

## К РАСЧЕТУ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. И. РУБАН

(Представлена научным семинаром по автоматическому управлению кафедры  
ПМАХП)

На основе использования метода линеаризации\*) решена задача расчета кинетических констант гомогенных химических реакций по экспериментальным данным. Приведен пример.

1. Введение. Для правильной организации химико-технологических процессов в первую очередь необходимо знать математическое описание химических реакций, которое может быть получено лишь на основе трудоемкого длительного эксперимента. При этом из предварительного эксперимента формулируется несколько гипотез о механизмах реакции. Для каждого механизма составляются кинетические уравнения, которые должны давать полное представление о скорости химического превращения компонентов в изучаемом процессе. В кинетические уравнения, представляющие собой системы линейных и нелинейных дифференциальных уравнений, входит ряд неизвестных параметров, которые надо определить из экспериментальных кривых изменения концентраций реагирующих компонент во времени. В простейших случаях реакции исследуются в изотермических условиях и неизвестными константами являются коэффициенты скоростей реакции. В более сложных ситуациях неизвестен и порядок реакции, и эксперимент проводится при переменном температурном режиме. На этом этапе исследований необходимо располагать математическими методами, позволяющими быстро, точно и с минимальными затратами на эксперимент определять неизвестные параметры математической модели химической реакции. Но как видно из монографической специальной литературы [1—3], химическая кинетика такими методами еще не располагает. По этой причине математики в последнее время [4—5] интенсивно разрабатывают ряд эффективных методов применительно к исследованию химической кинетики. В данной статье показана возможность использования метода линеаризации для расчета порядка химических реакций.

### 1. Постановка задачи и метод ее решения

Рассмотрим для определенности реакцию, идущую без изменения объема. Тогда переменными реакции будут концентрации  $x$  либо степе-

\*) А. И. Рубан. Некоторые вопросы математического описания динамических объектов. Диссертация. Томский Госуниверситет, 1969.

ни превращения. Считаем, что реакция идет между  $n$  веществами, часть из которых является продуктами реакции, часть — исходными веществами. Тогда скорость реакции в общем случае можно записать в виде [6]

$$r = \kappa_1 \prod_{j=1}^n x_j^{\alpha_j} - \kappa_2 \prod_{j=1}^n x_j^{\beta_j}, \quad (1,1)$$

где  $\kappa_1, \kappa_2, \{\alpha_j\}, \{\beta_j\}$  — неизвестные константы, причем  $\alpha_j, \beta_j$  называют порядками прямой и обратной реакций по веществу  $A_j$ . Так как эти константы обычно определяют из кинетических кривых  $\{x_j(t)\}$  для  $t \in [0, T_1]$ , то необходимо составить DУ, характеризующие изменения концентраций во времени [6]

$$\frac{dx_j}{dt} = m_j r, \quad j = 1, \dots, n, \quad x_j(0) = x_{j0},$$

где  $m_j$  — стехиометрические коэффициенты. В общем виде это уравнение можно переписать так:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{m} r(\bar{x}, \bar{\alpha}), \quad \bar{x}(0) = \bar{x}_0. \quad (1,3)$$

Здесь  $\bar{x}(t)$  —  $n$ -мерный вектор-столбец концентраций;

$\bar{\alpha}$  —  $r$ -мерный вектор-столбец неизвестных констант, включающий в себя все неизвестные константы  $\kappa_1, \kappa_2, \{\alpha_j\}, \{\beta_j\}$ ;

$\bar{m}$  —  $n$ -мерный вектор-столбец стехиометрических коэффициентов;

$r(\bar{x}, \bar{\alpha})$  — скорость реакции (1,1).

Необходимо так подобрать вектор коэффициентов  $\bar{\alpha}$ , чтобы

$$\bar{\eta}(t) = \bar{q}(\bar{x}, t) \quad (1,3)$$

было близко к измеренным в интервале  $t \in [0, T_1]$  величинам  $\eta^*(t)$ . Здесь  $\bar{q}$  —  $m$ -мерный вектор-столбец известных преобразований от  $\bar{x}, t$ , соответствующих, как правило, определенным методам измерения и измерительным устройствам. Для решения поставленной задачи применим метод линеаризации.

Обозначим через  $\bar{x}^l(t)$  решение системы DУ (1,2) при начальных условиях  $\bar{x}^l(0) = \bar{x}_0$  и коэффициентах  $\bar{\alpha}^l$ , полученных на  $l$ -й итерации

$$\frac{d\bar{x}^l}{dt} = \bar{m} r(\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l), \quad \bar{x}^l(0) = \bar{x}_0. \quad (1,4)$$

Это задача Коши, и решение ее может быть осуществлено на УЦВМ одним из стандартных численных методов.

В силу того, что величина  $\bar{x}^{l+1}(t)$  удовлетворяет уравнению, аналогичному (1,4), то для приращения концентраций  $\Delta \bar{x}^{l+1}(t) = \bar{x}^{l+1}(t) - \bar{x}^l(t)$  получаем следующие уравнения:

$$\frac{d\Delta \bar{x}^{l+1}}{dt} = \bar{m} [r(\bar{x}^{l+1}, \bar{\alpha}^{l+1}) - r(\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l)], \quad \Delta \bar{x}^{l+1}(0) = 0. \quad (1,5)$$

Разлагаем  $r(\bar{x}^{l+1}, \bar{\alpha}^{l+1})$  в ряд Тейлора в точке  $(\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l)$  с учетом лишь линейных членов, предполагая при этом существование и непрерывность первых производных. Тогда DУ (1,5) приобретает вид

$$\frac{d\Delta \bar{x}^{l+1}}{dt} = J_1(\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l) \Delta \bar{x}^{l+1} + J_2(\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l) \Delta \bar{\alpha}^{l+1}, \quad \Delta \bar{x}^{l+1}(0) = 0. \quad (1,6)$$

Здесь  $J_1^l(t)$ ,  $J_2^l(t)$  — матрицы Якоби в точке  $(\bar{x}^l(t), \bar{\alpha}^l)$ , которые в нашем случае вырождаются в вектор-строку

$$J_1^l(t) = \left( \frac{\partial r}{\partial x_j} \right)_{\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l}, \quad J_2^l(t) = \left( \frac{\partial r}{\partial \alpha_k} \right)_{\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l}; \quad (1,7)$$

$\doteq$  — приближенное равенство;

$$\Delta \bar{\alpha}^{l+1} = \bar{\alpha}^{l+1} - \bar{\alpha}^l. \quad (1,8)$$

Теперь нетрудно получить [7] решение линейного векторного уравнения (1,6)

$$\Delta \bar{x}^{l+1}(t) = \int_0^t \bar{X}^l(t) (\bar{X}^l(s))^{-1} J_2^l(s) ds \Delta \bar{\alpha}^{l+1}, \quad (1,9)$$

где  $\bar{X}^l(t)$  — решение матричного уравнения

$$\frac{d\bar{X}^l(t)}{dt} = J_1^l(t) \bar{X}^l(t), \quad \bar{X}^l(0) = I. \quad (1,10)$$

Здесь:  $I$  — единичная матрица,  $(\bar{X}^l(s))^{-1}$  — матрица, обратная  $\bar{X}^l(s)$ .

Нетрудно убедиться, что матрица, стоящая перед  $\Delta \bar{\alpha}^{l+1}$ , состоит из функций чувствительности [8]

$$\bar{U}^l(t) = \left( \frac{\partial x_i}{\partial \alpha_k} (t) \right)_{\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l}, \quad (1,11)$$

которые, как известно [8], в рассматриваемом нами случае являются решением системы DY

$$\frac{d\bar{U}^l(t)}{dt} = J_1^l(t) \bar{U}^l(t) + J_2^l(t), \quad \bar{U}^l(0) = 0. \quad (1,12)$$

На каждой итерации эту систему следует решать совместно с исходной системой DY (1,4).

Чтобы окончательно линейризовать исходную задачу, мы и при вычислении  $\eta(t)$  по (1,3) используем итерационную процедуру Ньютона-Рафсона [5]

$$\bar{\eta}^{l+1} \doteq \bar{\eta}^l + \left( \frac{\partial q_i}{\partial x_j} \right)_{\bar{x}^l, \bar{\alpha}^l} \Delta \bar{x}^{l+1} = \bar{\eta}^l + \Gamma_{(t)}^l \Delta \bar{x}^{l+1}. \quad (1,13)$$

Подставляем в эту зависимость величины  $\Delta \bar{x}^{l+1}$  из (1,9), (1,11) и добиваемся минимума суммарных квадратичных отклонений, измеряемых  $\bar{\eta}^*(t)$  и предсказываемых  $\bar{\eta}(t)$  кинетических зависимостей

$$J(\bar{\alpha}) = \int_0^{T_1} (\bar{\eta}^* - \bar{\eta}^{l+1})^T \bar{Q}(t) (\bar{\eta}^* - \bar{\eta}^{l+1}) dt = \min_{\Delta \bar{\alpha}^{l+1}}, \quad (1,14)$$

то есть

$$\Delta \bar{\alpha}^{l+1} = \left( \int_0^{T_1} (\Gamma^l \bar{U}^l)^T \bar{Q} \Gamma^l \bar{U}^l dt \right)^{-1} \int_0^{T_1} (\Gamma^l \bar{U}^l)^T \bar{Q} (\bar{\eta}^* - \bar{\eta}^l) dt. \quad (1,15)$$

Тогда

$$\bar{\alpha}^{l+1} = \bar{\alpha}^l + \gamma^l \Delta \bar{\alpha}^{l+1}, \quad (1,16)$$

где

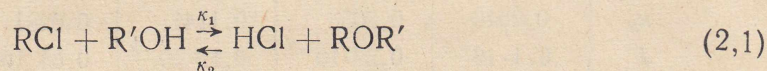
$$0 < \gamma^l \leq 1.$$

Здесь использованы обозначения

$\bar{Q}(t)$  — матрица известных весовых функций,  
 $T$  — символ транспонирования матриц.

Если измерение величины  $\bar{\eta}^*(t)$  производится в дискретные моменты времени, то в предыдущих формулах (1,14), (1,15) интегрирование следует заменить суммированием по соответствующим дискретным значениям. При этом систему DY (1,4), (1,12) следует интегрировать таким образом, чтобы получить точное решение в заданные моменты времени.

2. Пример. Дифенилхлорметан вступает в реакцию с этиловым спиртом с образованием хлористо-водородной кислоты и эфира. Предполагается, что реакция идет по схеме



и имеются экспериментальные данные по переменной HCl [1]:

$$\begin{aligned} t_i (\text{мин}) &= 13; 119; 142; 162; 182; 212; \\ i &= 1; 2; 3; 4; 5; 6; \end{aligned} \quad (2,2)$$

$$x^*_{\text{HCl}}(t_i) (\text{моль}) = 0,00346; 0,0268; 0,0309; 0,0343; 0,0375; 0,0418.$$

Причем количество спирта было настолько велико, что в процессе реакции оно оставалось практически постоянным. Начальное количество дифенилхлорметана  $\Theta = 0,09966$  молей.

Если обозначить через  $x(t)$  — число молей HCl в момент времени  $t$ , то дифференциальное уравнение, описывающее реакцию, принимает вид

$$\frac{dx(t)}{dt} = \kappa_1(\Theta - x(t)) - \kappa_2 x^2(t), \quad x(0) = 0, \quad (2,3)$$

где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — неизвестные константы. Для их расчета применим описанный выше метод линеаризации. При этом

$$\bar{\eta}^*(t) = x^*(t), \quad \bar{\eta}_l(t) = x(t) \quad (2,4)$$

и на  $(l+1)$ -й итерации приращения параметров  $\Delta\kappa_1^{l+1}$ ,  $\Delta\kappa_2^{l+1}$  в соответствии с критерием (1,14)

$$J = \sum_{i=1}^6 \left[ x^*(t_i) - x^l(t_i) - \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_1} \Delta\kappa_1^{l+1} - \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_2} \Delta\kappa_2^{l+1} \right]^2 = \min_{\Delta\kappa_1^{l+1}, \Delta\kappa_2^{l+1}} \quad (2,5)$$

удовлетворяют системе линейных неоднородных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^6 \left( \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_1} \right)^2 \Delta\kappa_1^{l+1} + \sum_{i=1}^6 \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_2} \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_1} \Delta\kappa_2^{l+1} &= \\ &= \sum_{i=1}^6 (x^*(t_i) - x^l(t_i)) \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_1}, \\ \sum_{i=1}^6 \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_1} \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_2} \Delta\kappa_1^{l+1} + \sum_{i=1}^6 \left( \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_2} \right)^2 \Delta\kappa_2^{l+1} &= \\ &= \sum_{i=1}^6 (x^*(t_i) - x^l(t_i)) \frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_2}, \end{aligned} \quad (2,6)$$

где переменные  $x^l(t_i)$ ,  $\frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_1} = u_1^l(t_i)$ ;  $\frac{\partial x^l(t_i)}{\partial \kappa_2} = u_2^l(t_i)$  являются

решением следующей системы DY:

Таблица 1

<i>l</i>	0	1	2	3	4
$\kappa_1$	0,0015	0,00384	0,00375	0,00382	0,00397
$\kappa_2$	0,0040	0,2053	0,1141	0,0281	0,0118
<i>J</i>	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-5}$	$0,26 \cdot 10^{-7}$
$\kappa_1$	0,0010	0,00376	0,00375	0,00384	0,00397
$\kappa_2$	0,5100	0,1970	0,1073	0,0248	0,0113
<i>J</i>	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$	$0,58 \cdot 10^{-5}$	$0,21 \cdot 10^{-7}$
$\kappa_1$	0,0100	0,00221	0,00395	0,00398	
$\kappa_2$	0,0500	0,0750	0,0195	0,0110	
<i>J</i>	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,51 \cdot 10^{-7}$	
$\kappa_1$	0,0120	0,00171	0,00384	0,00394	0,00399
$\kappa_2$	0,0740	0,1031	0,0561	0,0612	0,0133
<i>J</i>	$0,36 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$0,49 \cdot 10^{-4}$	$0,66 \cdot 10^{-6}$	$0,86 \cdot 10^{-8}$
$\kappa_1$	0,0004	0,00364	0,00324	0,00361	0,00394
$\kappa_2$	0,4000	0,2431	0,1834	0,0553	0,0085
<i>J</i>	$0,46 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \cdot 10^{-4}$	$0,84 \cdot 10^{-7}$
$\kappa_1$	0,0100	0,00231	0,00395	0,00397	0,00395
$\kappa_2$	0,1000	0,0935	0,0354	0,0035	0,0138
<i>J</i>	$0,19 \cdot 10^{-2}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \cdot 10^{-6}$	$0,86 \cdot 10^{-8}$
$\kappa_1$	0,0220	0,00388	0,00396	0,00399	
$\kappa_2$	0,0140	0,0771	0,0011	0,0135	
<i>J</i>	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,59 \cdot 10^{-4}$	$0,17 \cdot 10^{-5}$	$0,96 \cdot 10^{-8}$	
$\kappa_1$	0,0040	0,00395	0,00389		
$\kappa_2$	0,0800	0,0003	0,0136		
<i>J</i>	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$		
$\kappa_1$	0,0020	0,00389	0,00399		
$\kappa_2$	0,0600	0,0123	0,0141		
<i>J</i>	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \cdot 10^{-5}$	$0,87 \cdot 10^{-8}$		

$$\frac{dx^l(t)}{dt} = \kappa_1^l (\Theta - x^l(t)) - \kappa_2^l (x^l(t))^2, \quad x^l(0) = 0,$$

$$\frac{du_1^l(t)}{dt} = \Theta - x^l(t) - \kappa_1^l u_1^l(t) - 2\kappa_2^l x^l(t) u_1^l(t), \quad u_1^l(0) = 0, \quad (2,7)$$

$$\frac{du_2^l(t)}{dt} = -(x^l(t))^2 - \kappa_1^l u_2^l(t) - 2\kappa_2^l x^l(t) u_2^l(t), \quad u_2^l(0) = 0.$$

Описанный алгоритм был реализован на УЦВМ М-20, и результаты подстройки параметров  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  при различных начальных приближениях (которые рассчитываются каким-либо приближенным методом) приведены в табл. 1. Величина  $J^l = \sum_{i=1}^6 [x^*(t_i) - x^l(t_i)]^2$  характеризует степень соответствия модели (2,3) реальным процессам.

Простота реализации, высокая скорость сходимости, возможность решения задач идентификации при неполной наблюдаемости переменных исследуемых процессов позволяют рекомендовать метод линеаризации как эффективный метод расчета кинетических констант сложных химических реакций.

В заключение автор считает своим долгом поблагодарить студентов В. Доронина и М. Крашенинникова, реализовавших для описанного выше примера алгоритм линеаризации на УЦВМ М-20.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Изд-во «Химия», М., 1968.
2. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики (гомогенные реакции). «Высшая школа», М., 1969.
3. В. А. Луценко, Л. Н. Финякин. Аналоговые вычислительные машины в химии и химической технологии. Изд-во «Химия», М., 1969.
4. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. «Наука», М., 1969.
5. Х. Розенброк, С. Стори. Вычислительные методы для инженеров-химиков. «Мир», М., 1968.
6. Р. Арис. Анализ процессов в химических реакторах. «Химия», Л., 1967.
7. Р. Беллман. Введение в теорию матриц. «Наука», М., 1969.
8. Чувствительность автоматических систем. «Наука», М., 1968.