

## МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЛИНЕЙНОЙ ПО ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ВЕЩЕСТВАМ ДВУХСТАДИЙНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Н.И. Кольцов

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

*Множественность стационарных состояний (м.с.с.) в химической реакции представляет собой критическое явление, при котором стационарная кинетическая кривая реакции демонстрирует неоднозначность (гистерезисный эффект) при одних и тех же условиях ее проведения (концентрации реагентов и др.). Известно, что математические модели каталитических реакций, протекающих в открытом безградиентном реакторе по идеальному кинетическому закону действующих масс (ЗДМ), могут описывать м.с.с. кинетической (нетепловой) природы только за счет стадий, включающих нелинейные взаимодействия различных реагентов (необходимое условие множественности). В связи с этим принято считать, что если для реакции, протекающей в открытой изотермической системе, экспериментально установлена м.с.с., то ее механизм содержит элементарные стадии, в которых взаимодействуют два или более различных реагента. При этом, как правило, заведомо предполагается, что кинетический закон всегда остается идеальным. В реальных химических процессах кинетические законы могут отклоняться от идеального ЗДМ. Нарушение ЗДМ может существенно повлиять на стационарные закономерности реакции даже в изотермической открытой системе. Однако, в настоящее время исследована только возможность возникновения м.с.с. в открытой системе при линейных поправках на неидеальность (Быков, Иванова, 1986). Установлено, что при этих предположениях м.с.с. может возникать даже без стадий взаимодействия различных реагентов, но только при наличии тримолекулярных стадий (нелинейности не ниже трех). В данной работе исследована возможность возникновения м.с.с. в более простых реакциях и показана возможность существования кинетического гистерезиса скорости в простейшей линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции М.И. Темкина, протекающей по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде в открытой изотермической системе.*

**Ключевые слова:** двухстадийная линейная по промежуточным веществам каталитическая реакция, неидеальная кинетика, множественность стационарных состояний

## THE MULTIPLICITY OF STATIONARY STATES IN LINEAR BY INTERMEDIATE SUBSTANCES OF TWO-STAGE CATALYTIC REACTION

N.I. Kol'tsov

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

*The multiplicity of stationary states (m.s.s.) in a chemical reaction is a critical phenomenon in which the stationary kinetic curve of the reaction demonstrates ambiguity (hysteresis effect) under the same conditions of its conduct (concentrations of reagents, etc.). It is known that mathematical models of catalytic reactions taking place in open gradient-free reactor according to the ideal kinetic law of acting masses (AML) can describe m.s.s. kinetic (non-thermal) nature only due to the stages involving nonlinear interactions of various reagents (a necessary condition for multiplicity). In this regard, it is generally assumed that if a reaction occurring in an open isothermal system is experimentally established by MS, then its mechanism contains elementary stages in*

*which two or more different reagents interact. At the same time, as a rule, it is obviously assumed that the kinetic law always remains ideal. In real chemical processes, kinetic laws may deviate from the ideal AML. Violation of AML can significantly affect the stationary patterns of the reaction even in an isothermal open system. However, at present, only the possibility of the occurrence of m.s.s. in an open system with linear corrections for non-ideality has been investigated (Bykov, Ivanova, 1986). It is established that under these assumptions, m.s.s. can occur even without stages of interaction of various reagents, but only in the presence of trimolecular stages (nonlinearity is not lower than three). In this paper, the possibility of the occurrence of m.s.s. in simpler reactions is investigated and the possibility of the existence of kinetic hysteresis of velocity in the simplest linear by intermediate substances of two-stage catalytic reaction M.I. Temkin which proceeding according to the non-ideal kinetic law of Marcelin-De Donde in an open isothermal system.*

**Key words:** linear by intermediate substances of two-stage catalytic reaction, non-ideal kinetics, multiplicity of stationary states

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Множественность стационарных состояний в линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 2. С. 3–7. DOI: 10.6060/rcj.2022662.1.

**For citation:**

Kol'tsov N.I. The multiplicity of stationary states in linear by intermediate substances of two-stage catalytic reaction. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 2. P. 3–7. DOI: 10.6060/rcj.2022662.1.

Основной постулат химической кинетики – закон действующих масс (ЗДМ) описывает зависимость скорости элементарных реакций от концентраций реагентов в идеальных условиях [1–2]. Реальные химические процессы протекают с отклонениями от ЗДМ, которые учитываются с помощью различных поправок [3–9]. Такие поправки вводятся с учетом термодинамических ограничений [10–11]. Возможные последствия их нарушения анализировались в [12–14], где показано, что химическая неидеальность без учета термодинамических ограничений приводит к множественности равновесий и автоколебаниям в закрытой системе («ложные» критические явления). В [10, 15] установлено, что при учете термодинамических ограничений для реакций, протекающих по любым механизмам, равновесие в закрытой системе всегда единственно, устойчиво и критические явления не возможны. В открытой системе детальное равновесие отсутствует и при выполнении термодинамических ограничений могут возникать различные критические явления кинетической (нетепловой) природы типа множественности стационарных состояний (м.с.с.), автоколебания и хаос. М.с.с. означает наличие двух и более устойчивых стационарных состояний (с.с.), которые наблюдаются на S-образных или более сложных (самопересечения, изломы, грибовидности, изолю и т.п.) зависимостях «скорость – параметр» [16]. Необходимым условием возникновения м.с.с. любой формы при кинетическом законе (КЗ) в виде ЗДМ является наличие в механизме реакции стадий взаимодействия различных реагентов (нелинейность типа ху)

[14]. Простейшая каталитическая реакция с м.с.с. (простейший «триггер»), протекающая по ЗДМ была установлена в работе [17] и представляет собой схему 1)  $Z \leftrightarrow X$ , 2)  $X + 2Z \rightarrow 3Z$ . Для реакций, протекающих по неидеальным КЗ, условия возникновения м.с.с. должны быть дополнены термодинамическими ограничениями. Простейшая каталитическая реакция с м.с.с. 1)  $Z \rightarrow X$ , 2)  $3X \rightarrow 3Z$  при неидеальном КЗ найдена в [12]. Эта реакция не содержит стадий взаимодействия и не допускает м.с.с. при идеальном ЗДМ. Цель данной работы – показать, что м.с.с. кинетической природы может существовать в более простой линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции, протекающей по неидеальному КЗ в открытой изотермической системе без нарушения термодинамических ограничений.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть каталитическая реакция протекает через элементарные стадии

$\sum_k \alpha_{ik} A_k + \sum_j a_{ij} X_j \leftrightarrow \sum_k \beta_{ik} A_k + \sum_j b_{ij} X_j$ ,  $i = 1, 2, \dots$ , (1)  
где  $A_k$  – основные вещества;  $k = 1, 2, \dots$  – номер основного вещества;  $X_j$  – промежуточные вещества на поверхности катализатора;  $j = 1, 2, \dots$  – номер вещества  $X_j$ ;  $\alpha_{ik}$ ,  $\beta_{ik}$ ,  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты. Динамика этой реакции в открытой изотермической системе при избытке основных веществ (квазистационарный режим) описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ) [2]:

$$x_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i, j = 1, 2, \dots, \quad (2)$$

где  $r_i(x_j)$  – КЗ,  $1/c$ ;  $x_j$  – концентрации промежуточных веществ,  $b/p$ ;  $\sum x_j = 1$  (закон сохранения катализатора). В с.с.  $x_j^\infty$  справедливо

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i = 0. \quad (3)$$

Неидеальный КЗ Марселина-Де Донде (МДД) имеет вид [13]:

$$r_i = r_i^0 [\exp(\sum_j a_{ij}\mu_j) - \exp(\sum_j b_{ij}\mu_j)], \quad i = 1, 2, \dots, \quad (4)$$

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln f_j, \quad j = 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где  $r_i^0 > 0$  – кинетические множители,  $1/c$ ;  $\mu_j$  – химические (с точностью до множителя) потенциалы промежуточных веществ,  $b/p$ ;  $f_j$  – функции от концентраций промежуточных веществ,  $b/p$ . Уравнения (2) для КЗ (4)–(5) запишутся

$$x_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) [w_{+i} \prod_k \exp(a_{ik}\mu_k) - w_{-i} \prod_k \exp(b_{ik}\mu_k)]. \quad (6)$$

где  $w_{+i} = k_{+i} \prod_k A_k^{\alpha_{ik}}$ ,  $w_{-i} = k_{-i} \prod_k A_k^{\beta_{ik}}$  – частоты скоростей стадий в прямом и обратном направлениях,  $1/c$ ;  $k_{+i}$ ,  $k_{-i}$  – константы скоростей стадий,  $1/c$ ;  $A_k$  – концентрации основных веществ, мол. доли.

При идеальной кинетике ЗДМ функции  $f_j$  в (5) предполагаются линейны по концентрациям промежуточных веществ

$$f_j = x_j, \quad j = 1, 2, \dots \quad (7)$$

В неидеальной кинетике МДД функции  $f_j$  допускают нелинейные зависимости от концентраций промежуточных веществ, точный вид которых не известен, см., например, [8–14]. В общем случае эти функции с любой степенью точности могут быть заданы их разложениями в ряды по степеням концентраций промежуточных веществ. Разложим неизвестные функции  $f_j$  в ряд, упрощенно считая, что они зависят от концентрации только одного промежуточного вещества  $x_j$ , т.е. имеют вид  $f_j = f_j(x_j)$ , не учитывающий их возможные зависимости от концентраций других промежуточных веществ. При этом ограничимся членами третьего порядка точности

$$f_j = x_j + c_j x_j^2 + b_j x_j^3, \quad j = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

где коэффициенты разложения (поправки на неидеальность КЗ) пропорциональны первой, второй и третьей производным функции  $f_j$ , т.е. стационарной скорости реакции, ускорению и т.д. вблизи стационарного состояния. Следовательно, областью определения модели (8) является малая окрестность стационарного состояния, учитывающая возможную неидеальность адсорбции промежуточного вещества. Для идеальной кинетики  $c_j = b_j = a_j = 0$  и из (8) следует (7).

Условием возникновения м.с.с. для системы уравнений (6), (8) является реализуемость неустойчивых режимов, которые отвечают наличию в соответствующей этой системе матрице Якоби

$$J = (\partial x_j' / \partial x_k) \quad (9)$$

собственных чисел (с.ч.)  $\lambda$  с положительной действительной частью

$$\operatorname{Re} \lambda > 0. \quad (10)$$

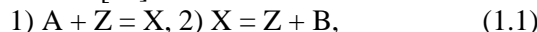
Термодинамические ограничения [10, 14] требуют, чтобы: 1) матрица поправок на неидеальность (8) была симметричной, что заведомо выполняется в силу ее диагональной структуры; 2) матрица Якоби для химических потенциалов (5)

$$(\partial \mu_j / \partial x_k) = (\partial \mu_k / \partial x_j), \quad j = 1, \dots, n, \quad k = 1, 2, \dots \quad (11)$$

была положительно определенной (т.е. все ее главные миноры в левом верхнем углу должны быть положительны – критерий Сильвестра [18]). Покажем, что условия (11) выполнимы даже для простой двухстадийной каталитической реакции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим каталитическую реакцию, протекающую по простейшей двухстадийной схеме М.И. Темкина [19]:



где А и В – основные вещества; X – промежуточное вещество; Z – свободный центр на поверхности катализатора. Запишем для (1.1) уравнения вида (2) в открытой (квазистационарной по основным веществам) системе с учетом возможного нарушения ЗДМ

$$x' = r_1 - r_2, \quad (1.2)$$

где  $r_1$ ,  $r_2$  – КЗ стадий. Зададим функции (8) в виде

$$f_x = x + cx + bx^2 + ax^3, \quad (1.3)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – любые числа;

$$f_z = z + dz, \quad \text{где } d \neq -1, \text{ например } d = -1/2. \quad (1.4)$$

Тогда модель (6) запишется

$$\begin{aligned} x'_t &= w_{+1} \exp \mu_x - w_{-1} \exp \mu_x - \\ &- (w_{+2} \exp \mu_x - w_{-2} \exp \mu_x) = \\ &= (w_{+1} + w_{-2})/2 - (w_{-1} + w_{+2})(ax^3 + bx^2) - \\ &- [(w_{-1} + w_{+2})(c + 1) + (w_{+1} + w_{-2})/2]x. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Уравнение стационарности для этой модели

$$ax^3 + bx^2 + (c + 1 + p)x - p = 0. \quad (1.6)$$

где  $p \equiv (w_{+1} + w_{-2})/[2(w_{-1} + w_{+2})]$ . Стационарная скорость реакции

$$r = w_{+1}(1 - x)/2 - w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x). \quad (1.7)$$

С.с. неустойчиво при условии (10), которое для уравнения (1.7) запишется

$$\begin{aligned} \lambda &= - (w_{-1} + w_{+2})(3ax^2 + 2bx) - \\ &- [(c + 1)(w_{-1} + w_{+2}) + (w_{+1} + w_{-2})/2] > 0. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Условие (1.8) является критерием м.с.с. для реакции (1.1). Оно выполняется, например, для значений координат с.с.  $x = (0.25, 0.5, 0.75)$ , одно из которых (среднее) не устойчиво. Эти с.с. реализуются для  $f_x$  при

$$a = 1, \quad b = -1.5000, \quad c = -0.4063, \quad p = 0.0938. \quad (1.9)$$

Для этих значений параметров можно подобрать бесконечное множество физических значений констант скоростей стадий, например  $k_{+2} = 1, k_{-1} = 0, k_{-2} = 0, k_{+1}A = 2pk_{+2} = 2p$ . (1.10)

Анализ показал, что  $\partial\mu_x/\partial x = 0.4444$  в с.с. (0.25),  $\partial\mu_y/\partial x = 1.3333$  в с.с. (0.75),  $\partial\mu_z/\partial z = 1/z$  в любом с.с., т.е. главные миноры симметричной матрицы Якоби для химических потенциалов (5), (8) положительны во всех устойчивых с.с. и условия (12) выполняются. Следовательно, термодинамические ограничения (11)–(12) полностью соблюдены.

Гистерезис скорости, демонстрирующий м.с.с. кинетической природы в реакции (1.1), протекающей по неидеальному КЗ вида МДД с функциями (1.3)–(1.4), приведен на рис

### ВЫВОДЫ

В реальных условиях даже в простейшей линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции, протекающей в открытой изотермической системе по неидеальному кинетическому закону, могут возникать критические явления типа множественности стационарных состояний кинетической природы. Экспериментальное обнаружение таких явлений озна

чает, что механизм каталитической реакции не обязательно следует считать нелинейным по промежуточным веществам.

Автор выражает благодарность за обсуждение работы Федотову В.Х.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

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

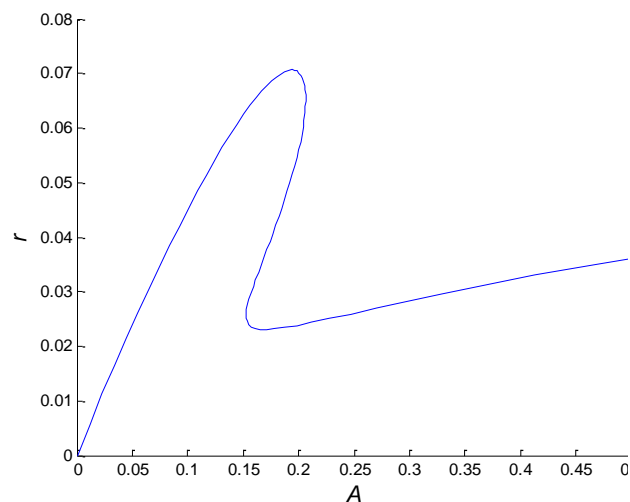


Рис. Зависимость  $r(A)$  при  $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0, k_{+2} = 1, k_{-2} = 0$

### ЛИТЕРАТУРА

1. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.
2. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 254 с.
3. Marcelin R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique. Ann. Phys. 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
4. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Metallurgy, 1984. 134 с.
5. Van Rysselberghe P. Reaction Rates and Affinities J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 640–647.
6. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 1966. 510 с.
7. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics. Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
8. Чумаков Г.А., Слинко М.Г., Беляев В.Д. Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций. Докл. Акад. наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 653–658.
9. 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. 1031–1039.
10. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука. 1984. 226 с.
11. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука. 1986. 320 с.

### REFERENCES

1. Kiperman S.L. Fundamentals of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Moscow: Chemistry. 1979. 352 p. (in Russian).
2. Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N. Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 254 p. (in Russian).
3. Marcelin R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique. Ann. Phys. 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
4. De Donde T., Van Rysselberg P. Thermodynamic theory of affinity. Moscow: Metallurgy. 1984. 134 p. (in Russian).
5. Van Rysselberghe P. Reaction Rates and Affinities J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 640–647.
6. Prigogine I., Defey R. Chemical thermodynamics. Longmans green and Co.: London. New York. Toronto. 1954. 480 p. (in Russian).
7. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics. Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
8. Chumakov G.A., Slinko M.G., Belyaev V.D. Complex changes in the rate of heterogeneous catalytic reactions. DAN USSR. 1980. V. 253. N 3. P. 653–658. (in Russian).
9. Zyskin A.G., Snagovsky Yu.S., Slinko M.G. Study of the dynamic properties of heterogeneous catalytic systems. A closed system, the catalyst surface is biographically inhomogeneous. Kinetika i Kataliz. 1981. V. 22. N 4. P. 1031–1039. (in Russian).
10. Gorban A.N. Equilibrium traversal (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka. 1984. 226 p. (in Russian).

12. *Быков В.И., Иванова А.Н.* Химическая неидеальность как причина критических явлений. Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 73–79.
13. *Быков В.И., Цыбенкова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД. 2011. 400 с.
14. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с. 1.
15. *Зельдович Я.Б.* Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. Журн. физ. хим. 1938. Т. 11. № 5. С. 685–687.
16. *Kozhevnikov I.V., Alekseev B.V., Kol'tsov N.I.* The critical forms of kinetic dependences in two-and threestage catalytic reactions. *Mendeleev Comm.* 1998. V. 8. N 5. P. 203–205.
17. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И.* Множественность стационарных состояний двухстадийной каталитической реакции. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 12. С. 1437-1440.
18. *Темкин М.И.* Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции. Кинетика и Катализ. 1976. Т. 17. N 5. С. 1095–1099.
11. *Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S.* Essays on chemical relaxation. Novosibirsk: Nauka. 1986. 320 p. (in Russian).
12. *Bykov V.I., Ivanova A.N.* Chemical imperfection as a cause of critical phenomena. *Kinetika i Kataliz.* 1986. V. 27. N 1. P. 73–79. (in Russian).
13. *Bykov V.I., Tsybenova S.B.* Nonlinear models of chemical kinetics. Moscow: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
14. *Bykov V.I.* Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. Moscow: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
15. *Zeldovich Ya.B.* Proof of the uniqueness of the solution of the equations of the law of acting masses. *J. Phys. Chem.* 1938. V. 11. N 5. P. 685–687. (in Russian).
16. *Kozhevnikov I.V., Alekseev B.V., Kol'tsov N.I.* The critical forms of kinetic dependences in two-and threestage catalytic reactions. *Mendeleev Comm.* 1998. V. 8. N 5. P. 203–205.
17. *Alekseev B.V., Kol'tsov N.I.* Multiplicity of stationary states of a two-stage catalytic reaction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 1983. V. 26. N 12. P. 1437-1440. (in Russian).
18. *Temkin M.I.* Relaxation rate of a two-stage catalytic reaction. *Kinetika i Kataliz.* 1976. V. 17. N 5. P. 1095–1099. (in Russian).

*Поступила в редакцию 18.04.2022  
Принята к опубликованию 12.05.2022*

*Received 18.04.2022  
Accepted 12.05.2022*