

УДК 541.124

## ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

*Брин Э. Ф.*

Рассматривается применение методов математического моделирования при установлении механизмов сложных химических реакций. На основании анализа современного состояния математического моделирования процессов химической кинетики показано, что обратные задачи являются расширением традиционного кинетического подхода к построению моделей. Предложена классификация прямых и обратных задач химической кинетики. Показано, что наибольший интерес в настоящее время вызывают обратные задачи идентификации кинетического типа механизма реакции.

Библиография — 133 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	428
II. Обратные задачи химической кинетики как развитие кинетического подхода к построению моделей	428
III. Прямые задачи химической кинетики	431
IV. Частные кинетические модели	432
V. Классификация обратных задач химической кинетики	435
VI. Идентификация механизма реакции	441

### I. ВВЕДЕНИЕ

Установление механизмов химических процессов является сложной физико-химической задачей, решение которой опирается на основные положения теоретической химической кинетики и экспериментальные исследования [1—3]. Развитие вычислительной техники и прогресс математических методов, применяемых в химии, качественно изменили роль математического моделирования при решении этой задачи, превратив его в равноправный метод исследования механизмов химических процессов [4—6]. Однако в большинстве работ по применению математического моделирования в химической кинетике [7—15] рассматриваются в основном вероятностно-статистические и вычислительные аспекты проблемы построения моделей, а кинетическим аспектам не уделяется должного внимания. Анализ современного состояния именно этой — кинетической — стороны проблемы посвящен настоящий обзор.

### II. ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ КАК РАЗВИТИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ПОСТРОЕНИЮ МОДЕЛЕЙ

Одним из основных путей изучения механизмов химических реакций является кинетический подход [16, 17]. Под механизмом реакции обычно принято понимать совокупность химических стадий, из которых складывается процесс [5, 18]. В более широком смысле слова механизм включает также основные кинетические закономерности процесса, такие как установление активных компонентов реакции, соотношений между скоростями отдельных стадий и т. д. [4, 13, 19—22] (для определенности в [22] такой механизм назван кинетическим типом механизма реакции).

Методика моделирования при кинетическом подходе основывается, с одной стороны, на кинетических закономерностях реакций разных классов, а с другой стороны — на планировании эксперимента, позволя-

ющем выделить и количественно изучить некоторые небольшие фрагменты общей кинетической схемы [4, 17]. Последовательное применение этого подхода позволяет установить механизм всего процесса, включая кинетические параметры стадий. Действительно, большинство известных в настоящее время механизмов получены именно таким образом [8—10, 17, 23]. Успехи этого метода в значительной степени связаны с развитием представлений о цепных радикальных реакциях [1, 24, 25].

Процедура моделирования при кинетическом подходе включает три основных этапа [4, 5, 17, 22, 26]: 1) целенаправленный сбор информации, включая составление предполагаемой кинетической схемы процесса; 2) выбор экспериментальных методик на основании данных, полученных на первом этапе; планирование и проведение экспериментов; 3) кинетико-математический анализ. Применение методов вычислительной математики и качественной теории дифференциальных уравнений на всех трех этапах моделирования [9] позволило в качестве объекта исследования выделить кинетическую модель процесса (т. е. систему дифференциальных уравнений химической кинетики) [17, 27]. Задачи построения таких моделей сводятся к задачам восстановления правых частей в системах дифференциальных уравнений, получившим название обратных задач математической физики [28—30]. Таким образом, обратные задачи химической кинетики в широком смысле слова — это задачи установления механизма реакции [9, 17, 31]. По сути дела обратные задачи заключаются в распространении кинетического подхода на те процессы, модели которых не могут быть исследованы без применения вычислительной техники.

Конкретное содержание каждого этапа исследования механизма определяется в первую очередь целью составления математической модели [5]. Соответственно можно выделить два больших класса обратных задач [32]; к первому классу относят обратные задачи, применяемые как метод исследования механизмов сложных химических реакций, ко второму — обратные задачи, в которых математические модели являются средством решения практически важных задач управления, оптимизации, прогнозирования и т. д. (целевые обратные задачи).

Традиционная постановка обратных задач химической кинетики [4, 17, 18, 32, 33] ставит во главу угла константы скорости элементарных реакций. Считается, что если известны величины всех констант, то математическая модель процесса определена и ее можно использовать для решения целевых задач. Для реакций простых типов такая постановка задачи [18, 35] корректна, причем по сути дела вопросы получения математических моделей, установления их адекватности и оценки параметров решаются одновременно.

Однако нельзя механически применять такую постановку обратной задачи при рассмотрении реакций сложных типов (цепные, автокаталитические и т. п. процессы), в том числе и потому, что обратные задачи применительно к сложным процессам решаются, как правило, в условиях острого дефицита экспериментальных данных, вследствие чего получаемые решения неоднозначны [4, 17—22, 33—36]. Именно эта неоднозначность и вызвала в свое время естественное недоверие экспериментаторов к результатам решения обратных задач [33, 35]. Очевидно, что неоднозначность получаемого решения можно устранить путем совершенствования только экспериментальной техники, а не численных методов [30]. Таким образом, необходима некоторая модификация постановки обратных задач [30].

Прежде всего заметим, что постановка обратной задачи для реакций сложных типов должна меняться в зависимости от цели построения модели и от объема априорной информации о механизме процесса. Так, для процессов с заранее известными кинетическими закономерностями (т. е. с известным кинетическим типом механизма реакции [22]) целью исследования может являться определение неизвестных констант скорости. В этом случае для решения задачи используют специальные кинетические эксперименты [4, 18, 23, 33, 37—40]. Как правило, такие за-

дачи оказываются корректными при достаточном объеме экспериментальных данных. Необходимость разработки специальных экспериментальных методик практически для каждой конкретной задачи, их уникальность и дороговизна привели к тому, что они используются сравнительно редко, если целью исследования является получение математической модели процесса, адекватно отражающей основные кинетические закономерности его протекания. В этом случае для решения задачи используют экспериментальные методы, позволяющие регистрировать кинетику изменения концентраций сравнительно устойчивых компонентов реакции [4, 18] или стационарные скорости реакций [4, 8, 10—14]. Математическая модель процесса в этой ситуации определяется не самими константами скорости, а некоторыми их комбинациями [9, 10, 17—23, 41—46], нахождение которых иногда может быть целью решения обратной задачи — параметрической идентификации [42].

Основной недостаток кинетического подхода при наличии такой экспериментальной информации заключается в том, что измерения относятся к скоростям медленных стадий и не дают информации о скоростях и наличии более быстрых стадий [48], т. е. о кинетических закономерностях превращения активных компонентов реакции. Очевидно, что при отсутствии априорной информации об этих закономерностях постановка задачи параметрической идентификации становится бессодержательной, и на первый план выступает задача идентификации механизма (точнее, кинетического типа механизма) реакции. Действительно, кинетическая схема процесса не содержит информации об активности компонентов реакции и об относительном вкладе стадий в суммарный процесс. При отсутствии этой информации невозможно заранее выделить комбинации констант, определяющие протекание процесса. Соответственно меняется конкретная цель исследования, которая при этом и заключается в установлении кинетических закономерностей, т. е. возможного механизма реакции [13, 21, 26].

Наиболее очевидный путь получения информации, необходимой для установления возможного механизма, заключается в непосредственном экспериментальном измерении изменяющейся концентрации промежуточных активных компонентов реакции. Однако, как уже указывалось, дороговизна и сложность методик существенно ограничивают применение этого подхода [4, 17, 23, 37, 49]. Доступность экспериментальных методов регистрации кинетики превращения «медленных» компонентов реакции или стационарных скоростей стадии привела к тому, что именно такой эксперимент стал основным способом установления возможного механизма реакции. Зависимость начальных или стационарных скоростей, периодов индукции и других макрокинетических параметров от условий опыта, например от начальных концентраций, часто действительно позволяет установить механизм реакции [8—15, 23], на основании которого возможно построение адекватной математической модели.

Обратные задачи химической кинетики, являясь результатом естественного расширения кинетического подхода, обладают всеми достоинствами, но и всеми недостатками последнего. В его рамках невозможно доказать, что установлен истинный механизм реакции [48], можно говорить лишь о непротиворечивости математической модели, которая соответствует полученному механизму, — имеющимся экспериментальным данным [4, 19], т. е. о возможности реализации этого механизма. Именно в этом смысле и следует понимать термин «идентификация».

Математические и вычислительные аспекты проблемы достаточно полно отражены в литературе, и здесь мы назовем лишь некоторые проблемы математического характера, решение которых определяет реальную возможность постановки обратных задач химической кинетики: 1) планирование эксперимента [13, 30, 42, 49, 50]; 2) выбор функционала, определяющего степень близости между экспериментальными и расчетными значениями наблюдаемых переменных [26, 42, 50—54]; 3) выбор метода интегрирования систем дифференциальных уравнений химической кинетики [4, 13, 17, 20, 26, 55—63]; 4) выбор метода минимизации функционала [4, 11, 13, 19—21, 42, 50, 52—55, 63—74].

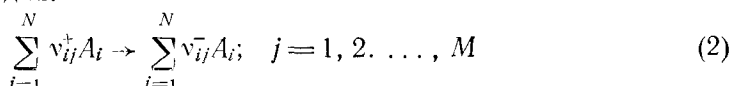
### III. ПРЯМЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В химической кинетике протекание процесса определяется изменением концентраций компонентов реакции во времени. Эта зависимость является той информацией, которую получают, исследуя химический процесс. Под прямой задачей [18] понимают получение этой же информации путем математического моделирования химического процесса. Для определенности будем рассматривать процессы, для которых изменение концентраций компонентов реакции ( $x$ ) однозначно задается задачей Коши:

$$\frac{dx}{dt} = f(x); \quad x(0) = x^0 \quad (1)$$

Данная система [6, 17, 27] является кинетической моделью химического процесса. Вид правых частей уравнений (1) определяется совокупностью кинетических постулатов [17, 75], которые для процессов изотермической равновесной химической кинетики в закрытых системах, в основном рассматриваемых в настоящей работе, могут быть сформулированы следующим образом.

1. Химический процесс может быть представлен в виде совокупности элементарных стадий:



где  $A_1, A_2, \dots, A_N$  — компоненты, участвующие в реакции;  $\nu$  — стехиометрическая матрица ( $\nu_{ij} = \nu_{ij}^+ - \nu_{ij}^-$ ; знаки плюс и минус соответствуют стехиометрическим коэффициентам при компонентах, вступающих в  $j$ -ую реакцию и образующихся в ней).

2. Связь скорости элементарной стадии  $\omega_j$  с концентрациями участвующих в ней компонентов реакции ( $x_i = [A_i]$ ) определяется законом действующих масс:

$$\omega_j = k_j \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_{ij}^+} \quad (3)$$

где  $k_j$  — константа скорости  $j$ -той стадии.

3. Полная скорость превращения  $j$ -го компонента реакции определяется принципом независимости протекания элементарных стадий:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \omega_j \quad (4)$$

Таким образом, для рассматриваемой ситуации кинетическая модель процесса задается: 1) стехиометрической матрицей  $\nu$  и 2) начальными значениями концентраций и величинами констант скорости.

Кинетическая модель должна отражать асимптотический характер протекания химических процессов (быстрое установление стационарных режимов по концентрациям активных компонентов и пренебрежимо малый вклад скоростей некоторых стадий в скорости изменения концентрации компонентов реакции). Представим (1) в следующем виде:

$$\tau_i \frac{dx_i}{dt} = \varphi_i(x, k); \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (5)$$

$$x(0) = x^0$$

где

$$\varphi_i(x, k) = \sum_{j=1}^M H_{ij} \nu_{ij} \omega_j \quad (6)$$

Здесь  $k = (k_1, k_2, \dots, k_M)$  — вектор констант скорости,  $\tau_i$  и  $H_{ij}$  — параметры. Отметим, что (1) является частным случаем (5), когда  $\tau_i = 1$  для всех значений  $i$ , а элементы матрицы  $H_{ij}$  определены для  $\nu_{ij}$  отличных от нуля, и равны 1.

Определим кинетическую модель как частную по отношению к (1), если существуют такие параметры  $\tau$  и  $H$ , входящие в (5), что при  $\tau_s \rightarrow 0$   $s = p + 1, \dots, N$ ,  $H_{mn} \rightarrow 0$  система (1) переходит в систему:

$$\frac{dx_i}{dt} = \varphi_i(x, k); \quad i = 1, 2, \dots, p$$

$$0 = \varphi_i(x, k); \quad i = p + 1, \dots, N$$
(7)

такую, что на некотором интервале времени  $t \in (t_1, t_2)$ , и в некоторой области начальных концентраций  $x^0 \in X$  выполняется неравенство

$$|x(t) - \tilde{x}(z)| < \varepsilon$$
(8)

где  $\tilde{x}(t)$  — решение (7), а  $\varepsilon$  — некоторая заданная точность (например, точность численного интегрирования системы (1)). Для удобства полагаем, что метод стационарных концентраций применим к последним  $N - p$  компонентам реакции. Параметры  $H_{mn}$  положим равными нулю, если скоростью  $n$ -той стадии в  $m$ -том уравнении можно пренебречь.

Поставим [32, 42] в соответствие вектору  $x(t)$ , являющемуся решением систем (1) или (7), вектор наблюдений  $\eta(t)$ , в котором учтем как неполноту, так и ошибки измерений:

$$E(\eta(t)) = Rx(t)$$
(9)

где  $E$  — символ математического ожидания случайной величины,  $R$  — квадратная матрица. В общем случае, например при проведении спектрометрических измерений, матрица  $R$  может быть недиагональной и включать спектральные параметры. Однако довольно часто матрица  $R$  диагональна, т. е. измеряются сами концентрации, причем диагональные элементы  $R$  совпадают с параметрами вектора  $\tau$  или  $\text{rank}(R) < N - p$ . Именно такая ситуация и будет в основном анализироваться в настоящей работе.

Процедуру, ставящую в соответствие вектору-функции  $i(x, k)$ , построенной по (1), вектор  $\eta(t)$ , назовем общей прямой задачей и будем считать задачу полной, если  $\text{rank}(R) = N$ ; в противном случае будем считать ее укороченной [32]. Процедуру, ставящую в соответствие вектору-функции  $\varphi(x, k)$ , построенной по (7), вектор  $\eta(t)$ , назовем частной прямой задачей.

Таким образом, каждая прямая задача определяется правилами построения правых частей, стехиометрической матрицей, кинетическими параметрами и законом ( $R$ ), связывающим точное решение  $x(t)$  с вектором наблюдений  $\eta(t)$  [32]. Для частных прямых задач необходимым промежуточным звеном между правилами построения правых частей, включающих задание стехиометрической матрицы и правилами, определяющими кинетические параметры и закон  $R$ , является правило, в соответствии с которым осуществляется переход к системе дифференциально-алгебраических уравнений (7).

Очевидно, что в зависимости от значений констант скорости, выбранных интервала времени и области начальных концентраций решению общей прямой задачи будут соответствовать (в смысле выполнения неравенства (8)) различные частные задачи. Поэтому прежде чем формулировать обратные задачи, рассмотрим классификацию частных кинетических моделей.

#### IV. ЧАСТНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Разделим кинетические модели на два больших класса. Для моделей 1-го класса (условно называемого «цепным») среди алгебраической части системы (7) нет линейно зависящих уравнений. Для моделей 2-го класса («каталитического») некоторые алгебраические уравнения в (7) линейно зависимы. С точки зрения кинетики это означает, что в «цепных» процессах не устанавливается стационарный режим по концентрациям исходных компонентов реакции, тогда как в «каталитических» процессах возможно установление стационарного режима по кон-

центрации катализатора, являющегося исходным веществом. Для «каталитических» процессов исключим из (7) линейно зависимые уравнения и дополним систему уравнениями материального баланса. Учитывая, что некоторые концентрации, входящие в баланс, могут быть пренебрежимо малы, введем в уравнение баланса параметры  $\tilde{h}$ . Например, для случая, когда в системе имеется одно уравнение, являющееся линейной комбинацией остальных

$$\sum_{i=p+1}^N \tilde{h}_i x_i = c^0 \quad (10)$$

где  $\tilde{h}_i = 0$ , если концентрацией  $i$ -того компонента реакции в (10) можно пренебречь, и  $\tilde{h}_i = 1$  в противном случае;  $c^0$  — начальная концентрация катализатора.

Очевидно, что выбор элементов вектора  $\tau$  и матрицы  $H$  в общем случае не является произвольным. Так,  $\tau_i$  может равняться нулю только для промежуточных компонентов реакции или для катализатора. При этом выбор  $\tau_i = 0$  в значительной мере определяет выбор элементов матрицы  $H$ . Действительно, для того, чтобы выполнялось условие стационарности по всем промежуточным компонентам реакции, необходимо, чтобы была разрешимой система [18]:

$$\sum_{j=1}^M v_{jl} \mu_j = 0 \quad (11)$$

где  $l$  — номера промежуточных компонентов реакции (пусть  $l = p_1 + 1, \dots, N$ , где  $p_1 < p$ );  $\mu_j$  — стехиометрические числа стадий.

Сумма стадий, взятых с соответствующими стехиометрическими числами, которые выбраны таким образом, чтобы суммарное стехиометрическое уравнение реакции не включало промежуточных частиц (для стационарного режима — активных промежуточных частиц), называется маршрутом реакции [76—79] и определяет некоторую общую кинетическую модель меньшей размерности:

$$\frac{dy}{dt} = f(y, \kappa); \quad y(0) = y^0; \quad y = (y_1, y_2, \dots, y_p) \quad (12)$$

где  $y_i = x_i$  при  $i = 1, 2, \dots, p_1$ .

Очевидно, что выбор стехиометрических чисел должен обеспечить выполнение равенства (11) для  $l = p_1 + 1, \dots, N$  и невыполнение его для  $l = p_1 + 1, \dots, p$ . При этом элементы матрицы  $H$  должны равняться 1, если соответствующие  $\mu_j \neq 0$ , и нулю в противном случае. Элементы  $H$ , не входящие в алгебраическую часть (7), выбираются произвольно.

Проиллюстрируем эту процедуру на примере каталитической реакции [18]:

	Стадии	Маршруты		
		I	II	III
(1)	$E + S \rightarrow ES$	1	1	2
(—1)	$ES \rightarrow E + S$	1	0	1
(2)	$ES \rightarrow E + P$	0	1	1

Здесь  $S$  — субстрат,  $E$  — катализатор,  $P$  — продукт реакции. В предположении о стационарном характере протекания реакции уравнение, определяющее условие стационарности, имеет вид:

$$\mu_1 - \mu_{-1} - \mu_2 = 0 \quad (13)$$

Выбирая наименьшие положительные целочисленные решения этого уравнения, получим, что в данной системе могут реализоваться три маршрута (I—III), причем каждая пара маршрутов линейно независима.

Рассмотрим уравнение баланса:

$$\tilde{h}_1 [E] + \tilde{h}_2 [ES] = [E]^0 \quad (14)$$

Очевидно, что возможны три способа выбора параметров  $\tilde{h}_i$  в уравнении (14): 1)  $\tilde{h}_1=\tilde{h}_2=1$ ; 2)  $\tilde{h}_1=1, \tilde{h}_2=0$ ; 3)  $\tilde{h}_1=0, \tilde{h}_2=1$ . Таким образом, в данной системе одной общей кинетической модели могут формально соответствовать девять частных моделей. Например, для второго маршрута существует следующая частная модель:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -k_1x_1x_3 \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2x_4 \\ k_1x_1x_3 - k_2x_4 &= 0 \\ x_4 &= x_3^0\end{aligned}$$

где  $x_1=[S]$ ;  $x_2=[P]$ ;  $x_3=[E]$ ,  $x_4=[ES]$ . При этом соответствующая этой частной модели общая кинетическая модель меньшей размерности имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -k_2x_3^0 \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2x_3^0\end{aligned}$$

Отметим, что получение общей кинетической модели меньшей размерности возможно только в случае, если алгебраическая часть системы (7) разрешима в явном виде относительно концентраций тех компонентов реакции, по которым устанавливается стационарный режим [19]. Однако асимптотический характер поведения кинетических систем существенно увеличивает возможность получения явного вида таких моделей. Так, например, это удалось сделать для весьма сложных процессов совместного окисления углеводов [80, 81].

Каждой совокупности чисел  $\tau_i$ ,  $H_{ij}$ ,  $\tilde{h}_i$  соответствует определенный асимптотический вид системы (1) или определенная кинетическая особенность протекания реакции. В работе [80] каждому такому виду поставлен в соответствие определенный режим протекания реакции. При изменении области задания начальных концентраций или при изменении степени конверсии может происходить смена режима. Совокупность режимов, которые могут реализоваться в системе при заданных значениях констант скорости определяет кинетический тип механизма реакции [22]. Очевидно, что каждому кинетическому типу механизма реакции соответствует некоторая область в пространстве констант скорости, в которой проявляются определенные асимптотические свойства системы (1). В [22] эта область определялась лишь для «цепных» процессов (в виде соотношений скоростей элементарных стадий).

Решение прямых задач химической кинетики сравнительно редко является самоцелью; обычно эти задачи (как математическая проблема интегрирования систем (1) или (7)) являются составной частью обратных задач. Можно указать лишь одно важное направление, связанное с собственно их решением: выяснение вопроса о том, какие частные кинетические модели соответствуют общей модели (в смысле выполнения неравенства (8)) при известных значениях констант скорости или в некоторой области констант скорости и заданных областях начальных концентраций и интервала времени [4, 17, 26, 63, 82, 83].

Иными словами, эта задача заключается в установлении кинетического типа механизма реакции. Так, например, при решении задачи для реакции окисления метана показано [26, 63], что до 1600—1700 К протекание процесса определяется цепным, а при более высоких температурах — свободнорадикальным режимом протекания реакции; для реакции окисления этана [84] кинетический тип механизма реакции определяется режимом, в котором вырожденное разветвление связано с распадом надмуравьиной кислоты или надперекисного радикала, а не с реакцией  $\text{CH}_2\text{O}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ , как предполагалось ранее. В работе [85] рассматривалось пять, а в [17] — шесть режимов протекания реак-

ции горения водорода в зависимости от условий. Режимы протекания реакций жидкофазного окисления углеводородов исследовались в [4, 81, 86]. В работах [87, 88] решение прямой задачи проводили с целью проверки соответствия приближенной формулы для вычисления периода торможения в процессе ингибированного окисления углеводородов, которая была получена на основании частной кинетической модели, точным значениям этой величины, получаемой решением общей прямой задачи.

## V. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Если рассматривать прямые задачи как задачи нахождения одной реализации  $\eta(t)$  некоторой структуры, определенной правилами построения (1), (9) или (7), (9), то обратные задачи естественно интерпретировать как восстановление элементов этой структуры по выборке наблюдений  $\eta(t)$  [32]. При этом правила построения реализации  $\eta(t)$  рассматриваются как статистические гипотезы.

Рассмотрим эти гипотезы для процессов изотермической химической кинетики, в которых предполагаются известными:  $P_1$ — матрица  $v_{ij}$ ;  $P_2$ — закон, связывающий скорость элементарной стадии с концентрациями, например (3);  $P_3$ — выражение для полной скорости превращения всех компонентов реакции, например (4);  $P_4$ — предельный переход, которому соответствует решение частной прямой задачи, или отсутствие такого перехода;  $P_5$ — значения кинетических параметров.

Система гипотез  $P_1$ — $P_5$  определяет общую кинетическую модель и соответствующую ей частную модель. Дополним эту систему гипотезами  $S$ , определяющими модель наблюдений, в которых предполагаются известными:  $S_1$ — матрица  $R$ ;  $S_2$ — вид распределения ошибки эксперимента (с точностью до параметров);  $S_3$ — параметры этого распределения.

Эта система позволяет построить гипотетическое решение прямой задачи и сравнить его с имеющимся массивом экспериментальных данных  $\eta(t)$ . Естественно рассматривать обратные задачи химической кинетики как задачи восстановления неизвестных гипотез в этой системе по известному массиву  $\eta(t)$ . Обратные задачи, связанные с восстановлением гипотез  $S_2$ — $S_3$ , выходят за рамки настоящей работы. Их восстановление требует, как правило, постановки специальных статистических экспериментов.

Вид матрицы  $R$  в большинстве случаев известен точно. При проведении различных спектрометрических измерений в матрицу  $R$  часто входят неизвестные параметры (например, коэффициенты поглощения при спектрофотометрических измерениях) [72], которые также подлежат восстановлению при решении обратных задач. Однако для простоты будем полагать, что матрица  $R$  полностью определена.

Нетрудно заметить, что при постановке прямой задачи возникает иерархия гипотез  $P_i$ , заключающаяся в том, что гипотезе  $P_s$  не может быть придано конкретное содержание, если не сформулирована гипотеза  $P_{s-1}$ . Из иерархии гипотез следует бессодержательность постановки обратной задачи как задачи восстановления гипотезы  $P_s$ , если неизвестна гипотеза  $P_{s-1}$ . Очевидно, например, что постановка задачи нахождения констант скорости не имеет смысла, если априори не известно, выполняется ли закон действующих масс.

Как правило, имея массив наблюдений, заранее можно сказать, имеем ли мы дело с полным ( $\text{rank}(R) = N$ ) или укороченным ( $\text{rank}(R) < N$ ) решением прямой задачи. Иначе обстоит дело с вопросом о том, является ли этот массив результатом решения общей или частной прямой задачи. На самом деле в реальной ситуации мы всегда имеем дело с решением общей задачи, а предельный переход к частной задаче является лишь математическим отражением закономерностей протекания химических реакций.

Будем называть обратную задачу общей, если известно, что не существует такого предельного перехода, при котором при заданной точ-



ности эксперимента невозможно отличить решения общей и частной прямых задач. В противном случае назовем ее частной обратной задачей.

Одними и теми же физико-химическими причинами обусловлены и асимптотический характер поведения химических процессов, и сложность экспериментальной регистрации изменения концентраций всех компонентов реакции. Времена, за которые протекание процесса начинает определяться частной кинетической моделью, составляют миллионные (и менее) доли секунд. Это создает экспериментальные сложности для исследования кинетики до выхода на стационарный режим. Кроме того, ввиду высокой активности «быстрых» компонентов реакции их концентрация мала (до  $10^{-12}$  моль/л) и ее экспериментальное определение в настоящее время также вызывает трудности. Таким образом, дефицит экспериментальных данных, имеющихся в распоряжении исследователя при решении обратных задач, имеет глубокие физико-химические корни, а успех решения во многом определяется наличием априорных данных об изучаемом процессе [22].

Степень изученности химического процесса, т. е. наличие сведений по пунктам  $P_1$ — $P_5$ , определяет уровень обратных задач [32]. Нулевой уровень соответствует случаю, когда все положения, формирующие прямую задачу, включая параметры, известны. Обратная задача на этом уровне заключается в проверке адекватности общей или частной кинетической модели имеющемуся массиву экспериментальных данных. Обратные задачи этого уровня решались, например, в работах [89—91]. Очевидно, что каков бы ни был уровень обратной задачи, вопрос об адекватности будет являться первым, на который необходимо получить ответ при ее решении.

К первому уровню относится обычная формулировка обратных задач, как задач определения неизвестных кинетических параметров [5, 14, 17—22, 26, 35, 41—45] в предположении, что сведения о  $P_1$ — $P_4$  заранее известны. В работе [42] применен системный подход [92] к рассмотрению математических моделей химической кинетики. Под моделью понимают правило преобразования входных переменных в выходные, установленное на основе анализа причинно-следственных связей [93]:

$$\eta(x(t)) = B\{t, \varepsilon, \theta\} \quad (15)$$

где  $B\{\cdot\}$  — некий оператор, преобразующий переменные  $t$ ,  $\varepsilon$  и  $\theta$  (где  $t$  — время,  $\varepsilon$  — случайные факторы,  $\theta$  — неизвестные параметры) в наблюдаемые переменные  $\eta$ . Следуя предложенной в [42] терминологии, определим обратную задачу первого уровня как задачу параметрической идентификации, возникающую в случае, если структура модели, выражаемая оператором  $B\{\cdot\}$ , известна априори. В противном случае возникают задачи структурной идентификации — обратные задачи более высоких уровней. Задачи второго уровня связаны с восстановлением гипотезы  $P_4$  при заданных  $P_1$ — $P_3$ , т. е. с установлением кинетического типа механизма реакции.

Задачи третьего и четвертого уровней связаны с восстановлением основных постулатов химической кинетики. В достаточно многих случаях, например, при рассмотрении реакций, протекающих в условиях высокой плотности потока внешней энергии (ударные трубы, молекулярные пучки, плазмохимические процессы и т. д.) нельзя пользоваться обычной аррениусовской кинетикой [26, 40, 63]. Для правильного написания кинетических постулатов необходимо найти распределение возбужденных частиц по состояниям. Таким образом, данные задачи относятся к обобщенной неравновесной химической кинетике [94] и далеко выходят за рамки настоящего обзора. Анализ работ, связанных с неравновесной химической кинетикой, показывает, что как правило математические модели для таких процессов получают в рамках не кинетического, а физико-химического подхода [17].

Задачи пятого уровня связаны с выбором одного из нескольких вариантов кинетических схем процесса. Если каждый такой вариант (ги-

позе) не вызывает необходимости формулировать заново основные постулаты химической кинетики, то ему соответствует определенная частная кинетическая модель. Таким образом, в случае равновесной аррениусовской химической кинетики задачи второго и пятого уровней фактически относятся к одному уровню.

## 1. Обратные задачи первого уровня

При рассмотрении задач на этом уровне необходимо учитывать полноту и общность постановки прямой задачи, с помощью решения которой, как предполагается, получена выборка  $\eta_{ij}$ . Если имеется полное решение общей прямой задачи, т. е. экспериментально определена кинетика изменения концентраций всех компонентов реакции в интервале времени  $t \in [0, T]$ , задача поставлена корректно [34, 36, 45]. Вопрос о корректности постановки обратной задачи для случая, когда имеется укороченное решение общей прямой задачи (измеряются не все компоненты реакции) или полное решение частной задачи (измеряются все компоненты в стационарном режиме), выясняется для каждой конкретной задачи. В общем случае (укороченное решение частной задачи) задача, как правило, оказывается некорректной [4, 17, 18, 20—22, 33—36, 41—45, 95]. С физико-химической точки зрения такая постановка задачи эквивалентна попытке извлечь из эксперимента больше информации, чем в нем содержится [4, 19]. Действительно, решение частной укороченной прямой задачи в этом случае совпадает (в смысле выполнения (8)) с решением, полученным при интегрировании общей кинетической модели меньшей размерности (12).

Таким образом, попытка нахождения всех констант скорости сводится к восстановлению концентрационных зависимостей для «быстрых» компонентов реакции, которые в (12) вообще не входят [41]. С математической точки зрения причины, приводящие к невозможности решения задачи в традиционной постановке, состоят в следующем [54]: 1) в недостаточной информативности измерений; 2) в существенной нелинейности кинетических моделей по искомым константам; 3) в разнопорядковости исходных массивов экспериментальных данных; 4) в отсутствии информации об основных статистических характеристиках измерений. Эти причины являются следствием физико-химических особенностей процессов (асимптотический характер их поведения), рассмотренных выше.

Таким образом, решение задачи нахождения констант скорости вызывает затруднения не в результате каких-либо математических причин, а в силу сложности и трудоемкости получения достаточной экспериментальной информации [19, 20].

Вне зависимости от цели построения модели, обратная задача на первом уровне состоит из двух частей [20, 21]: первая, содержательная, часть включает проверку адекватности предполагаемой кинетической модели имеющейся выборке  $\eta_{ij}$  экспериментальных данных; вторая часть, целевая — извлечение из эксперимента той информации о механизме процесса, которая необходима для построения модели. То обстоятельство, что в области наблюдения процесс описывается некоторой частной кинетической моделью и поэтому однозначное определение констант скорости невозможно, явно указывает на способ модификации постановки обратной задачи. Первая часть задачи при этом заключается в нахождении функции из класса, определяемого системой (1), которая совпадает (в смысле (8)) с функцией из заданного класса (7), наилучшим образом описывающей экспериментальные данные. Возможность перехода к общей модели меньшей размерности (12) в ряде случаев позволяет сформулировать эту задачу как задачу нахождения функции из класса, определяемого уравнением (12). Однако, решив эту задачу, необходимо проверить, существуют ли константы скорости, имеющие физический смысл, при которых выполняется (8). Таким образом, первую часть обратной задачи первого уровня можно сформулировать следующим образом: существуют ли такие параметры  $k$  или  $\kappa$ , чтобы при за-

данном уровне значимости кинетическая модель не была отвергнута. Отсюда возникает наиболее часто встречающаяся постановка [14, 17, 26]: найти параметры  $k$  или  $\chi$ , обеспечивающие максимум функции правдоподобия.

Решив первую часть задачи, можно, исходя из цели построения модели, сформулировать вторую часть, которая может заключаться в нахождении неизвестных констант скорости  $k$ , неизвестных комбинаций констант  $\chi$  или в некотором целевом заключении о поведении процесса.

## 2. Задачи параметрической идентификации

Задача нахождения неизвестных констант скорости возникает, как правило, при наличии большого объема априорной информации о процессе, т. е. когда многие константы скорости и некоторые их соотношения известны. При этом проводят специальные кинетические экспериментальные исследования [37—39], позволяющие оценить или уточнить сравнительно небольшое количество констант. Подавляющее большинство значений констант скорости элементарных реакций, известных в настоящее время [35, 96], получены в результате такого подхода.

Так, например, целью исследования процесса взаимодействия фтора с водородом вблизи предела самовоспламенения являлось уточнение значений констант скорости реакций разветвления и обрыва энергетических цепей [72]. Эксперименты проводили в условиях развития разветвленно-цепного процесса, механизм которого и большинство констант скорости были известны [97]. Задача оказалась корректно поставленной, и требуемые параметры были оценены с помощью ЭВМ. Аналогичное исследование реакции горения водорода [52] позволило уточнить четыре из десяти констант скорости на основании зависимости максимальной концентрации радикалов от начальных условий. Решение таких обратных задач не вызывает принципиальных трудностей. Разработанные методики [10, 20, 26, 52, 53, 61, 83, 98] (см. также работы, цитированные в [42]) с успехом применялись как для этой цели так и для исследования реакций простых типов [18, 99, 100].

Часто практически важные свойства процесса определяются кинетикой изменения концентраций «медленных» компонентов реакции. В этом случае моделью процесса является система (12), и обе части обратной задачи первого уровня могут быть объединены в одной задаче идентификации параметров  $\chi$ . В ряде случаев параметры  $\chi$  сами определяют практически важные свойства исследуемого процесса, и их нахождение является целью решения обратной задачи, например в задачах тестирования [101, 102]. В такой постановке обратная задача также, как правило, оказывается поставленной корректно. Комбинации констант скорости оценены, например, для реакций пиролиза этана [20, 61], совместного окисления углеводородов [10, 81, 103], жидкофазного окисления тетралина [104], при исследовании распада гидроперекисей [105], инициированного окисления углеводородов в присутствии ингибиторов [101, 102] и т. д.

Особенно часто эта постановка обратных задач применяется при исследовании гетерогенно-каталитических реакций. Так, параметры  $\chi$  оценивали для реакций дегидрирования *n*-бутилена [106], взаимодействия метана с водяным паром [107], гидрирования альдегидов оксосинтеза [108], изомеризации высших олефиновых углеводородов [109], дегидрирования *n*-бутана [110], гидрирования фенола [13] и бензола [11], окисления окиси углерода [111] и т. д. Более подробную библиографию по решению обратных задач при исследовании гетерогенно-каталитических процессов можно найти в работах [5—15, 26, 27, 50].

Полученные комбинации констант скорости могут быть использованы для уточнения значений собственно констант скорости по данным соответствующего эксперимента или при использовании априорной информации о некоторых константах скорости [103].

### 3. Целевые обратные задачи

В предыдущем параграфе рассмотрена ситуация, при которой обе части обратной задачи [21, 62] решаются совместно. Корректность постановки задачи обеспечивает единственность решения задачи параметрической идентификации. Наличие такого решения позволяет проверить гипотезу об адекватности модели процесса. В общем случае переход к общей кинетической модели меньшей размерности не всегда оправдан: любой набор констант, удовлетворяющих физическому смыслу (или заданному виду частной кинетической модели) и обеспечивающих адекватное описание, определяет математическую модель, которая может использоваться для решения целевых задач.

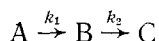
В качестве примеров решения первой части обратной задачи укажем на работы по моделированию процесса окисления тетралина [104], радиационно-инициированному изотопному обмену дейтерия с гидроксильными группами силикагеля [26], окислению метилакролеина [112], окислению этилбензола в присутствии ароматических аминов и соединений двухвалентной меди [113], сопряженному окислению углеводородов [114], окислению кокосового масла [115], сульфированию вторичных спиртов [116], каталитическому окислительному дегидрированию *n*-бутилена [117], окислительной регенерации алюмосиликатных катализаторов крекинга [118], циклоолигомеризации бутадиена [119], окислению метанола [120], фотоокислению полиолефинов [121], окислению антрагидрохинона [122], жидкофазному окислению *n*- и *m*-диизопропилбензолов [123], окислению окиси углерода [124], гидрохлорированию ацетилена [125] и т. д. В этих работах константы скорости использованы лишь как средство параметрической проверки гипотез об адекватности соответствующих математических моделей.

Когда вопрос об адекватности решен положительно и найдено решение (1), можно переходить к решению задачи, ради которой собственно и строилась математическая модель. Постановку таких целевых задач рассмотрим на примере задач кинетического прогнозирования [3, 126]. Пусть требуется проверить истинность утверждения, что целевая функция  $\varphi(x(k))$  принадлежит области  $u$ . У этой задачи может быть три решения: 1) «да», т. е.  $\varphi \in u$  и вероятность ошибки меньше  $\beta$ , 2) «нет», т. е.  $\varphi \notin u$  и вероятность ошибки меньше  $\alpha$ , и 3) мал объем экспериментальных данных для обоснованного ответа при заданных  $\alpha$  и  $\beta$ . Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — соответственно ошибки первого и второго рода.

### 4. Учет априорной информации при решении обратных задач первого уровня

Очевидно, что задачи первого уровня возникают при наличии достаточно большой априорной информации о механизме процесса: механизм должен удовлетворять целому ряду разнообразных требований, позволяющих сформулировать гипотезы  $\Pi_1, \dots, \Pi_n$ . На необходимость учета априорной информации при формулировке обратных задач указывалась в работах [14, 17, 20, 22, 26]. Область параметров, в которых требуется найти решение, ограничивалась некоторыми контрольными требованиями, из которых выделялись общие контрольные требования, справедливые для любой химической реакции, и частные определяемые на основе анализа имеющихся экспериментальных данных и априорной кинетической информации. К общим контрольным требованиям относят [17]: закон сохранения вещества, закон сохранения энергии и требование неотрицательности концентрации любого компонента реакции в любой момент времени. По сути дела эти требования являются проверкой правильности написания кинетической схемы и правильности интегрирования системы (1). В соответствии с развиваемой в настоящей работе терминологией, назовем контрольные требования общими, если они выделяют некоторый класс частных кинетических моделей, в рамках которого находится «истинная» модель, и частными, если они выделяют одну частную модель из этого класса.

Общие контрольные требования формируются на основе данных, полученных или имеющихся вне формально-кинетического подхода к построению математических моделей, и качественной информации об изучаемом процессе, которая, как правило, имеется у исследователя. Рассмотрим, например, последовательную химическую реакцию [127]:



Пусть экспериментально определяется изменение концентрации вещества С, соответствующее решению некоторой частной прямой задачи:

$$[C](t, k) = [A]^0 (1 - \exp(-k_{\text{эфф}} t)) \quad (16)$$

При отсутствии априорной информации о механизме процесса такому решению могут соответствовать две частные прямые задачи, определяемые частными контрольными требованиями: 1)  $k_1 > k_2$  и 2)  $k_1 \ll k_2$ ; соответственно  $k_{\text{эфф}} = k_2$  или  $k_{\text{эфф}} = k_1$ . Формально задача выходит за рамки 1-го уровня. При неформальном рассмотрении А и В — это реальные химические вещества, и возможность реализации той или иной частной прямой задачи определяется, по существу, прочностью химических связей в соответствующих молекулах. Таким образом, априорная информация о прочности связи в молекулах А и В позволяет сформулировать общие контрольные требования, в рамках которых и следует искать решение задачи. Например, если прочность связи больше в молекуле А, то общее контрольное требование имеет вид  $k_1 \ll k_2$ . К аналогичному результату приводит анализ полуколичественных данных о концентрации неизмеряемого промежуточного вещества В. Например, при  $\text{Max}[B](t) \ll$

$\ll [A]^0$  получаем  $k_1 \ll k_2$  и  $k_{\text{эфф}} = k_1$ . В работах [128, 129] области существования различных кинетических типов механизмов реакции жидкофазного окисления углеводородов и ингибированного фенолами окисления углеводородов связывали с прочностью связи R—H и температурой. Для этих двух классов реакций можно априори, исходя из энергии связи и температуры, выделить общие контрольные требования, в рамках которых и следует решать обратную задачу.

Качественная информация об изучаемом процессе может включать по крайней мере два рода сведений [22]: 1) полуколичественные данные о выходах тех или иных продуктов реакции или о концентрациях промежуточных компонентов реакции; 2) данные о каких-либо эффектах, наблюдаемых в системе, например, о критических явлениях, действии ингибирующих или иницирующих добавок и т. д. Математическая формализация таких сведений также позволяет выделить систему общих контрольных требований.

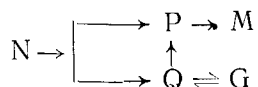
Вопрос о формализации контрольных требований, обеспечивающих ограничение области решения обратной задачи, рассмотрен в [14, 22, 26] и выходит за рамки настоящего обзора. Отметим только, что контрольные требования должны однозначно определять область в пространстве констант скорости, в которой реализуется заданная частная кинетическая модель процесса.

Очевидно, что общие контрольные требования однозначно определяют частную кинетическую модель лишь для хорошо изученных процессов, когда имеется большой объем априорной физико-химической информации. Такая информация, например, получена при установлении кинетических закономерностей каталитического действия трехъядерных кластеров оксоацетатов железохромового ряда в модельной реакции окисления аскорбиновой кислоты перекисью водорода [130]. Однако часто, например при исследовании фармакокинетических реакций [49], получение подобной информации сопряжено с серьезными экспериментальными трудностями даже для рассмотренного выше примера последовательных химических реакций. Тогда на первый план выступает задача идентификации кинетического типа механизма реакции — обратная задача второго уровня.

## VI. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

Неоднозначность решения обратной задачи в традиционной постановке выражается, с одной стороны, в вырождении минимума функционала, отражающего степень близости между экспериментальными и теоретическими значениями наблюдаемых переменных, а с другой стороны — в появлении у этого функционала локальных минимумов. В обоих случаях причиной неоднозначности является дефицит экспериментальных данных, проявляющийся в асимптотическом характере систем дифференциальных уравнений (1). До сих пор рассматривалась постановка задачи при условии вырождения минимума функционала; теперь рассмотрим постановки задач, связанные с наличием у функционала локальных минимумов. Формулировка обратной задачи как задачи выбора вариантов механизма, хорошо согласующихся с результатами экспериментальных исследований, возникла как естественная реакция исследователей-кинетиков на некорректность традиционной постановки [33].

В ранних работах варианты механизма (гипотезы о механизме) являлись частными случаями некоторой общей кинетической схемы, включающей все рассматриваемые в альтернативных вариантах механизма стадии процесса [13—15, 26, 57, 101, 102, 131]. Например, в работе [131] рассматривалось 8, а позднее в [50] — и 13 альтернативных механизмов окисления нафталина, являющихся частными случаями общего механизма:



Здесь N — нафталин, P — фталевый ангидрид, M — малсиновый ангидрид, Q — нафтахинон и G — газообразные продукты.

Необходимость постановки задачи выбора возможного механизма диктовалась экспериментально доказанной некорректностью традиционной постановки задачи [20, 26]. Действительно, если бы задача была корректной, то для тех стадий, которые «не идут» (реакции протекают с пренебрежимо малыми скоростями), при решении обратных задач были бы получены константы скорости, близкие к нулю. Однако даже в случае модельных задач [26] этого не происходит.

Наличие локальных минимумов функционала в случае механизмов, из которых не может быть исключена ни одна стадия, диктовала необходимость усложнения понятия «вариант механизма». Так, в работах [13, 22] в это понятие включали соотношения скоростей отдельных стадий, а в [20, 22] — различные предположения об активности промежуточных компонентов реакции. В [22] показано, что все эти гипотезы являются частным случаем описания экспериментальных данных некоторым асимптотическим видом полной системы дифференциальных уравнений (1).

Необходимость структурной идентификации кинетических моделей возникает при формальном подходе [20] к исследованию любого достаточно сложного процесса. Так, в [22] рассмотрена модельная реакция инициированного цепного расщепления вещества M с квадратичной гибелью активных центров R, определяемая следующей кинетической схемой:

Стадии	Маршруты						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
(1) $\xrightarrow{w_1} R$	1	2	0	1	2	0	0
(2) $M \rightarrow R$	1	0	2	1	0	2	0
(3) $R + M \rightarrow R + \Pi$	0	0	0	1	1	1	1
(4) $2R \rightarrow \text{обрыв цепи}$	1	1	1	1	1	1	0

Если экспериментальная зависимость  $[M]^{\text{экс}}(t)$  определяется решением общей прямой задачи меньшей размерности

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{\text{эфф}}[M]; \quad [M](0) = [M]^0$$

то экспериментальные данные будут описываться кинетической моделью, соответствующей маршруту III:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_2[M]$$

и моделью, соответствующей циклическому маршруту VII, где концентрация активных центров определяется маршрутом II:

$$\frac{d[M]}{dt} = -\kappa[M]$$

где  $\kappa = k_3(\omega_1/k_4)^{1/2}$ .

Аналогичная ситуация уже рассматривалась выше для случая последовательной химической реакции [127]. Существование нескольких частных кинетических моделей, одинаково хорошо описывающих экспериментальные данные, показано, например, в работах [26, 114], а существование локальных минимумов функционалов, в которых качество описания экспериментальных данных различно, в [20, 115, 132]. Таким образом, возникает необходимость в некоторой процедуре перебора локальных минимумов, позволяющей найти единственное решение задачи идентификации механизма реакции или показать неединственность решения.

Как видно из рассмотренных примеров, локальные минимумы возникают в областях пространства констант скорости, соответствующих различным частным кинетическим моделям [21]. Предположение о том, что в области реализации того или иного кинетического типа механизма реакции могут существовать локальные минимумы, позволило авторам работы [22] свести задачу перебора локальных минимумов к задаче разбиения пространства констант скорости на участки, в которых выполняются определенные асимптотические свойства системы (1). Это создает возможность распространения подхода, применяемого при выборе возможной схемы процесса [13—15, 26, 50, 102, 131], на проблему идентификации кинетического типа механизма реакции [22, 80]. Таким образом, решение задачи на этом уровне (когда гипотезы  $\Pi_1$  —  $\Pi_3$  известны) определяется следующей процедурой [80]:

- 1) формализация качественных сведений о процессе в виде системы контрольных требований, общих для всех альтернативных гипотетических механизмов;

- 2) формулировка гипотез и выделение систем частных контрольных требований, отличающих одну гипотезу от другой (с учетом возможной смены режима протекания реакции);

- 3) выбор для каждой гипотезы начальных значений констант скорости, обеспечивающих выполнение контрольных требований (общих и частных) и проведение параметрической проверки адекватности соответствующих математических моделей;

- 4) статистический анализ результатов проверки каждой гипотезы;

- 5) последовательное планирование дискриминирующего эксперимента;

- 6) представление результатов решения задачи.

В настоящее время накоплен достаточно большой опыт решения задач в такой постановке. Например, таким путем осуществлен выбор наиболее вероятного механизма радиационно-инициированного изотопного обмена дейтерия с гидроксильными группами силикагеля [26], исследование механизма образования метана при пиролизе этана [133], установление возможного механизма окисления антрагидрохинона молекулярным кислородом [122], исследование каталитического гидрирования фенола и конверсии метана [13], моделирование кинетики жидкофазного окисления тетралина [104], идентификация механизма ингибированного жидкофазного окисления углеводородов [101, 102] и т. д. В основном в этих работах рассматривали гипотетические механизмы, отличающиеся набором элементарных стадий, а предельные переходы к системам дифференциально-алгебраических уравнений считали известными априори.

Обилие кинетических типов механизмов реакции, которые могут формально реализоваться в рамках сложной схемы, и иногда весьма значительные затраты машинного времени на проверку каждого гипотетического механизма ограничивают возможность применения такого подхода. Перечислим некоторые приемы, позволяющие преодолеть эти трудности, облегчить и ускорить решение [22, 80]. Во-первых, использование априорной информации для сокращения числа рассматриваемых гипотез. Во-вторых, планирование и проведение эксперимента, имеющего целью качественное сопоставление основных наблюдаемых кинетических закономерностей с закономерностями, получаемыми при использовании различных частных кинетических моделей. Например, сопоставление найденного на опыте отношения начальных скоростей расходования метилакролеина и накопления метакриловой кислоты с таким же отношением, вытекающим из разных гипотез о механизме реакции, позволило исключить ряд гипотез из рассмотрения [80]. В-третьих, планирование и проведение эксперимента, позволяющего проводить последовательное уточнение механизма по мере увеличения объема экспериментального материала. Например, в работе [115] такой подход позволил на каждом этапе обработки результатов анализировать не более трех гипотетических кинетических типов механизма реакции.

\* \* \*

Итак, обратные задачи можно рекомендовать экспериментатору как метод, облегчающий сложную процедуру установления механизмов химических реакций, а рассматривая обратные задачи как обобщение кинетического подхода к построению математических моделей,— как метод исследования механизмов сложных реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Химическая физика. Черноголовка: Изд. ОИХФ АН СССР, 1973. 56 с.
2. Эмануэль П. М. В сб.: Окисление углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 9.
3. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
4. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984.
5. Слинько М. Г. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 78.
6. Слинько М. Г. Там же, 1969, т. 9, с. 957.
7. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1970.
8. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
9. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
10. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. М.: Химия, 1973.
11. Островский Г. М., Волин Ю. М. Методы оптимизации химических реактивов. М.: Химия, 1967.
12. Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968.
13. Снаговский Ю. С., Островский Г. М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976.
14. Иоффе И. И., Письмен П. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Наука, 1965.
15. Кафаров В. В., Писаренко В. И. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 193.
16. Horn I., Jackson R. Arch. Ret. Mec. Anal., 1972, v. 47, p. 81.
17. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.
18. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.
19. Димитров В. И., Брин Э. Ф. В кн.: Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.
20. Брин Э. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973.
21. Брин Э. Ф., Павлов Б. В. В сб.: Нестационарные процессы в катализе, ч. I. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1983, с. 113.
22. Павлов Б. В., Брин Э. Ф. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 339.
23. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
24. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.



25. Семенов Н. Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969.
26. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. М.: Наука, 1969.
27. Яблонский Г. С., Спивак С. И. Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977.
28. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
29. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1980.
30. Математическая теория планирования эксперимента. М.: Наука, 1983.
31. Вольперт А. И. Качественные методы исследования уравнений химической кинетики. Черноголовка: Изд. ОИХФ АН СССР, 1976.
32. Брин Э. Ф., Померанцев А. Л. В сб.: Математические методы в химии. Грозный: ГННИИ, 1985, с. 235.
33. Кондратьев В. Н. Определение констант скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1971.
34. Лаврентьев М. М., Краева А. Г., Бухгейм А. Л. Обратные задачи химической кинетики. Новосибирск: Изд. ВЦ СО АН СССР, 1980, препринт 234.
35. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970.
36. Лукашенко В. Н. В сб.: Кинетика и катализ. М.: Наука, 1979, с. 13.
37. Шляпинтох В. Я., Карпунин О. Н., Постников Л. М., Эмануэль Н. М., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
38. Методы исследования быстрых реакций/Под ред. Хеммиса Г. М.: Мир, 1977.
39. Колдин Е. Быстрые реакции в растворах. М.: Мир, 1966.
40. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
41. Спивак С. И., Горский В. Г. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 237.
42. Горский В. Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
43. Спивак С. И., Ахмадишин З. Ш. React. Kinet. Catal. Letters, 1979, v. 10, p. 271.
44. Спивак С. И., Горский В. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 412.
45. Писаренко В. Н., Погорелов А. Г., Кононов Н. Ф. Там же, 1966, т. 167, с. 859.
46. Bellman R., Astrom K. J. Math. Biosci., 1970, v. 7, p. 329.
47. Cobelli C. In: Kinetic Data Analysis. Design and Analysis of Enzyme and Pharmacokinetic Experiments/Ed. by Endrengi L. N. Y.: Plenum Press, 1981, p. 81.
48. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979.
49. Kinetic Data Analysis. Design of Enzyme and Pharmacokinetic Experiments/Ed. by Endrengi L. N. Y.: Plenum Press, 1981.
50. Bard Y., Lapidus L. Catal. Rev., 1967, v. 2, p. 67.
51. Погорелов А. Г., Янчевская Т. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1404.
52. Мостовая Е. М., Нейгауз М. Г. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 760.
53. Андрианова З. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980.
54. Спивак С. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
55. Павлов Б. В., Повзнер А. Я. Журн. вычисл. математики и мат. физики, 1973, т. 13, с. 1056.
56. Крестинин А. В., Павлов Б. В. Там же, 1981, т. 21, с. 1318.
57. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений/Под ред. Холла Дж., Уатта Дж. М.: Мир, 1979.
58. Азатян В. В., Коган А. М., Нейгауз М. Г., Поройкова А. И., Александров Е. Н., Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 577.
59. Розенброк Х., Стори С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. М.: Мир, 1968.
60. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноуцкий И. Г. Численные методы решения жестких систем. М.: Наука, 1979.
61. Павлов Б. В., Брин Э. Ф., Крестинин А. В. В кн.: Математические проблемы химии, т. 1. Новосибирск: Изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 6.
62. Брин Э. Ф., Павлов Б. В. Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. «Математические методы в химии». Ереван: ЕрПИ им. К. Маркса, 1982, с. 240.
63. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
64. Демиденко Е. З. Линейная и нелинейная регрессия. М.: Финансы и статистика, 1981.
65. Артемьев С. С., Демидов В. Г., Новиков Е. А. Минимизация овражных функций численным методом для решения жестких систем уравнений. Новосибирск: Изд. ВЦ СО АН СССР, 1980, препринт 74.
66. Бард И. Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1980.
67. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
68. Асадулин Р. М., Спивак С. И. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 890.
69. Щербакова Э. С., Гольштейн И. П., Гурьянов Е. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 2134.
70. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983.
71. Vox M. J. Computer J., 1966, v. 9, p. 67.
72. Брин Э. Ф., Павлов Б. В. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 233.
73. Levenberg K. Quart. Appl. Math., 1944, v. 2, p. 164.
74. Markquardt D. W. J. Soc. Ind. Appl. Math., 1963, v. 11, p. 46.

75. Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.
76. Гориutti Дз. В кн.: Проблемы физической химии, вып. 2. М.: Госхимиздат, 1959.
77. Horiutti J. J. Res. Inst. Catal., 1957, v. 5, p. 1.
78. Темкин М. И. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 156.
79. Темкин М. И. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, с. 7.
80. Брин Э. Ф. Хим. физика, 1985, т. 4, с. 1583.
81. Ахунов Н. Р., Брин Э. Ф., Спивак С. И. В сб.: Актуальные проблемы нефтехимии. Уфа: Башкирское республиканское правление ВХО им. Д. И. Менделеева, 1985 с. 55.
82. Аравин Г. С., Власов П. А., Карасевич Ю. К., Маколин Е. В., Нейгауз М. Г. Физика горения и взрыва, 1982, № 1, с. 49.
83. Бугаенко В. П., Гришкин В. Л. Пакет программ для моделирования процессов химической кинетики. Описание метода. М.: ИТЭФ, 1980, препринт № 50.
84. Левцкий А. А., Мошкина Р. Н., Полак Л. С., Полак С. С. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1111.
85. Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Перегудов П. И. Там же, 1981, т. 22, с. 1124.
86. Немеш Н., Рубайло В. Л., Видоци Т., Эмануэль П. М., Гал Д. III. Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений. Тез. докл. Минск: Изд. ИФОХ АН БССР, 1975, с. 137.
87. Непицелова Т. Д., Газарина А. Б. Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 354.
88. Газарина А. Б., Непицелова Т. Д., Эмануэль П. М. Хим. физика, 1983, т. 2, с. 1541.
89. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль П. М. Докл. АН СССР, 1968, т. 182, с. 870.
90. Мескина М. Я., Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль П. М. Там же, 1973, т. 213, с. 1124.
91. Касаикина О. Т., Газарина А. Б., Эмануэль П. М. Там же, 1976, т. 231, с. 921.
92. Кафаров В. В., Дорохов И. И. Системный анализ процессов химической технологии. Т. 1. М.: Наука, 1976.
93. Райбман Н. С., Чадеев В. М. Построение моделей процессов производства. М.: Энергия, 1975.
94. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
95. Лукашенко В. Н. В сб.: Химическая кинетика и катализ. М.: Наука, 1979, с. 9.
96. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
97. Капранова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 634.
98. Целищев В. А. В сб.: Математические методы в химии. Ярославль — Ростов Великий: Изд. ВНИИМСК, 1979, т. 5, с. 11.
99. Кулагин В. И., Есакова Т. П., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е., Брин Э. Ф., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 8, с. 1770.
100. Камзолкина Е. В., Тейес Г., Нечасев П. П., Геращенко Э. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Высокомолекуляр. соединения А, 1976, т. 18 А, с. 2764.
101. Психа Б. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОНХФ АН СССР, 1980.
102. Психа Б. Л., Харитонова В. В. Деп. в ВИНТИИ, № 11130-78, 1978.
103. Рафикова В. С., Брин Э. Ф., Скибида И. П. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1374.
104. Кривенко С. В., Сыщикова Н. Г., Евсеев А. М., Беренцевейс В. В. Там же, 1983, т. 24, с. 1299.
105. Мосолова Л. А., Мотисенко Л. И., Майзус З. К., Брин Э. Ф. Там же, 1980, т. 21, с. 657.
106. Андрушкевич М. М., Буянов Р. А., Тимошенко В. И., Спивак С. И. Там же, 1976, т. 17, с. 1419.
107. Хоменко А. А., Апелбаум Л. О., Шуб Ф. С., Сняговский Ю. С., Темкин М. И. Там же, 1971, т. 12, с. 423.
108. Дорохов А. П., Гуревич Г. С., Пилявский В. П., Малышев Н. А., Фукс Н. С., Бельчикова Г. М., Прицнер А. А., Иоффе И. И. В сб.: Кинетика-2, т. 2. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1975, с. 80.
109. Панченко Г. М., Вагин М. Ф., Корпусов О. В. Там же, т. 3, с. 77.
110. Балджинимасв Б. С., Шмелева М. А., Тимошенко В. И., Котельников Г. Р. Там же, т. 3, с. 85.
111. Спивак С. И., Мамыкин Л. С., Орлик С. И., Корнейчук Г. П., Яблонский Г. С. Докл. АН СССР, 1984, т. 276, с. 1427.
112. Тавадян Л. А., Брин Э. Ф. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 752.
113. Брин Э. Ф., Ветчинкина В. Н., Майзус З. К., Скибида И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 947.
114. Ахунов Н. Р., Ахмадишин З. Ш., Спивак С. И. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 1660.
115. Brin E. F., Skibida I. P., Reinos O. Oxid. Combust., 1983, p. 221.
116. Рунов В. А., Правдин В. Г., Манаков М. Н. Кинетика и катализ, 1984, т. 24, с. 224.
117. Машкин В. Ю., Садовская Е. М., Мирошниченко В. Л., Иванов А. А., Шеплев В. С. В сб.: Периодические процессы в катализе, ч. 1. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1983, с. 185.
118. Кутепов Б. И., Масагутов Р. М., Зеленцов Ю. В., Байсберг К. М., Кузнецов Ю. И., Кудзлов Э. А. В сб.: Кинетика-2, т. 3, Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1975, с. 94.

119. Джамилев З. Ш., Шмелев А. С., Дьячковский Ф. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1509.
120. Бибин В. Н., Попов Б. И. В сб.: Кинетика-2, т. 2. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1975, с. 184.
121. Geuskens G., Debie F. Polymer Photochem., 1984, v. 5, p. 313.
122. Филимонов П. И., Смирнова О. П., Петрова Н. А., Дербенцев Ю. И., Писаренко В. П., Горбунов А. Н., Кафаров В. В. III Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений. Тезисы докл. Минск: Изд. ИФОХ АН БССР, 1975, с. 74.
123. Покровская Н. Е., Синович Н. Д., Разбаева Г. М., Шмакова И. Б., Улицкая Н. В., Соболев О. Б., Соколов А. Г., Ямпольский Ю. Ю. Там же, с. 75.
124. Кузин В. А., Целищев В. А. В сб.: Математические проблемы химии. т. 2. Новосибирск: Изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 50.
125. Лбов Г. С., Яблонский Г. С., Вербкина В. П., Спивак С. И. В сб.: Математические проблемы химии, т. 2. Новосибирск: Изд. ВЦ СО АН СССР, 1973, с. 66.
126. Померанцев А. Л., Карпунин О. Н., Брин Э. Ф. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 1233.
127. Писаренко В. Н., Погорелов А. Г., Кононов Н. Ф. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, с. 143.
128. Денисов Е. Т. Хим. физика, 1982, с. 105.
129. Денисов Е. Т. Там же, 1983, с. 229.
130. Травина О. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: ИХФ АН СССР, 1965.
131. Peterson T. J. Chem. Eng. Sci., 1962, v. 17, p. 203.
132. Акопов Р. Х., Гонтарь В. Г., Евсеев А. М. Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1979, т. 20, с. 312.
133. Фейгин Е. А., Калинин Р. А., Гирсанов И. В., Платонов В. М., Барабанов Н. Д. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 564.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва