

**НЕЛИНЕЙНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ
В ЗАКРЫТОМ БЕЗГРАДИЕНТНОМ РЕАКТОРЕ****Н.И. Кольцов**

Николай Иванович Кольцов (ORCID 0000-0003-2264-1370)*

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*

Разработан простой метод, позволяющий априори определять вид, рассчитывать условия существования и обнаруживать новые нелинейные кинетические законы сохранения для химических реакций, протекающих по линейным и нелинейным механизмам в рамках закона действующих масс в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения. Такие нелинейные кинетические законы сохранения представляют собой разновидность мультиэкспериментных автономных кинетических инвариантов, которые можно наблюдать на основе данных, измеренных в одном неравновесном эксперименте с любыми, наперед заданными начальными условиями. Метод применим к реакциям, протекающим с участием свободных реагентов, т.е. реагентов, не взаимодействующих с другими реагентами. Такими реагентами, как правило, являются исходные вещества, участвующие в необратимых стадиях. Получены стехиометрические условия (критерий) существования реакций с участием свободных реагентов. Показано, что этот критерий всегда выполняется для реакций, механизмы которых обязательно включают необратимые стадии расходования исходных веществ, но не содержат стадии их образования. Приведены примеры возможных механизмов реакций с участием свободных реагентов. Разработан эффективный алгоритм получения точного решения обратной задачи химической кинетики для реакций с участием свободных реагентов без применения сложных оптимизационных методов. Приведены примеры реализации разработанного метода для конкретных модельных реакций окисления углерода, монооксида углерода и водорода, иллюстрирующие возможность установления новых нелинейных кинетических законов сохранения и решения обратной задачи восстановления констант скоростей стадий линейных и нелинейных реакций в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения.

Ключевые слова: химическая кинетика, нелинейные реакции, закрытый изотермический реактор идеального смешения, нелинейные кинетические законы сохранения, обратная задача

NONLINEAR KINETIC CONSERVATION LAWS IN CLOSED GRADIENTLESS REACTOR**N.I. Kol'tsov**

Nikolay I. Kol'tsov (ORCID 0000-0003-2264-1370)*

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: koltsovni@mail.ru*

A simple method has been developed that allows one to a priori determine the type, calculate the conditions of existence, and discover new nonlinear kinetic conservation laws for chemical reactions proceeding according to linear and nonlinear mechanisms within the framework of the

law of acting masses in a closed isothermal ideal mixing reactor. Such nonlinear kinetic conservation laws are a kind of multiexperimental autonomous kinetic invariants that can be observed on the basis of data measured in one nonequilibrium experiment with any initial conditions given in advance. The method is applicable to reactions involving free reagents, i.e. reagents not interacting with other reagents. Such reagents, as a rule, are the starting materials involved in the irreversible stages. Stoichiometric conditions (criteria) for the existence of reactions involving free reagents are obtained. It is shown that this criterion is always fulfilled for reactions whose mechanisms necessarily include irreversible stages of expenditure of the starting materials, but do not contain the stages of their formation. Examples of possible reaction mechanisms involving free reagents are given. An effective algorithm has been developed to obtain an exact solution to the inverse problem of chemical kinetics for reactions involving free reagents without the use of complex optimization methods. Examples of the implementation of the developed method for specific model oxidation reactions of carbon, carbon monoxide and hydrogen are presented, illustrating the possibility of establishing new nonlinear kinetic conservation laws and solving the inverse problem of reconstructing the rate constants of the stages of linear and nonlinear reactions in a closed isothermal ideal mixing reactor.

Key words: chemical kinetics, nonlinear reactions, closed isothermal reactor of ideal mixing, nonlinear kinetic conservation laws, inverse problem

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические законы сохранения в закрытом безградиентном реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 23–29

For citation:

Koltsov N.I. Nonlinear kinetic conservation laws in closed gradientless reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 23–29

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические законы сохранения (КЗС) можно разделить на два принципиально различных типа – линейные (ЛКЗС) и нелинейные (НКЗС) [1-5]. Соответственно, они представляют собой не зависящие от времени (автономные) комбинации неравновесных значений концентраций реагентов и кинетических параметров реакции в виде линейных и нелинейных алгебраических уравнений. Проведенные в работах М.Д. Корзухина, Г.С. Яблонского и др. [1-3] исследования позволили установить все возможные ЛКЗС для линейных и нелинейных реакций, протекающих в изотермическом безградиентном закрытом реакторе идеального смешения (РИС). НКЗС исследованы меньше и пока обнаружены только для линейных и отдельных специфических по форме (редко встречающихся на практике) нелинейных реакций, поэтому точное их число в закрытых системах не известно [4-5]. В связи с этим представляет интерес разработать метод, позволяющий устанавливать НКЗС для более широких классов распространенных на практике механизмов реакций. Ниже приведен метод, с помощью которого можно находить НКЗС в сложных многостадийных нелинейных химических реакциях, протекающих в закрытом изотермическом

безградиентном РИС. Метод базируется на оригинальных идеях использования в химической практике пар экспериментов с разными начальными условиями, впервые предложенных Г.С. Яблонским с соавторами [6-10]. Обобщение этих идей для более широкого круга экспериментов изложено в [11-18]. Отличие предложенного метода состоит в использовании свойств реагентов, не взаимодействующих с другими реагентами. Наличие в механизме реакции пар таких реагентов позволяет находить новые НКЗС. Следует отметить, что все законы сохранения, ЛКЗС и НКЗС, могут использоваться для решения обратной задачи (ОЗ) химической кинетики без применения оптимизационных методов, что ранее в литературе не отмечалось, см. например [19-29]. Это естественным образом следует из структуры законов сохранения, связывающих кинетические параметры с концентрациями реагентов химических реакций. Возможности использования НКЗС для решения ОЗ приведены ниже.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим механизмы сложных химических реакций с участием любого числа реагентов A_j и протекающих через нелинейные стадии вида

$$\sum_i a_{ij} A_j = \sum_i a_{-ij} A_j, \quad i=1, \dots, s, \quad j=1, \dots, n, \quad (1)$$

где a_{ij} , a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов в левых и правых частях стадий. Выделим среди этих механизмов такие, в которых участвуют как минимум два «свободных» (назовем их так) реагента $A \equiv A_{k1}$ и $B \equiv A_{k2}$, не взаимодействующие с другими реагентами (однобуквенные обозначения реагентов будем использовать для краткости и далее). Тогда механизм реакции должен включать хотя бы две стадии «без взаимодействий» разных исходных веществ вида $A \rightarrow 2C$, $2B \rightarrow D+E$ и т.д., причем свободные реагенты не должны взаимодействовать с другими реагентами и в других стадиях. Правые части этих стадий могут быть любыми, т.к. не влияют на скорость образования исходных веществ. Динамика таких реакций в закрытом изотермическом РИС в рамках закона действующих масс описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [2, 5, 30]:

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(k_i \prod_j A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod_j A_j^{a_{-ij}}), j=1, \dots, n, \quad (2)$$

где A_j – концентрации реагентов A_j , мол. доли; A_{0j} – начальные условия (н.у.); k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с. Выразим критерий существования свободных реагентов в механизме реакции (1) через стехиометрию и кинетические параметры

$$a_{i^*k} \neq 0, a_{i^*k} a_{i^*j} = 0, k_{-i^*} = 0, \quad (3)$$

где $i^*=i_1, i_2, \dots$ – номера стадий с участием свободных реагентов. При выполнении критерия (3) скорость образования свободных реагентов зависит только от их концентрации A_k и констант скоростей стадий с их участием. Соответствующие уравнения (2) для двух свободных реагентов примут вид

$$A' = \sum_{i^*} (a_{-i^*k} - a_{i^*k}) k_{i^*} \prod_{jk} A^{a_{i^*jk}} \equiv f_A(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, A, A_0, k_{i^*}), \quad (4)$$

$$B' = \sum_{i^*} (a_{-i^*k} - a_{i^*k}) k_{i^*} \prod_{jk} B^{a_{i^*jk}} \equiv f_B(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, B, B_0, k_{i^*}), \quad (5)$$

где f_A, f_B – полиномы, степени которых определяются максимальной молекулярностью стадий, как правило, не превышающей трех. Уравнения (4)-(5) не зависят от концентраций других реагентов. Поэтому для конкретных реакций они могут быть решены точно, но в общем случае их решения можно записать только в интегральном виде

$$A(t) = \int f_A dt = F_A(t, k_{i^*}) + C_A(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, A_0, k_{i^*}), \quad (6)$$

$$B(t) = \int f_B dt = F_B(t, k_{i^*}) + C_B(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, B_0, k_{i^*}), \quad (7)$$

где t – время, с; F_A, F_B – первообразная; C_A, C_B – константы интегрирования. Выразим из любого из уравнений (6)-(7) время

$$t = \tau(a_{i^*k}, a_{-i^*k}, A_0, B_0, k_{i^*}). \quad (8)$$

Подставим его в другое, т.е. исключим время из уравнений (6)-(7), и получим автономный НКЗС для пары свободных реагентов А, В:

$$F_{AB}(A_j, a_{i^*k}, a_{-i^*k}, B_0, k_{i^*}) = 0. \quad (9)$$

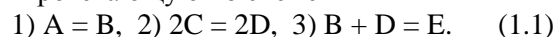
Перенесем в (9) все слагаемые, содержащие переменные величины (концентрации реагентов), влево, а остальные слагаемые (константы, н.у. и др.) вправо. Получим удобную эквивалентную (симметричную) запись НКЗС

$$K_{AB} \equiv F_{AB}(A_j, k_{i^*}) = F_{AB}^0(A_0, B_0, k_{i^*}). \quad (10)$$

Аналогичные НКЗС можно получить для всех других пар свободных реагентов, если их несколько. Каждое из соотношений (9)-(10) зависит от концентраций реагентов, кинетических параметров реакции и н.у., но не зависит от времени (автономно). Следовательно, эти зависимости могут наблюдаться экспериментально при физических значениях входящих в них параметров для любых реакций с участием двух и более свободных реагентов. Число таких НКЗС, очевидно, не меньше числа комбинаций по два из всех реагентов. Например, механизм реакции $A+C=B+D+E$ с участием двух свободных реагентов А и С может иметь вид $A \rightarrow 2B$, $C \rightarrow 2D$, $B+D=E$, для которого можно определить НКЗС с помощью соотношений (10).

Опишем кратко, как для стадий с участием свободных реагентов на основе неравновесных данных можно решить и обратную задачу (ОЗ) без использования оптимизационных методов. Так, если подставить начальные концентрации свободных реагентов в (9) или (10) и решить полученные уравнения, то определяются комплексы констант соответствующих стадий. Чтобы найти каждую константу в отдельности, необходимо подставить те же начальные концентрации свободных реагентов в равенства (6)-(7) и найти все решения полученных пар систем нелинейных (но, что существенно, независимых) уравнений, методы решения которых хорошо разработаны, см. например, [31]. Для получения точных физических (положительных) решений достаточно выбрать любой момент времени (кроме начального и конечного-равновесного) и «измерить» соответствующие концентрации исходных веществ. Для оценки погрешности измерений нужно поварьировать «измеренные» концентрации в пределах погрешности измерительных приборов (5-20%) и вновь, но уже приближенно, решить ОЗ.

Пример 1. Рассмотрим брутто-реакцию $A+C=E$ протекающую по схеме



Например, реакция $C+O_2=CO_2$ может протекать через стадии 1) $C=C^*$, 2) $O_2=2O^*$,

3) $C^*+2O^*=CO_2$. Схема вида (1.1) описывается системой ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B, \quad (1.2)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B - k_3BD + k_{-3}E, \quad (1.3)$$

$$C' = -2k_2C^2 + 2k_{-2}D^2, \quad (1.4)$$

$$D' = 2k_2C^2 - 2k_{-2}D^2 - k_3BD + k_{-3}E, \quad (1.5)$$

$$E' = k_3BD - k_{-3}E. \quad (1.6)$$

В этой реакции участвуют пять реагентов, три из которых независимы. Следовательно, согласно [3, 5], данная реакция имеет два линейных стехиометрических закона сохранения (ЛСЗС) – их нетрудно выписать, но не имеет ЛКЗС. Покажем, что при этом существуют НКЗС и найдем их вид. Из (1.2)-(1.6) следует, что если в реакции (1.1) стадии 1 и 2 необратимы $k_{-1} = k_{-2} = 0$, то выполняются условия (3), и скорость расходования исходных веществ А и С не зависит от концентраций остальных реагентов. Тогда исходные реагенты становятся свободными, а соответствующие им ОДУ (1.2) и (1.4) принимают вид (4), т.е. становятся независимыми и интегрируются

$$A = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty})\exp(-k_1t), \quad (1.7)$$

$$C = C_{\infty} + 1/(2k_2t + 1/C_0), \quad (1.8)$$

где $A_{\infty} = C_{\infty} = 0$ – равновесные концентрации реагентов А и С. Из (1.8) следует

$$t = (1/C - 1/C_0)/(2k_2). \quad (1.9)$$

Подставим (1.9) в (1.7) и найдем точный НКЗС

$$A = A_0 \exp\left[-k_1(1/C - 1/C_0)/(2k_2)\right], \quad (1.10)$$

который удобно переписать в симметричном виде

$$K \equiv \ln A + k_1/(2k_2C) = \ln A_0 + k_1/(2k_2C_0), \quad (1.11)$$

Отсюда, например, при $k_1 = 1$, $k_2 = 1/2$, $k_{-1} = k_{-2} = 0$ и н.у. $A_0 = C_0 = 1/2$, $B_0 = D_0 = E_0 = 0$ получим $K \equiv \ln A + 1/C = \ln(1/2) + 2$ и т.д.

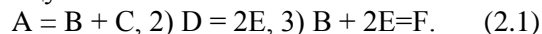
Решим обратную задачу. Для этого подставим соответствующие н.у. $A_0 = C_0 = 1/2$ в (1.10) или (1.11) и получим одно уравнение $\ln A + k_1/(2k_2C) = \ln A_0 + k_1/k_2$, откуда находим комплекс констант $k_1/k_2 = \ln(A/A_0)/(1 - 1/2C)$. Чтобы найти каждую константу в отдельности, подставим н.у. в (1.7)-(1.8) и получим систему из двух уравнений $A = A_0 \exp(-k_1t)$, $C = 1/(2k_2t + 1/C_0)$, откуда находим

$$k_1 = \ln(A_0/A)/t, \quad k_2 = (1/C - 1/C_0)/(2t). \quad (1.12)$$

Эти константы принимают положительные значения при $A_0 > A$, $C_0 > C$. Выберем любой момент времени, отвечающий этим условиям, например $t^* = 4$, и найдем соответствующие концентрации исходных веществ (точные) $A(t^*) \approx 0,0092$, $C(t^*) \approx 0,1667$. Подставим эти значения в (1.12) и получим точные значения $k_1 = 1,00$, $k_2 = 0,50$. Оценим влияние погрешности измерений, считая, что измеренные значения найдены с 10%-ошибкой $A(t^*) \approx 0,01$, $C(t^*) \approx 0,17$. Подставим их в (1.12) и получим приближенные значения $k_1 \approx 0,9780$, $k_2 \approx 0,4853$. Увеличим погрешность измерений до 10%, считая $A(t^*) \approx 0,011$, $C(t^*) \approx 0,2$. Подставим их

в (1.12) и получим более грубые значения $k_1 \approx 0,9542$, $k_2 \approx 0,375$ и т.д.

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



Примером служит реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ протекающая по схеме 1) $CO = C^* + O^*$, 2) $O_2 = 2O^*$, 3) $C^* + 2O^* = CO_2$. Такие реакции описываются ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}BC, \quad (2.2)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}BC - k_3BE^2 + k_{-3}F, \quad (2.3)$$

$$C' = k_1A - k_{-1}BC, \quad D' = -k_2D + k_{-2}E^2, \quad (2.4)$$

$$E' = 2k_2D - 2k_{-2}E^2 - 2k_3BE^2 + 2k_{-3}F, \quad (2.5)$$

$$F' = k_3BE^2 - k_{-3}F. \quad (2.5)$$

В этой реакции шесть реагентов, три из которых независимы. Следовательно, в ней есть три ЛСЗС, но нет ЛКЗС. Найдем НКЗС. Из (2.2)-(2.5) следует, что при $k_{-1} = k_{-2} = 0$ выполняются условия (3) и появляются свободные реагенты А и D, а соответствующие им ОДУ интегрируются

$$A = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty})\exp(-k_1t), \quad (2.6)$$

$$D = D_{\infty} + (D_0 - D_{\infty})\exp(-k_2t), \quad (2.7)$$

где $A_{\infty} = D_{\infty} = 0$. Выразим из (2.7) время, поставим в (2.6) и найдем НКЗС

$$k_2 \ln(A/A_0) = k_1 \ln(D/D_0), \quad (2.8)$$

который удобно переписать в симметричном виде

$$K \equiv A^{k_2}/D^{k_1} = A_0^{k_2}/D_0^{k_1}. \quad (2.9)$$

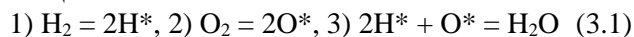
Отсюда при $k_1 = 1$, $k_2 = 1/2$, $k_{-1} = k_{-2} = 0$ и н.у. $A_0 = D_0 = 1/2$ получим $K \equiv A^{1/2}/D = A_0^{1/2}/D_0 = 2^{1/2}$ и т.д.

Решим обратную задачу. Подставим н.у. $A_0 = D_0 = 1/2$ в (2.8) и получим уравнение $k_2 \ln(A/A_0) = k_1 \ln(D/D_0)$, откуда находим комплекс констант $k_1/k_2 = \ln(A/A_0)/\ln(D/D_0)$. Подставим н.у. в (2.6)-(2.7) и получим систему из двух уравнений $A = A_0 \exp(-k_1t)$, $D = D_0 \exp(-k_2t)$. Отсюда

$$k_1 = \ln(A_0/A)/t, \quad k_2 = \ln(D_0/D)/t. \quad (2.10)$$

Эти константы принимают положительные значения при $A_0 > A$, $D_0 > D$. Выберем любой момент времени, например $t^* = 4$, и найдем соответствующие концентрации исходных веществ $A(t^*) \approx 0,0061$, $D(t^*) \approx 0,0902$. Подставим эти значения в (2.10) и получим практически точные значения $k_1 \approx 1,00$, $k_2 \approx 0,50$. Оценим влияние погрешности измерений, считая, что измеренные значения найдены с 10%-ошибкой $A(t^*) \approx 0,01$, $D(t^*) \approx 0,10$. Подставим их в (2.10) и получим приближенные значения $k_1 \approx 0,8766$, $k_2 \approx 0,4743$ с ошибкой 6% и т.д.

Пример 3. Реакция $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ протекающая по схеме



описывается системой ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}D^2, \quad B' = -k_2B + k_{-2}E^2, \quad (3.2)$$

$$C' = k_3 D^2 E - k_{-3} C, D' = 2k_1 A - 2k_{-1} D^2 - 2k_3 D^2 E + 2k_{-3} C, \quad (3.3)$$

$$E' = 2k_2 B - 2k_{-2} E^2 - k_3 D^2 E + k_{-3} C, \quad (3.4)$$

где $A = [\text{H}_2]$, $B = [\text{O}_2]$, $C = [\text{H}_2\text{O}]$, $D = [\text{H}^*]$, $E = [\text{O}^*]$ – концентрации реагентов. В этой реакции пять реагентов, три из которых независимые. Следовательно, в этой реакции есть два ЛСЗС, но нет ЛКЗС. Найдем НКЗС. Из (3.2)–(3.4) следует, что при $k_{-1} = k_{-2} = 0$ выполняются условия (3) и появляются свободные реагенты H_2 и O_2 , а соответствующие им ОДУ (3.2) интегрируются

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp(-k_1 t), \quad (3.5)$$

$$B = B_\infty + (B_0 - B_\infty) \exp(-k_2 t), \quad (3.6)$$

где $A_\infty = B_\infty = 0$. Выразим из (3.6) время, поставим в (3.5) и найдем НКЗС

$$k_2 \ln(A/A_0) = k_1 \ln(B/B_0), \quad (3.7)$$

который удобно переписать в симметричном виде

$$K \equiv A^{k_2}/B^{k_1} = A_0^{k_2}/B_0^{k_1}. \quad (3.8)$$

Отсюда при $k_1 = 1$, $k_2 = 1/2$, $k_{-1} = k_{-2} = 0$ и н.у. $A_0 = B_0 = 1/2$ получим $K \equiv A^{1/2}/B = A_0^{1/2}/B_0 = 2^{1/2}$ и т.д.

Решим обратную задачу. Подставим н.у. $A_0 = B_0 = 1/2$ в (3.7) и получим уравнение $k_2 \ln(A/A_0) = k_1 \ln(B/B_0)$, откуда находим комплекс констант $k_1/k_2 = \ln(A/A_0)/\ln(B/B_0)$. Подставим н.у. в (3.5)–(3.6) и получим систему из двух уравнений $A = A_0 \exp(-k_1 t)$, $B = B_0 \exp(-k_2 t)$. Отсюда

$$k_1 = \ln(A_0/A)/t, \quad k_2 = \ln(B_0/B)/t. \quad (3.9)$$

Эти константы принимают положительные значения при $A_0 > A$, $B_0 > B$. Выберем любой момент времени и соответствующие концентрации исходных веществ $t^* = 4$, $A(t^*) \approx 0,0092$, $B(t^*) \approx 0,0677$. Подставим эти значения в (3.9) и получим $k_1 \approx 0,9999$, $k_2 \approx 0,5000$. Оценим влияние погрешности измерений, считая что измеренные значения найдены с 10%-ошибкой $A(t^*) \approx 0,01$, $B(t^*) \approx 0,07$. Подставим

их в (3.9) и получим приближенные значения $k_1 \approx 0,9780$, $k_2 \approx 0,4915$ и т.д. Выберем другой момент времени (вблизи с.с.) и соответствующие концентрации $t^* = 10$, $A(t^*) \approx 6,1806e^{-5}$, $B(t^*) \approx 0,0056$. Подставим эти значения в (3.9) и вновь получим $k_1 \approx 0,9997$, $k_2 \approx 0,5000$.

ВЫВОДЫ

Установлены новые виды точных нелинейных кинетических законов сохранения (НКЗС) для нелинейных реакций, протекающих в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения. Механизмы таких реакций включают стадии с реагентами, скорость образования которых не зависит от концентраций других реагентов. Эти механизмы характеризуются наличием необратимых стадий превращения исходных веществ и отсутствием стадий их последующего синтеза. Такие вещества существенно отличаются от «обычных» и названы нами свободными реагентами. Для всех стадий реакций с участием таких реагентов существует возможность достаточно точного решения обратных задач химической кинетики без использования сложных оптимизационных алгоритмов, что показано на примерах конкретных реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

The author is grateful to V.Kh. Fedotov for discussing the work.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике. *Журн. физ. хим.* 1972. Т. 46. № 7. С. 1845-1847.
2. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука. 1986. 320 с.
3. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Линейные инварианты в формальной кинетике химических реакций. *Журн. физ. хим.* 1992. Т. 66. № 12. С. 3219-3224.
4. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. О нелинейных законах сохранения в каталитических реакциях. *Журн. физ. хим.* 1988. Т. 62. № 11. С. 3069-3072.
5. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та. 2007. 294 с.
6. Yablonsky G.S. Decoding Complexity of Chemical Reactions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608-613. DOI: 10.1134/S004057951405025X.

REFERENCES

1. Korzukhin M.D. Linear conservation laws in chemical kinetics. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1972. V. 46. N 7. P. 1845-1847 (in Russian).
2. Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S. Essays on chemical relaxation. Novosibirsk: Nauka. 1986. 320 p. (in Russian).
3. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh. Linear invariants in the formal kinetics of chemical reactions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1992. V. 66. N 12. P. 3219-3224 (in Russian).
4. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh. On nonlinear conservation laws in catalytic reactions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1988. V. 62. N 11. P. 3069-3072 (in Russian).
5. Kol'tsov N.I. Mathematical modeling of catalytic reactions. Cheboksary: Chuvash State University. 2007. 294 p. (in Russian).
6. Yablonsky G.S. Decoding Complexity of Chemical Reactions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608-613. DOI: 10.1134/S004057951405025X.

7. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. Mapping the kinetic events in a linear two-step irreversible reversible reaction mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 158. P. 370-380. DOI: 10.1016/j.ces.2016.10.032.
8. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B., Muehler M. Experimental confirmation of a new invariant for a non-linear chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 191. P. 262-267. DOI: 10.1016/j.ces.2018.06.065.
9. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. New invariances of chemical reactions from Scaled Incremental Conversion (SIC). *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 184. P. 25-32. DOI: 10.1016/j.ces.2018.02.020.
10. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. Conservatively perturbed equilibrium in chemical kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 196. P. 384-390. DOI: 10.1016/j.ces.2018.11.010.
11. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 72-76.
12. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Обобщенный метод расчета нелинейных двумерных автономных квазиинвариантов динамических систем. *Вестн. технол. ун-та.* 2019. Т. 22. № 1. С. 119-124.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций с неидеальной кинетикой. *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 4. С. 23-27. DOI: 10.1134/S0207401X19040046.
14. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 47-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
15. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в открытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 76-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5891.
16. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Автономные кинетические инварианты линейных химических реакций. *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 6. С. 756-762. DOI: 10.1134/S0453881119060042.
17. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Точные автономные инварианты химических реакций с участием двух реагентов. *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 3. С. 48-52.
18. Кольцов Н.И. Точные автономные инварианты нелинейных химических реакций. *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 3. С. 812-817. DOI: 10.1134/S0023158420030143.
19. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики, Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 с.
20. Денисов А.М., Дмитриев В.И. Обратные и некорректно поставленные задачи. *Вестн. Московск. ун-та. Сер. 15. Вычислит. Матем. и кибернетика.* 2005. С. 23-30.
21. Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. SIAM: Philadelphia. 2005. 344 p. DOI: 10.1137/1.9780898717921.
22. Kaipio J., Somersalo E. Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
23. Chavent Guy. Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.
24. Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H. Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 360 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-385048-5.00010-0.
25. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком. 2015. 336 с.
7. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. Mapping the kinetic events in a linear two-step irreversible reversible reaction mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 158. P. 370-380. DOI: 10.1016/j.ces.2016.10.032.
8. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B., Muehler M. Experimental confirmation of a new invariant for a non-linear chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 191. P. 262-267. DOI: 10.1016/j.ces.2018.06.065.
9. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. New invariances of chemical reactions from Scaled Incremental Conversion (SIC). *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 184. P. 25-32. DOI: 10.1016/j.ces.2018.02.020.
10. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. Conservatively perturbed equilibrium in chemical kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 196. P. 384-390. DOI: 10.1016/j.ces.2018.11.010.
11. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Method for the determination of quasi-invariants in the kinetics of chemical reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 5. P. 72-76 (in Russian).
12. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Generalized method for calculating nonlinear two-dimensional autonomous quasi-invariants of dynamical systems. *Vestn. Tehnol. Un-ta.* 2019. V. 22. N 1. P. 119-124 (in Russian).
13. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Quasi-Invariants of Chemical Reactions with Nonideal Kinetics. *Rus. Journ. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. N 2. P. 262-266. DOI: 10.1134/S1990793119020155.
14. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Kinetic quasi-invariants of chemical reactions in closed systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 6. P. 47-52 (in Russian).
15. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Kinetic quasi-invariants of chemical reactions in open systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 8. P. 76-80 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5891.
16. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Autonomous Kinetic Invariants of Linear Chemical Reactions. *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 6. P. 776-782. DOI: 10.1134/S002315841906003X.
17. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosianov P.M. Exact autonomous invariants of chemical reactions involving two reagents. *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. N 2. P. 284-289. DOI: 10.1134/S1990793120020049.
18. Kol'tsov N.I. Exact autonomous invariants of nonlinear chemical reactions. *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. N 3. P. 812-817 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158420030143.
19. Ismagilova A.S., Spivak S.I. Inverse problems of chemical kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 p.
20. Denisov A.M., Dmitriev V.I. Inverse and incorrectly posed problems. *Vestn. Moscovsk. Univ. Ser. 15. Vychislit. Matem. Kibernetika.* 2005. N 5. P. 23-30 (in Russian).
21. Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. SIAM: Philadelphia. 2005. 344 p. DOI: 10.1137/1.9780898717921.
22. Kaipio J., Somersalo E. Statistical and computational inverse problems. New York: Springer. 2010. 339 p.
23. Chavent Guy. Nonlinear Least Squares for Inverse problems. New York: Springer. 2010. 292 p. DOI: 10.1007/978-90-481-2785-6.
24. Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H. Parameter estimation and inverse problems. New York: Elsevier. 2013. 360 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-385048-5.00010-0.

26. Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н. Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2014. 216 с.
27. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии. *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 10. С. 9-15. DOI: 10.7868/S0207401X1610006X.
28. Кольцов Н.И. Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52.
29. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 37-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5714.
30. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
31. Бабенко К.И. Основы численного анализа. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2002. 848 с.
25. Leonov A.S. Solution of ill-posed inverse problems: an essay on the theory, practical algorithms, and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2015. 336 p. (in Russian).
26. Yagola A.G., Yunfey V., Stepanova I.E., Titarenko V.N. Inverse problems and methods of their solution. M.: Binom. Laboratoriya znaniy. 2014. 216 p. (in Russian).
27. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Method of Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics for Catalytic Reactions in Which Each Step Involves Main Reactants. *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. N 5. P. 753–759. DOI: 10.1134/S1990793116050195.
28. Kol'tsov N.I. Investigation of CO₂ adsorption on a chromoxide catalyst by nonlinear relaxation times. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 46-52 (in Russian).
29. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Investigation of CO₂ adsorption on a chromoxide catalyst by nonstationary concentrations. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 37-43 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5714.
30. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
31. Babenko K.I. Fundamentals of numerical analysis. M.-Izhevsk: NITs «Regularnaya i khaoticheskaya dinamika». 2002. 848 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.05.2021

Принята к опубликованию 15.11.2021

Received 26.05.2021

Accepted 15.11.2021