

## ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ МЕДЛЕННЫХ СТАДИЙ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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\*

*Известно, что для описания кинетических закономерностей химических реакций с участием одних и тех же реагентов альтернативно используются механизмы с различным набором элементарных стадий. В связи с этим в статье вводятся два понятия – «исходный» механизм реакции, который получен в результате экспериментальных исследований, и альтернативные механизмы реакции, которые могут демонстрировать близкое к исходному механизму динамическое поведение. Альтернативные механизмы включают все стадии исходного механизма и дополнительные медленные стадии, удовлетворяющие определенным стехиометрическим ограничениям. Исследовано влияние дополнительных зависимых и независимых медленных стадий на закономерности протекания химических реакций в закрытом и открытом реакторах идеального смешения. Установлено, что введение медленных линейно-зависимых стадий в механизм реакции не оказывает существенного влияния на ее кинетические закономерности. Дополнение механизма реакции медленными линейно-независимыми стадиями приводит к изменению ее динамики, что не позволяет использовать их в составе альтернативных механизмов. В статье изложен подход, позволяющий обнаружить зависимые стадии, проверить возможность их реализации с помощью сравнения стационарных и нестационарных характеристик (координат стационарных состояний, линейного и нелинейного времен релаксации и др.), анализа свойств матрицы стехиометрических коэффициентов (числа строк и столбцов) и ее ранга (максимального числа независимых строк или столбцов). При этом основную роль играют стехиометрические законы сохранения (стационарные и нестационарные) с учетом особенностей их реализации в закрытых, квазиоткрытых и полностью открытых реакторах идеального смешения. Приведены примеры, демонстрирующие влияние дополнительных зависимых и независимых медленных стадий на динамику реакций. Полученные результаты могут быть полезны на практике при решении обратных задач химической кинетики для уточнения механизмов протекания конкретных сложных реакций.*

**Ключевые слова:** химические реакции, дополнительные зависимые и независимые медленные стадии, стехиометрия, законы сохранения, кинетика

## INFLUENCE OF ADDITIONAL SLOW STAGES ON KINETIC REGULARITIES OF CHEMICAL REACTIONS

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\*

*It is known that mechanisms with a different set of elementary stages are alternatively used to describe the kinetic patterns of chemical reactions involving the same reagents. In this regard, the article introduces two concepts – the "initial" reaction mechanism, which is obtained as a result*

*of experimental studies, and alternative reaction mechanisms that can demonstrate dynamic behavior close to the original mechanism. Alternative mechanisms include all stages of the original mechanism and additional slow stages satisfying certain stoichiometric constraints. The influence of additional dependent and independent slow stages on the patterns of chemical reactions in closed and open reactors of ideal mixing is investigated. It is established that the introduction of slow linearly dependent stages into the reaction mechanism does not significantly affect its kinetic patterns. The addition of the reaction mechanism by slow linearly independent stages leads to a change in its dynamics, which does not allow them to be used as part of alternative mechanisms. The article describes an approach that allows us to detect dependent stages, check the possibility of their implementation by comparing stationary and non-stationary characteristics (coordinates of stationary states, linear and nonlinear relaxation times, etc.), analyzing the properties of the matrix of stoichiometric coefficients (the number of rows and columns) and its rank (the maximum number of independent rows or columns). In this case, the main role is played by stoichiometric conservation laws (stationary and non-stationary), taking into account the peculiarities of their implementation in closed, quasi-open and fully open reactors of ideal mixing. Examples are given demonstrating the influence of additional dependent and independent slow stages on the dynamics of reactions. The results obtained can be useful in practice when solving inverse problems of chemical kinetics to clarify the mechanisms of specific complex reactions.*

**Key words:** chemical reactions, additional dependent and independent slow stages, stoichiometry, conservation laws, kinetics

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Влияние дополнительных медленных стадий на кинетические закономерности химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 32–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.

**For citation:**

Kol'tsov N.I. Influence of additional slow stages on kinetic regularities of chemical reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 32–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.

## ВВЕДЕНИЕ

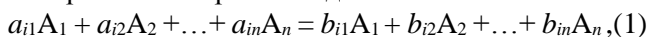
Для описания кинетических закономерностей химических реакций с участием одних и тех же реагентов альтернативно используются механизмы с различным набором стадий [1-5]. Такие механизмы теоретически могут иметь близкие, практически неразличимые кинетические свойства. С.Л. Киперман (1964) отмечал [1]: «Изучение только кинетики реакции не может привести к однозначному выяснению ее механизма, одни и те же кинетические закономерности могут быть обусловлены разными механизмами процесса». Построение механизмов реакций завершается определением списка реагентов и стехиометрии стадий (матрицы стехиометрических коэффициентов). Стехиометрические матрицы могут содержать линейно-независимые и линейно-зависимые стадии с участием одних и тех же реагентов. Линейно-зависимые стадии представляют собой линейные комбинации других стадий, а линейно-независимые стадии не выражаются через другие стадии. Р. Арис (1967) писал [2]: «Добавление в механизм реакции любых линейных комбинаций исходных стадий не дает в стехиометрическом смысле ничего нового,

т.к. любое вызываемое ими изменение концентраций может быть вызвано и комбинацией других реакций». Продолжая эту мысль, можно предположить, что удаление таких стадий также не меняет стехиометрические свойства реакции, так ли это? Сказанное означает, что для одной и той же реакции число и вид стадий может быть различным, но существует минимальный (базовый) набор независимых стадий, описывающий закономерности её протекания. С другой стороны, стехиометрия механизма реакции, прежде всего, выражает кинетические законы сохранения (ЗС), но не раскрывает всех особенностей её поведения. Детальные свойства химических реакций в широком смысле определяются комплексом стационарных и нестационарных характеристик, следующих из динамической модели реакции (стационарные состояния, время и характер релаксации и др.) [3-4]. Имеющиеся в литературе данные не дают конструктивного ответа на вопросы о том, при каких условиях различные стехиометрические схемы (механизмы) одной и той же реакции характеризуются различными свойствами и при каких условиях они могут считаться практически эквивалентными для экспериментатора? Поэтому представляет интерес найти

условия кинетической «взаимозаменяемости» механизмов химических реакций. Целью данной статьи является исследование зависимости стационарных и нестационарных свойств химических реакций, протекающих в закрытых и открытых реакторах идеального смешения, от особенностей стехиометрической структуры их механизмов и определение условий эквивалентности различных механизмов.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Механизм химической реакции состоит из набора элементарных стадий



где  $A_j$  – исходные вещества стадии (слева) и продукты стадии (справа),  $j = 1, \dots, n$  – номер реагента;  $a_{ij}, b_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов в стадии  $i = 1, \dots, s$  – номер стадии. Здесь исходные вещества и продукты обозначены одинаковыми буквами с разным индексом (такие обозначения часто применяются в литературе для краткости [1, 3-4]), т.е. стадия  $A_1 + A_2 = A_3$  может быть записана как  $A_1 + A_2 = B$  или  $A + B = C$  и т.д.

Набор (1), полученный в результате экспериментальных исследований (назовем его исходным), может включать зависимые и независимые стадии. Зависимые стадии выражаются через линейные комбинации других стадий, а независимые – не выражаются. Зависимость стадий не всегда удается обнаружить на практике, но это легко сделать, анализируя ранг матрицы стехиометрических коэффициентов (максимальное число ее независимых строк или столбцов). Набор стадий (1) независим тогда и только тогда, когда

$$P_k \equiv \text{rank}(b_{ij} - a_{ij}) \neq 0, P_{k+1} \equiv \text{rank}(b_{ij} - a_{ij}) = 0, (2)$$

где  $(b_{ij} - a_{ij})$  – стехиометрическая матрица;  $\text{rank}$  – ранг матрицы;  $k = 1, \dots, \min(s, n)$  – размерность подопределителя (минора) матрицы.

В закрытых системах, как правило, не все реагенты не зависимы. Число зависимых реагентов определяется правилом стехиометрии Гиббса [1]

$$M = n - P_k. (3)$$

Например, стадии 1)  $A = C$  и 2)  $B = C$  – независимы ( $P_1 = P_2 = 2$ ), число реагентов  $n = 3$  и число зависимых реагентов  $M = 1$ . Стадии 1)  $A = C$  и 2)  $2A = 2C$  – зависимы ( $P_1 = 1, P_2 = 0$ ),  $n = 2$  и  $M = 1$ .

Нестационарное протекание реакции с набором стадий (1) в открытом и закрытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [5-6]:

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0A_j^0 - qA_j, j = 1, \dots, n; i = 1, \dots, s, (4)$$

где  $r_i = r_{+i} - r_{-i}$ , – скорость реакции, 1/с;  $r_{+i}$  и  $r_{-i}$  – скорости стадий в прямом и обратном направлениях  $r_{+i} = k_{+i} \prod_j A_j^{a_{ij}}, r_{-i} = k_{-i} \prod_j A_j^{b_{ij}}, 1/с; k_{+i}, k_{-i}$  – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с;  $A_j$  – текущие безразмерные концентрации реагентов ( $A_j = N_j / \sum_j N_j, N_j = C_j / \sum_j C_j^0, C_j$  – текущие концентрации реагентов,  $\sum_j C_j^0$  – суммарная начальная концентрация всех реагентов, которая не меняется в ходе реакции), (б/р);  $t$  – время, с;  $q_0, q$  – начальная и текущая скорости реакционного потока в реакторе, 1/с;  $A_j^0 = A_j(0)$  – начальные условия реакции. Координаты стационарных состояний (с.с.)  $A_j^\infty$  находятся из (4) при  $A_j'(t) \rightarrow 0$ :

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i^\infty + q_0A_j^0 - qA_j^\infty = 0, j = 1, \dots, n, (5)$$

где  $r_i^\infty$  – стационарные скорости стадий. Типы и устойчивость с.с. определяются собственными числами (с.ч.)  $\lambda_j$ . Переходный процесс вблизи устойчивого с.с. характеризует линейное время релаксации [4]:

$$\tau = 1 / \min | \text{Re} \lambda_j |, (6)$$

где  $\text{Re}$  – действительная часть с.ч. Переходный процесс в целом характеризует время достижения с.с. (нелинейное время релаксации)

$$\tau_{\text{нел}} \approx t_\infty - t_0, (7)$$

которое теоретически бесконечно. На практике  $\tau_{\text{нел}}$  можно оценить как время попадания в малую  $\varepsilon$ -окрестность с.с. [4].

Решения уравнений (4)-(5) в общем случае не могут быть найдены точно. Уточним эти решения для закрытых или открытых РИС и зависимых или независимых стадий.

В закрытом РИС ( $q = q_0 = 0$ ) кроме ЗС массы могут существовать дополнительные кинетические ЗС [3, 7-11]:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0, m = 1, 2, \dots, M, (8)$$

где  $\alpha_{mj}$  – константы, зависящие от стехиометрии стадий. Если эти ЗС существуют, то скорости стадий связаны стехиометрическими равенствами

$$\Delta r \equiv \sum_j \alpha_{mj} \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i = 0, m = 1, 2, \dots, M; i = 1, \dots, s. (9)$$

При этом координаты с.с. и времена релаксации зависят только от констант скоростей стадий.

В открытом РИС ( $q \neq q_0$ ) кинетические ЗС могут отсутствовать [12-19], но из (4) при выполнении (9) следует

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j' = q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_j^0 - q \sum_j \alpha_{mj} A_j, m = 1, 2, \dots, M. (10)$$

Эти уравнения не зависимы, линейны относительно стехиометрических сумм концентраций реагентов, и их точные решения имеют вид

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_j(t) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0 [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], m = 1, 2, \dots, M. (11)$$

Следовательно, в отличие от закрытого РИС, стехиометрические суммы концентраций реагентов изменяются в ходе реакции, а координаты с.с. и времена релаксации зависят и от скорости реакционного потока.

В квазиоткрытом РИС ( $q = q_0 \neq 0$ ) и из (9), (11) вновь следуют ЗС (8).

При нарушении (9) соотношения (10), (11) не выполняются, что возможно при введении в механизм реакции линейно-независимых стадий в открытом и квазиоткрытом РИС. Покажем это.

*Линейно-зависимые стадии.* Дополним исходный набор стадий (1) любым числом  $S$  их линейных комбинаций

$$\sum_i d_{li}(a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \dots + a_{in}A_n) = \\ = \sum_i d_{li}(b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \dots + b_{in}A_n), l = 1, \dots, S. (1^*)$$

где  $d_{li} \neq 0$  одновременно (константы). Такие стадии не нарушают стехиометрические равенства вида (9) и кинетические ЗС в закрытом РИС. При этом ранг стехиометрической матрицы (2) и число уравнений системы (4) не изменятся, но увеличится число слагаемых в правых частях этой системы для всех реагентов в дополнительных стадиях

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0A_j^0 - qA_j, j = 1, \dots, n; \\ i = 1, \dots, s + S.$$

Отсюда следует, что координаты с.с. исходной и расширенной схем реакции (1) различны, их нестационарные свойства близки, если при любых скоростях реакционного потока скорости дополнительных стадий малы

$$r_i \ll 1, i = s + 1, \dots, s + S. (12)$$

Это означает, что дополнительные стадии должны быть достаточно медленными. Однако не следует путать их с лимитирующими стадиями, скорости которых могут быть любыми (в т.ч. большими), но меньше скоростей остальных стадий [1]. Именно в этом заключается различие между медленными и лимитирующими стадиями.

*Линейно-независимые стадии.* Дополним исходный набор стадий (1) их линейно-независимыми комбинациями.

$\sum_i d_{li}(a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \dots + a_{in}A_n) = \\ = \sum_i e_{li}(b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \dots + b_{in}A_n), l = 1, \dots, S. (1^{**})$  где  $d_{li} \neq e_{li}$  (константы). Тогда равенства (9) и (11) нарушаются ( $\Delta r \neq 0$ ), а правые части уравнений (10) принимают вид

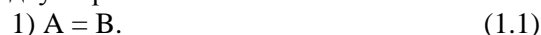
$$\sum_j \alpha_{mj}A_j' = \Delta r + q_0 \sum_j \alpha_{mj}A_j^0 - q \sum_j \alpha_{mj}A_j, \\ m = 1, 2, \dots, M, i = 1, \dots, s + S. (10^{**})$$

Это означает, что динамика расширенной реакции с линейно-независимыми стадиями может отличаться от динамики исходной реакции (1)

даже при малых скоростях дополнительных стадий. Рассмотрим это на примерах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Пример 1.* Рассмотрим одностадийную реакцию с двумя реагентами



Базовый набор стадий этой реакции включает одну стадию и ранг стехиометрической матрицы  $P_1 = 1$ . Следовательно, эта реакция может протекать в закрытом и открытом РИС и описывается уравнениями вида (4):

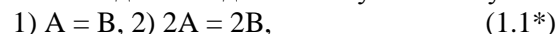
$$A' = -r_1 + q_0A^0 - qA, B' = r_1 + q_0B^0 - qB, (1.2)$$

где  $r_1 = r_{+1} - r_{-1}$ ,  $r_{+1} = k_{+1}A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}B$ . Согласно (3), (8) в закрытом РИС ( $q = q_0 = 0$ ) выполняется  $M = n - P_1 = 2 - 1 = 1$  нестационарный кинетический ЗС

$$A(t) + B(t) = A^0 + B^0. (1.3)$$

В закрытом РИС с.с.  $A^\infty = k_{-1}/(k_{-1} + k_{+1})$ ,  $B^\infty = k_{+1}/(k_{-1} + k_{+1})$  единственно и устойчиво, а линейное время релаксации зависит только от констант скоростей стадий  $\tau = 1/(k_{+1} + k_{-1})$ . В открытом РИС с.с.  $A^\infty = q_0(k_{-1}B^0 + qA^0 + k_{-1}A^0)/[q(k_{-1} + k_{+1} + q)]$ ,  $B^\infty = 1 - A^\infty$  и линейное время релаксации (6) зависит и от скорости потока  $\tau = 1/(q + k_{+1} + k_{-1})$ . Динамика реакции (1.1) показана на рисунке (а), из которого видно, что при заданных параметрах РИС и скоростей стадий  $\tau \approx 1/3$  с, а длительность релаксации (7)  $\tau_{\text{нел}} \approx 2$  с.

*Линейно-зависимые стадии.* Дополним схему (1.1) линейно-зависимой стадией, например, удвоенной исходной стадией и получим схему



ранг стехиометрической матрицы которой не изменился  $P_2 = P_1 = 1$ , но ее динамика описывается более общими уравнениями вида (4):

$$A' = -r_1 - 2r_2 + q_0A^0 - qA, B' = \\ = r_1 + 2r_2 + q_0B^0 - qB, (1.2^*)$$

где  $r_2 = r_{+2} - r_{-2}$ ,  $r_{+2} = k_{+2}A^2$ ,  $r_{-2} = k_{-2}B^2$ . В закрытом РИС сохраняется ЗС (1.3) и  $\tau = 1/(k_{+1} + k_{-1} + 4k_{+2}A^\infty + 4k_{-2}B^\infty)$ . В открытом РИС этот ЗС нарушается, с.с. (при  $k_{-2} = 0$ )  $A^\infty = -(qk_{-1} + qk_{+1} + q^2 - R)/(4qk_{+2})$ ,  $B^\infty = 1 - A^\infty$ , где  $R \equiv q(qk_{-1}^2 + 2qk_{-1}k_{+1} + 2q^2k_{-1} + qk_{+1}^2 + 2q^2k_{+1} + q^3 + 8k_{-1}k_{+2}q_0 + 8qk_{+2}q_0)^{1/2}$  и  $\tau = 1/(q + k_{+1} + k_{-1} + 4k_{+2}A^\infty + 4k_{-2}B^\infty)$  изменяются, но при условии (12) эти отличия становятся практически не заметными, и динамика реакции (1.1\*) не отличается от динамики исходного механизма (1.1), см. тот же рис. (а).

*Линейно-независимые стадии.* Дополним схему (1.1) независимой стадией

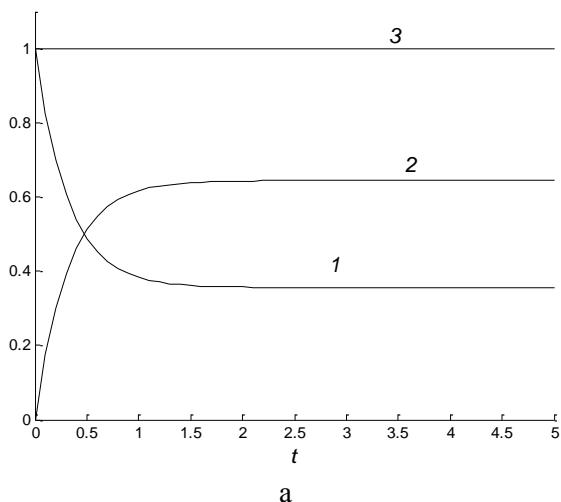


Ранг ее матрицы увеличивается  $P_2 = 2$  и динамика описывается уравнениями

$$A' = -r_1 - r_2 + q_0A^0 - qA, B' = r_1 + 2r_2 + q_0B^0 - qB, \quad (1.2^{**})$$

где  $r_2 = r_{+2} - r_{-2}$ ,  $r_{+2} = k_{+2}A$ ,  $r_{-2} = k_{-2}B^2$ . Для этого механизма в закрытом РИС не выполняется ни один кинетический ЗС, т.е. реакция по схеме (1.1<sup>\*\*</sup>) может протекать только в открытом и квазиоткрытом РИС. Из (1.2<sup>\*\*</sup>) следует ОДУ вида (1.3<sup>\*\*</sup>):

$$A' + B' = r_2 + q_0(A^0 + B^0) - q(A + B), \quad (1.3^{**})$$



которое не интегрируется точно и означает, что стехиометрическая сумма концентраций изменяется в ходе реакции. Динамика реакции (1.1<sup>\*\*</sup>) показана на рисунке (б), откуда видно, что даже при дополнительной медленной стадии она отличается от динамики механизмов (1.1) и (1.1<sup>\*</sup>). При этом времена релаксации также значительно увеличились  $\tau \approx 1$  с,  $\tau_{\text{нел}} \approx 18$  с.

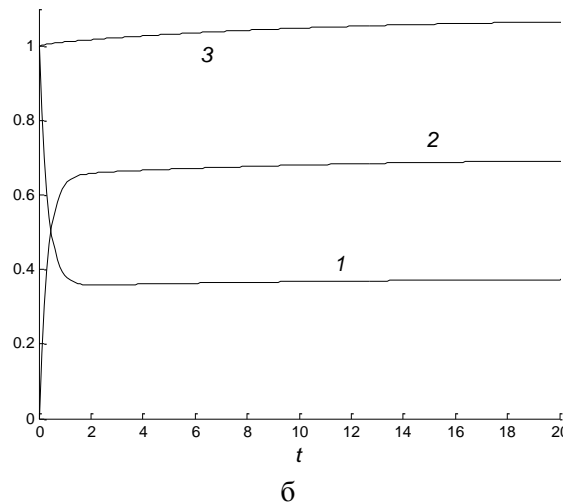
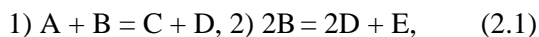


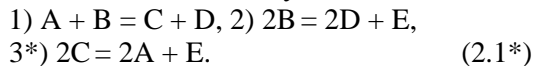
Рис. Изменения концентраций 1 - A, 2 - B и 3 - A + B во времени при  $q_0 = q = 0,1$ ;  $k_{+1} = 2$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_{+2} = 0,02$ ,  $k_{-2} = 0$  для механизмов: а - (1.1) и (1.1<sup>\*</sup>); б - (1.1<sup>\*\*</sup>)

Fig. Changes in concentrations of 1 - A, 2 - B and 3 - A + B over time at  $q_0 = q = 0.1$ ,  $k_{+1} = 2$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_{+2} = 0.02$ ,  $k_{-2} = 0$  for mechanisms: a - (1.1) and (1.1<sup>\*</sup>); b - (1.1<sup>\*\*</sup>)

**Пример 2.** Реакция получения 4-трет-бутилпирокатехина (4-ТБПК) окислением 4-трет-бутилфенола (4-ТБФ) пероксидом водорода в изотермическом закрытом РИС экспериментально изучалась в работе [20], в которой предложен двухстадийный механизм



где A - 4-ТБФ ( $C_{10}H_{14}O$ ), B - пероксид водорода ( $H_2O_2$ ), C - 4-ТБПК ( $C_{10}H_{14}O_2$ ), D -  $H_2O$ , E -  $O_2$ . Дополнив этот механизм линейно-зависимой стадией  $2C_{10}H_{14}O_2 = 2C_{10}H_{14}O + O_2$ , получим



Запишем для механизмов (2.1) и (2.1<sup>\*</sup>) уравнения (4) в закрытом РИС

$$A' = -r_1, B' = -r_1 - 2r_2, C' = r_1, D' = r_1 + 2r_2, E' = r_2, \quad (2.2)$$

$$A' = -r_1 + 2r_3, B' = -r_1 - 2r_2, C' = r_1 - 2r_3, D' = r_1 + 2r_2, E' = r_2 + r_3. \quad (2.2^*)$$

где A, B, C, D и E - концентрации реагентов;  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_3$  - скорости стадий. Из каждой из этих систем уравнений следует, что для обоих механизмов выполняются одни и те же три независимых кинетических ЗС вида (8):

$$A + C = A^0 + C^0, B + D = B^0 + D^0, B + C + 2E = B^0 + C^0 + 2E^0. \quad (2.3)$$

Следовательно, механизмы (2.1) и (2.1<sup>\*</sup>) нельзя различить в закрытом РИС. Анализ показал, что дополнение схемы (2.1) линейно-независимыми с малыми скоростями стадиями, например  $C = 2A + E$ , также приводит к изменению динамики реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина, которая отличается от экспериментальных данных [20].

### ВЫВОДЫ

Установлено, что механизм химической реакции, протекающей в закрытом или открытом реакторе идеального смешения, содержащий или дополненный линейно-зависимыми стадиями с малыми скоростями, обладает практически такими же стационарными и нестационарными кинетическими закономерностями, что и механизм без этих стадий. Следовательно, все эти стадии (или любая их часть) могут быть исключены и не введены в механизм исследуемой реакции. Однако, дополнение механизма реакции линейно-независимыми с малыми скоростями стадиями оказывает существенное влияние на ее динамику.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

Авторы заявляют об отсутствии кон-

фликта 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. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука. 1964. 608 с.
2. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия. 1967. 328 с.
3. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 256 с.
4. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука. 1986. 320 с.
5. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
6. 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.
7. 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.
8. Кольцов Н.И. Метод определения констант скоростей стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. № 10. С. 1474-1481. DOI: 10.31857/S0044461820100096.
9. Кольцов Н.И. Оценка констант скоростей стадий химических реакций в закрытом неизотермическом безградиентном реакторе. *Журн. прикл. хим.* 2021. Т. 94. № 3. С. 296-300. DOI: 10.31857/S0044461821030026.
10. 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. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
11. Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики для закрытого неизотермического реактора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 111-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
12. Кольцов Н.И. Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом неизотермическом безградиентном химическом реакторе. *Теор. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 2. С. 210-215. DOI: 10.31857/S0040357121020032.
13. Кольцов Н.И. Исследование адсорбции CO<sub>2</sub> на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
14. Кольцов Н.И. Исследование адсорбции CO<sub>2</sub> 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.

## REFERENCES

1. Kiperman S.L. Fundamentals of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. M.: Khimiya. 1979. 608 p. (in Russian).
2. Aris R. Analysis of processes in chemical reactors. Leningrad: Khimiya. 1967. 328 p. (in Russian).
3. Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N. Kinetic Models of Catalytic Reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 256 p. (in Russian).
4. Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S. Essays on Chemical Relaxation. Novosibirsk: Nauka. 1986. 320 p. (in Russian).
5. Bykov V.I. Modeling of Critical Phenomena in Chemical Kinetics. M.: URSS. 2006. 400 p. (in Russian).
6. 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.
7. 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). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
8. Kol'tsov N.I. Method for Determining the Rate Constants of Chemical Reaction Stages in an Enclosed Gradientless Reactor. *Rus. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 10. P. 1544-1552. DOI: 10.1134/S1070427220100092.
9. Kol'tsov N.I. Estimation of the Rate Constants of the Chemical Reaction Stages in a Enclosed Non-Isothermal Gradientless Reactor. *Rus. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 3. P. 284-288. DOI: 10.1134/S1070427221030022.
10. Kol'tsov N.I. Nonlinear Kinetic Conservation Laws in a Closed Gradientless Reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 23-29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
11. Kol'tsov N.I. Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics for a Closed Non-Isothermal Reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 111-119 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
12. Kol'tsov N.I. Linear Concentration and Temperature Conservation Laws in an Open Nonisothermal Gradientless Chemical Reactor. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 2. P. 276-281. DOI: 10.1134/S0040579521020032.
13. Kol'tsov N.I. Investigation of CO<sub>2</sub> Adsorption on a Chromium Oxide Catalyst Using Nonlinear Relaxation Times. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 46-52 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
14. Kol'tsov N.I. Investigation of CO<sub>2</sub> adsorption on a chromium oxide catalyst by non-stationary concentrations. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 37-43 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5714.

15. **Кольцов Н.И.** Решение обратной задачи по нестационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой. *Журн. прикл. хим.* 2021. Т. 94. № 4. С. 535-539. DOI: 10.31857/S0044461821040137.
16. **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.
17. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М.** Влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14-20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
18. **Кольцов Н.И.** Решение ОЗ химической кинетики с применением кубических сплайнов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 61-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
19. **Кольцов Н.И.** Нелинейные кинетические ЗС в нелинейных химических реакциях. *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 3-8. DOI: 10.31857/S0207401X21110042.
20. **Спивак С.И., Кантор О.Г., Морозкин Н.Д.** Контроль качества моделей химической кинетики при решении задачи оптимизации процесса получения 4-трет-бутилпирокатехина. *Теор. основы хим. технол.* 2020. Т. 54. № 3. С. 383-391. DOI: 10.31857/S0040357120020189.
15. **Kol'tsov N.I.** Solution of the Inverse Problem Based on Non-Stationary Data for Chemical Reactions with Nonideal Kinetics. *Rus. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 4. P. 528-532. DOI: 10.1134/S1070427221040142.
16. **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.
17. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosyanov P.M.** Effect of Autocatalytic Steps on the Dynamics of Coupled Chemical Reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 14-20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
18. **Kol'tsov N.I.** Solving the OZ of chemical kinetics using cubic splines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 61-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
19. **Kol'tsov N.I.** Nonlinear Kinetic Conservation Laws in Nonlinear Chemical Reactions. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. N 6. P. 954-959. DOI: 10.1134/S199079312106004X.
20. **Spivak S.I., Kantor O.G., Morozkin N.D.** Quality control of chemical kinetics models for optimizing the process of obtaining 4-tert-butylpyrocatechol. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 3. P. 513-521. DOI: 10.1134/S0040579520020177.

Поступила в редакцию 15.03.2022

Принята к опубликованию 19.05.2022

Received 15.03.2022

Accepted 19.05.2022