

## ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРОИЗВОЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ В РЕАКТОРЕ НЕПОЛНОГО СМЕШЕНИЯ

Н.И. Кольцов

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений. Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, пр. Московский, 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015  
E-mail: koltsovni@mail.ru

*Одной из проблем, возникающей при решении прямой и обратной задач химической кинетики, является сложность исследования многомерных систем дифференциальных уравнений, описывающих закономерности протекания реакций в нестационарных режимах. Эта проблема проявляется не только в реальных реакционных системах, но и в простых модельных реакциях. Решить эту проблему можно за счет понижения размерности систем дифференциальных уравнений с помощью законов сохранения, установление которых, в особенности для систем, характеризующихся нелинейностью, представляет не простую задачу. Известно, что в сосредоточенных закрытых системах химические реакции обладают стехиометрическими законами сохранения, характеризующими законы сохранения атомов реагентов, которые достаточно легко обнаружить. В распределенных системах это сделать сложнее, так как в них химические процессы описываются моделями реакторов идеального вытеснения и неполного смешения, которые не имеют аналитических решений. В связи с этим в данной статье изложен метод установления законов сохранения (инвариантов) для химических реакций, протекающих нестационарно в открытом неизотермическом реакторе неполного смешения с учетом продольной диффузии реагентов и конвекции тепла. Найденные с помощью этого метода инварианты можно использовать для экспериментальной проверки механизмов химических реакций, детальные кинетические характеристики (кинетические законы, константы скоростей стадий и др.) которых не известны. Эти инварианты позволяют сопоставить теоретические характеристики предполагаемого механизма реакции с ее экспериментально наблюдаемыми закономерностями и повысить достоверность решения обратной задачи химической кинетики. Эффективность метода проиллюстрирована на примерах конкретных реакций с установлением и использованием законов сохранения для идентификации механизмов этих реакций.*

**Ключевые слова:** законы сохранения, химические реакции, кинетика, механизмы, обратная задача, реактор неполного смешения

## CONSERVATION LAWS FOR CHEMICAL REACTIONS WITH ARBITRARY KINETICS IN THE REACTOR INCOMPLETE MIX

N.I. Kol'tsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russian Federation, 428015  
E-mail: koltsovni@mail.ru

*One of the problems that arises when solving direct and inverse problems of chemical kinetics is the complexity of the study of multidimensional systems of differential equations describing the laws governing the course of reactions in nonstationary regimes. This problem manifests itself not only in real reaction systems, but also in simple model reactions. This problem can be solved by reducing the dimension of systems of differential equations using conservation laws, the establishment of which, especially for systems characterized by nonlinearity, is not an easy task. It*

*is known that in lumped closed systems, chemical reactions have stoichiometric conservation laws that characterize the laws of conservation of reactant atoms, which are fairly easy to detect. In distributed systems, this is more difficult to do, since in them chemical processes are described by models of plug-flow and incomplete mixing reactors, which do not have analytical solutions. In this regard, this article describes a method for establishing conservation laws (invariants) for chemical reactions proceeding unsteadily in an open non-isothermal incomplete mixing reactor, taking into account the longitudinal diffusion of reagents and convection of heat. The invariants found using this method can be used for experimental verification of the mechanisms of chemical reactions, the detailed kinetic characteristics (kinetic laws, rate constants of the stages, etc) of which are not known. These invariants make it possible to compare the theoretical characteristics of the proposed reaction mechanism with its experimentally observed regularities and to increase the reliability of solving the inverse problem of chemical kinetics. The effectiveness of the method is illustrated by examples of specific reactions with the establishment and use of conservation laws to identify the mechanisms of these reactions.*

**Key words:** conservation laws, chemical reactions, kinetics, mechanisms, inverse problem, incomplete mixing reactor

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Законы сохранения для химических реакций с произвольной кинетикой в реакторе неполного смешения. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 10–16

**For citation:**

Kol'tsov N.I. Conservation laws for chemical reactions with arbitrary kinetics in the reactor incomplete mix. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 10–16

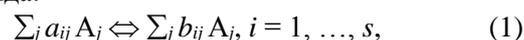
## ВВЕДЕНИЕ

Для исследования эволюции распределенных систем используют модели типа «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 (диссипативные структуры) в неживой (реакция Белоусова-Жаботинского и др. [1–3]) и живой (структуры Тьюринга и др. [4]) природе. Особую роль в таких моделях выполняют автономные и неавтономные законы сохранения (ЗС), которые инвариантны относительно времени и некоторых других параметров исследуемого процесса. Такие инварианты выражают необходимые условия выполнения фундаментальных законов природы и могут использоваться в качестве контрольного «инструмента» для проверки корректности принятых гипотез. В сосредоточенных закрытых системах всегда существуют стехиометрические инварианты, характеризующие ЗС атомов, которые легко обнаружить [5–8]. В распределенных системах это сделать сложнее, и разработка процедур их обнаружения остается актуальной задачей. Неизотермические химические процессы в распределенных системах описываются моделями реакторов

идеального вытеснения (РИВ), неполного смешения (РНС) и др. [9–14]. В настоящее время найдены приближенные выражения для ЗС в РИВ и РНС [15–16], но точные ЗС в таких реакторах в литературе не описаны. В связи с этим целью данной работы является установление точных концентрационных и температурных ЗС для химических реакций, протекающих нестационарно в открытом неизотермическом РНС с учетом продольной диффузии реагентов и конвекции тепла. Такие ЗС позволяют сопоставить теоретические характеристики предполагаемого механизма реакции с её экспериментально наблюдаемыми закономерностями (концентрациями, температурой и др.) в РНС и повысить достоверность решения обратной задачи [17–21].

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида:



где  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагентов  $A_j$ ,  $j = 1, \dots, n$  в левых и правых частях стадии  $i$ . 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 кинетического закона и, как правило, не могут быть решены аналитически [9–14]:

$$\partial A_j / \partial t + q \partial A_j / \partial l = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + D_j \partial^2 A_j / \partial l^2, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$$\partial \theta / \partial t + q \partial \theta / \partial l = \sum_i Q_i r_i + \beta (\theta_x - \theta) + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2, \quad (3)$$

где  $A_j(l, t)$  – текущие концентрации реагентов, мол. доли;  $l$  – текущая длина реактора, б/р;  $t$  – время, с;  $q$  – скорость реакционного 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  $T^0$ , К), б/р;  $Q_i$  – относительные тепловые эффекты стадий, б/р;  $\beta$  – коэффициент теплопередачи через стенку реактора ( $\beta = 0$  – адиабатический реактор,  $\beta \neq 0$  – неадиабатический реактор), 1/с;  $\theta_x$  – температура стенки реактора, б/р;  $D_j$  и  $D_\theta$  – коэффициенты диффузии реагентов и термодиффузии, 1/с. Зададим начальные условия (н.у.)

$$A_j(l, 0) = A_j^0, \quad \theta(l, 0) = \theta^0, \quad (4)$$

где  $A_j^0, \theta^0$  – константы. Зададим граничные условия (г.у.)

$$A_j(0, t) = A_j^0, \quad \theta(0, t) = \theta^0, \\ \partial A_j(1, t) / \partial l = 0, \quad \partial \theta(1, t) / \partial l = 0. \quad (5)$$

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 (комплексов) концентраций и температуры, отражающих эволюцию ЗС для механизма (1).

В закрытом ( $q = 0$ ) неадиабатическом ( $\beta \neq 0$ ) РИВ при отсутствии диффузии и конвекции ( $D_j = D_\theta = 0$ ) для каждой стадии и каждого типа атомов выполняются автономные (пространственно-однородные) независимые стехиометрические концентрационные ЗС [5–8]:

$$K_m(l, t) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j(l, t) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

где  $N = n - P$ ;  $P$  – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов ( $b_{ij} - a_{ij}$ );  $\alpha_{mj}$  – константы, определяемые стехиометрией стадий. Нетрудно убедиться, что 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  $\beta_j$  – константы, зависящие от стехиометрии и тепловых эффектов.

В открытом ( $q \neq 0$ ) РНС с равномерной диффузией и конвекцией ( $D_j = D_\theta \equiv D \neq 0$ ) концентрационно-температурные комплексы подчиняются уравнениям, следующим из (2)–(7):

$$\partial (\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial t + q \partial (\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial l = D \partial^2 (\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial l^2, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (8)$$

$$\partial (\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial t + q \partial (\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial l = D \partial^2 (\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial l^2. \quad (9)$$

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) вида  $y' + qy'l = Dy''$ , где  $y$  – концентрационный или температурный комплекс. Такие уравнения сводятся к двум обыкновенным дифференциальным уравнениям [22] и имеют решения вида  $y(l, t) = C_3 \exp(-\lambda_3 t) [C_1 \exp(\lambda_1 l) + C_2 \exp(\lambda_2 l)]$ , 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 ( $D_j \neq D_\theta \neq D$ ) пространственно-однородные ЗС (6)–(7) нарушаются «пропорционально» интенсивности диффузии и конвекции. При этом диффузионно-однородные комплексы в правых частях (8)–(9) замещаются соответствующими диффузионно-неоднородными концентрационными  $\sum_j \alpha_{mj} D_j A_j$  и концентрационно-температурным  $\sum_j \beta_j D_j A_j + D_\theta \theta$  комплексами

$$\partial (\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial t + q \partial (\sum_j \alpha_{mj} A_j) / \partial l = \partial^2 (\sum_j \alpha_{mj} D_j A_j) / \partial l^2, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (10)$$

$$\partial (\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial t + q \partial (\sum_j \beta_j A_j + \theta) / \partial l = \partial^2 (\sum_j \beta_j D_j A_j + D_\theta \theta) / \partial l^2. \quad (11)$$

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 неизотермическом 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).

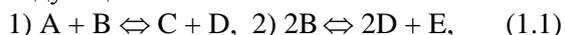
Подчеркнем еще раз, что важное отличие уравнений вида (8)–(9) и (10)–(11), следующих из исходных уравнений (2)–(3), состоит в том, что они справедливы для любого вида КЗ, в т.ч. отличного от закона действующих масс (неидеального). Решения таких уравнений  $K_m(l, t)$  и  $L(l, t)$  выражают

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 обратной задачи [17–21] по идентификации механизмов химических реакций 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 в реакторе, обычно имеют форму криволинейных поверхностей. Применим описанный выше метод для анализа механизмов конкретных реакций.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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 [23–24] в нестационарном режиме закрытого изотермического реактора при температурах  $T^0 = 308\text{K}$ ,  $323\text{K}$  и  $348\text{K}$ . В этих работах постулировался ЗДМ и предполагался следующий механизм



где  $A$  – 4-ТБФ ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ),  $B$  – пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $C$  – 4-ТБПК ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ),  $D$  –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E$  –  $\text{O}_2$ . Обозначим концентрации реагентов через  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  соответственно. При экспериментальном ис-

следовании 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  $T^0 = 308\text{K}$ , наблюдались следующие нестационарные значения концентраций  $A \approx (1.00, 0.90, 0.80, 0.75, 0.75)$ ,  $B \approx (1.00, 0.45, 0.30, 0.25, 0.20)$ ,  $C \approx (0.00, 0.15, 0.25, 0.25, 0.30)$ ,  $D \approx (0.00, 0.50, 0.75, 0.80, 0.80)$ ,  $E \approx (0.00, 0.20, 0.30, 0.30, 0.30)$ .

Проверим соответствие экспериментальных данных механизму (1.1) с помощью изложенного выше метода. Запишем для этого механизма уравнения (2)–(3) для закрытого ( $q = 0$ ) изотермического ( $\theta = \theta^0$ ) РНС с учетом возможного влияния диффузии

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \quad \partial B / \partial t = \\ &= -r_1 - 2r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \partial C / \partial t &= r_1 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \quad \partial D / \partial t = r_1 + 2r_2 + \\ &+ D_D \partial^2 D / \partial l^2, \quad \partial E / \partial t = r_2 + D_E \partial^2 E / \partial l^2, \end{aligned} \quad (1.3)$$

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):

$$K_1(l, t) \equiv A(l, t) + C(l, t) = A^0 + C^0, \quad (1.4)$$

$$K_2(l, t) \equiv B(l, t) + D(l, t) = B^0 + D^0, \quad (1.5)$$

$$K_3(l, t) \equiv B(l, t) + C(l, t) + 2E(l, t) = B^0 + C^0 + 2E^0. \quad (1.6)$$

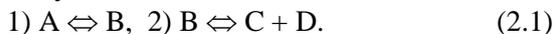
Эти ЗС зависят только от н.у., но не зависят от кинетического закона и констант скоростей стадий. На трехмерных графиках зависимостей от длины и времени они представляют собой горизонтальные плоскости, уравнения которых при н.у.  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 1$ ,  $C_0 = D_0 = E_0 = 0$  запишутся

$$\begin{aligned} K_1(l, t) &\equiv A + C = 1, \quad K_2(l, t) \equiv B + \\ &+ D = 1, \quad K_3(l, t) \equiv B + C + 2E = 1. \end{aligned} \quad (1.7)$$

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 результатами работ [23–24].

Пример 2. Рассмотрим реакцию  $A = C + D$ , протекающую по схеме



Обозначим концентрации реагентов  $A, B, C$  и  $D$  соответственно и запишем модель (2)–(3) для механизма (2.1) этой реакции, протекающей в неизотермическом адиабатическом ( $\beta = 0$ ) РНС при любом КЗ стадий

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t + q \partial A / \partial l &= -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \\ \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l &= r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \\ \partial C / \partial t + q \partial C / \partial l &= r_2 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \\ \partial D / \partial t + q \partial D / \partial l &= r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\partial \theta / \partial t + q \partial \theta / \partial l = Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2. \quad (2.3)$$

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 автономный температурный ЗС вида (7):

$$\begin{aligned} L(l, t) \equiv Q_1 A(l, t) - Q_2 C(l, t) + \\ + \theta(l, t) = Q_1 A^0 - Q_2 C^0 + \theta^0. \end{aligned} \quad (2.6)$$

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

$$\begin{aligned} \partial(A + B + C) / \partial t + q \partial(A + B + C) / \partial l = \\ = D \partial^2(A + B + C) / \partial l^2, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \partial(C - D) / \partial t + q \partial(C - D) / \partial l = \\ = D \partial^2(C - D) / \partial l^2, \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta) / \partial t + q \partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta) / \partial l = \\ = D \partial^2(Q_1 A - Q_2 C + \theta) / \partial l^2. \end{aligned} \quad (2.9)$$

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 кинетическом законе. Эти решения при н.у.  $A_0 = 1, B_0 = 1, C_0 = D_0 = E_0 = 0$  запишутся

$$\begin{aligned} K_1(l, t) \equiv A + B + C = 1, \quad K_2(l, t) \equiv C - D = 0, \\ L(l, t) \equiv Q_1 A - Q_2 C + \theta = 2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

На трехмерных графиках зависимостей от длины и времени эти ЗС представляют собой горизонтальные плоскости, см. рис. 1а. 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):

$$\begin{aligned} \partial(A + B + C) / \partial t + q \partial(A + B + C) / \partial l = \\ = D_A \partial^2 A / \partial l^2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \partial(C - D) / \partial t + q \partial(C - D) / \partial l = \\ = D_C \partial^2 C / \partial l^2 - D_D \partial^2 D / \partial l^2, \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta) / \partial t + q \partial(Q_1 A - Q_2 C + \theta) / \partial l = \\ = Q_1 D_A \partial^2 A / \partial l^2 - Q_2 D_C \partial^2 C / \partial l^2 + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

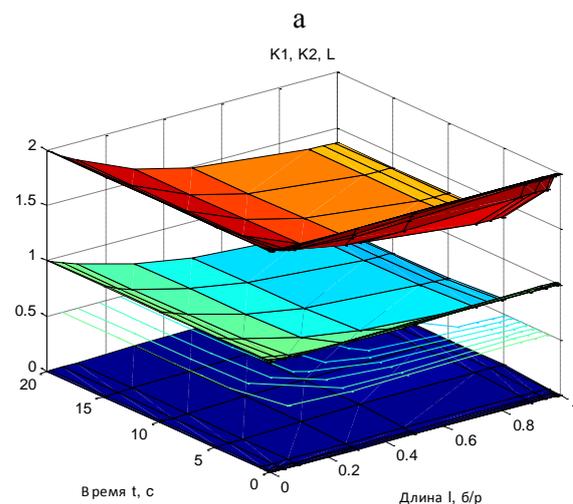
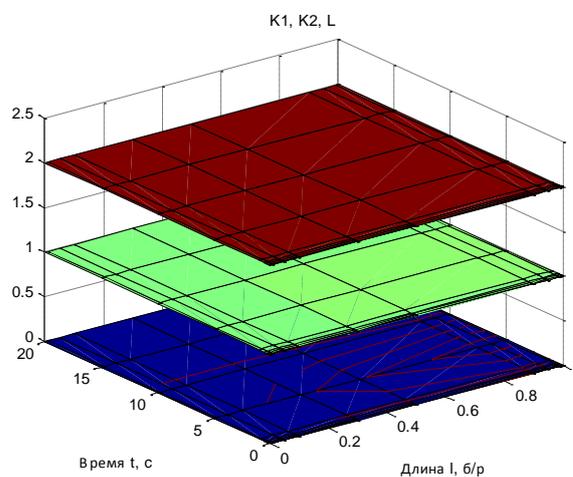


Рис. 1. Зависимости  $K_1(l, t), K_2(l, t)$  и  $L(l, t)$  при  $A_0 = 1, B_0 = C_0 = D_0 = 0, \theta_0 = 1$ , и  $E_1 = E_{-1} = E_2 = E_{-2} = 1, Q_1 = Q_2 = 1, q = 0,1$  для механизма (2.1): а – равномерная диффузия  $D_A = 0,1, D_B = 0,1, D_C = 0,1, D_D = 0,1, D_\theta = 0,1$ ; б – неравномерная диффузия  $D_A = 0,1, D_B = 0,2, D_C = 0,3, D_D = 0,4, D_\theta = 0,5$

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, см. рис. 1б (приведены для ЗДМ:  $r_1 = k_{1A} - k_{-1}B, r_2 = k_{2B} - k_{-2}CD, k_i = k_{i0} \exp(-E_i/R\theta), k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/R\theta), k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$  – константы скоростей стадий,  $1/c$ ;  $k_{\pm i0}$  – предэкспоненты,  $1/c$ ;  $E_{\pm i}$  – энергии активации стадий;  $R$  – газовая постоянная).

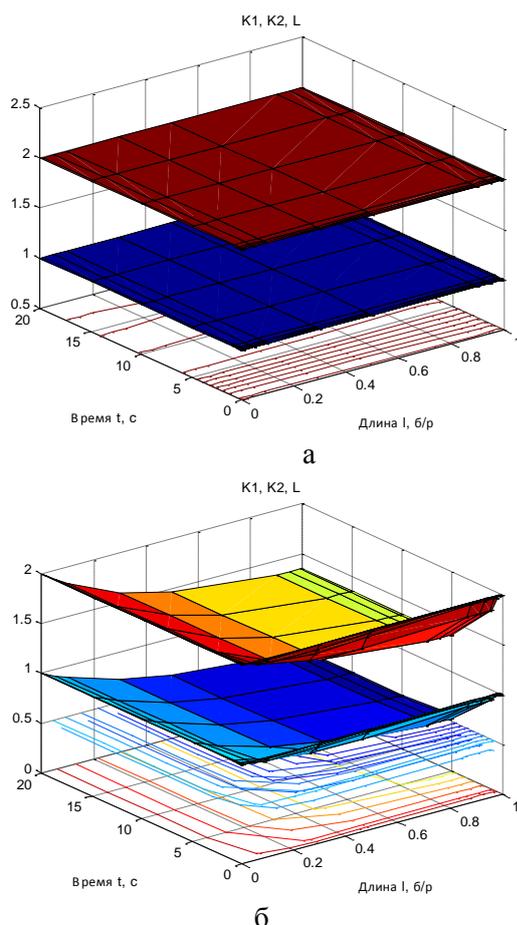


Рис. 2. Зависимости  $K_1(l, t)$ ,  $K_2(l, t)$  и  $L(l, t)$  при  $A_0=1, B_0=C_0=D_0=0, \theta_0=1$ , и  $E_1=E_{-1}=E_2=E_{-2}=1, Q_1=Q_2=1, q=0,1$  для механизма (3.1): а – равномерная диффузия  $D_A=0,1, D_B=0,1, D_C=0,1, D_D=0,1, D_\theta=0,1$ ; б – неравномерная диффузия  $D_A=0,1, D_B=0,2, D_C=0,3, D_D=0,4, D_\theta=0,5$

Пример 3. Рассмотрим для той же реакции  $A = C + D$  другой механизм



Запишем для него уравнения (2)–(3) в адиабатическом РНС

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t + q \partial A / \partial l &= -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \\ \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l &= r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \\ \partial C / \partial t + q \partial C / \partial l &= r_1 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \\ \partial D / \partial t + q \partial D / \partial l &= r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \\ \partial \theta / \partial t + q \partial \theta / \partial l &= Q_1 r_1 + Q_2 r_2 + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2. \end{aligned} \quad (3.2)$$

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 автономные ЗС вида (6)–(7):

$$K_1(l, t) \equiv A(l, t) + B(l, t) + D(l, t) = A^0 + B^0 + D^0, \quad (3.4)$$

$$K_2(l, t) \equiv C(l, t) + A(l, t) = C^0 + A^0. \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} L(l, t) &\equiv Q_1 A(l, t) - Q_2 D(l, t) + \theta(l, t) = \\ &= Q_1 A^0 - Q_2 D^0 + \theta^0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Эти равенства при тех же н.у.  $A_0=1, B_0=C_0=D_0=0, \theta_0=1$  принимают соответственно вид

$$\begin{aligned} K_1(l, t) &\equiv A+B+D = 1, \quad K_2(l, t) \equiv C + A = 1, \\ L(l, t) &\equiv Q_1 A - Q_2 D + \theta = 2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Эти ЗС не зависят от вида кинетического закона, которые графически представляют собой горизонтальные плоскости, см. рис. 2а. В открытом ( $q \neq 0$ ) РНС с неравномерной диффузией и конвекцией ЗС (3.4)–(3.6) нарушаются и находятся из уравнений вида (10)–(11):

$$\begin{aligned} \partial(A+B+D) / \partial t + q \partial(A+B+D) / \partial l &= \\ &= D_A \partial^2 A / \partial l^2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \partial(C + A) / \partial t + q \partial(C + A) / \partial l &= \\ &= D_C \partial^2 C / \partial l^2 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \partial(Q_1 A - Q_2 D + \theta) / \partial t + q \partial(Q_1 A - Q_2 D + \theta) / \partial l &= \\ &= Q_1 D_A \partial^2 A / \partial l^2 - Q_2 D_D \partial^2 D / \partial l^2 + D_\theta \partial^2 \theta / \partial l^2. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Эти уравнения также не зависят от вида КЗ и описывают эволюцию неавтономных ЗС для реакции, протекающей по механизму (3.1) в неизо-термическом открытом РНС с неравномерной диффузией и конвекцией. Полученные численно решения этих уравнений имеют вид криволинейных поверхностей, см. рис. 2б (на примере ЗДМ).

Решим на основе примеров 2 и 3 обратную задачу для реакции  $A = C + D$ , протекающей в РНС по произвольному КЗ. Из этих примеров видно, что альтернативные механизмы (2.1) и (3.1) ее протекания характеризуются разными инвариантами (наборами ЗС). 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  $\varepsilon$ . 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 (рис. 1а, 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 автономными 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 (рис. 1б, 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) также лучше согласуется с экспериментальными данными и в предположении неравномерной диффузии.

### ВЫВОДЫ

Найдены концентрационные и концентрационно-температурные законы сохранения, инвариантные относительно времени и длины реактора, для реакций, протекающих нестационарно в открытом неизотермическом реакторе неполного смешения. Такие инварианты не зависят от кинетического закона реакции и могут быть рассчитаны на основании стехиометрии механизма реакции, концентрации реагентов и температуры на входе реактора. Это априори позволяет получать дополнительную информацию о механизме исследуемой реакции, которая может быть проверена экспериментально с помощью измерений концентраций и температуры в разные моменты времени в различных точках реактора. Таким образом, инварианты, полученные с помощью изложенного в данной статье метода, могут быть использованы при решении обратной задачи химической кинетики, связанной с идентификацией механизмов реакций, кинетические законы, константы скоростей стадий и другие характеристики которых не известны.

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

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

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

### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Интеллект. 2008. 408 с.
2. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука. 1974. 179 с.
3. Ванга В.К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. М.-Ижевск: ИКИ-РХД. 2008. 300 с.
4. Turing A.M. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences. 1952. V. 237. N 641. P. 37-72.
5. Корзунин М.Д. Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845-1847.
6. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069-3072.
7. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219-3224.
8. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2007. 294 с.
9. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука. 1975. 265 с.
10. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011. 400 с.
11. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия. 1967. 328 с.
12. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука. 1975. 395 с.
13. Волтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия. 1981. 198 с.
14. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 254 с.
15. Kol'tsov N.I. Theor. Found. of Chem. Eng. 2020. V. 54. N 5. P. 913-918. DOI: 10.1134/S004057952004020X.
16. Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций в распределенных системах с диффузией. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 41-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6133. Kol'tsov N.I. Quasi-invariants of chemical reactions in distributed systems with diffusion. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.] 2021. V. 64. N 1. P. 41-46.
17. Исмаилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 124 с.
18. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L. Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719-726. DOI: 10.1134/S1070427216050062.
19. Kol'tsov N.I. Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1544-1552. DOI: 10.1134/S1070427220100092.
20. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p.
21. Kol'tsov N.I. Theor. Found. of Chem. Eng. 2020. V. 54. N 5. P. 863-871. DOI: 10.1134/S004057952005036X.
22. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит. 2001. 576 с.
23. Talipova R.R., Kharrasov R.U., Agliullin M.R., Badikova A.D., Kutepov B.I. Appl. Petrochem. Res. 2016. N 6. P. 419-426. DOI: 10.1007/s13203-016-0169-7.
24. Spivak S.I., Kantor O.G., Morozkin N.D. Theor. Found. of Chem. Eng. 2020. V. 54. N 3. P. 513-521. DOI: 10.1134/S0040579520020177.

*Поступила в редакцию (Received) 26.11.2021*

*Принята к опубликованию (Accepted) 27.12.2021*