

УДК 541.124/128

ДИНАМИКА ДВУХСТАДИЙНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ МАРСЕЛИНА-ДЕ ДОНДЕ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. Н. И. Кольцов*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары

*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024.

После доработки 18.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Динамика химических реакций зависит от кинетического закона и характеризуется временами релаксации, которые позволяют определить скорость и длительность их осуществления. М.И. Темкин проанализировал время релаксации простейшей двухстадийной каталитической реакции, протекающей квазистационарно в открытой изотермической системе по идеальному закону действующих масс. В данной статье исследованы особенности релаксационных процессов двухстадийных каталитических реакций, протекающих по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде, связывающему скорости реакции с химическими потенциалами реагентов.

Ключевые слова: динамика, времена релаксации, двухстадийные каталитические реакции, кинетика Марселина-Де Донде, химические потенциалы, открытая система

DOI: 10.31857/S0040357124050073 EDN: WDBNMF

ВВЕДЕНИЕ

Основным постулатом химической кинетики является закон действующих масс (ЗДМ), который описывает зависимость (функцию) скорости необратимой элементарной реакции от концентраций исходных реагентов и служит базой для анализа закономерностей протекания химических реакций в идеальных системах [1, 2]. Неидеальные кинетические законы (КЗ) представляют собой более сложные по сравнению с ЗДМ функции, которые применимы при более слабых ограничениях и позволяют точнее и обоснованнее исследовать кинетику химических реакций в реальных условиях [3–17].

Наиболее исследованным неидеальным КЗ является КЗ Марселина-де Донде (МДД), который выражает зависимость скорости элементарной реакции через термодинамические функции — химические потенциалы реагентов. Базовые требования к неидеальным КЗ включают положительность и обращение в нуль скорости реакции при нулевых концентрациях реагентов, совпадение с ЗДМ при нулевых функциях неидеальности реагентов и согласованность их с фундаментальными термодинамическими принципами.

КЗ МДД впервые был сформулирован в пионерских работах [3–6]. Позднее в [7–12] исследованы его термодинамические ограничения, в [13–16] проанализировано влияние неоднород-

ности катализатора на динамику каталитических процессов, в [17] изучены особенности биологической кинетики.

Динамика химической реакции включает два качественно различных этапа релаксации — вблизи стационарного состояния (в его малой окрестности) и вдали от него (от начала реакции до достижения малой окрестности). Вблизи стационарного состояния химическая система характеризуется линейным временем релаксации (временем уменьшения отклонения от равновесия в e -раз, аналог декремента затухания). При удалении от стационарного состояния проявляются более специфичные нетривиальные свойства динамики реакции, которые характеризуются нелинейным временем релаксации или ее длительностью (временем достижения любой достаточно малой окрестности стационарного состояния).

Развитию релаксационных методов анализа каталитических реакций, протекающих по идеальному ЗДМ, посвящено множество работ [9, 18–25]. В [18–20] получены оценки линейных времен релаксации для большого числа различных классов многостадийных каталитических реакций. В [21–24] исследована релаксация реакций окисления СО, синтеза метанола, синтеза аммиака и адсорбции СО₂ на различных катализаторах.

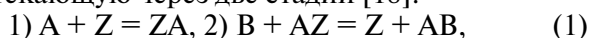
Релаксация химических реакций, протекающих по неидеальным КЗ, в литературе ранее практически не исследовалась. В наших работах [25, 26] изучалась релаксация реакций с неидеальной кинетикой. В [25] установлены соотношения, позволяющие находить точные значения линейных и нелинейных времен релаксации реакций по суммарной стационарной концентрации веществ для любого момента времени в зависимости от стехиометрии стадийной схемы реакции. Рассмотрены примеры расчета точных значений времен релаксации для ряда реакций с кинетикой МДД. В [26] описан метод оценки времен релаксации в открытой неизотермической системе без интегрирования динамической модели реакции. Идея метода заключается в преобразовании исходной нелинейной системы дифференциальных уравнений в линейную, интегрирование которой возможно в точном виде. Для преобразования используются концентрационные и концентрационно-температурные стехиометрические автономные законы сохранения. Найденные с их помощью точные решения выражают концентрационные и температурные релаксационные инварианты химических реакций, которые зависят от механизма реакции, но не зависят от типа кинетического закона. Эти инварианты позволяют рассчитать время достижения любых заданных значений концентраций реагентов и температуры и могут быть использованы для решения обратной задачи установления механизмов химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

Учитывая термодинамическую основу неидеального КЗ МДД, представляется актуальным исследовать связь релаксационных процессов с химическими потенциалами реагентов в простейших химических реакциях. Целью данной работы является исследование релаксационных процессов двухстадийных каталитических реакций, протекающих в открытой изотермической системе по КЗ МДД в зависимости от вида химических потенциалов реагентов. Под “открытой изотермической системой” понимается система, в которой существует обмен веществом с внешней средой [7, 8]. Ранее подобные исследования в неидеальных условиях не проводились. Важность исследования релаксационных процессов в данной постановке объясняется тем, что КЗ МДД, как отмечалось выше, остается справедливым в реальных условиях (при различных отклонениях от идеальных условий). Ниже рассматривается неидеальность, обусловленная взаимным влиянием интермедиатов (индуци-

рованная неоднородность), термин предложен в [28], и исследованы релаксационные процессы двухстадийных каталитических реакций в открытой изотермической системе, протекающих с учетом этой неидеальности.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим каталитическую реакцию $A + B = AB$, протекающую через две стадии [18]:



где A и B — исходные вещества; AB — продукт реакции; Z — катализатор; AZ — промежуточное вещество. По механизмам, включающим аналогичные (1) двухстадийные схемы, протекает большое число каталитических реакций (Или-Ридиэла, Михаэлис-Ментена, Будара и др.), а также ферментативные реакции, включающие различные превращения ферментов (изомеризацию, иммобилизацию и ингибирование) [27].

Кинетическая модель реакции (1), протекающей квазистационарно при избыточной концентрации основных реагентов в открытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС), описывается одним обыкновенным дифференциальным уравнением (ОДУ) [7, 10–12]:

$$dx/dt = r_1 - r_2, \quad (2)$$

здесь: $x \equiv [AZ]$ и $z \equiv [Z]$ — концентрации свободной и занятой адсорбированным реагентом поверхности катализатора, безразмерные (б/р); $x + z = 1$ (закон сохранения количества катализатора); t — время, с; r_1, r_2 — соответственно скорости первой и второй стадий при любом КЗ, 1/с.

Согласно кинетике МДД, скорости стадий выражаются соотношениями [3–8]:

$$\begin{aligned} r_1 &= w_{+1} \exp \mu_z - w_{-1} \exp \mu_x, r_2 = \\ &= w_{+2} \exp \mu_x - w_{-2} \exp \mu_z, \end{aligned} \quad (3)$$

где $w_{+1} = k_{+1}[A]$, $w_{-1} = k_{-1}$, $w_{+2} = k_{+2}[B]$, $w_{-2} = k_{-2}[AB]$ — частоты стадий, 1/с; $\mu_x = \mu_x^*/RT$, $\mu_z = \mu_z^*/RT$ — химические (с точностью до множителя) псевдопотенциалы интермедиатов (далее потенциалы, термин предложен Фейнбергом [6], б/р; μ_x^*, μ_z^* — размерные химические потенциалы; R — универсальная газовая постоянная; при постоянной температуре безразмерный потенциал пропорционален размерному потенциалу):

$$\mu_x = \mu_{x0} + \ln x + f_x, \mu_z = \mu_{z0} + \ln z + f_z, \quad (4)$$

здесь μ_{x0}, μ_{z0} — начальные потенциалы (далее опущены); $f_x(x, z)$ и $f_z(x, z)$ — неизвестные функции неидеальности интермедиатов, определяющие отклонение от ЗДМ, б/р.

Кинетическая модель (2) с учетом (3), (4) принимает вид

$$x' = (w_{+1} + w_{-2}) \exp \mu_z - (w_{-1} + w_{+2}) \exp \mu_x. \quad (5)$$

Координаты стационарного состояния (с.с.) модели (5) определяются решениями алгебраического трансцендентного уравнения

$$(w_{+1} + w_{-2}) \exp \mu_z = (w_{-1} + w_{+2}) \exp \mu_x. \quad (6)$$

Решение этого уравнения x_∞ , z_∞ всегда (независимо от вида функций неидеальности реагентов) единственно, т.к. определяется единственной точкой пересечения графиков положительной монотонной функции экспоненциальной разности потенциалов интермедиатов $\exp(\mu_x - \mu_z)$ с положительной горизонталью $w = (w_{+1} + w_{-2}) / (w_{-1} + w_{+2})$.

Движение к устойчивому с.с. характеризуется линейным и нелинейным временами релаксации. Линейное время релаксации описывает динамику реакции вблизи с.с. [1, 10, 18]:

$$\tau = 1/|\lambda|, \quad (7)$$

где $\lambda = dx'/dx$ — собственное число (с.ч.) кинетической модели (5), вычисленное в с.с. Устойчивость с.с. определяется знаком с.ч.: при $\lambda < 0$ с.с. устойчиво (затухающая релаксация), а иначе с.с. неустойчиво.

С.ч. в (7) выражается через частоты стадий и позволяет точно рассчитать величину линейного времени релаксации. Однако сами значения частот стадий, как правило, не известны точно, что затрудняет использование выражения (7) на практике. Независящую от частот стадий (инвариантную) оценку τ можно получить, если сопоставить (7) с экспериментально измеряемой стационарной скоростью реакции. Для идеальной кинетики ЗДМ такая оценка впервые получена М.И. Темкиным [18]: $\tau \leq u_\infty/4$, где $u_\infty = 1/r_\infty$ — время оборота реакции; r_∞ — стационарная скорость реакции, а позднее обобщена в [19]. Такие оценки могут быть проверены экспериментально, но они менее точны, чем (7).

Полная длительность реакции (нелинейное время релаксации) характеризует динамику системы в целом (вблизи и вдали от с.с.). Это время теоретически бесконечно, и поэтому на практике его можно рассчитать только приближенно, например, как время первого достижения малой окрестности равновесия по любому интермедиату [3, 6, 22, 23]:

$$\tau_\varepsilon \approx \{t : |x(x_\infty, \varepsilon) - x_\infty| \leq \varepsilon\}, \quad (8)$$

где $\varepsilon > 0$ — размер малой окрестности с.с., б/р.

Длительность релаксации с точностью до ε при априори заданном кинетическом законе

можно рассчитать с помощью соотношения, которое следует из (5) (определенный интеграл от 0 до $x_\infty - \varepsilon$):

$$\tau_\varepsilon = \left| \int dx / \left[(w_{+1} + w_{-2}) \exp \mu_z - (w_{-1} + w_{+2}) \exp \mu_x \right] \right|. \quad (9)$$

Расчетное значение τ_ε можно использовать при решении обратных задач, т.к. его нетрудно проверить на практике по результатам экспериментов.

Динамика реакции (1) зависит от функций неидеальности, вид которых априори не известен. Разложим эти функции в ряд и ограничимся линейными слагаемыми этого ряда, т.е. в первом приближении будем считать их линейными по концентрациям интермедиатов

$$f_x = a_{11}x + a_{12}z; f_z = a_{21}x + a_{22}z, \quad (10)$$

где a_{11} , a_{12} и a_{21} , a_{22} — коэффициенты неидеальности интермедиатов, отражающие их взаимное влияние (индуцированная неоднородность). Для этих функций соотношения (4) и (5) запишутся:

$$\mu_x = \ln x + a_{11}x + a_{12}z; \mu_z = \ln z + a_{21}x + a_{22}z. \quad (11)$$

$$x' = (w_{+1} + w_{-2})z \exp(a_{21}x + a_{22}z) - (w_{-1} + w_{+2})x \exp(a_{11}x + a_{12}z). \quad (12)$$

Кинетика ЗДМ. В этом случае все коэффициенты неидеальности реагентов в (10) равны нулю и уравнение (12) линейно

$$x' = (w_{+1} + w_{-2})z - (w_{-1} + w_{+2})x. \quad (13)$$

При этом реакция (1) характеризуется единственным с.с.

$$x_\infty = (w_{+1} + w_{-2}) / (w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}). \quad (14)$$

Из (7) и (13) следует $\lambda = -(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) < 0$, т.е. с.с. устойчиво и линейные времена релаксации (7) определяются соотношениями [18–23]:

$$\tau = (w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) \leq u_\infty/4, \quad (15)$$

где $u_\infty = 1/r_\infty$; $r_\infty = w_{+1}z_\infty - w_{-1}x_\infty = w_{+2}x_\infty - w_{-2}z_\infty$.

Выражение для нелинейного времени релаксации (9) принимает вид

$$\tau_\varepsilon \approx \tau \left| \ln \left[\frac{(w_{-1} + w_{+2})(z_\infty - \varepsilon)}{-(w_{+1} + w_{-2})(x_\infty + \varepsilon)} \right] \right|. \quad (16)$$

Неидеальная кинетика МДД. В этом случае коэффициенты неидеальности интермедиатов в (11) отличны от нуля, а кинетическая модель (12) становится нелинейной и не интегрируется в квадратурах. При этом неидеальное уравнение стационарности запишется:

$$(w_{+1} + w_{-2})z_{\infty}^* \exp(a_{21}x_{\infty}^* + a_{22}x_{\infty}^*) = (w_{-1} + w_{+2})x_{\infty} \exp(a_{11}x_{\infty}^* + a_{12}z_{\infty}^*). \quad (18)$$

где x_{∞}^* , z_{∞}^* — координаты неидеального с.с. Далее все неидеальные величины, аналоги идеальных величин, также обозначены звездочкой (*).

Критерий неподвижности с.с. В общем случае (при любых коэффициентах неидеальности) уравнение (18) не решается точно аналитически. В частном случае, из (18) следует, что если функции неидеальности реагентов одинаковы, т.е. коэффициенты неидеальности попарно равны

$$a_{11} = a_{21} \equiv \alpha, a_{12} = a_{22} \equiv \beta, \quad (19)$$

то с.с. для кинетики МДД и ЗДМ совпадают (с.с. неподвижно).

Исследуем подробнее времена релаксации реакции (1) при различных сочетаниях значений коэффициентов a_{11} , a_{21} , a_{12} , a_{22} функций неидеальности интермедиатов.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

1) Функции неидеальности интермедиатов одинаковы, т.е. все коэффициенты неидеальности равны $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = \alpha = \beta$. Тогда условия (19) выполняются и координаты с.с. не изменяются по сравнению с кинетикой ЗДМ (с.с. неподвижно). При этом, согласно (7), с.ч.

$$\lambda^* = -(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2})\exp(\alpha) < 0, \quad (20)$$

т.е. равновесие остается устойчивым.

Линейное время релаксации (7) принимает значение

$$\tau^* = \exp(-\alpha) / (w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) = \tau \exp(-\alpha). \quad (21)$$

Стационарная скорость реакции (1) при постоянстве скорости подачи реагентов и скорости вывода продуктов равна стационарной скорости любой стадии (3), что с учетом (14) дает

$$\tau^* \leq \tau_{\max}^* \equiv u_{\infty}^*/4. \quad (22)$$

Следовательно, при $\alpha > 0$ линейное время релаксации и, соответственно, его верхняя оценка уменьшаются, а при $\alpha < 0$ увеличиваются в $\exp(\alpha)$ раз.

Нелинейное время релаксации (9) выражается соотношением

$$\tau_{\varepsilon}^* \approx \tau^* \left| \delta(x_{\infty}^* - \varepsilon) - \delta(0) \right|, \quad (23)$$

где $\delta \equiv \left| \ln[(w_{-1} + w_{+2})x - (w_{+1} + w_{-2})(1 - x)] \right|$.

Из (20)–(23) следует, что при равных коэффициентах неидеальности (однородная неидеальность), времена релаксации и, соответственно, скорость реакции (1) изменяются по сравнению с идеальной кинетикой. Динамика изменения концентраций реагентов для положительных и отрицательных $\alpha = \beta$ при $w_{+1} = 3$, $w_{-1} = 1$, $w_{+2} = 2$, $w_{-2} = 1$ и $\varepsilon = 0.001$ показана на рис. 1 и 2.

На рис. 1 и 2 (и последующих рис. 3–6) значения и оценки идеальных времен релаксации, рассчитанные по формулам (15), (16), одинаковы и равны $\tau = 0.1429 < \tau_{\max} = 0.3500$ и $\tau_{\varepsilon} = 0.7027$. Значения неидеальных времен релаксации и их оценки, рассчитанные по формулам (20)–(23),

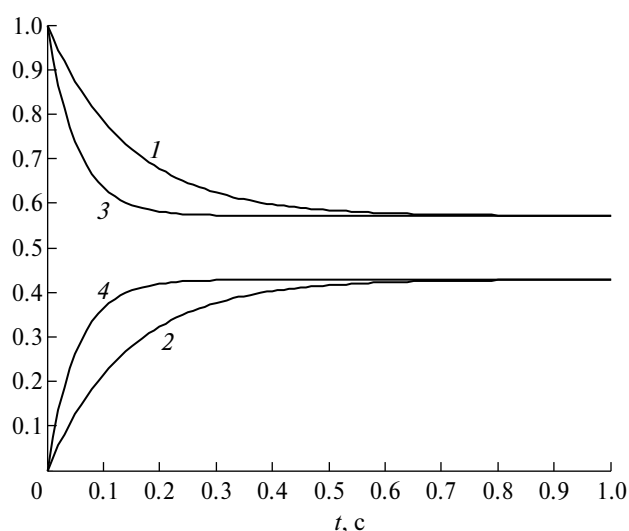


Рис. 1. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ (x, z) при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $\alpha = \beta = 1 > 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

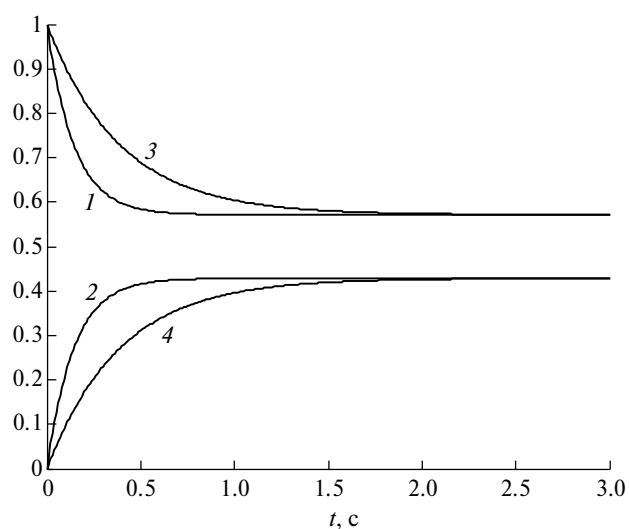


Рис. 2. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ (x, z) при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $\alpha = \beta = -1 < 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

составляют $\tau^* = 0.0526 < \tau^*_{\max} = 0.1288$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 0.3588$ (рис. 1) и $\tau^* = 0.3833 < \tau^*_{\max} = 0.9514$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 2.6508$ (рис. 2).

2) Условие (19) выполняется, но функции неидеальности интермедиатов различны $\alpha \neq \beta$. Тогда с.с. реакции (1) с кинетикой МДД не изменяется по сравнению с кинетикой ЗДМ. Линейное время релаксации (7) зависит от координат с.с. и определяется соотношением

$$\tau^* = \tau \exp(-\gamma), \quad (24)$$

где $\gamma = \alpha x^*_{\infty} + \beta z^*_{\infty}$. Отсюда следует, что τ^* уменьшается при $\gamma > 0$, т.е. реакция ускоряется в $\exp(\gamma)$ раз. При $\gamma < 0$ соответственно τ^* увеличивается, а реакция замедляется во столько же раз. При этом соотношение (22) между τ^* и временем оборота не изменяется.

Нелинейное время релаксации (9) не выражается через элементарные функции и для реакции (1) определяется выражением

$$\tau^*_{\epsilon} \approx \tau^* \left| \delta(x^*_{\infty} - \epsilon) - \delta(0) \right|, \quad (25)$$

где $\delta \equiv \exp(-\delta_1) \text{Ei}(1, (\alpha - \beta)x + \beta - \delta_1)$; $\delta_1 \equiv \alpha(w_{+1} + w_{-2}) + \beta(w_{-1} + w_{+2})$; Ei – экспоненциальный интеграл [29].

Соотношения (24), (25) показывают, что при неравных коэффициентах неидеальности (неоднородная неидеальность) времена релаксации и скорость реакции изменяются по сравнению с ЗДМ более сложным образом, чем при однородной неидеальности. Динамика изменения концентраций реагентов для положительных и отрицательных значений γ при тех же значениях частот стадий и ϵ приведена на рис. 3, 4.

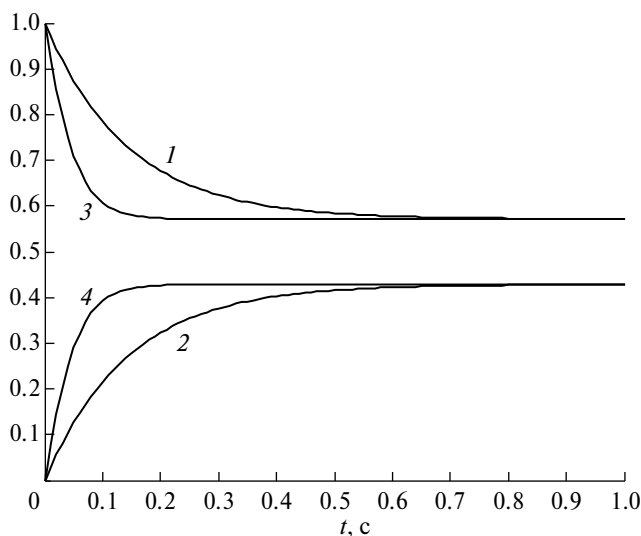


Рис. 3. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^* , z^*) при $\gamma = 1.4286 > 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

Неидеальные времена релаксации и их оценки, рассчитанные по формулам (24), (25), составили $\tau^* = 0.0342 < \tau^*_{\max} = 0.0839$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 0.2015$ (рис. 3) и $\tau^* = 0.5961 < \tau^*_{\max} = 1.4605$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 2.5103$ (рис. 4).

3) Функции неидеальности реагентов различны, причем условия (19) не выполняются. Тогда с.с. реакции (1) с кинетикой МДД сдвигается по сравнению с кинетикой ЗДМ (становится подвижным). Линейное время релаксации согласно (7) равно

$$\tau^* = 1/|\lambda^*|, \quad (26)$$

где $\lambda^* = -(w_{-1} + w_{+2})[1 - (a_{11} - a_{12})x^*_{\infty}] \phi - (w_{+1} + w_{-2})[1 - (a_{21} - a_{22})z^*_{\infty}] \psi$; $\phi \equiv \exp(a_{11}x^*_{\infty} + a_{12}z^*_{\infty})$; $\psi \equiv \exp(a_{21}x^*_{\infty} + a_{22}z^*_{\infty})$. В этом случае с.с. остается устойчивым при $\lambda^* < 0$, а при $\lambda^* \geq 0$ теряет устойчивость и физичность.

Нелинейное время релаксации (9) описывается выражением

$$\tau^*_{\epsilon} = \exp \left(-\tau \left[\frac{(w_{+1} + w_{-2})a_{12} + (w_{-1} + w_{+2})a_{11}}{s} \right] \left| \text{Ei}(1, \tau s) \right| \right), \quad (27)$$

где $s = (a_{11} - a_{12})[(x^*_{\infty} + \epsilon)(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) - (w_{-1} + w_{+2})]$. Динамика изменения концентраций реагентов для этого наиболее общего случая при тех же значениях частот стадий приведена на рис. 5, 6.

На рис. 5 показана динамика реагентов при $a_{11} = 2$, $a_{12} = 0$, $a_{21} = 0$, $a_{22} = 1$ (при отсутствии их взаимного влияния). В этом случае с.с. остается устойчивым, но меняет положение $x^*_{\infty} \approx 0.4698$, $z^*_{\infty} \approx 0.5302$, $\lambda^* \approx -25.2898$ и неидеальные времена релаксации и их оценки, вычисленные по формулам (26), (27), равны

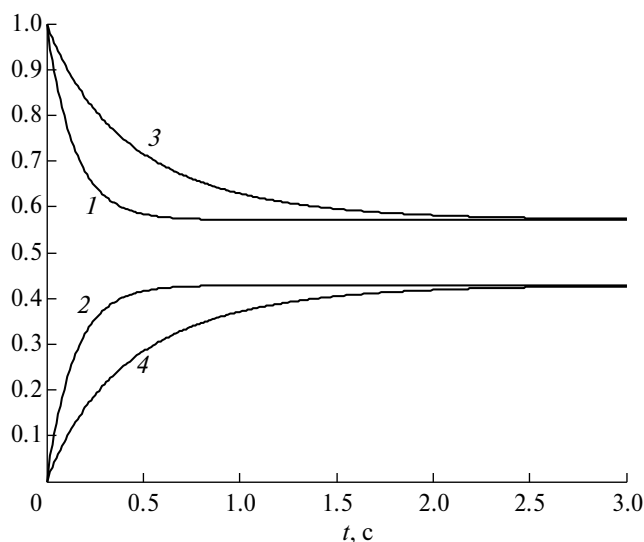


Рис. 4. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^* , z^*) при $\gamma = -1.4286 < 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

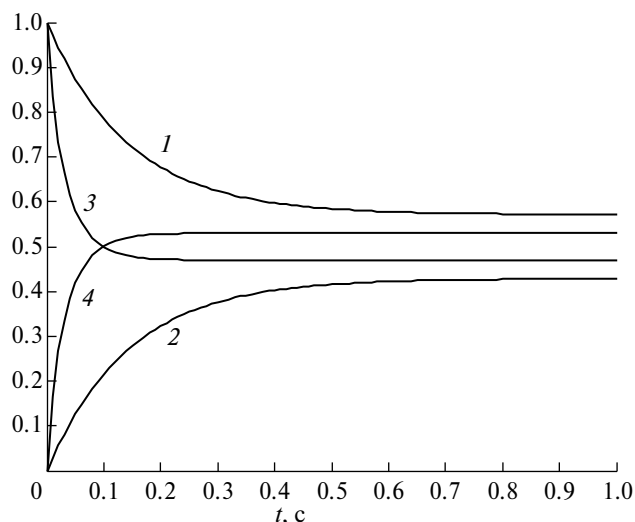


Рис. 5. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = 2$; $a_{12} = 0$; $a_{21} = 0$; $a_{22} = 1$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

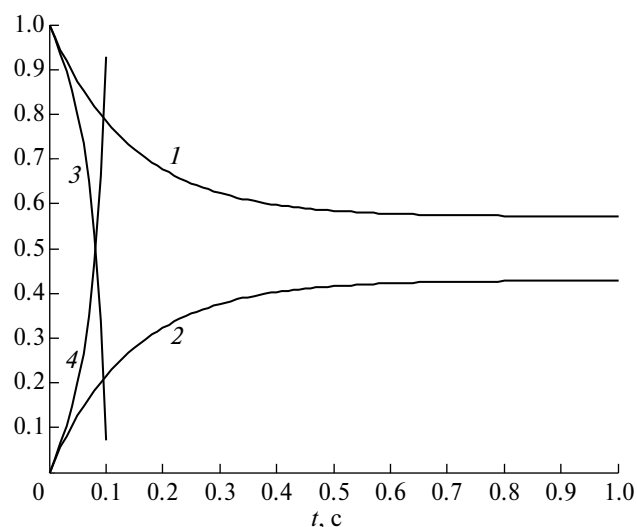


Рис. 6. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = 0$; $a_{12} = 5$; $a_{21} = 0$; $a_{22} = 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

$\tau^* \approx 0.0395 < \tau_{\epsilon}^* = 0.3460$, $\tau_{\epsilon}^* \approx 0.2033$. На рис. 6 показана динамика реагентов при нефизичных значениях коэффициентов неидеальности $a_{11} = 0$; $a_{12} = 5$; $a_{21} = 0$; $a_{22} = 0$ (влияние только второго реагента на первый). В этом случае с.с. становится неустойчивым и время релаксации не определяется.

Отметим, что модели неидеальной кинетики, в том числе с кинетикой МДД, не должны противоречить термодинамическим ограничениям. Эти ограничения выполнены, если матрица частных производных по концентрациям реагентов для потенциалов (11) реакции (1) неотрица-

тельно определена (все ее главные миноры – неотрицательны) [7-12], т.е. при $(1/x^* + a_{11})(1/z^* + a_{22}) \geq a_{12}a_{21}$. Иначе, неидеальная кинетическая модель может быть не пригодной для описания кинетики реакции (1).

Из проведенного анализа следует, что динамика каталитической реакции (1) с кинетикой МДД отличается от динамики этой же реакции, протекающей по ЗДМ. Это отличие зависит от вида и параметров функций неидеальности и оказывает существенное влияние на времена релаксации, стационарные режимы и скорость реакции.

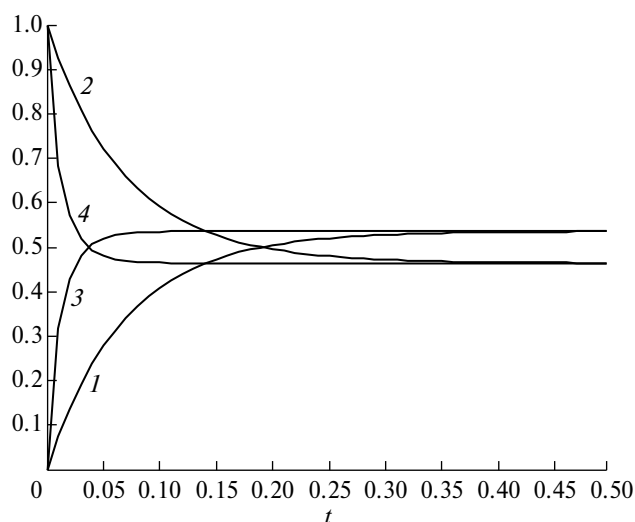


Рис. 7. Динамика концентраций интермедиатов реакции (28) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = 1$, $a_{12} = 2$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

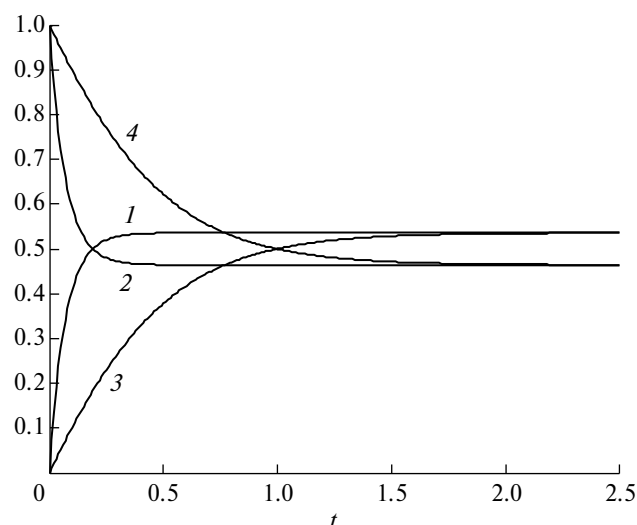
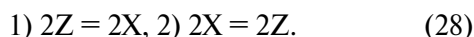


Рис. 8. Динамика концентраций интермедиатов реакции (28) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = -1$, $a_{12} = -2$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пусть реакция протекает по нелинейной схеме Бонхоффера-Фаркаша (основные вещества опущены для краткости):



Кинетическая модель такой реакции имеет вид

$$x' = 2(w_{+1} + w_{-2})z^2 \exp(a_{21}x + a_{22}z) - 2(w_{-1} + w_{+2})x^2 \exp(a_{11}x + a_{12}z). \quad (29)$$

Динамика этой реакции при тех же значениях частот стадий показана на рис. 7, 8.

Как видно из рис. 7 и 8, динамика реакции (28) с кинетикой МДД подчиняется тем же закономерностям, что и динамика линейной реакции: ускоряется при положительных величинах γ и замедляется — при отрицательных величинах γ .

Анализ показал, что установленная закономерность справедлива и для двухстадийных реакций любой нелинейности. Таким образом, полученный в работе результат применим к целому классу каталитических реакций и является достаточно общим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В открытом изотермическом реакторе динамика каталитической реакции с кинетикой МДД и химическими потенциалами с линейными функциями неидеальности интермедиатов изменяется по сравнению с динамикой этой же реакции с ЗДМ:

1. Если химические потенциалы интермедиатов одинаковы (однородная неидеальность), то координаты с.с. не изменяются, а времена релаксации изменяются пропорционально любому из равных коэффициентов неидеальности интермедиатов.

2. Если химические потенциалы интермедиатов различны, но попарно равны (неоднородная неидеальность), то координаты с.с. не изменяются, а времена релаксации изменяются (по сравнению с однородной неидеальностью) пропорционально линейной комбинации двух различных коэффициентов неидеальности и координат с.с.

3. Если химические потенциалы интермедиатов любые, то изменяются координаты с.с. и времена релаксации (по сравнению с однородной и неоднородной неидеальностью) пропорционально нелинейной комбинации всех коэффициентов неидеальности и координат с.с.

Найденные неидеальные динамические эффекты могут быть реализованы на практике,

например, путем изменения режимов перемешивания реакционной смеси в реакторе. Использование таких режимов может быть положено в основу разработки технологий повышения эффективности осуществления каталитических реакций за счет мониторинга и регулирования неидеальности условий их проведения.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a_{11}, a_{21}, a_{12}, a_{22}$	коэффициенты неидеальности интермедиатов, б/р;
f_x, f_z	функции неидеальности интермедиатов, б/р;
r_1, r_2	скорости стадий, 1/с;
t	время, с;
x, z	концентрации свободной и занятой адсорбированным реагентом поверхности катализатора, б/р;
w_{+1}, w_{+2}	частоты прямых стадий, 1/с;
w_{-1}, w_{-2}	частоты обратных стадий, 1/с;
α	краткое обозначение равных коэффициентов неидеальности $a_{11} = a_{21}$, б/р;
β	краткое обозначение равных коэффициентов неидеальности $a_{12} = a_{22}$, б/р;
ε	размер малой окрестности стационарного состояния, б/р;
λ	собственное число, б/р;
μ_x, μ_z	химические потенциалы интермедиатов, б/р;
τ	линейное время релаксации, с;
τ_ε	нелинейное время релаксации, с.

ИНДЕКСЫ

∞	стационарное значение;
*	неидеальное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prigogine I., Defey R.* Chemical thermodynamics. London. New York. Toronto: Longmans green and Co., 1954. [Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.]
2. *Kunerman С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
3. *Marcelin R.* Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique // Ann. Phys. 1915. V.3. № 9. P. 120.
4. *Donder T.D., Rysselberghe P.* Thermodynamic theory of affinity. Stanford University Press, 1936. [Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Металлургия, 1984.]

5. *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V.47. P. 81.
6. *Feinberg M.* On chemical kinetics of a certain class // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V.46. № 1. P. 1.
7. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
8. *Горбань А.Н.* Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.
9. *Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
10. *Быков В.И., Цыбенова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011.
11. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014.
12. *Vukob V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.* Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter, 2018.
13. *Акрамов Т.А., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Об исследовании динамических свойств неидеальных химических систем // Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. С. 206.
14. *Снаговский Ю.С.* Общая форма кинетического закона и особенности вывода кинетических уравнений для области средних покрытий биографически неоднородной поверхности // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
15. *Чумаков Г.А., Слинко М.Г., Беляев В.Д.* Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций // Докл. Акад. наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 653.
16. *Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г.* Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Замкнутая система, поверхность катализатора биографически неоднородна // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
17. *Varfolomeev, S.D., Semenova, N.A., Vukob, V.I., Tsybenova, S.B.* Kinetics of chemical processes in the human brain. trigger effect and self-stabilization of n-acetylaspartic acid // DAN USSR. 2019. V. 484. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.1134/S0012501619020039>. [*Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенова С.Б.* Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация n-ацетиласпарагиновой кислоты // Докл. Акад. наук СССР. 2019. Т. 484. № 4. С. 441 <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446>].
18. *Темкин М.И.* Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095.
19. *Кольцов Н.И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007.
20. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.* Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions // Russ J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 3. P. 309]. <https://doi.org/10.1134/S1990793114030191> [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций // Хим. физика. 2014. Т.33. № 6. С. 18. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14060041>].
21. *Быков В.И., Горбань А.Н., Пушкарева Т.П.* Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине // Теоретич. и эксперимент. химия. 1982. Т. 18. № 4. С. 431.
22. *Шуб Ф.С., Кузнецов А.Д., Большеева Т.В., Темкин М.И.* Процесс установления стационарной скорости синтеза метанола на цинкхромовом катализаторе // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 385.
23. *Шапатулина Е.Н., Кучаев В.Л., Темкин М.И.* Релаксация скорости синтеза аммиака // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 3. С. 660.
24. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L.* Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem., 2016. V. 89. № 5. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062> [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Липидус А.Л.* Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 582.]
25. *Kol'tsov N.I.* Relaxation Times of Chemical Reactions with Arbitrary Kinetics // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. № 4. P. 499. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040048> [*Кольцов Н.И.* Времена релаксации химических реакций с произвольной кинетикой // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 437. <https://doi.org/10.31857/S004446182204003X>]
26. *Kol'tsov N.I.* Relaxation invariants of chemical reactions // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V.135. № 5. P. 2307. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02253-3>
27. *Жоров Ю.М.* Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983.
28. *Рогинский С.З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
29. *Андреева Т.Г.* Математика: Специальные функции и некоторые приложения. СПб.: РГТМУ, 2013. С. 9.