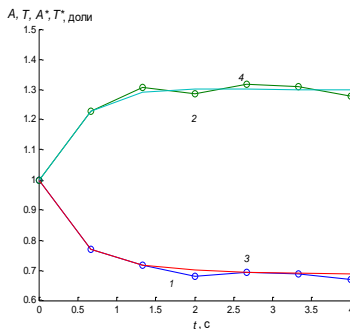
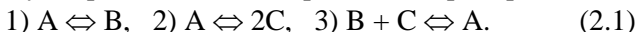


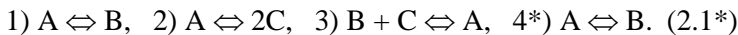
Рис. 2. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (1.1) при $S^* = 2$, $q = 1$

Анализ показал, что использование других дополнительных медленных линейно-зависимых стадий незначительно влияет на решение. Так, при дополнении механизма (1.1) медленной стадией $2A \rightleftharpoons 2B$ оценки предэкспонент $k_{+01}^* \in [1.1296, 1.2548]$, $k_{-01}^* \in [1.7372, 2.4575]$, $k_{+02}^* \in [0.9583, 1.0522]$, $k_{-02}^* \in [0.0706, 1.6868]$, $k_{+03}^* \in [0, 0]$, $k_{-03}^* \in [0, 0]$ изменились на $\sim 2\%$.

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



Ранг стехиометрической матрицы этой схемы $K = 3$ и все реагенты независимы. Критерий (7) выполняется при $N^* = 2$, $S = 2$, т.к. $(K + 1) \cdot N^* = 8 = I_1 + I_2 + S$. Это означает, что для разрешимости ОЗ достаточно ввести одну обратимую или две необратимых линейно-зависимых стадии. Добавим в схему (2.1) одну обратимую стадию



При этом ранг стехиометрической матрицы и число независимых реагентов не изменились. Запишем для этой схемы уравнения (14)-(15):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} + r_{+3} - r_{-3} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 A^0 - qA, \quad (2.2)$$

$$B' = r_{+1} - r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} + r_{+4} - r_{-4} - q^0 B^0 - qB,$$

$$C' = 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} + q^0 C^0 - qC,$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + Q_4(r_{+4} - r_{-4}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta^0 - q\theta,$$



где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_{+2}A$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $r_{+3} = k_{+3}BC$, $r_{-3} = k_{-3}A$, $r_{+4} = k_{+4}A$, $r_{-4} = k_{-4}B$, $k_{\pm i} = k_{\pm 0i} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. Зададим «истинные» значения предэкспонент констант скоростей стадий $k_{+01} = 1$, $k_{-01} = 1$, $k_{+02} = 1$, $k_{-02} = 1$, $k_{+03} = 1$, $k_{-03} = 1$ и $k_{+04} = 0.001$, $k_{-04} = 0.001$ (медленная стадия). Выберем с учетом условий физичности (16) н.у. $q = q^0 = 1$, $\alpha = 1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 2$, $Q_3 = 3$, $Q_4 = 4$, $E_{+1} = E_{-1} = E_{+2} = E_{-2} = E_{+3} = E_{-3} = E_{+4} = E_{-4} = 1$, $\theta_x = \theta^0 = 1$, $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$. 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 и подставим в (2.2):

$$A_1' = -k_{+01}E_{+11}^*A_1 + k_{-01}E_{-11}^*B_1 - k_{+02}E_{+21}^*A_1 + k_{-02}E_{-21}^*C_1^2 + \quad (2.3)$$

$$+ k_{+03}E_{+31}^*B_1C_1 - k_{-03}E_{-31}^*A_1 - k_{+44}E_{+41}^*A_1 + k_{-04}E_{-41}^*B_1 + q^0A^0 - qA_1,$$

$$B_1' = k_{+01}E_{+11}^*A_1 - k_{-01}E_{-11}^*B_1 - k_{+03}E_{+31}^*B_1C_1 + k_{-03}E_{-31}^*A_1 +$$

$$+ k_{+04}E_{+41}^*A_1 - k_{-04}E_{-41}^*B_1 + q^0B^0 - qB_1,$$

$$C_1' = 2k_{+02}E_{+21}^*A_1 - 2k_{-02}E_{-21}^*C_1^2 - k_{+03}E_{+31}^*B_1C_1 +$$

$$+ k_{-03}E_{-31}^*A_1 + q^0C^0 - qC_1,$$

$$\theta_1' = Q_1(k_{+01}E_{+11}^*A_1 - k_{-01}E_{-11}^*B_1) + Q_2(k_{+02}E_{+21}^*A_1 - k_{-02}E_{-21}^*C_1^2) +$$

$$+ Q_3(k_{+03}E_{+31}^*B_1C_1 - k_{-03}E_{-31}^*A_1) + Q_4(k_{+04}E_{+41}^*A_1 - k_{-04}E_{-41}^*B_1) +$$

$$+ \alpha(\theta_x - \theta_1) + q_0\theta^0 - q\theta_1,$$

$$A_2' = -k_{+01}E_{+12}^*A_2 + k_{-01}E_{-12}^*B_2 - k_{+02}E_{+22}^*A_2 + k_{-02}E_{-22}^*C_2^2 +$$

$$+ k_{+03}E_{+32}^*B_2C_2 - k_{-03}E_{-32}^*A_2 - k_{+04}E_{+41}^*A_1 + k_{-04}E_{-41}^*B_1 + q^0A^0 - qA_1,$$

$$B_2' = k_{+01}E_{+12}^*A_2 - k_{-01}E_{-12}^*B_2 - k_{+03}E_{+32}^*B_2C_2 + k_{-03}E_{-32}^*A_2 +$$

$$+ k_{+04}E_{+42}^*A_2 - k_{-04}E_{-42}^*B_2 + q^0B^0 - qB_2,$$

$$C_2' = 2k_{+02}E_{+22}^*A_2 - 2k_{-02}E_{-22}^*C_2^2 - k_{+03}E_{+32}^*B_2C_2 +$$

$$+ k_{-03}E_{-32}^*A_2 + q^0C^0 - qC_2,$$

$$\theta_2' = Q_1(k_{+01}E_{+12}^*A_2 - k_{-01}E_{-12}^*B_2) + Q_2(k_{+02}E_{+22}^*A_2 - k_{-02}E_{-22}^*C_2^2) +$$

$$+ Q_3(k_{+03}E_{+32}^*B_2C_2 - k_{-03}E_{-32}^*A_2) + Q_4(k_{+04}E_{+42}^*A_2 - k_{-04}E_{-42}^*B_2) +$$

$$+ \alpha(\theta_x - \theta_2) + q_0\theta^0 - q\theta_2,$$

где $E_{+11}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E_{-11}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$,
 $E_{+21}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E_{-21}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E_{+31}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$,
 $E_{-31}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E_{+41}^* = \exp(-E_{+4}/R\theta_1)$, $E_{-41}^* = \exp(-E_{-4}/R\theta_1)$,
 $E_{+12}^* = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E_{-12}^* = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E_{+22}^* = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$,
 $E_{-22}^* = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E_{+32}^* = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E_{-32}^* = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$.
 $E_{+42}^* = \exp(-E_{+4}/R\theta_2)$, $E_{-42}^* = \exp(-E_{-4}/R\theta_2)$. Эта система удовлетворяет критерию разрешимости обратной задачи (7), так как



$N^* = 2$ и $S = 2$ и $(K + 1) \cdot N^* = I_1 + I_2 + S = 8$. Результаты ее решения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакций (2.1) и (2.1*) для опорных точек $t_1^* = 0.2$, $t_2^* = 1.0$ ($h = 0.4$)

$S^*, \%$	k_{+01}^*	k_{-01}^*	k_{+02}^*	k_{-02}^*	k_{+03}^*	k_{-03}^*	$R_A, \%$	$R_0, \%$	$E, \%$
0	1.0335	1.1215	0.9979	1.0679	1.3532	1.0164	0.4056	0.1353	4.8840
1	1.1641	1.3388	1.0184	1.1113	1.2609	0.9879	0.3641	0.1889	5.9995
2	1.2959	1.5581	1.0391	1.1551	1.1678	0.9592	0.3594	0.3748	8.9848
3	1.4287	1.7795	1.0599	1.1994	1.0740	0.9303	0.3929	0.5762	12.607
4	1.5628	2.0030	1.0810	1.2442	0.9793	0.9011	0.4563	0.7808	16.478
5	1.6980	2.2286	1.1023	1.2895	0.8838	0.8718	0.5390	0.9863	20.482
10	2.3926	3.3898	1.2120	1.5238	0.3922	0.7214	1.0637	1.0637	41.541

Из табл. 2 видно, что найденные значения предэкспонент констант скоростей стадий слабо изменяются при небольшой вариации уровня шума (метод устойчив). Физическими оценками решений ОЗ (с учетом 10%-го шума) являются интервалы $k_{+01}^* \in [1.0335, 2.3926]$, $k_{-01}^* \in [1.1215, 3.3898]$, $k_{+02}^* \in [0.9979, 1.2120]$, $k_{-02}^* \in [1.0679, 1.5238]$, $k_{+03}^* \in [0.3922, 1.3532]$, $k_{-03}^* \in [0.7214, 1.0164]$, $k_{+04}^* \in [0, 0.0184]$, $k_{-04}^* \in [0, 0.0838]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий. Влияние шума на расчетные концентрации реагентов и температуры показано на рис. 3-4.

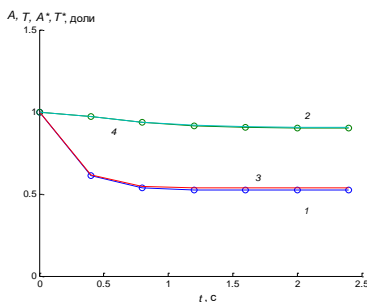


Рис. 3. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (2.1) при $S^* = 0$, $q = 1$

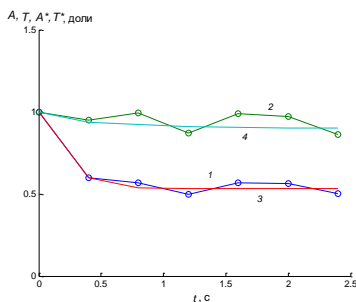


Рис. 4. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (2.1) при $S^* = 2$, $q = 1$



Пример 3. Рассмотрим четырехстадийную схему реакции



Ранг стехиометрической матрицы этой схемы $K = 4$ (все реагенты независимы) и критерий разрешимости ОЗ (7) выполняется при $N^* = 2$, $S = 2$. Добавим в эту схему одну обратимую линейно-зависимую стадию (*):



При этом ранг стехиометрической матрицы и число независимых реагентов не изменились. Запишем для этой схемы уравнения (14)-(15):

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3} - r_{+5} + r_{-5} + q^0 A^0 - qA, \quad (3.2)$$

$$B' = r_{+1} - r_{-1} - r_{+2} + r_{-2} - r_{+3} + r_{-3} - r_{+4} + r_{-4} + r_{+5} - r_{-5} - q^0 B^0 - qB,$$

$$C' = 2r_{+2} - 2r_{-2} - r_{+4} + r_{-4} + q^0 C^0 - qC,$$

$$D' = 2r_{+3} - 2r_{-3} + 2r_{+4} - 2r_{-4} + q^0 D^0 - qD,$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \dots + Q_5(r_{+5} - r_{-5}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0 - q\theta,$$

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B$, $r_{+2} = k_{+2}B$, $r_{-2} = k_{-2}C^2$, $r_{+3} = k_{+3}AB$, $r_{-3} = k_{-3}D^2$, $r_{+4} = k_{+4}BC$, $r_{-4} = k_{-4}D^2$, $r_{+5} = k_{+5}A$, $r_{-5} = k_{-5}B$, $k_{\pm i} = k_{\pm 0i} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$. Зададим «истинные» значения предэкспонент $k_{+01} = 1$, $k_{-01} = 1$, $k_{+02} = 1$, $k_{-02} = 1$, $k_{+03} = 1$, $k_{-03} = 1$, $k_{+04} = 1$, $k_{-04} = 1$ и $k_{+05} = 0.001$, $k_{-05} = 0.001$. 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 точки. Выберем опорные точки t_1^* и t_2^* , рассчитаем концентрации, температуры и скорости их изменения в этих точках и подставим в (3.2):

$$A_1' = -k_{+01}E^*_{+11}A_1 + k_{-01}E^*_{-11}B_1 - k_{+03}E^*_{+31}A_1B_1 + k_{-03}E^*_{-31}D_1^2 - \quad (3.3)$$

$$- k_{+05}E^*_{+51}A_1 + k_{-05}E^*_{-51}B_1 + q^0 A^0 - qA_1,$$

$$B_1' = k_{+01}E^*_{+11}A_1 - k_{-01}E^*_{-11}B_1 - k_{+02}E^*_{+21}B_1 + k_{-02}E^*_{-21}C_1^2 -$$

$$- k_{+03}E^*_{+31}A_1B_1 + k_{-03}E^*_{-31}D_1^2 - k_{+04}E^*_{+41}B_1C_1 + k_{-04}E^*_{-41}D_1^2 +$$

$$+ k_{+05}E^*_{+51}A_1 - k_{-05}E^*_{-51}B_1 + q^0 B^0 - qB_1,$$

$$C_1' = 2k_{+02}E^*_{+21}B_1 - 2k_{-02}E^*_{-21}C_1^2 - k_{+04}E^*_{+41}B_1C_1 +$$

$$+ k_{-04}E^*_{-41}D_1^2 + q^0 C^0 - qC_1,$$

$$D_1' = 2k_{+03}E^*_{+31}A_1B_1 - 2k_{-03}E^*_{-31}D_1^2 + 2k_{+04}E^*_{+41}B_1C_1 -$$

$$- 2k_{-04}E^*_{-41}D_1^2 + q^0 D^0 - qD_1,$$



$$\begin{aligned}
\theta_1' &= Q_1(k_{+01}E^*_{+11}A_1 - k_{-01}E^*_{-11}B_1) + \dots + Q_5(k_{+05}E^*_{+51}A_1 - k_{-05}E^*_{-51}B_1) + \\
&\quad + \alpha(\theta_x - \theta_1) + q_0 - q\theta_1, \\
A_2' &= -k_{+01}E^*_{+12}A_2 + k_{-01}E^*_{-12}B_2 - k_{+03}E^*_{+32}A_2B_2 + k_{-03}E^*_{-32}D_2^2 - \\
&\quad - k_{+05}E^*_{+52}A_2 + k_{-05}E^*_{-52}B_2 + q^0A^0 - qA_2, \\
B_2' &= k_{+01}E^*_{+11}A_1 - k_{-01}E^*_{-11}B_1 - k_{+02}E^*_{+21}B_1 + k_{-02}E^*_{-21}C_1^2 - \\
&\quad - k_{+03}E^*_{+31}A_1B_1 + k_{-03}E^*_{-31}D_1^2 - k_{+04}E^*_{+41}B_1C_1 + k_{-04}E^*_{-41}D_1^2 + \\
&\quad + k_{+05}E^*_{+51}A_1 - k_{-05}E^*_{-51}B_1 + q^0B_1^0 - qB_1, \\
C_2' &= 2k_{+02}E^*_{+21}B_1 - 2k_{-02}E^*_{-21}C_1^2 - k_{+04}E^*_{+41}B_1C_1 + \\
&\quad + k_{-04}E^*_{-41}D_1^2 + q^0C_1^0 - qC_1, \\
D_2' &= 2k_{+03}E^*_{+31}A_1B_1 - 2k_{-03}E^*_{-31}D_1^2 + 2k_{+04}E^*_{+41}B_1C_1 - \\
&\quad - 2k_{-04}E^*_{-41}D_1^2 + q^0D_1^0 - qD_1, \\
\theta_2' &= Q_1(k_{+01}E^*_{+12}A_2 - k_{-01}E^*_{-12}B_2) + \dots + Q_5(k_{+05}E^*_{+52}A_2 - k_{-05}E^*_{-52}B_2) + \\
&\quad + \alpha(\theta_x - \theta_2) + q_0 - q\theta_2,
\end{aligned}$$

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 этой системы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакций (3.1)
и (3.1*) для опорных точек $t_1^* = 0.25$, $t_2^* = 1.75$

$S^*, \%$	k_{+01}	k_{-01}	k_{+02}	k_{-02}	k_{+03}	k_{-03}	k_{+04}	k_{-04}	$E, \%$
0	0.9748	0.8119	1.0100	1.3698	0.9845	0.8399	1.2461	1.4709	7.55
0.01	0.9745	0.8108	1.0091	1.3633	0.9869	0.8580	1.1118	1.2364	5.88
0.02	0.9742	0.8096	1.0082	1.3568	0.9893	0.8762	0.9774	1.0017	5.18
0.03	0.9740	0.8085	1.0073	1.3503	0.9917	0.8943	0.8429	0.7669	5.82
0.04	0.9737	0.8074	1.0064	1.3438	0.9941	0.9125	0.7083	0.5319	7.45
0.05	0.9734	0.8062	1.0055	1.3373	0.9965	0.9307	0.5736	0.2968	9.59
0.06	0.9731	0.8051	1.0046	1.3308	0.9989	0.9489	0.4389	0.0615	11.97
0.1	0.9721	0.8005	1.0010	1.3048	1.0085	1.0217	-	-	22.29

Из табл. 3 видно, что решениями ОЗ (с учетом шума) являются интервалы $k_{+10} \in [0.9731, 0.9748]$, $k_{-10} \in [0.8051, 0.8119]$,



$k_{+20} \in [1.0100, 1.0046]$, $k_{-20} \in [1.3308, 1.3308]$, $k_{+30} \in [0.9845, 0.9989]$, $k_{-30} \in [0.8399, 0.9489]$, $k_{+40} \in [0, 1.2461]$, $k_{-40} \in [0, 1.4709]$, $k_{+50} \in [0, 0]$, $k_{-50} \in [0, 0]$, которые близки к «истинным» значениям предэкспонент констант скоростей стадий. Влияние шума на расчетные концентрации реагентов показано на рис. 5-6.

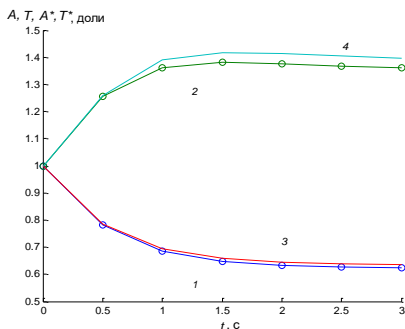


Рис. 5. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (3.1) при $S^* = 0$, $q = 1$

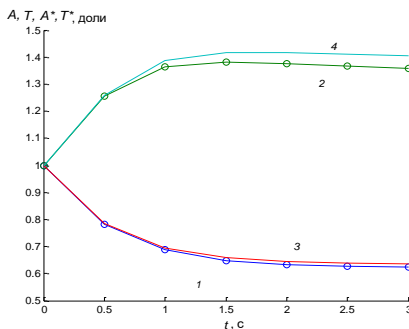


Рис. 6. Зависимости: 1 – $A(t)$, 2 – $T(t)$, 3 – $A^*(t)$, 4 – $T^*(t)$ для реакции (3.1) при $S^* = 0.1$, $q = 1$

2.10. Нестационарный реактор идеального вытеснения с диффузией

Описан метод оценки значений констант скоростей элементарных стадий по данным нестационарных экспериментов в открытом изотермическом РИВ без использования оптимизационных алгоритмов.

Пусть реакция протекает через произвольное число стадий

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

где $j = 1, \dots, J$ – номер реагента; J – число независимых реагентов (зависит от стехиометрии и модели реактора). Динамика этой реакции в РИВ с учетом изменений концентраций реагентов во времени и по длине реактора с учетом влияния продольной диффузии описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных относительно двух независимых переменных [56]:



$$\partial A_j / \partial t + q \partial A_j / \partial l = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + D_j \partial^2 A_j / \partial l^2, j = 1, \dots, J, \quad (2)$$

где $A_j(l, t)$ – концентрации реагентов, мол. доли; t – время, с; l – текущая длина реактора, б/р; q – линейная скорость потока, 1/с; $r_i = k_{+i} \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$ – скорости стадий по закону действующих масс, 1/с; $k_{+i} > 0$ и $k_{-i} \geq 0$ – константы скоростей прямых и обратных (могут отсутствовать) стадий, 1/с; D_j – коэффициенты продольной диффузии реагентов, 1/с. Зададим начальные ($t = 0$), входные ($l = 0$) и выходные ($l = 1$) условия

$$A_j(l, 0) = A_j^0, A_j(0, t) = A_j^0, \partial A_j(l, t) / \partial l = 0. \quad (3)$$

Отметим, что при $q = 0$ модель (2) описывает и закрытый РИВ, а при $D_j = 0$ открытый и закрытый РИС, т.е. применима и для этих видов реакторов. Обозначим экспериментально измеренные концентрации реагентов в моменты времени t_n в разрезах реактора l_n через A_{jnl} , $j = 1, \dots, J$, $n = 1, 2, \dots, N$, $l = 1, 2, \dots, N$ (квадратная решетка выбрана для упрощения расчетов). Аппроксимируем их двумя способами кусочно-непрерывными многочленами, плавно проходящими через все узлы решетки в двух соответствующих направлениях (парами пересекающихся в узлах кубических сплайнов):

$$A_{jnl}(t) = a_{jn}(t - t_n)^3 + b_{jn}(t - t_n)^2 + c_{jn}(t - t_n) + A_{jnl}, n = 1, 2, \dots, N-1, \quad (4)$$

$$A_{jnl}(l) = a_{jl}(l - l_n)^3 + b_{jl}(l - l_n)^2 + c_{jl}(l - l_n) + A_{jnl}, l = 1, 2, \dots, N-1, \quad (5)$$

где a_{jn} , b_{jn} , c_{jn} и a_{jl} , b_{jl} , c_{jl} – коэффициенты n -го полинома для реагента A_j во временном и продольном разрезах реактора. Для каждого реагента такие интерполяционные пары определяют непрерывную гладкую поверхность из $(N-1)(N-1)$ кусочков, которые позволяют рассчитать с высокой точностью концентрации, скорости их изменения и продольные ускорения в любой точке временного t^* и продольного l^* разрезов реактора

$$A_{jnl}^* = A_{jnl}(t^*, l^*) = A_{jnl}(t^*) = A_{jnl}(l^*), \quad (6)$$

$$\partial A_{jnl}^* / \partial t = A_{jnl}'(t) = 3a_{jn}(t^* - t_n)^2 + 2b_{jn}(t^* - t_n) + c_{jn}, \quad (7)$$

$$\partial A_{jnl}^* / \partial l = A_{jnl}'(l) = 3a_{jl}(l^* - l_n)^2 + 2b_{jl}(l^* - l_n) + c_{jl}, \quad (8)$$

$$\partial^2 A_{jnl}^* / \partial l^2 = A_{jnl}''(l) = 6a_{jl}(l^* - l_n) + 2b_{jl}. \quad (9)$$

Выберем N^* опорных точек, отвечающих качественно-различным (начальному, среднему и квазистационарному) режимам работы реактора. Вычислим по формулам (4)–(9) значения концентраций, скорости их изменения и продольные ускорения в этих точках, подставим найденные значения в (2)–(3) и получим



систему линейных алгебраических уравнений для определения неизвестных констант скоростей стадий (1):

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) [k_{+i} \prod_j (A_{jnl}^*)^{a_{ij}} - k_{-i} \prod_j (A_{jnl}^*)^{b_{ij}}] = F_{jnl}^*, \quad (10)$$

где $F_{jnl}^* \equiv \partial A_{jnl}^* / \partial t + q \partial A_{jnl}^* / \partial l - D_j \partial^2 A_{jnl}^* / \partial l^2$; $i = 1, \dots, I$; $j = 1, \dots, J$; $n, l = 1, \dots, N^*$. В зависимости от числа необратимых стадий механизма реакции (1) есть два варианта решения этой системы.

Вариант 1. Однозначное решение, необходимым и достаточным условием существования которого является

$$J \cdot N^* = I + I_-, \quad (11)$$

где I_- – число необратимых стадий. При выполнении условия (13) система (12) имеет единственное решение

$$k_{\pm i}^* = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, I + I_-, \quad (12)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (10). Найденные при этом точечные значения констант скоростей стадий будут физическими при $\Delta_{+i} \Delta > 0$, $\Delta_{-i} \Delta \geq 0$.

Вариант 2. Неоднозначное решение системы (10) существует при выполнении слабого (необходимого) условия

$$J \cdot N^* < I + I_-. \quad (13)$$

Найденные при этом положительные значения констант будут физическими решениями ОЗ с точностью до констант.

В обоих вариантах для полноты охвата исходных экспериментальных данных и повышения достоверности решения ОЗ точечные значения следует пересчитывать (повторно решать) с использованием нескольких различных опорных точек, расположенных (примерно) в серединах участков с разным темпом релаксации (быстрая, средняя, медленная). Минимальные и максимальные значения констант, найденных в результате пересчета, будем считать первичными интервальными оценками констант. Исследуем точность и устойчивость метода на примерах конкретных реакций.

Пример 1. Пусть реакция



протекает последовательно по двухстадийной схеме



Для нее соотношения (2)–(3) в открытом РИВ запишутся

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t + q \partial A / \partial l &= -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \\ \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l &= r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \end{aligned} \quad (1.3)$$



$$\begin{aligned}\partial C/\partial t + q \partial C/\partial l &= r_2 + D_C \partial^2 C/\partial l^2, \\ \partial D/\partial t + q \partial D/\partial l &= r_2 + D_D \partial^2 D/\partial l^2, \\ A^0 &= 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0,\end{aligned}\quad (1.4)$$

где $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B$, $r_2 = k_{+2}B - k_{-2}CD$. Отсюда следует, что в таком реакторе все реагенты независимы $J = 4$. Решим ОЗ для механизма (1.2) реакции (1.1) с помощью соотношений (4)–(16).

Предположим, что все стадии обратимы $I = I_- = 2$. Смоделируем исходные данные для такого механизма, решая вначале прямую задачу. Зададим произвольно значения констант скоростей стадий $k_{+1}^* = 1$, $k_{-1}^* = 1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 1$ (будем считать их «истинными»), скорость потока $q = 0.1$ и коэффициенты диффузии $D_A = D_B = D_C = 0.001$, $D_D = 0.01$. Проинтегрируем систему (1.3)–(1.4) в прямоугольной (по геометрии пластины) области $t \in [0, t_{\max} = 20]$, $l \in [0, 1]$ на сетке 10×10 и примем найденные значения концентраций за экспериментальные. В этом варианте согласно (11) для однозначного решения ОЗ необходимо и достаточно $N^* = (I + I_-)/J = 4/4 = 1$ опорной точки. Вычислим в этой точке с помощью (4)–(9) концентрации реагентов A^* , B^* , C^* , D^* , мгновенные скорости $\partial A^*/\partial t$, $\partial A^*/\partial l$, ... и продольные ускорения $\partial^2 A^*/\partial l^2$, ... для всех реагентов. Подставим эти значения в (1.3) и получим четыре уравнения вида (10) относительно четырех констант скоростей стадий

$$\begin{aligned}-k_{+1}A^* + k_{-1}B^* &= \partial A^*/\partial t + q\partial A^*/\partial l - D_A\partial^2 A^*/\partial l^2, \\ k_{+1}A^* - k_{-1}B^* - k_{+2}B^* + k_{-2}C^*D^* &= \\ &= \partial B^*/\partial t + q\partial B^*/\partial l - D_B\partial^2 B^*/\partial l^2, \\ k_{+2}B^* - k_{-2}C^*D^* &= \partial C^*/\partial t + q\partial C^*/\partial l - D_C\partial^2 C^*/\partial l^2, \\ k_{+2}B^* - k_{-2}C^*D^* &= \partial D^*/\partial t + q\partial D^*/\partial l - D_D\partial^2 D^*/\partial l^2.\end{aligned}\quad (1.5)$$

Решим эти уравнения относительно констант скоростей стадий по формулам (12). Повторим эти вычисления для трех одиночных точек, соответствующих серединам участков с разным темпом релаксации (быстрая, средняя, медленная). Полученные результаты в зависимости от уровня шума и координат опорной точки приведены в табл. 1.



Таблица 1

Константы скоростей стадий механизма (1.2)
реакции (1.1) в зависимости от уровня шума

$S, \%$	Координаты точки (l, t)	Темп релаксации	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R_A, \%$	$E, \%$
0	(3,3)	Быстрая	0.7581	0.8546	1.4238	2.2637	1.2953	15.0464
0	(4,4)	Средняя	0.6274	0.7075	1.1411	1.8243	1.7087	13.1710
0	(5,5)	Медленная	0.6024	0.6794	0.9928	1.2236	1.8608	12.2849
20	(3,3)	Быстрая	0.6237	0.7189	1.4929	3.0100	2.0002	17.6262
20	(4,4)	Средняя	0.4919	0.5672	1.2001	2.4304	2.5244	16.3664
20	(5,5)	Медленная	0.4481	0.5169	1.0557	2.1445	2.7809	15.8601

Из табл. 1.1 видно, что метод устойчив и физичным решением ОЗ с учетом 20%-го шума являются интервалы $k_{+1} \in [0.4481, 0.7581]$, $k_{-1} \in [0.5169, 0.8546]$, $k_{+2} \in [0.9928, 1.4929]$, $k_{-2} \in [1.2236, 3.0100]$, которые близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий. Экспериментальные и расчетные значения концентраций для реакции (1.1), протекающей по обратимому механизму (1.2), вычисленные при разном уровне шума, показаны в виде практически сливающихся двух объёмных поверхностей на рис. 1 и 2.

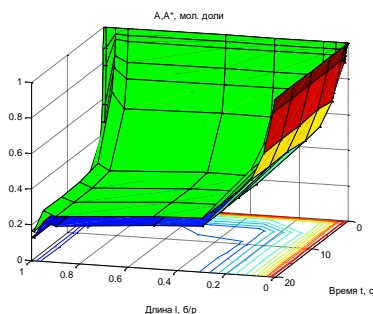


Рис. 1. Зависимости для реакции (1.1) при $S = 0$: верхняя поверхность – $A(t)$, нижняя поверхность – $A^*(t)$

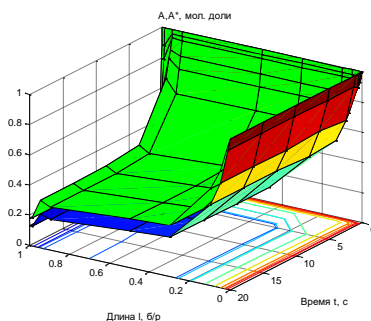


Рис. 2. Зависимости для реакции (1.1) при $S = 20$: верхняя поверхность – $A(t)$, нижняя поверхность – $A^*(t)$

Как отмечено выше, в отсутствии потока и диффузии модель (1.3) описывает закрытый РИВ, в котором число независимых



реагентов $J = 2$. В этом случае согласно (11) для однозначного решения ОЗ требуется $N^* = (I + L)/J = 4/2 = 2$ опорные точки. При наличии потока и отсутствии диффузии модель (1.3) описывает открытый РИС. В этом случае $J = 3$ и условие (11) не выполнимо, но выполнимо условие (13) $N^* < (I + L)/J = 4/3$ при $N^* = 1$, т.е. возможно только неоднозначное решение ОЗ.

Пример 2. В закрытом РИС гидроалюминирование диизобутилалюминийхлорида протекает по схеме [72]:

1) $A=2B$, 2) $B+E=C+I$, 3) $F=B+G$, 4) $E+I=J+F$, 5) $B+C=D$, (2.1)
 где $A = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $B = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $C = \text{HAlBu}_2^i$,
 $D = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $E = \text{ClAlBu}_2^i$, $F = [\text{Cp}_2\text{ZrHNBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$,
 $G = \text{C}_4\text{H}_8$, $I = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $J = \text{Cl}_2\text{AlBu}^i$. Для этого механизма по данным нестационарных экспериментов были рассчитаны константы скоростей стадий $k_{+1}^* \approx 0.066$, $k_{-1}^* \approx 0.0829$, $k_{+2}^* \approx 0.0023$, $k_{-2}^* \approx 0.0$, $k_{+3}^* \approx 0.0013$, $k_{-3}^* \approx 0.0$, $k_{+4}^* \approx 0.0013$, $k_{-4}^* \approx 0.0$, $k_{+5}^* \approx 0.263$, $k_{-5}^* \approx 0.0287$ (1/с). Решим ОЗ для механизма (2.1) с помощью соотношений (4)–(16) и сравним полученные оценки со значениями констант, найденными в [72] экспериментально с помощью оптимизационных алгоритмов. Уравнения (2) для механизма (2.1) в таком реакторе запишутся

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= -r_1, \quad \partial D / \partial t = r_5, \quad \partial F / \partial t = -r_3 + r_4, \quad \partial G / \partial t = r_3, \\ \partial E / \partial t &= -r_2 - r_4, \quad \partial B / \partial t = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_5, \\ \partial C / \partial t &= r_2 - r_5, \quad \partial I / \partial t = r_2 - r_4, \quad \partial J / \partial t = r_4, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B^2$, $r_2 = k_{+2}BE - k_{-2}CI$, $r_3 = k_{+3}F - k_{-3}BG$,
 $r_4 = k_{+4}EI - k_{-4}JF$, $r_5 = k_{+5}BC - k_{-5}D$. Эта система из девяти уравнений включает четыре линейно-зависимых уравнения, которые можно исключить без потери информативности. С учетом этого, согласно (13), для однозначного решения ОЗ достаточно любых пяти ($J = 9 - 4 = 5$) из этих уравнений и $N^* = (I + L)/J = 10/5 = 2$ опорных точек. Выберем, например, в качестве независимых первые пять из уравнений (2.2), которые соответствуют реагентам A, D, F, G, E. Исключим концентрации остальных реагентов с помощью стехиометрических ЗС в закрытом реакторе $E + I + + 2J = 1$, $C + D + E + J = 1$, $F + G + I + + E + J = 1$ и $2A + B + + D + I + F = 3$. Выберем по экспериментальным данным [72, 122-123] $N = 7$ моментов времени $t_n \approx (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$, охватывающие все релаксационные периоды, и соот-



ветствующие им концентрации исходного вещества $A_n \approx (0.72, 0.5576, 0.5542, 0.5525, 0.5523, 0.5528, 0.5536)$, продукта $D_n \approx (0.28, 0.6178, 0.6299, 0.6385, 0.6448, 0.6493, 0.6525)$ и т.д., см. рис. 3. Разделим эти данные на $N^* = 2$ фрагмента – F_1 – точки быстрой релаксации {1-2} и F_2 – остальные точки {2-7}. Выберем опорные точки t^*_1 и t^*_2 в середине этих фрагментов. Вычислим коэффициенты сплайнов (4)–(5) по всем реагентам, концентрации (6) реагентов $A_1^*, D_1^*, F_1^*, G_1^*, E_1^*, A_2^*, D_2^*, F_2^*, G_2^*, E_2^*$ и скорости (7) изменения реагентов $\partial A_1^*/\partial t, \partial D_1^*/\partial t, \partial F_1^*/\partial t, \partial G_1^*/\partial t, \partial E_1^*/\partial t, \partial A_2^*/\partial t, \partial D_2^*/\partial t, \partial F_2^*/\partial t, \partial G_2^*/\partial t, \partial E_2^*/\partial t$ в этих двух точках. Подставим эти значения в (2.2) и получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \partial A_1^*/\partial t &= -k_{+1}A_1^* + k_{-1}B_1^{*2}, \partial A_2^*/\partial t = -k_{+1}A_2^* + k_{-1}B_2^{*2}, \quad (2.3) \\ \partial D_1^*/\partial t &= k_{+5}B_1^*C_1^* - k_{-5}D_1^*, \partial D_2^*/\partial t = k_{+5}B_2^*C_2^* - k_{-5}D_2^*, \\ \partial F_1^*/\partial t &= -k_{+3}F_1^* + k_{-3}B_1^*G_1^* + k_{+4}E_1^*I_1^* - k_{-4}J_1^*F_1^*, \\ \partial F_2^*/\partial t &= -k_{+3}F_2^* + k_{-3}B_2^*G_2^* + k_{+4}E_2^*I_2^* - k_{-4}J_2^*F_2^*, \\ \partial G_1^*/\partial t &= k_{+3}F_1^* - k_{-3}B_1^*G_1^*, \partial G_2^*/\partial t = k_{+3}F_2^* - k_{-3}B_2^*G_2^*, \\ \partial E_1^*/\partial t &= -k_{+2}B_1^*E_1^* + k_{-2}C_1^*I_1^* - k_{+4}E_1^*I_1^* + k_{-4}J_1^*F_1^*, \\ \partial E_2^*/\partial t &= -k_{+2}B_2^*E_2^* + k_{-2}C_2^*I_2^* - k_{+4}E_2^*I_2^* + k_{-4}J_2^*F_2^*, \end{aligned}$$

где $J_1^* = F_1^* + G_1^*, C_1^* = 1 - D_1^* - E_1^* - J_1^*, I_1^* = 1 - E_1^* - 2J_1^*, B_1^* = 3 - 2A_1^* - D_1^* - I_1^* - F_1^*, J_2^* = F_2^* + G_2^*, C_2^* = 1 - D_2^* - E_2^* - J_2^*, I_2^* = 1 - E_2^* - 2J_2^*, B_2^* = 3 - 2A_2^* - D_2^* - I_2^* - F_2^*$. Результаты решения этой системы по формулам (12) в зависимости от уровня шума даны в табл. 2.

Таблица 2

Константы скоростей стадий реакции (2.1)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	k_{+4}	k_{-4}	k_{+5}	k_{-5}	$E, \%$
0	0.0571	0.0746	0.0016	0.0003	0.0013	0.0004	0.0042	0.0024	0.0555	0.0100	2.08
1	0.0705	0.0951	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0562	0.0101	2.08
2	0.0929	0.1297	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0568	0.0102	2.14
3	0.1385	0.1997	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0574	0.0103	2.48
4	0.2801	0.4178	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0580	0.0104	4.47
5	-	-	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0586	0.0105	-

Из табл. 2 видно, что физическим решением ОЗ с учетом 5%-го шума являются интервалы $k_{+1} \in [0.0571, 0.2801]$, $k_{-1} \in [0.0746,$



0.4178], $k_{+2} \in [0.0015, 0.0016]$, $k_{-2} \in [0.0003, 0.0003]$, $k_{+3} \in [0.0013, 0.0017]$, $k_{-3} \in [0.0004, 0.0005]$, $k_{+4} \in [0.0042, 0.0042]$, $k_{-4} \in [0.0024, 0.0024]$, $k_{+5} \in [0.0555, 0.0586]$, $k_{-5} \in [0.0100, 0.0105]$, которые близки к интервалам их изменений [4]: $k_{+1} \in [0.0248, 0.0737]$, $k_{-1} \in [0.0735, 0.2537]$, $k_{+2} \in [0.0007, 0.0027]$, $k_{-2} \in [0, 0]$, $k_{+3} \in [0, 0.0535]$, $k_{-3} \in [0, 0]$, $k_{+4} \in [0, 0.0357]$, $k_{-4} \in [0, 0]$, $k_{+5} \in [0.0720, 0.3130]$, $k_{-5} \in [0.0238, 0.1115]$. Динамика концентраций ключевых реагентов показана на рис. 3.

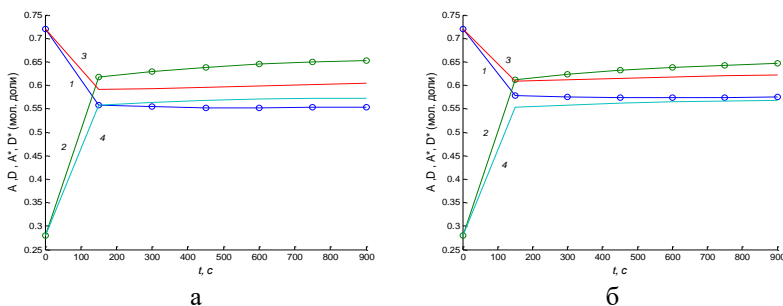


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные концентрации исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции (2.1) для шума: $a - S = 0$, $b - S = 4\%$

Отметим, что при наличии потока и отсутствии диффузии модель (2.3) описывает открытый РИС. В этом случае $J = 8$ и условие (11) не выполнимо, но выполнимо условие (13) $N^* < (I + I_-)/J = 10/8$ при $N^* = 1$, т.е. возможно только неоднозначное решение ОЗ. При наличии потока и диффузии модель (2.3) описывает открытый РИВ. В этом случае $J = 9$ и вновь выполнимо только условие (13) $N^* < (I + I_-)/J = 10/9$ при $N^* = 1$, т.е. тоже возможно только неоднозначное решение ОЗ.

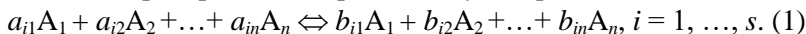
2.11. Нестационарные данные. Неидеальная кинетика

Применим метод определения по нестационарным данным значений констант скоростей стадий химических реакций,



протекающих в изотермическом безградиентном реакторе по неидеальному кинетическому закону Марселина – де Донде.

Рассмотрим реакцию, протекающую через стадии



Нестационарный режим такой реакции в изотермическом РИС описывается системой нелинейных ОДУ

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{j0} - q A_j, j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где $r_i(k_i, f_j)$, $r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ – КЗ стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; f_j – функции неидеальности реагентов, б/р; q_0 , q – начальная и текущая скорости потока в реакторе, 1/с.

Рассмотрим неидеальный КЗ Марселина – де Донде [50-54]:

$$r_i = r_{i0} \exp(\sum a_{ij} \mu_j), r_{-i} = r_{-i0} \exp(\sum b_{ij} \mu_j), i = 1, \dots, s, \quad (3)$$

где r_{i0} , r_{-i0} – кинетические множители; μ_j – потенциалы Фейнберга [49]:

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + f_j(A_j), j = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Для идеальной кинетики функция $f_j = 0$ и выражения (3)–(4) совпадают с законом действующих масс $r_i = k_i \Pi A_j^{a_{ij}}$, $r_{-i} = k_{-i} \Pi A_j^{b_{ij}}$. Для неидеальной кинетики эта функция может быть определена в виде аналогичном [61-63] с учетом неоднородности реакционной среды $f_j = A_j^{\gamma_j}$, где γ_j – параметры, характеризующие влияние среды на концентрации реагентов. Например, при $\gamma_j = 1$ этой функции соответствует КЗ

$$r_i = k_i \Pi A_j^{a_{ij}} \exp(A_j^{a_{ij}}), r_{-i} = k_{-i} \Pi A_j^{b_{ij}} \exp(A_j^{b_{ij}}). \quad (5)$$

Обозначим экспериментальные значения концентраций реагентов в моменты времени t_k через A_{jk} , $k = 1, \dots, K^* + 1$. Соединим для каждого реагента соответствующие этим значениям точки гладкой кривой (сплайном) из K^* полиномиальных фрагментов

$$A_{jk}(t) = \sum_p a_{jkp} t^p, k = 1, 2, \dots, K^*, \quad (6)$$

где a_{jkp} – коэффициенты k -го фрагмента сплайна степени $p \geq 3$ для j -го реагента. Выберем $3 \leq K \leq K^*$ участков (наборов смежных фрагментов) сплайн-кривой с различной типовой динамикой (быстрая, средняя и медленная релаксация) и по одной опорной точке в середине (примерно) каждого участка. Рассчи-



таем в этих опорных точках концентрации реагентов (6) и скорости их изменения (производные от концентраций)

$$A_{jk}'(t) = p \sum_p a_{jkp} t^{p-1}, k = 1, 2, \dots, K^*. \quad (7)$$

Подставим эти значения в (2)–(5) и получим систему из $K \cdot N$ линейных уравнений относительно $s \leq s^* \leq 2s$ неизвестных констант скоростей стадий

$$\sum (b_{ik} - a_{ik})(r_i(k_i, k_{-i}, f_j) - r_{-i}(k_i, k_{-i}, f_j)) + q_{0k}A_{j0k} - qA_{jk} = A_{jk}'. \quad (8)$$

Эта система разрешима тогда, когда число ее уравнений не превышает числа неизвестных

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

Рассмотрим варианты реализации условия (9). Если $L = s^*$, то константы скоростей всех стадий определяются однозначно

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

где $\Delta \neq 0$ и Δ_i, Δ_{-i} – главный и вспомогательные определители системы (8), удовлетворяющие условиям физичности $\Delta_i/\Delta > 0, \Delta_{-i}/\Delta \geq 0$. Если $L < s^*$, то значения $s^* - L$ констант определяются не однозначно только с точностью до произвольной постоянной. Для полноты учета всех исходных данных разделим их на типовые качественно-различные участки: быстрой, средней и медленной релаксации. При этом из условия (9) следует, что для разрешимости ОЗ достаточно $K \leq s^*/N$ участков (опорных точек). Если $K = 1$ (достаточно одного участка), то для учета остальных участков систему (8) следует решать для всех трех участков отдельно (независимо). Среднее арифметическое полученных решений дает приближенные, но однозначные значения констант скоростей стадий

$$k_i = \sum_k k_{i,k}/K, k = 1, \dots, K, \quad (11)$$

где $k_{i,k} = [A_{jk}' - (q_{0k}A_{j0k} - qA_{jk})]/\sum (b_{ik} - a_{ik})r_i(f_j)$. Если для выполнения условия (9) необходимо два участка ($K = 2$), то систему (8) можно решать один раз по формуле (10) или для всех различных комбинаций пар участков отдельно по формуле (11). Если для выполнения условия (9) необходимо три участка, то систему (8) достаточно решить один раз по формуле (10), так как в этом случае учитываются релаксационные характеристики всех участков. Соотношения (10)–(11) позволяют определить точечные значения констант скоростей стадий при отсутствии ошибок измерений (шума). Для учета влияния шума рассчитаем интер-



вальные оценки значений констант $[\min k_{\pm i}, \max k_{\pm i}]$ по формулам (2)–(11), задавая различные уровни шума и зашумленные значения концентраций реагентов, например по закону $A_{jk}^* = A_{jk}[1 + R_{jk} \times \text{sgn}(R_{jk} - 0.5) \times S/100]$, где $R_{jk} \in (0,1)$ – случайные числа, S – уровень шума, %.

Пример. Реакция получения 4-*трет*-бутилпирокатехина окислением 4-*трет*-бутилфенола пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов экспериментально изучалась в закрытом изотермическом реакторе в предположении протекания по механизму [72]:



где A – 4-*трет*-бутилфенол ($C_{10}H_{14}O$), B – пероксид водорода (H_2O_2), C – 4-*трет*-бутилпирокатехин ($C_{10}H_{14}O_2$), D – H_2O , E – O_2 . В работах [122–123] для этого механизма и идеального ЗДМ на основе нестационарных значений концентраций реагентов с помощью оптимизационных алгоритмов были рассчитаны константы скоростей стадий при 50°C : $k_{1,\text{опт}} = 0.233$, $k_{2,\text{опт}} = 0.535$ [л/(моль·с)] с ошибкой $R_A < 10.4\%$.

Решим для реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина обратную задачу с использованием неидеального кинетического закона (3)–(5) с потенциалами реагентов, соответствующими неоднородной реакционной среде:

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + A, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + B, \quad (13)$$

$$\mu_C = \mu_{C0} + \ln C + C^4, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + D, \quad \mu_E = \mu_{E0} + \ln E + E.$$

Запишем для схемы (12) с учетом (13) уравнения (2) для закрытого изотермического безградиентного реактора:

$$A' = -r_1 + r_{-1}, \quad B' = -r_1 + r_{-1} - 2r_2 + 2r_{-2}, \quad (14)$$

$$C' = r_1 - r_{-1}, \quad D' = r_1 - r_{-1} + 2r_2 - 2r_{-2}, \quad E' = r_2 - r_{-2}, \quad (15)$$

где A, B, C, D, E – концентрации реагентов A, B, C, D, E ;

$$r_1 = k_1 A B \exp(A) \exp(B), \quad r_{-1} = k_{-1} C D \exp(C) \exp(D),$$

$r_2 = k_2 B^2 \exp(B) \exp(B), \quad r_{-2} = k_{-2} D^2 E \exp(D) \exp(D) \exp(E)$. Для системы (14)–(15) выполняются ЗС: $A + C = A_0 + C_0 = 1$, $B + D = 1$, $B + C + 2E = 1$, т.е. в механизме (12) участвуют только два независимых реагента. Выразим из этих ЗС, например, C, D и B через A и E ($C = 1 - A$, $D = 1 - A + 2E$, $B = A - 2E$), подставим най-



денные выражения в (14)–(15) и получим эквивалентную систему уравнений

$$A' = -k_1 A B \exp(A) \exp(B) + k_{-1} C D \exp(C) \exp(D), \quad (16)$$

$$E' = k_2 B^2 \exp(B) \exp(B) - k_{-2} D^2 E \exp(D) \exp(D) \exp(E). \quad (17)$$

Применим соотношения (6)–(11) для оценки значений констант скоростей стадий реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина, описываемой системой (16)–(17). В работе [72] для оценки значений констант скоростей стадий использовались усредненные экспериментальные данные (4 точки), измеренные в трех опытах. Увеличим число точек с помощью модельного опыта, решая прямую задачу при значениях констант скоростей стадий [122–123]. Пересчитаем их в 1/с: $k_1^* = 0.233 \cdot 0.12 = 0.0280$, $k_2^* = 0.535 \cdot 0.12 = 0.0642$ при начальных концентрациях $[A]_0 = 0.12$, $[E]_0 = 0$ [моль/л], что соответствует н.у. $A_0 = 1$, $E_0 = 0$. Проинтегрируем систему (16)–(17) при этих н.у. с шагом $\Delta t = 0.1$ на интервале $[0, 10]$, вычислим концентрации реагентов в 11 узловых точках и примем их за исходные данные (см. рис. 1). Соединим эти точки кривыми и разобьем их на участки быстрой {1–3}, средней {4–9} и медленной {10–11} релаксации, соответствующие интервалам времени $[0, 2]$ и $[3, 8]$ и $[9, 10]$. Поскольку число независимых реагентов $N = 2$ и число констант $s^* = 2$, то для выполнения условия (9) $K \cdot N \leq s^*$ достаточно $K \leq s^*/N = 1$ участка (любой одной опорной точки). В этом случае, как отмечалось выше, для учета остальных участков системе (8) следует решать для всех трех участков отдельно (независимо). Выберем три опорные точки в серединах этих участков, рассчитаем в этих точках по формулам (6)–(7) концентрации реагентов A_1 , E_1 , A_2 , E_2 , A_3 , E_3 и скорости их изменения A_1' , E_1' , A_2' , E_2' , A_3' , E_3' . Подставим полученные значения в уравнения (16)–(17) и получим три системы из двух уравнений относительно двух неизвестных

$$\begin{aligned} -k_1 A_1 (A_1 - 2E_1) \exp(A_1) \exp(A_1 - 2E_1) &= A_1', \\ k_2 (A_1 - 2E_1)^2 \exp(A_1 - 2E_1)^2 &= E_1', \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} -k_1 A_2 (A_2 - 2E_2) \exp(A_2) \exp(A_2 - 2E_2) &= A_2', \\ k_2 (A_2 - 2E_2)^2 \exp(A_2 - 2E_2)^2 &= E_2', \end{aligned} \quad (19)$$

$$-k_1 A_3 (A_3 - 2E_3) \exp(A_3) \exp(A_3 - 2E_3) = A_3',$$



$$k_2(A_3 - 2E_3)^2 \exp(A_3 - 2E_3) = E_3'. \quad (20)$$

Решая эти уравнения независимо по формуле (11), найдем три пары значений констант скоростей стадий

$$\begin{aligned} k_{1,1} &= -A_1' / [A_1(A_1 - 2E_1) \exp(A_1) \exp(A_1 - 2E_1)], \\ k_{2,1} &= E_1' / [(A_1 - 2E_1)^2 \exp(A_1 - 2E_1)^2], \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} k_{1,2} &= -A_2' / [A_2(A_2 - 2E_2) \exp(A_2) \exp(A_2 - 2E_2)], \\ k_{2,2} &= E_2' / [(A_2 - 2E_2)^2 \exp(A_2 - 2E_2)^2], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} k_{1,3} &= -A_3' / [A_3(A_3 - 2E_3) \exp(A_3) \exp(A_3 - 2E_3)], \\ k_{2,3} &= E_3' / [(A_3 - 2E_3)^2 \exp(A_3 - 2E_3)^2]. \end{aligned} \quad (23)$$

В табл. 1 приведены результаты расчета констант скоростей стадий и их средние значения при разном уровне шума.

Таблица 1

Константы скоростей стадий реакции (12)
в зависимости от уровня шума

Шум S , %	Константы скоростей стадий, 1/с						Средние значения, 1/с		Ошибка R_A , %
	$k_{1,1}$	$k_{2,1}$	$k_{1,2}$	$k_{2,2}$	$k_{1,3}$	$k_{2,3}$	$k_{1, \text{средн}}$	$k_{2, \text{средн}}$	
0	0.0306	0.0765	0.0218	0.0708	0.0205	0.0437	0.0243	0.0637	3.2768
5	0.0370	0.0993	0.0268	0.1057	0.0205	0.0437	0.0281	0.0829	2.2984
10	0.0451	0.1220	0.0335	0.1416	0.0205	0.0437	0.0330	0.1025	1.3716
15	0.0553	0.1515	0.0426	0.1961	0.0205	0.0437	0.0395	0.1304	0.8210
20	0.0685	0.1901	0.0554	0.2833	0.0205	0.0437	0.0481	0.1724	1.1989

Для функций неидеальности (13) при уровне шума $S \leq 20\%$ решениями обратной задачи с погрешностью $R_A < 3.3\%$ являются интервалы значений констант скоростей стадий $k_1 \in [0.0243, 0.0481]$, $k_2 \in [0.0637, 0.1724]$, которые включают значения констант $k_1^* = 0.0280$, $k_2^* = 0.0642$, рассчитанные в [122-123] с помощью оптимизационных методов. Экспериментальные значения (точки) и расчетные зависимости нестационарных концентраций реагентов А и Е при разном уровне шума S приведены на рис. 1. Приведенные на рис. 1 зависимости показывают близость экспериментальных и расчетных значений концентраций реагентов, что подтверждает достаточно высокую точность решения ОЗ по описанному выше методу.



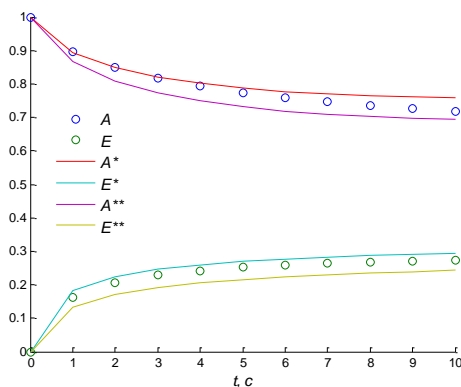


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные зависимости концентраций реагентов А и Е от времени при уровнях шума $S = 0\%$ (A^* , E^*) и $S = 20\%$ (A^{**} , E^{**})

2.12. Каталитические реакции с основными веществами в каждой стадии

Предложен метод решения обратной задачи химической кинетики, позволяющий на основе данных нестационарных экспериментов определять значения констант скоростей стадий каталитических реакций, в каждой стадии которых участвует хотя бы одно основное вещество.

Рассмотрим каталитическую реакцию с участием основных A_k и промежуточных X_j веществ, протекающую через стадии

$$\sum b_{ik} A_k + \sum a_{ij} X_j = \sum a_{-ij} X_j + \sum b_{-ik} A_k, \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, s; j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K,$$

в каждой из которых участвует хотя бы одно основное вещество $\sum_k b_{ik} + \sum_k b_{-ik} > 0$, $\sum_j a_{ij} = \sum_j a_{-ij}$. Динамика такой реакции в открытом изотермическом РИС описывается системой ОДУ

$$x_j' = \sum (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) \equiv f_j, \quad (2)$$

$$A_k' = \sum (b_{-ik} - b_{ik})(r_i - r_{-i}) + q^0 A_k^0 - q A_k \equiv g_k, \quad (3)$$



где x_j – концентрации промежуточных веществ на поверхности катализатора, $\sum x_j = 1$ (нестационарный стехиометрический ЗС); $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j x_j^{a_{\pm i j}} \prod_k A_k^{b_{\pm i k}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи (1/с) и концентрации (мол. доли) основных веществ на входе и выходе реактора. Зададим н.у.

$$x_j(t_0) = x_j^0, A_k(t_0) = A_k^0. \quad (4)$$

С.с. $x_{j\infty}$, $A_{k\infty}$ определяются из условий $f_j = g_k = 0$. Представим результаты нестационарного эксперимента в виде дискретных наборов (таблицы) значений концентраций A_{kn} от времени t_n с шагом $h = t_n - t_{n-1}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ – номер измерения. Выберем из этой таблицы необходимое для расчетов число точек, подставим их в уравнения (3) и получим систему уравнений для определения $2s$ неизвестных констант скоростей стадий $k_{\pm i}$:

$$A_{kn}' = \sum (b_{-ik} - b_{ik})(r - r_{-i}) + q^0 A_{kn}^0 - q A_{kn} \equiv g_{kn}(k_{\pm i}, x_{jn}, A_{kn}), k = 1, \dots, K. \quad (5)$$

Эта система уравнений включает наблюдаемые (концентрации основных веществ A_{kn}), ненаблюдаемые (концентрации промежуточных веществ x_{jn} и производные от концентраций основных веществ A_{kn}') характеристики реакции и разрешима (определена) тогда, когда число уравнений не превосходит числа неизвестных констант $K \leq 2s$. В противном случае система (5) является переопределенной и в случае общего положения (отсутствия линейной зависимости между ее уравнениями) не имеет решения. Учитывая, что концентрации реагентов неявно связаны с искомыми неизвестными $k_{\pm i}$, система (5) нелинейна и может иметь несколько решений (включая отрицательные и комплексные) или не иметь их. Физичным решением обратной задачи являются все возможные комбинации $2s$ наборов положительных значений констант скоростей стадий. Отсутствие положительных решений означает невозможность их получения по имеющимся экспериментальным данным и необходимость их корректировки. Направление корректировки можно подобрать априори из условий $k_{\pm i} = g_{kn}^{-1}(x_{jn}, A_{kn}', A_{kn}) > 0$, $k=1, \dots, K$. В частном случае, если концентрации промежуточных веществ измеримы, то решение системы (5) становится тривиальным. В общем случае для разрешимости обратной задачи из системы (5) следует исключить концентрации промежуточных веществ. Это можно



сделать с помощью нестационарных кинетических ЗС (КЗС), которые находятся из уравнений (2)-(3) с помощью их линейных комбинаций вида

$$x_j' + \sum_k \alpha_{km} A_k' = \sum_k \alpha_{km} (q^0 A_k^0 - q A_k), \quad (6)$$

$$j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K; m = 1, \dots, M,$$

где α_{km} – целочисленные параметры, связанные со стехиометрическими коэффициентами реакции (1), m – номер КЗС, M – число КЗС. Такие КЗС не зависят от констант скоростей стадий, линейны по производным x_j' и приближенно описываются итерационными формулами, полученными заменой производных в (6) конечными разностями первого порядка $x_{jn}' \approx (x_{j,n} - x_{j,n-1})/h$ – аналог численного интегрирования

$x_{j,n}^* \approx x_{j,n} = x_{j,n-1} + \sum_k \alpha_{km} (q^0 A_k^0 - q A_{k,n-1} - A_{kn}') h, n = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (7)$

Основное преимущество соотношений (7) состоит в том, что они позволяют приближенно рассчитать концентрации M промежуточных веществ в любой момент времени и исключить их из (5) даже при неизвестных константах скоростей стадий. Если $M \geq J - 1$, то исключаются все x_j и система (5) с учетом (7) становится линейной и легко решается. Для того чтобы это было возможно, необходимо (но не достаточно), чтобы в каждой стадии реакции (1) участвовало хотя бы одно основное вещество. Это требование является необходимым условием разрешимости обратной задачи для определения значений всех констант скоростей стадий сложной реакции. Если же $M < J - 1$, то исключаются не все x_j и решение обратной задачи с помощью соотношений (6)-(7) становится невозможным (требуется дополнительная информация).

Для решения системы (5)-(7) и определения неизвестных констант скоростей стадий используем дифференциальную характеристику реакции – скорость изменения концентраций основных веществ v , которая может быть вычислена по данным нестационарных экспериментов

$$A_{kn}' \approx v_{kn} = (A_{kn} - A_{k,n-1})/h, \quad (8)$$

где A_{kn} и $A_{k,n-1}$ – концентрации основных веществ в данный и предыдущий моменты времени. Соотношение (8) приближенно характеризует мгновенную скорость изменения концентраций основных веществ в любой момент времени (кроме t_0). Его по-

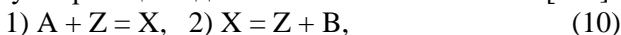


грешность тем меньше, чем «плотнее» измерены экспериментальные точки. С учетом этого из (2)-(8) следует

$$v_{kn} \approx g_{kn}(k_{\pm i}, x_{jn}^*, A_{kn}), k = 1, \dots, K. \quad (9)$$

Эти соотношения связывают все параметры реакции (1), включая константы скоростей стадий, со скоростями изменения концентраций основных веществ, которые вычисляются по данным нестационарного эксперимента для любого момента времени t по формуле (8). Отметим, что скорость может менять знак в течение переходного процесса (может быть положительной или отрицательной как для исходных веществ, так и продуктов), но всегда монотонна (знакопостоянна) вблизи с.с. Выберем необходимое для расчетов число различных моментов времени $n = 1, 2, \dots$ в любом нестационарном эксперименте и измерим соответствующие концентрации A_{kn} . Подставляя эти значения в (9), с учетом (7) получим систему линейных уравнений для определения неизвестных констант скоростей стадий реакции (1). Погрешность описанного метода решения обратной задачи зависит от выбора моментов времени (пар точек) в соотношениях (7)-(8) и ошибок измерения концентраций основных веществ (уровня шума). Примеры использования метода и оценка влияния моментов измерений (Точка 1, Точка 2) и погрешности эксперимента $m(A_k)$ на ошибки воспроизведения экспериментальных кривых R и ошибки определения констант $m(k_{\pm i})$ приведены далее.

Пример 1. Пусть реакция идет по схеме М.И. Темкина [137]:



где A, B и X, Z – основные и промежуточные вещества. Для нее уравнения (2)-(3) запишутся

$$x' = k_1 A z - k_{-1} x - k_2 x + k_{-2} z B, \quad x + z = 1, \quad (11)$$

$$A' = -k_1 A z + k_{-1} x + q^0 A^0 - q A, \quad B' = k_2 x - k_{-2} z B + q^0 B^0 - q B. \quad (12)$$

В этой системе есть один ЗС $x' + A' + B' = q^0(A^0 + B^0) - q(A + B)$, позволяющий рассчитать концентрацию независимого промежуточного вещества в любой момент времени с помощью соотношений (7), которые примут вид

$$x_n \approx x_{n-1} + [q^0(A^0 + B^0) - q(A_{n-1} + B_{n-1}) - (A_n' + B_n')]h. \quad (13)$$

$$x_j' + \sum_k \alpha_{km} A_k' = \sum_k \alpha_{km} (q^0 A_k^0 - q A_k), j=1, \dots, J; k=1, \dots, K; m=1, \dots, M.$$

$$x_{j,n}^* \approx x_{j,n} = x_{j,n-1} + \sum_k \alpha_{km} (q^0 A_k^0 - q A_{k,n-1} - A_{kn}')h, n=1, \dots, N.$$



Выберем произвольно кинетические параметры $k_1^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_2^* = 2$, $k_{-2}^* = 0.2$ («истинные» значения констант скоростей стадий) и н.у. реакции $q = q^0 = 1$, $x^0 = 0$, $A^0 = 1$, $B^0 = 0$. Решим прямую задачу, т.е. численно проинтегрируем систему (11)-(12) при этих значениях параметров. Примем полученные результаты решения за исходные данные для решения ОЗ. Для этого предположим, что константы скоростей стадий неизвестны и оценим их с помощью описанного выше метода.

Для реакции (10) запишем систему (9), (12) для двух точек $v_{A1} = -k_1 A_1 z_1 + k_{-1} x_1 + q^0 A^0 - q A_1$, $v_{B1} = k_2 x_1 - k_{-2} z_1 B_1 + q^0 B^0 - q B_1$, (14)
 $v_{A2} = -k_1 A_2 z_2 + k_{-1} x_2 + q^0 A^0 - q A_2$, $v_{B2} = k_2 x_2 - k_{-2} z_2 B_2 + q^0 B^0 - q B_2$. Эта система включает четыре линейных уравнения относительно четырех неизвестных констант скоростей стадий. При этом концентрации промежуточных веществ определяются из соотношения (13). В результате система (13)-(14) становится определенной и однозначно разрешимой. Результаты ее решения для различных выбранных пар экспериментальных точек приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Решение обратной задачи для реакции (10)

k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	Точка 1	Точка 2	$R, \%$
-	-	-	-	<100	200	-
1.0230	0.1433	2.0167	0.2110	100	200	0.1038
1.0181	0.1336	2.0191	0.2142	100	300	0.0870
1.0171	0.1315	2.0194	0.2146	100	400	0.0833
0.9763	0.0565	2.0309	0.2234	200	500	0.0953
0.9847	0.0718	2.0273	0.2207	300	500	0.0694
0.9840	0.0707	2.0282	0.2213	400	500	0.0616
0.9825	0.0678	2.0289	0.2219	490	500	0.0685
0.9793	0.0620	2.0261	0.2198	495	500	0.0832

Примечание. В столбцах «Точка 1» и «Точка 2» приведены номера точек (100 точек = 1 с) на траекториях $A(t)$ и $B(t)$. Прочерки означают отсутствие физического решения для выбранной пары точек.

Из табл. 1.1 видно, что R зависит от выбора пары точек и достигает минимума при выборе пары точек в конце переходного процесса. Решением ОЗ для этого примера являются интервалы



значений $k_1 \in [0.9763, 1.0230]$, $k_{-1} \in [0.0565, 0.1433]$, $k_2 \in [2.0167, 2.0309]$, $k_{-2} \in [0.2110, 0.2234]$, которые близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий. Погрешности определения $m(k_{\pm i})$ расчетных значений констант $k_{\pm i}$ скоростей стадий от их «истинных» значений $k_{\pm i}^*$ в зависимости от ошибки $m(A) \approx m(B)$ измерения концентраций основных веществ A и B вблизи с.с. приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Погрешности определения констант скоростей стадий реакции (10) для пары точек (400, 500)

$m(A),\%$	k_1	$m(k_1),\%$	k_{-1}	$m(k_{-1}),\%$	k_2	$m(k_2),\%$	k_{-2}	$m(k_{-2}),\%$	$R,\%$
0	0.9840	-1.60	0.0707	-29.32	2.0282	1.41	0.2213	10.65	0.0616
1e-06	0.9842	-1.58	0.0711	-28.91	2.0282	1.41	0.2213	10.65	0.0609
1e-05	0.9857	-1.43	0.0738	-26.22	2.0279	1.39	0.2211	10.55	0.0546
0.0001	1.0006	0.06	0.1012	1.20	2.0245	1.23	0.2185	9.25	0.0210
0.001	1.0536	5.36	0.1124	12.40	1.9906	-0.47	0.1927	-3.65	0.5940
0.01	1.1066	10.66	0.1204	20.40	1.8656	-6.72	0.1553	-22.35	1.2116
>0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Из табл. 1.2 видно, что с ростом ошибки измерения исходных данных $m(A)$ от 0% (отсутствие шума) до 0.01% ошибка воспроизведения экспериментальных кривых R растет от 0.06% до 1.21%. Погрешность $m(k_1)$ определения константы k_1 выросла от -1.60 до 10.66%, погрешность $m(k_{-1})$ определения константы k_{-1} изменялась от -29.32 до 20.40%, погрешность $m(k_2)$ определения константы k_2 изменялась от -6.72 до 1.42%, погрешность $m(k_{-2})$ определения константы k_{-2} изменялась от -22.35 до 10.70%. Средняя погрешность по всем константам (сумма модулей погрешностей, деленная на число констант) выросла от 2.93 (при отсутствии шума) до 15.03% (при 0.01% шума). При повышении уровня шума выше 0.01% решение становится нефизичным (метод теряет устойчивость). Следовательно, для обеспечения погрешности R в пределах 1% уровень шума не должен превышать 0.01%. На рис. 1 приведены концентрации реагентов реакции (10), рассчитанные по модели (11)-(12) с константами скоростей



стадий, найденными при отсутствии шума и максимально допустимом уровне шума.

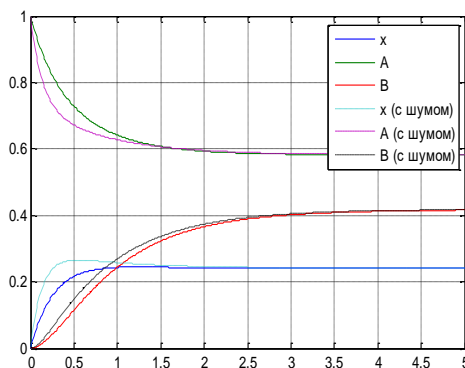
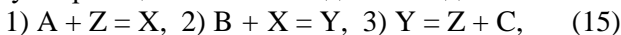


Рис. 1. Зависимости концентраций реагентов от времени для реакции (10) при значениях констант скоростей стадий, определенных при отсутствии шума (сплошные линии) и уровне шума $m(A) = 0.01\%$

Пример 2. Пусть реакция $A + B = C$ идет последовательно



где A, B, C и X, Y, Z – основные и промежуточные вещества.

Уравнения (2)-(3) запишутся

$$x' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2}, \quad y' = r_2 - r_{-2} - r_3 + r_{-3}, \quad (16)$$

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q^0 A^0 - qA, \quad B' = -r_2 + r_{-2} + q^0 B^0 - qB, \quad (17)$$

$$C' = r_3 - r_{-3} + q^0 C^0 - qC,$$

где $r_1 = k_1 A z$, $r_{-1} = k_{-1} x$, $r_2 = k_2 B x$, $r_{-2} = k_{-2} y$, $r_3 = k_3 y$, $r_{-3} = k_{-3} z C$, $x + y + z = 1$. В этой системе есть два ЗС $x' + A' - B' = q^0(A^0 - B^0) - q(A - B)$ и $y' + B' + C' = q^0(B^0 + C^0) - q(B + C)$. Для них соотношения (7) примут вид соответственно

$$x_n \approx x_{n-1} + [q^0(A^0 - B^0) - q(A_{n-1} - B_{n-1}) - (A_n' - B_n')]\hbar, \quad (18)$$

$$y_n \approx y_{n-1} + [q^0(B^0 + C^0) - q(B_{n-1} + C_{n-1}) - (B_n' + C_n')]\hbar.$$

Если $M \geq J-1$, то исключаются все x_j и система (5) становится линейной и решается. Чтобы это было возможно, необходимо (но не достаточно), чтобы в каждой стадии участвовало хотя бы одно основное вещество. Зададим «истинные» значения кон-



стант скоростей стадий $k_1^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_2^* = 2$, $k_{-2}^* = 0.2$, $k_3^* = 3$, $k_{-3}^* = 0.3$ и н.у. $q = q^0 = 1$, $x^0 = y^0 = 0$, $A^0 = B^0 = 1$, $C^0 = 0$. Решим прямую задачу, т.е. численно проинтегрируем систему (16)-(17) при этих значениях параметров. Примем полученные результаты решения за исходные данные для решения ОЗ, считая, что константы скоростей стадий неизвестны и оценим их с помощью описанного метода. Для реакции (15) запишем систему (9) с учетом (17) для двух точек

$$\begin{aligned} v_{A1} &= -k_1 A_1 z_1 + k_{-1} x_1 + q^0 A^0 - q A_1, \quad v_{B1} = -k_2 B_1 x_1 + k_{-2} y_1 + q^0 B^0 - q B_1, \\ v_{C1} &= k_3 y_1 - k_{-3} z_1 C_1 + q^0 C^0 - q C_1, \quad v_{A2} = -k_1 A_2 z_2 + k_{-1} x_2 + q^0 A^0 - q A_2, \\ v_{B1} &= -k_2 B_2 x_2 + k_{-2} y_2 + q^0 B^0 - q B_2, \quad v_{C1} = k_3 y_2 - k_{-3} z_2 C_2 + q^0 C^0 - q C_2. \end{aligned} \quad (19)$$

Эта система включает шесть линейных уравнения относительно шести неизвестных констант скоростей стадий и имеет единственное решение. При этом концентрации промежуточных веществ определяются из соотношений (18). В результате система (18)-(19) становится разрешимой. Результаты ее решения для различного набора пар точек, находящихся на траекториях $A(t)$, $B(t)$ и $C(t)$, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Решение обратной задачи для реакции (15)

k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	Точка 1	Точка 2	R, %
-	-	-	-	-	-	<10	-	-
1.0149	0.1199	1.9185	0.0869	2.7231	0.1107	10	500	0.2501
1.0007	0.1010	2.0601	0.2826	3.0283	0.3190	100	500	0.0567
0.9972	0.0964	2.1070	0.3475	3.0324	0.3218	200	500	0.0488
0.9934	0.0915	2.1110	0.3530	3.0474	0.3320	300	500	0.0476
0.9920	0.0896	2.1081	0.3489	3.0551	0.3373	400	500	0.0465
0.9917	0.0892	2.1091	0.3504	3.0577	0.3391	450	500	0.0511
0.9911	0.0884	2.1036	0.3427	3.0591	0.3400	490	500	0.0515
0.9911	0.0883	2.1035	0.3426	3.0592	0.3401	495	500	0.0516

Как видно из этой таблицы, найденные константы мало отличаются от их «истинных» значений. Решением ОЗ для этого примера являются интервалы значений $k_1 \in [0.9911, 1.0149]$, $k_{-1} \in [0.0883, 0.1199]$, $k_2 \in [1.9185, 2.1122]$, $k_{-2} \in [0.0869, 0.3547]$, $k_3 \in [2.7231, 3.0593]$, $k_{-3} \in [0.1107, 0.3402]$. Анализ показал, что



для данной реакции, аналогично предыдущему примеру, точность метода R растет при смещении выбранной пары точек к с.с. Зависимости погрешности $m(k_{\pm i})$ определения констант скоростей стадий от ошибки $m(A) \approx m(B) \approx m(C)$ измерения концентраций основных веществ A , B и C вблизи с.с. приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Погрешности определения констант скоростей стадий реакции (15) для пары точек (400, 500)

$m(A),\%$	k_1	$m(k_1),\%$	k_{-1}	$m(k_{-1}),\%$	k_2	$m(k_2),\%$	k_{-2}	$m(k_{-2}),\%$	k_3	$m(k_3),\%$	k_{-3}	$m(k_{-3}),\%$	$R,\%$
0	0.992	-0.80	0.089	-10.40	2.108	5.40	0.348	74.45	3.055	1.84	0.337	12.43	0.05
1e-06	0.992	-0.80	0.089	-10.40	2.108	5.41	0.338	69.45	3.055	1.84	0.337	12.43	0.05
1e-05	0.992	-0.77	0.089	-10.10	2.109	5.49	0.301	50.65	3.054	1.82	0.337	12.33	0.05
0.0001	0.994	-0.57	0.092	-7.40	2.125	6.27	0.252	26.40	3.050	1.69	0.334	11.43	0.05
0.001	1.015	1.46	0.119	19.50	2.282	14.14	0.180	-9.80	3.010	3.65	0.307	2.33	0.13
0.01	1.219	21.98	0.129	29.20	2.516	25.82	0.131	-34.45	2.931	-2.33	0.271	-9.50	1.02
>0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Из табл. 2.2 видно, что аналогично предыдущему примеру, при росте уровне шума $m(A)$ от 0 до 0.01% решение остается физическим и ошибка воспроизведения экспериментальных кривых R не превышает 1.02%. При этом средняя погрешность по всем константам изменялась от 7.93 до 20.54%. На рис. 2 приведены концентрации реагентов для реакции (15), рассчитанные по модели (16)-(17) с константами скоростей стадий, найденными при отсутствии шума и максимально допустимом уровне шума.



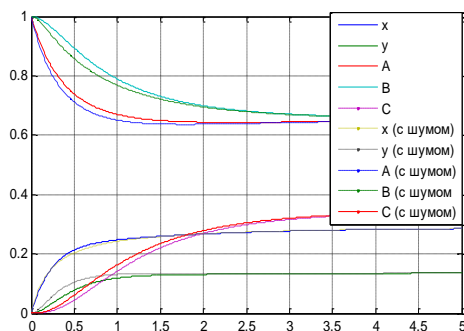
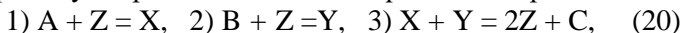


Рис. 2. Зависимости концентраций реагентов от времени для реакции (15) при значениях констант скоростей стадий, определенных при отсутствии шума (сплошные линии) и уровне шума $m(A) = 0.01\%$

Пример 3. Пусть реакция $A + B = C$ протекает параллельно



где A, B, C и X, Y, Z – основные и промежуточные вещества. Уравнения (2)-(3) запишутся

$$x' = r_1 - r_{-1} - r_3 + r_{-3}, \quad y' = r_2 - r_{-2} - r_3 + r_{-3}, \quad (21)$$

$$A' = r_{-1} - r_1 + q^0 A^0 - qA, \quad B' = r_{-2} - r_2 + q^0 B^0 - qB, \quad C' = r_3 - r_{-3} + q^0 C^0 - qC, \quad (22)$$

где $r_1 = k_1 Az$, $r_{-1} = k_{-1}x$, $r_2 = k_2 Bz$, $r_{-2} = k_{-2}y$, $r_3 = k_3 xy$, $r_{-3} = k_{-3}z^2 C$, $x + y + z = 1$. В этой системе также есть два ЗС $x' + A' + C' = q^0(A^0 + C^0) - q(A + C)$, $y' + B' + C' = q^0(B^0 + C^0) - q(B + C)$, причем первый изменился по сравнению с предыдущим примером. Для них соотношения (7) примут вид соответственно

$$x_n \approx x_{n-1} + [q^0(A^0 + C^0) - q(A_{n-1} + C_{n-1}) - (A_n' + C_n')]\hbar. \quad (23)$$

$$y_n \approx y_{n-1} + [q^0(B^0 + C^0) - q(B_{n-1} + C_{n-1}) - (B_n' + C_n')]\hbar.$$

Зададим «истинные» значения констант скоростей стадий $k_1^* = 1$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_2^* = 2$, $k_{-2}^* = 0.2$, $k_3^* = 3$, $k_{-3}^* = 0.3$ и н.у. $q = q^0 = 1$, $x^0 = y^0 = 0$, $A^0 = B^0 = 1$, $C^0 = 0$. Результаты решения прямой задачи вновь примем в качестве исходных данных для решения ОЗ, считая, что константы скоростей стадий неизвестны. Для расчета констант скоростей стадий реакции (20) запишем систему (9) с учетом (22) для двух точек

$$v_{A1} = -k_1 A_1 z_1 + k_{-1} x_1 + q^0 A^0 - qA_1, \quad v_{B1} = -k_2 B_1 z_1 + k_{-2} y_1 + q^0 B^0 - qB_1,$$



$v_{C1} = k_3x_1y_1 - k_{-3}z_1C_1 + q^0C^0 - qC_1$, $v_{A2} = -k_1A_2z_2 + k_{-1}x_2 + q^0A^0 - qA_2$, (24)
 $v_{B1} = -k_2B_2z_2 + k_{-2}y_2 + q^0B^0 - qB_2$, $v_{C1} = k_3x_2y_2 - k_{-3}z_2C_2 + q^0C^0 - qC_2$.
 Эта система включает шесть линейных уравнений относительно шести неизвестных констант скоростей стадий и имеет единственное решение. При этом концентрации промежуточных веществ определяются из соотношения (23). Результаты решения системы (21)-(22) для различного набора пар точек приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Решение обратной задачи для реакции (20)

k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	Точка 1	Точка 2	$R, \%$
-	-	-	-	-	-	<50	-	-
1.0044	0.1095	1.9861	0.1966	3.0156	0.0949	100	500	0.1695
1.0043	0.1094	1.9863	0.1966	3.0601	0.1200	200	500	0.9502
1.0005	0.1022	1.9956	0.1992	3.0983	0.2017	300	500	0.1418
0.9986	0.0985	1.9992	0.2002	3.0785	0.1762	400	500	0.1023
0.9967	0.0949	2.0021	0.2010	3.0784	0.1761	450	500	0.0829
0.9983	0.0979	1.9994	0.2003	3.0679	0.1625	490	500	0.0933
0.9938	0.0894	2.0061	0.2021	3.0837	0.1829	495	500	0.0687

Как видно из табл. 3.1, решением ОЗ для реакции (20) являются интервалы значений $k_1 \in [0.9938, 1.0044]$, $k_{-1} \in [0.0894, 0.1095]$, $k_2 \in [1.9861, 2.0061]$, $k_{-2} \in [0.1966, 0.2021]$, $k_3 \in [3.0156, 3.0983]$, $k_{-3} \in [0.0949, 0.2017]$, которые близки к «истинным» значениям констант скоростей стадий. Анализ показал, что для данной реакции, аналогично предыдущим примерам, точность метода возрастает при смещении выбранной пары точек к с.с. Погрешности оценки констант скоростей стадий в зависимости от ошибок эксперимента приведены в табл. 3.2. Из табл. 3.2 видно, что аналогично предыдущим примерам, при уровне шума $m_A < 0.01\%$ решение остается физическим. При этом ошибка воспроизведения экспериментальных кривых R не превышала 1.33%, а средняя погрешность определения всех констант скоростей стадий изменяется от 7.61 до 14.08%.



Таблица 3.2

Погрешности определения констант скоростей стадий
реакции (20) для пары точек (400, 500)

$m(A), \%$	k_1	$m(k_1), \%$	k_{-1}	$m(k_{-1}), \%$	k_2	$m(k_2), \%$	k_{-2}	$m(k_{-2}), \%$	k_3	$m(k_3), \%$	k_{-3}	$m(k_{-3}), \%$	$R, \%$
0	0.998	-0.14	0.098	-1.50	1.999	-0.04	0.200	0.10	3.078	2.62	0.176	-41.27	0.10
1e-06	0.998	-0.14	0.098	-1.50	1.999	-0.04	0.200	0.10	3.078	2.62	0.176	-41.27	0.10
1e-05	0.998	-0.15	0.098	-1.60	1.999	-0.04	0.200	0.10	3.078	2.62	0.176	-41.23	0.12
0.0001	0.997	-0.22	0.097	-2.90	1.999	-0.01	0.200	0.20	3.079	2.65	0.177	-40.83	0.19
0.001	0.990	-0.91	0.084	-15.80	2.005	0.27	0.202	1.00	3.088	2.95	0.189	-36.97	0.26
0.01	0.922	-7.78	0.076	-23.10	2.061	3.09	0.218	9.05	3.181	6.04	0.193	-35.43	1.33
>0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таким образом, описанный метод решения ОЗ позволяет определять интервалы значений констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по концентрациям основных веществ, измеренным в нестационарных экспериментах с погрешностью до 0.01%. Метод основан на использовании нестационарных кинетических ЗС, которые позволяют исключить из динамической модели концентрации промежуточных веществ, и применим для механизмов реакций, в каждой элементарной стадии которых участвует хотя бы одно основное вещество.

Следует отметить, что метод применим также и для реакций, допускающих объединение стадий, не содержащих основные вещества, со стадиями, содержащими основные вещества. Например, реакция 1) $A + Z = X$, 2) $X = Y$, 3) $Y = Z + C$ не содержит основных веществ в стадии 2, и не удовлетворяет условию применимости метода. Однако, объединение стадий 1 и 2 дает схему Темкина 1-2) $A + Z = Y$, 3) $Y = Z + C$, которая уже удовлетворяет условию применимости метода (см. Пример 1) и позволяет найти константы скоростей брутто-стадии 1-2) и элементарной стадии 3). Другая комбинация – объединение стадий 2 и 3 вновь дает ту же схему 1) $A + Z = X$, 2-3) $X = Z + C$, но с другим распределением ролей констант, и позволяет найти константы скоростей стадии 1) и брутто-стадии 2-3).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной монографии рассмотрены новые методы исследования кинетики химических реакций. Все разделы монографии объединяет анализ особенностей кинетического поведения в связи со структурой механизмов реакций. Приведенные результаты существенно расширяют информацию о закономерностях протекания реакций в стационарных и нестационарных условиях. В частности, разработаны методы установления новых инвариантов эволюции (законов сохранения) сложных химических реакций – автономные законы сохранения (тайм-инварианты). Приведены методы обнаружения неавтономных законов сохранения в закрытых и открытых многомерных системах. Найдены кинетические концентрационные инварианты химических реакций, протекающих в различных реакторах. Приведены методы обнаружения концентрационно-температурных кинетических инвариантов. Установлены новые виды нелинейных моноэкспериментных инвариантов. Рассмотрены методы использования мультиэкспериментных технологий. Развита методика применения инвариантов для решения обратных задач химической кинетики. Апробированы алгоритмы применения сплайнов для решения обратных задач химической кинетики. Приведены методы обнаружения инвариантов в неидеальных системах. Исследованы инварианты реакций с учетом диффузии. Приведены многочисленные примеры использования разработанных методов для анализа закономерностей конкретных химических реакций.

Таким образом, в монографии обобщены новые результаты в области исследования обратных задач химической кинетики, основанные на инвариантах химических реакций при их осуществлении в различных типах реакторов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике / М.Д. Корзухин // Журн. физ. хим., 1972. – Т. 46. – № 7. – С. 1845-1847.
2. Вольперт А.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики / А.И. Вольперт, С.И. Худяев. – М.: Наука, 1975. – 394 с.
3. Prelle M.J. Elementary first integrals of differential equations / M.J. Prelle, M.F. Singer // Proc. of the 1981 ACM Symp. of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird Utah August 5-7, 1981. – P. 30-35.
4. Яблонский Г.С. Кинетические модели каталитических реакций / Г.С. Яблонский. В.И. Быков, А.Н. Горбань. – Новосибирск: Наука, 1983. – 254 с.
5. Кольцов Н.И. Моделирование критических явлений в каталитических реакциях / Н.И. Кольцов, Б.В. Алексеев, И.В. Кожевников. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 1998. – 185 с.
6. Yablonsky G. New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences and special symmetric relationships / G. Yablonsky, D. Constaes, G.B. Marin // Adv. Chem. Phys., 2014. – V. 157. – P. 69-73.
7. Yablonsky G. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies / G. Yablonsky, D. Constaes, G.B. Marin // Chem. Eng. Sci., 2011. – V. 66. – P. 111-114.
8. Yablonsky G.S. Decoding Complexity of Chemical Reactions / G.S. Yablonsky // Theor. Found. Chem. Eng., 2014. – V. 48. – № 5. – P. 608-613.
9. Yablonsky G.S. New Invariant Expressions in Chemical Kinetics / G.S. Yablonsky, D. Branco, G.B. Marin, D. Constaes // Entropy, 2020. – V. 22. – № 3. – P. 373-382.
10. Yablonsky G.S. Conservatively perturbed equilibrium in chemical kinetics / G.S. Yablonsky, P.D. Branco, G.B. Marin, D. Constaes // Chem. Eng. Sci., 2019. – V. 196. – P. 384-390.
11. Yablonsky G.S. Coincidences in chemical kinetics: surprising news about simple reactions / G.S. Yablonsky, D. Constaes, G.B. Marin // Chem. Eng. Sci., 2010. – V. 65. – P. 6065-6076.
12. Yablonsky G.S. Reciprocal relations between kinetic curves / G.S. Yablonsky, A.N. Gorban, D. Constaes, V.V. Galvita, G.B. Marin // Europhys. Let., 2011. – V. 93. – № 2. – P. 20004-20009.



13. Yablonsky G. New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences and special symmetric relationships / G. Yablonsky, D. Constaes, G.B. Marin // *Adv. Chem. Phys.*, 2014. – V. 157. – P. 69-73.
14. Yablonsky G. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies / G. Yablonsky, D. Constaes, G.B. Marin // *Chem. Eng. Sci.*, 2011. – V. 66. – P. 111-114.
15. Yablonsky G.S. Decoding Complexity of Chemical Reactions / G.S. Yablonsky // *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2014. – V. 48. – № 5. – P. 608-613.
16. Yablonsky G.S. New Invariant Expressions in Chemical Kinetics / G.S. Yablonsky, D. Branco, G.B. Marin, D. Constaes // *Entropy*, 2020. – V. 22. – № 3. – P. 373-382.
17. Yablonsky G.S. Conservatively perturbed equilibrium (CPE) in chemical kinetics / G.S. Yablonsky, P.D. Branco, G.B. Marin, D. Constaes // *Chem. Eng. Sci.*, 2019. – V. 196. – P. 384-390.
18. Yablonsky G.S. Coincidences in chemical kinetics: surprising news about simple reactions / G.S. Yablonsky, D. Constaes, G.B. Marin // *Chem. Eng. Sci.*, 2010. – V. 65. – P. 6065-6076.
19. Peng B. Experimental verification of conservatively perturbed equilibrium for a complex non-linear chemical reaction / Baoxiang Peng, Xilei Zhu, Denis Constaes, Gregory S. Yablonsky // *Chem. Eng. Sci.*, 2021. – V. 229. – P. 11608-11615.
20. Constaes D. Intersections and coincidences in chemical kinetics: Linear two-step reversible–irreversible reaction mechanism / D. Constaes, G.S. Yablonsky, and G.B. Marin // *Computers and Mathematics with Applications*, 2013. – V. 65. – № 10. – P. 1614-1624.
21. Constaes D. Thermodynamic time invariances: Theory of TAP pulse-response experiments / D. Constaes, G.S. Yablonsky, V.V. Galvita, G.B. Marin // *Chem. Eng. Sci.*, 2011. – V. 66. – P. 4683-4689.
22. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: nonlinear single reactions and more / D. Constaes, G.S. Yablonsky, G.B. Marin // *Chem. Eng. Sci.*, 2012. – V. 73. – P. 20-29.
23. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B., M. Muehler. Experimental confirmation of a new invariant for a non-linear chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 2018. – V. 191. – P. 262-267.
24. Gleaves J.T. Temporal Analysis of Products (TAP) – A Unique Catalyst Evaluation System with Submillisecond Time Resolution / J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler // *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1988. – V. 30. – № 1. – P. 49-116.



25. Кольцов Н.И. О нелинейных законах сохранения в каталитических реакциях / Н.И. Кольцов, Б.В. Алексеев, В.Х. Федотов // Журн. физ. хим., 1988. – Т. 62. – № 11. – С. 3069-3072.

26. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций / Н.И. Кольцов. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007. – 294 с.

27. Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций с неидеальной кинетикой / Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов // Хим. физика, 2019. – Т. 38. – № 4. – С. 23-27.

28. Кольцов Н.И. Точные автономные инварианты химических реакций с участием двух реагентов / Н.И. Кольцов // Хим. физика, 2020. – Т. 39. – № 3. – С. 48-52.

29. Кольцов Н.И. Точные автономные инварианты нелинейных химических реакций / Н.И. Кольцов // Кинетика и катализ, 2020. – Т. 61. – № 4. – С. 482-484.

30. Кольцов Н.И. Линейные концентрационные и температурные ЗС в открытом неизотермическом безградиентном химическом реакторе / Н.И. Кольцов // Теор. основы хим. технол., 2021. – Т. 55. – № 2. – С. 210-218.

31. Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические законы сохранения в линейных химических реакциях / Н.И. Кольцов // Кинетика и катализ, 2021. – Т. 62. – № 1. – С. 8-13.

32. Кольцов Н.И. Стационарные кинетические структуры химических реакций / Н.И. Кольцов // Кинетика и катализ, 2021. – Т. 62. – № 1. – С. 3-7.

33. Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций в распределенных системах с диффузией / Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2021. – Т. 64. – № 1. – С. 41-46.

34. Федотов В.Х. Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2016. – Т. 59. – № 5. – С. 72-76.

35. Федотов В.Х. Нелинейные автономные квазиинварианты динамических систем / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Вестн. технол. ун-та, 2018. – Т. 21. – № 12. – С. 181-186.

36. Федотов В.Х. Приближенные автономные инварианты динамических систем / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Вестник технол. ун-та, 2018. – Т. 21. – № 9. – С. 113-118.

37. Федотов В.Х. Квадратичная аппроксимация автономных инвариантов динамических систем / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Вестник технол. ун-та, 2018. – Т. 21. – № 11. – С. 195-199.



38. Федотов В.Х. Нелинейные автономные квазиинварианты динамических систем / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов, П.М. Косьянов // Вестн. технol. ун-та, 2018. – Т. 21. – № 12. – С. 181-186.
39. Федотов В.Х. Обобщенный метод расчета приближенных автономных инвариантов динамических систем / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Вест. технol. ун-та, 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 119-124.
40. Федотов В.Х. Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технol., 2019. – Т. 62. – № 6. – С. 47-52.
41. Федотов В.Х. Кинетические квазиинварианты химических реакций в открытых системах / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технol., 2019. – Т. 62. – № 8. – С. 76-80.
42. Федотов В.Х. Квазиинварианты химических реакций с неидеальной кинетикой / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Хим. физика, 2019. – Т. 38. – № 4. – С. 23-27.
43. Федотов В.Х. Автономные кинетические инварианты линейных химических реакций / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Кинетика и катализ, 2019. – Т. 60. – № 6. – С. 756-762.
44. Федотов В.Х. Точные автономные инварианты химических реакций с участием двух реагентов / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов, П.М. Косьянов // Хим. физика, 2020. – Т. 39. – № 3. – С. 48-52.
45. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
46. Marcelin R. Contribution à l'etude de la cinétique physico-chimique / R. Marcelin // Ann. Phys., 1915. – V. 3. – № 9. – P. 120-231.
47. Де Донде Т. Термодинамическая теория сродства / Т. Де Донде, П. Ван Риссельберг. – М.: Металлургия, 1984. – 134 с.
48. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.
49. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class / M. Feinberg // Arch. Rat. Mech. Anal., 1972. – V. 46. – № 1. – P. 1-41.
50. Horn F. General mass action kinetics / F. Horn, R. Jackson // Arch. Rational Mech. Anal., 1972. – V. 47. – P. 81-116.
51. Горбань А.Н. Описание неизотермических реакций в рамках уравнений неидеальной химической кинетики / А.Н. Горбань, В.И. Быков, Г.С. Яблонский // Кинетика и катализ, 1983. – Т. 24. – № 5. – С. 1239-1248.
52. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ) / А.Н. Горбань. – Новосибирск: Наука, 1984. – 226 с.



53. Горбань А.Н. Очерки о химической релаксации / А.Н. Горбань, В.И. Быков, Г.С. Яблонский. – Новосибирск: Наука, 1986. – 320 с.

54. Gorban A.N. Generalized Mass Action Law and Thermodynamics of Nonlinear Markov Processes / A.N. Gorban, V.N. Kolokol'tsov // *Math. Modelling of Natural Phenomena*, 2015. – Т. 10. – № 5. – Р. 16-46.

55. Быков В.И. Химическая неидеальность как причина критических явлений / В.И. Быков, А.Н. Иванова // *Кинетика и катализ*, 1986. – Т. 27. – № 1. – С. 73.

56. Быков В.И. Нелинейные модели химической кинетики / В.И. Быков, С.Б. Цыбенкова. – М.: URSS, 2011. – 400 с.

57. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И. Быков. – М.: URSS, 2014. – 328 с.

58. Bykov V.I. Chemical complexity via simple models / V.I. Bykov, S.B. Tsybenova, G.S. Yablonsky. – Berlin. New York: Germany. De Gruyter, 2018. – 364 p.

59. Bykov V.I. Description of Nonisothermal Reactions in Terms of Marcelin-de-Donder Kinetics and its Generalizations / V.I. Bykov, A.N. Gorban, G.S. Yablonskii // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982. – V. 20. – № 3-4. – Р. 261-265.

60. Bykov V.I. Marcelin-De Donder Kinetics Near Equilibrium / V.I. Bykov, A.N. Gorban, V.I. Dimitrov // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1979. – V. 12. – № 1. – Р. 19-23.

61. Снаговский Ю.С. Кинетика реакций на биографически неоднородной поверхности во всем интервале степеней заполнения / Ю.С. Снаговский // *Кинетика и катализ*, 1978. – Т. 19. – № 4. – С. 932-943.

62. Зыскин А.Г. Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Замкнутая система, поверхность катализатора биографически неоднородна / А.Г. Зыскин, Ю.С. Снаговский, М.Г. Слинько // *Кинетика и катализ*, 1981. – Т. 22. – № 4. – С. 1031-1043.

63. Zyskin A.G. Studies of dynamic properties of heterogeneous catalytic reactions in a closed isothermal gradientless system over biographically inhomogeneous catalyst surface / A.G. Zyskin, Yu.S. Snagovskii, M.G. Slinko // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1981. – V. 17. – № 3-4. – Р. 257-261.

64. Варфоломеев С.Д. Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация n-ацетиласпарагиновой



кислоты / С.Д. Варфоломеев, Н.А. Семенова, В.И. Быков, С.Б. Цыбенова // Докл. Акад. наук, 2019. – Т. 484. – № 4. – С. 441-446.

65. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ / А.А. Кубасов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 144 с.

66. Зельдович Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс / Я.Б. Зельдович // Журн. физ. химии, 1938. – Т. 11. – № 5. – С. 685-687.

67. Алексеев Б.В. Единственность точки детального равновесия в многомаршрутных каталитических реакциях / Б.В. Алексеев, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского университета, 2000. – № 3-4. – С. 34-38.

68. Корн Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1978. – 831 с.

69. Гиббс Дж. Термодинамические работы / Дж. Гиббс. – М.: ГИТЛ, 1950. – 492 с.

70. Алексеев Б.В. Линейные инварианты в формальной кинетике химических реакций / Б.В. Алексеев, Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов // Журн. физ. хим., 1992. – Т. 66. – № 12. – С. 3219-3224.

71. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики / А.Д. Полянин. – М.: Физматлит, 2001. – 576 с.

72. Исмагилова А.С. Обратные задачи химической кинетики / А.С. Исмагилова, С.И. Спивак. – Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 118 с.

73. Turing A.M. The Chemical Basis of Morphogenesis / A.M. Turing // Philosoph. Trans. of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences, 1952. – V. 237. – № 641. – P. 37-72.

74. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Интеллект, 2008. – 408 с.

75. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах / Р. Арис. – Л.: Химия, 1967. – 328 с.

76. Бесков В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

77. Ванаг В.К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах / В.К. Ванаг. – М. – Ижевск: ИКИ-РХД, 2008. – 300 с.

78. Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Д. Кондепуди, И. Пригожин. – М.: Мир, 2002. – 461 с.



79. Малиновская О.А. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах / О.А. Малиновская, В.С. Бесков, М.Г. Слинько. – Новосибирск: Наука, 1975. – 265 с.
80. Малинецкий Г.Г. Нелинейная динамика: подходы, результаты, надежды / Г.Г. Малинецкий, А.Б. Потапов, А.В. Подлазов. – М.: УРСС, 2006. – 280 с.
81. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский. – М.: Наука, 1974. – 179 с.
82. Talipova R.R. Selective oxidation of 4-tertbutylphenol by hydrogen peroxide in the presence of titanosilicates / R.R. Talipova, R.U. Kharrasov, M.R. Agliullin, A.D. Badikova, B.I. Kutepov // Appl. Petrochem. Res., 2016. – № 6. – P. 419-426.
83. Спивак С.И. Контроль качества моделей химической кинетики при решении задачи оптимизации процесса получения 4-трет-бутилпирокатехина / С.И. Спивак, О.Г. Кантор, Н.Д. Морозкин // Теор. основы хим. технол., 2020. – Т. 54. – № 3. – С. 383–391.
84. Abell M.L. Differential Equations with Mathematica / M.L. Abell, J.P. Braselton. – London. New York: Academic Press, 2016. – 893 с.
85. Писаренко В.Н. Планирование кинетических исследований / В.Н. Писаренко, А.Г. Погорелов. – М.: Наука, 1969. – 176 с.
86. Снаговский Ю.С. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю.С. Снаговский, Г.М. Островский. – М.: Химия, 1976. – 248 с.
87. Яблонский Г.С. Математические модели химической кинетики / Г.С. Яблонский, С.И. Спивак. – М.: Знание, 1977. – 200 с.
88. Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука, 1979. – 286 с.
89. Дейч А.М. Методы идентификации динамических систем / А.М. Дейч. – М.: Энергия, 1979. – 240 с.
90. Клибанов М.В. Обратные задачи математической физики / М.В. Клибанов. – Куйбышев: КГУ, 1980. – 42 с.
91. Горский В.Г. Математические методы химической термодинамики / В.Г. Горский, С.И. Спивак. – Новосибирск: Наука, 1982. – 216 с.
92. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов / В.Г. Горский. – М.: Наука, 1984. – 241 с.
93. Романов В.Г. Обратные задачи математической физики / В.Г. Романов. – М.: Наука, 1984. – 288 с.



94. Полак Л.С. Вычислительные методы в химической кинетике / Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий. – М.: Наука, 1984. – 280 с.
95. Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов. – М.: Наука, 1986. – 288 с.
96. Погорелов А.Г. Обратные задачи нестационарной химической кинетики: Системный подход / А.Г. Погорелов. – М.: Наука, 1988. – 392 с.
97. Федотов А.М. Некорректные задачи со случайными ошибками в данных / А.М. Федотов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 279 с.
98. Морозов В.А. Методы решения некорректно поставленных задач: алгоритмический аспект / В.А. Морозов, А.И. Гребенников. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 319 с.
99. Денисов А.М. Введение в теорию обратных задач / А.М. Денисов. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 208 с.
100. Тихонов А. Нелинейные некорректные задачи / А. Тихонов, А. Леонов, А. Ягола. – М.: Наука, 1995. – 312 с.
101. Дмитриев В.И. О методах решения обратных задач / В.И. Дмитриев // Вестник Московского университета. Серия 15. Вычислительная математика и кибернетика, 2001. – № 4. – С. 3-7.
102. Тихонов А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 2004. – 800 с.
103. Денисов А.М. Обратные и некорректно поставленные задачи / А.М. Денисов, В.И. Дмитриев // Вестник Московского университета. Серия 15. Вычислительная математика и кибернетика, 2005. – С. 23-30.
104. Романов В.Г. Устойчивость в обратных задачах / В.Г. Романов. – М.: Научный Мир, 2005. – 295 с.
105. Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation / A. Tarantola. – SIAM: Philadelphia, 2005. – 344 p.
106. Белов Ю.Я. Неклассические и обратные краевые задачи / Ю.Я. Белов, С.В. Полынцева, Р.В. Сорокин, И.В. Фроленков, О.Н. Черепанова. – Красноярск, 2007. – 152 с.
107. Островский Г.М. Оптимизация в химической технологии / Г.М. Островский, Ю.М. Волин, Н.Н. Зиятдинов. – Казань: КДУ, 2008. – 423 с.
108. Кабанихин С.И. Обратные и некорректные задачи / С.И. Кабанихин. – Новосибирск: Сибирское научное издательство, 2009. – 457 с.



109. Ольховой А.Ф. Обратные некорректные задачи. Введение в проблематику / А.Ф. Ольховой. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009. – 131 с.
110. Chavent Guy. Nonlinear Least Squares for Inverse problems / Guy Chavent. – New York: Springer, 2010. – 292 p.
111. Kaipio J. Statistical and computational inverse problems / J. Kaipio, E. Somersalo. – New York: Springer, 2010. – 339 p.
112. Сизиков В.С. Обратные прикладные задачи и MatLab / В.С. Сизиков. – СПб.: Лань, 2011. – 249 с.
113. Ватульян А.О. Обратные и некорректные задачи / А.О. Ватульян, О.А. Беляк, Д.Ю. Сухов, О.В. Явруян. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2011. – 232 с.
114. Aster R.C. Parameter estimation and inverse problems / R.C. Aster, B. Borchers, C.H. Thurber. – New York: Elsevier, 2013. – 360 p.
115. Ягола А.Г. Обратные задачи и методы их решения / А.Г. Ягола, В. Янфей, И.Э. Степанова, В.Н. Титаренко. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 216 с.
116. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ / А.С. Леонов. – М.: Либроком, 2015. – 336 с.
117. Воскобойников Ю.Е. Некорректные задачи математической физики / Ю.Е. Воскобойников, А.А. Мицель. – Томск: Изд-во ТУСУР, 2018. – 126 с.
118. Chavent Guy. Nonlinear Least Squares for Inverse problems / Guy Chavent. – New York: Springer, 2010. – 292 p.
119. Островский Г.М. Оптимизация технических систем в условиях неопределенности / Г.М. Островский, Н.Н. Зиятдинов, Т.В. Лаптева. – М: КНОРУС, 2012. – 432 с.
120. Быков В.И. Прямые и обратные задачи в химической кинетике. – Новосибирск: Наука, 1993. – 288 с.
121. Воскобойников Ю.Е. Некорректные задачи математической физики / Ю.Е. Воскобойников, А.А. Мицель. – Томск: Изд-во ТУСУР, 2018. – 126 с.
122. Кантор О.Г. Параметрическая идентификация моделей с заданными качественными характеристиками / О.Г. Кантор, С.И. Спивак, Н.Д. Морозкин // Инженерные технологии и системы, 2019. – Т. 29. – № 4. – С. 480-495.
123. Спивак С.И. Контроль качества моделей химической кинетики при решении задачи оптимизации процесса получения 4-трет-



бутилпирокатехина / С.И. Спивак, О.Г. Кантор, Н.Д. Морозкин // Теор. основы хим. технол., 2020. – Т. 54. – № 3. – С. 383-391.

124. Кацман Е.А. Решение обратной кинетической задачи для колебательных реакций / Е.А. Кацман, И.В. Соколова, О.Н. Темкин // Теорет. основы хим. технологии, 2014. – Т. 48. – № 2. – С. 190-194.

125. Сахибгареева М.В. Интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности при моделировании кинетики сложных химических реакций / М.В. Сахибгареева // Теорет. основы хим. технол., 2019. – Т. 53. – № 3. – С. 302-308.

126. Федотов В.Х. Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Хим. физика, 2016. – Т. 35. – № 10. – С. 9-15.

127. Кольцов Н.И. Исследование адсорбции CO_2 на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации / Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 46-52.

128. Кольцов Н.И. Метод определения констант скоростей стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе / Н.И. Кольцов // Журн. прикл. химии, 2020. – Т. 93. – № 10. – С. 1474-1481.

129. Кольцов Н.И. Метод решения обратной задачи химической кинетики многостадийных реакций / Н.И. Кольцов // Кинетика и катализ, 2020. – Т. 61. – № 6. – С. 783-788.

130. Кольцов Н.И. Оценка констант скоростей стадий химических реакций в закрытом неизотермическом безградиентном реакторе / Н.И. Кольцов // Журн. прикл. хим., 2021. – Т. 94. – № 3. – С. 296-300.

131. Кольцов Н.И. Решение обратной задачи по нестационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой / Н.И. Кольцов // Журн. прикл. хим., 2021. – Т. 94. – № 4. – С. 525-534.

132. Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики с применением кубических сплайнов / Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2020. – Т. 63. – № 7. – С. 61-66.

133. Федотов В.Х. Исследование адсорбции CO_2 на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2018. – Т. 61. – № 7. – С. 37-43.

134. Федотов В.Х. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации / В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов, Н.А. Гайдай, Ю.А. Агафонов, М.А. Ботавина, А.Л. Лapidус // Журн. прикл. хим., 2016. – Т. 89. – № 5. – С. 582-591.



135. Кольцов Н.И. Метод решения обратной задачи химической кинетики для неизотермического безградиентного реактора по стационарным данным / Н.И. Кольцов // Теор. основы хим. технол., 2020. – Т. 54. – № 5. – С. 592-599.

136. Вержбицкий В.М. Численные методы (математический анализ и обыкновенные дифференциальные уравнения) / В.М. Вержбицкий. – М.: ИД «ОНИКС 21 век», 2005. – 400 с.

137. Темкин М.И. Релаксация скорости двустадийной каталитической реакции / М.И. Темкин // Кинетика и катализ, 1976. – Т. 17. – № 5. – С. 1095-1100.



ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ	8
1.1. Линейные кинетические инварианты линейных реакций	9
1.2. Линейные концентрационные и температурные инварианты.....	16
1.3. Стационарные кинетические структуры	23
1.4. Нелинейные реакции с одним реагентом.....	28
1.5. Нелинейные реакции с двумя реагентами.....	36
1.6. Нелинейные инварианты линейных реакций	42
1.7. Многореагентные инварианты	48
1.8. Реакции со свободными реагентами	54
1.9. Нелинейные инварианты нелинейных реакций	60
1.10. Мультиэкспериментные инварианты	67
1.11. Релаксационные инварианты	74
1.12. Реакции с неидеальной кинетикой.....	83
1.13. Стационарный изотермический реактор неполного смешения с диффузией	89
1.14. Стационарный неизотермический реактор неполного смешения с диффузией	101
1.15. Нестационарный реактор неполного смешения с диффузией	109
1.16. Нестационарный реактор неполного смешения с диффузией и конвекцией	118



ГЛАВА 2. ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПТИМИЗАЦИОННЫХ АЛГОРИТМОВ.....	130
2.1. Стационарные данные. Открытый изотермический реактор идеального смешения.....	131
2.2. Стационарные данные. Открытый неизотермический реактор идеального смешения.....	138
2.3. Стационарные данные. Неидеальная кинетика	147
2.4. Нестационарные данные. Линейные сплайны.....	154
2.5. Нелинейные тайм-сплайны. Закрытый реактор идеального смешения.....	161
2.6. Кубические сплайны. Открытый реактор	171
идеального смешения.....	171
2.7. Закрытый неизотермический реактор идеального смешения: линейная интерполяция, дополнительные стадии	175
2.8. Закрытый неизотермический реактор идеального смешения: дополнительные стадии, условия близости исходной и расширенной моделей.....	179
2.9. Открытый неизотермический реактор идеального смешения. Дополнительные стадии	189
2.10. Нестационарный реактор идеального вытеснения с диффузией	201
2.11. Нестационарные данные. Неидеальная кинетика	208
2.12. Каталитические реакции с основными веществами в каждой стадии.....	214
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	226
ЛИТЕРАТУРА	227



Научное издание

КОЛЬЦОВ Николай Иванович
ФЕДОТОВ Владислав Харитонович

ИНВАРИАНТЫ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Монография

Редактор А.Н. Антонова
Компьютерная верстка и правка Н.И. Кольцова

Согласно Закону № 436-ФЗ от 29 декабря 2010 года
данная продукция не подлежит маркировке

Подписано в печать 25.02.2022. Формат 60×84/16. Бумага газетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,95. Уч.-изд. л. 13,01.
Тираж 500 экз. Заказ № 207.

Издательство Чувашского университета
Типография университета
428015 Чебоксары, Московский просп., 15