

**ОПИСАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ФОРМ МНОЖЕСТВЕННОСТИ
СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В КИНЕТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ 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*

Обнаружение множественности стационарных состояний в каталитических реакциях окисления инициировало интерес к исследованию критических явлений в их связи со стадийными схемами и кинетическими законами реакций. Первые экспериментальные работы в этом направлении были опубликованы около 100 лет назад (Liljenroth FG, 1918; Davies W., 1934). Последовавшие за этим волны теоретических исследований продолжаются и сегодня, распространяясь на биохимические и биологические процессы. Было доказано, что в каталитических реакциях возможны различные формы проявления множественности стационарных состояний: S-образные гистерезисы, петля, грибовидность и другие. Все эти формы характеризуются общим свойством - наличием не менее двух стационарных состояний. Для описания таких кинетических зависимостей в каталитических реакциях, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе по идеальному кинетическому закону действующих масс К. Гульберта и П. Вааге (1867), вначале были предложены двухстадийная $A + Z + X = 2X$, $2Z + X = 3Z + B$ и трехстадийная $A + Z = X$, $X = Y + B$, $2Z + Y = 3Z$ (где Z, X и Y - свободный центр и промежуточные вещества на поверхности катализатора) схемы. Эти схемы содержат тримолекулярную автокаталитическую стадию, что позволяет описывать критические явления в рамках закона действующих масс. В данной статье приведен обзор исследований по множественности стационарных состояний и формах ее проявления в каталитических реакциях, протекающих по идеальному и неидеальному кинетическим законам. Установлено, что критические явления можно описать схемами без автокаталитических стадий, в рамках неидеального кинетического закона. Различные формы множественности стационарных состояний (однократный гистерезис, мультигистерезис, петля и грибовидность) могут описываться линейной двухстадийной схемой М.И. Темкина для каталитических реакций, протекающих по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде (1915).

Ключевые слова: каталитические реакции, множественность стационарных состояний, критические явления, закон действующих масс, неидеальная кинетика

**DESCRIPTION OF CRITICAL FORMS OF MULTIPLE STATION STATES
IN THE KINETICS OF CATALYTIC 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*

The discovery of the multiplicity of stationary states in catalytic oxidation reactions initiated interest in the study of critical phenomena in their connection with stage schemes and kinetic laws of reactions. The first experimental works in this direction were published about 100 years ago (Liljenroth FG, 1918; Davies W., 1934). The waves of theoretical research that followed continue today, extending to biochemical and biological processes. It has been proved that various forms of manifestation of the multiplicity of stationary states are possible in catalytic reactions: S-shaped hysteresis, loop, mushroom shape and others. All these forms are characterized by the common property of the presence of at least two stationary states. To describe such kinetic dependences in catalytic reactions occurring in an open isothermal gradient-free reactor according to the ideal kinetic law of the acting masses of K. Gulbert and P. Waage (1867), first proposed two-stage $A + Z + X = 2X$, $2Z + X = 3Z + B$ and three-stage $A + Z = X$, $X = Y + B$, $2Z + Y = 3Z$ (where Z, X and Y are the free center and intermediate substances on the surface of the catalyst) schemes. These schemes contain a trimolecular autocatalytic stage, which makes it possible to describe critical phenomena within the framework of the law of acting masses. This article provides an overview of studies on the multiplicity of stationary states and the forms of its manifestation in catalytic reactions proceeding according to ideal and non-ideal kinetic laws. It is established that critical phenomena can be described by schemes without autocatalytic stages, within the framework of an imperfect kinetic law. Various forms of the multiplicity of stationary states (single hysteresis, multi-hysteresis, loop and mushroom formation) can be described by M.I. Temkin's linear two-stage scheme for catalytic reactions proceeding according to the non-ideal kinetic law of Marcelin-De Donde (1915).

Key words: catalytic reactions, multiplicity of stationary states, critical phenomena, law of mass action, nonideal kinetics

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Описание критических форм множественности стационарных состояний в кинетике каталитических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 8. С. 6–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6793.

For citation:

Kol'tsov N.I. Description of critical forms of multiple station states in the kinetics of catalytic reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 8. P. 6–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6793.

ВВЕДЕНИЕ

В химических реакциях, протекающих в открытых системах, возможны нелинейные критические явления, которые проявляются в резком изменении (гистерезисе) скорости реакции. Теория нелинейных явлений в физико-химических процессах была развита в ряде ставших классическими работах Я.Б. Зельдовича (1938), Д.А. Франк-Каменецкого (1941), Н.Н. Семенова (1940-е гг.), Г.К. Борескова, М.Г. Слинько (1950-1960-ые гг.) и многих других исследователей. Первые детальные систематизации этих исследований проведены Г. Николисом, И. Пригожиным, П. Гленсдорфом И. и Д. Кондепуди (1970-е гг.) [1-3], а затем Г.С. Яблонским, В.И. Быковым и А.Н. Горбанем (1980-е годы) [4-9]. Современное состояние этого направления исследований и прогнозы его развития можно найти в цикле монографий Г.Г. Малинецкого с соавторами [10-14].

Одну из ключевых ролей в химической кинетике выполняют базовые кинетические законы:

классический идеальный закон действующих масс Гульберта-Вааге (ЗДМ, 1860-е гг.) и обобщенный неидеальный закон Марселина-Де Донде (МДД, 1910-е гг.). В связи с этим рассмотрим работы по исследованию критических явлений типа множественности стационарных состояний (МСС) в каталитических реакциях в рамках ЗДМ и с кинетикой МДД.

Критические явления, описываемые стадийными схемами в рамках закона действующих масс

Критические явления в открытых системах обусловлены проведением реакции в области МСС. В закрытых системах такие явления не обнаружены и стационарное состояние (точка детального равновесия) всегда единственно, что впервые было доказано Я.Б. Зельдовичем (1938) [15, 16]. Возможность существования нескольких различных стационарных состояний (СС) при одних и тех же условиях проведения для гетерогенного каталитического процесса, протекающего на металлических нитях, была впервые экспериментально обнаружена в [17] при окислении аммиака на платине.

В [18] также наблюдалось скачкообразное возрастание скорости реакции в реакциях окисления на платиновых нитях. В 30-40-х гг. критические явления подробно исследовались в неизотермических системах, в которых химические превращения протекают одновременно с тепловыми и диффузионными процессами. В гетерогенном катализе такие явления, обусловленные нарушением теплового равновесия катализатора с реакционной средой, изучались Д.А. Франк-Камедем [19] и Н.Н. Семеновым [20], которые показали, что именно возникновение критических явлений лежит в основе таких процессов, как тепловой взрыв и разветвленно-цепные реакции. Следующим шагом в изучении критических эффектов явилось их открытие в гетерогенных каталитических реакциях в изотермических условиях без искажающего влияния тепло- и массопереноса. В этой связи следует выделить работы Г.К. Борескова и М.Г. Слинько, в которых обнаружена и исследована МСС в реакции окисления водорода на никелевом, палладиевом и платиновом катализаторах, а также высказано предположение о цепном механизме данного явления [21, 22]. При изучении критических явлений в реакциях окисления монооксида углерода и водорода на пла-

тине зарубежными учеными также был сделан вывод о нетепловой природе критических явлений и для их объяснения предложен диффузионный механизм [23, 24]. Диффузионные и гидродинамические эффекты для объяснения подобных феноменов были использованы и в обзоре [25]. Существование изотермических критических эффектов чисто кинетической природы в каталитических реакциях окисления аммиака, водорода и этилена на платине подтверждено в работах В.В. Барелко и Ю.Е. Володина [26, 27]. Одним из основных объяснений этих критических явлений считается специфическая нелинейная структура их механизмов, теоретически обоснованная Г.С. Яблонским, В.И. Быковым и А.Н. Горбанем [4-9].

МСС характеризуется существованием нескольких различных устойчивых режимов протекания процесса при одних и тех же условиях его проведения. На графиках экспериментальных зависимостей «скорость процесса (r) – параметр C (концентрация, температура, скорость потока реакционной смеси)» МСС может проявляться в виде S-образных кривых различной формы – петли гистерезиса «по часовой» или «против часовой» стрелки, самопересечения и др., рис. 1 а-ж.

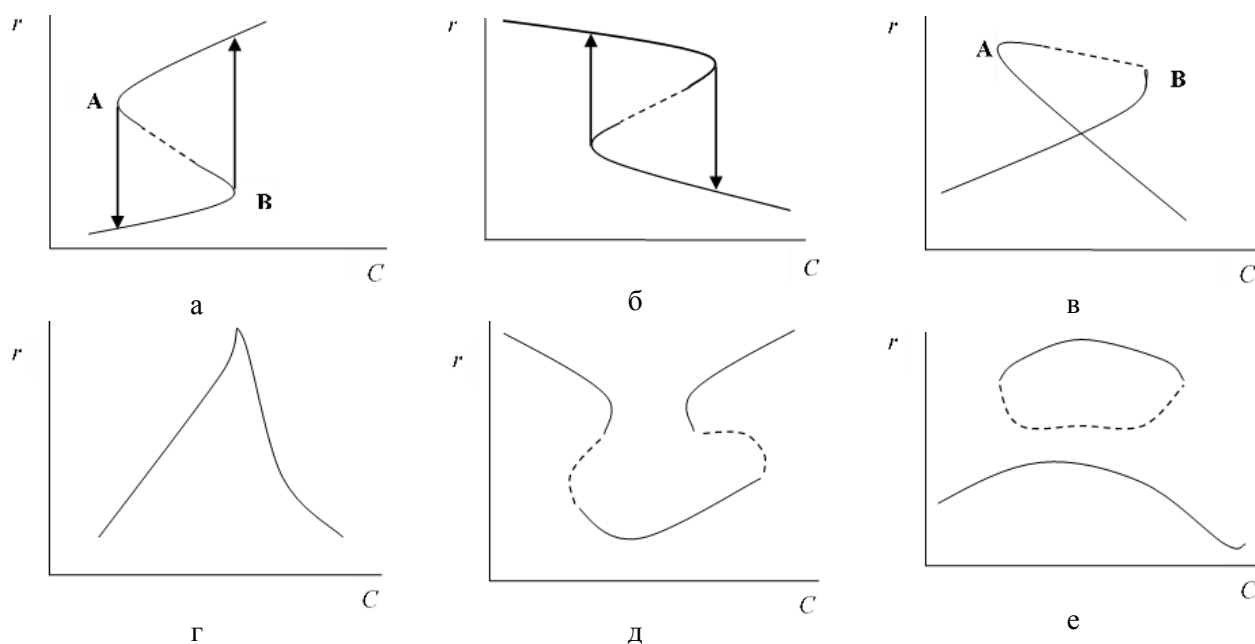


Рис. 1. Формы проявления МСС: а – петля гистерезиса «по часовой стрелке», б – петля гистерезиса «против часовой стрелки», в – самопересечение, г – излом, д – грибовидность, е – изола

Fig. 1. Forms of MSS manifestation: a – hysteresis loop «clockwise», б – hysteresis loop «counterclockwise», в – self-intersection, г – fracture, д – mushroom, е – isola

Причиной возникновения кривых гистерезиса является, как правило, наличие двух устойчивых и одной неустойчивой ветвей, из которых экс-

периментально воспроизводятся только устойчивые ветви. Для надежного экспериментального воспроизведения кривых гистерезиса необходимы

результаты опытов, полученные как при возрастании, так и при убывании параметра.

Для гетерогенно-каталитических реакций МСС в виде S-образных кривых гистерезиса наблюдалась в реакциях окисления водорода [21, 28, 29], монооксида углерода [30-33], аммиака [26, 27], пропилена на меди [34], монооксида углерода на никелевых и палладиевых [31, 35-38] катализаторах. В большинстве случаев для описания наблюдаемых явлений использовались механизмы, характеризующиеся адсорбционно-ударным взаимодействием компонентов на поверхности катализатора. Так, для реакции окисления монооксида углерода на металлах платиновой группы гистерезисы описаны в [31, 38] следующей схемой: $O_2 + 2Z = 2OZ$, $CO + Z = COZ$, $COZ + OZ \rightarrow 2Z + CO_2$, $CO + OZ \rightarrow Z + CO_2$, где Z, OZ, COZ – свободные и занятые кислородом и монооксидом углерода центры поверхности катализатора. В гетерогенном катализе наиболее вероятны нелинейные схемы протекания реакций, поскольку уже простейшие стадии адсорбции реагентов, как правило, нелинейны. В них реагирует или образуется более одного промежуточного вещества одинаковой или различной природы. Если в таких стадиях отсутствует взаимодействие разных промежуточных веществ, то стадийная схема в целом должна характеризоваться единственным СС при любых значениях ее параметров, а необходимое условие МСС сводится к требованию наличия стадий взаимодействия различных промежуточных веществ в схеме реакции [4-9]. Следует также отметить работы, связанные с графическим анализом механизмов химических реакций с помощью теории двудольных графов, позволившие «увидеть» более сложные связи между взаимодействующими реагентами [4-9].

Об актуальности исследования критических явлений и проблем, связанных с МСС, свидетельствуют работы в области биохимических процессов, опубликованные в последнее время (2000-2020 гг.), в которых учтен и обобщен опыт предыдущих исследователей (M. Feinberg, P. Ellison, B. Joshi, A. Shiu, G. Craciun, M. Banaji, X. Tang, Z. Zhang и др.), см., например, [39-49]. В работах М. Фейнберга с соавторами [39, 40] исследована возможность приложения теории сетей (графов) к исследованию МСС в гетерогенном катализе. Показано, что существует взаимосвязь между структурой графов и возможностью существования нескольких СС в сложных реакциях. Однако, полученные в терминах графов условия являются только необходимыми и не гарантируют наличия МСС. В работах B. Joshi и A. Shiu с соавторами [41-43] исследованы системы реакций, которые

возникают в химической инженерии и молекулярной биологии. Рассмотрен вопрос о том, характеризуют ли минимальные мультистационарные сети химических реакций («атомы мультистационарности») весь набор мультистационарных сетей. Авторы отвечают «да» на этот вопрос применительно к открытым реакторам идеального смешения (РИС), в которых участвуют все химические соединения, а также приток и отток вещества. Если подсеть имеет несколько устойчивых СС, то они могут быть перенесены в более крупную сеть, если две сети совместно используют одно и то же стехиометрическое подпространство. Аналогично могут реализоваться несколько устойчивых СС, когда меньшая сеть получается из большей сети путем «удаления» определенных элементов. Такой подход обеспечивает достаточные условия существования МСС и сводит проблему классификации мультистационарных схем реакций к проблеме их каталогизации. В [42] приведено 386 бимолекулярных двухстадийных реакций, 35 из которых допускают МСС. Для открытых сетей, в которых все соединения участвуют в притоке и оттоке вещества, показано, что МСС возможна тогда, и только тогда, когда реакция является автокаталитической.

В настоящее время математическое моделирование стало основным инструментом изучения динамики химических и биологических систем в связи с их стехиометрией и кинетическими параметрами. В работе X. Tang, Z. Zhang [44] оценено максимальное число устойчивых СС для схем реакций с одномерными стехиометрическими подпространствами. В [45] введена процедура разбиения пространства параметров модели реакции на области, для которых система имеет одно или множество СС. Процедура продемонстрирована на моделях транскрипции генов и передачи сигналов клетками и показано, что во многих случаях удается полностью выделить пространство параметров с МСС. В [46-50] исследована эффективность использования моделей биохимических механизмов, представляемых направленными двудольными графами. Множество теоретических работ этого направления позволили экспериментально продемонстрировать МСС в бактериальных синтетических генетических сетях. Однако, точных и строгих алгебраических, теоретико-графовых или каких-либо других условий МСС в опубликованных научных работах не приводится.

В последние годы также продолжалась публикация работ по изучению МСС и других нелинейных явлений в гетерогенном катализе. Их результаты представлены в ряде обзоров, последний

из которых был посвящен в основном исследованиям в высоком вакууме реакции окисления СО на гранях монокристаллов [51]. Исследования на поликристаллических поверхностях были продолжены с помощью усовершенствованного метода фотоэлектронной эмиссионной спектроскопии (РЕЕМ), позволяющего следить за локальным динамическим поведением различных граней монокристалла на поверхности поликристаллического образца в условиях высокого вакуума [52-54]. Таким образом, появилась возможность сравнения кинетических закономерностей одновременного протекания реакции окисления СО на разных гранях монокристалла при абсолютно одинаковых составе реакционного газа и температуре.

Анализ последних достижений в области изучения нелинейных явлений в гетерогенных каталитических системах можно найти в обзоре М.М. Слинько и А.Г. Макеева [55]. В этой работе приведены не только результаты исследований МСС, но и примеры более сложных критических явлений – колебаний скорости реакций и волновых процессов, обнаруженных современными физическими методами. Там же проведен анализ новых математических моделей, описывающих нелинейные явления в гетерогенных каталитических системах и показана их важность для гетерогенного катализа.

Эффективным решением проблемы МСС, следует считать получение критерия, позволяющего однозначно по стехиометрии стадийной схемы реакции судить о возможности (или невозможности) существования не менее двух внутренних СС (ВСС), в которых суммарная доля свободных и занятых реагентами центров на единице поверхности катализатора не превышает единицу. В настоящее время критерий МСС разработан только для одномаршрутных каталитических реакций, описываемых стадийными схемами в рамках ЗДМ. В работах [56, 57] приведен алгоритм и компьютерная программа получения достаточных условий, основанных на анализе структуры стадийной схемы исследуемой реакции. В [58] дан алгоритм построения стадийных схем необратимых каталитических реакций с одним независимым промежуточным веществом, обеспечивающий любое наперед заданное число ВСС. Приведены примеры модельных схем, описывающих кинетическое поведение с пятью и более ВСС. В [59, 60] развит критерий, позволяющий на основе стехиометрии стадийных схем одномаршрутных каталитических реакций однозначно судить о возможности суще-

ствования МСС в конкретных реакциях. Применение этого критерия позволило упростить анализ механизмов реакций, допускающих МСС в рамках ЗДМ и решить на определенном уровне проблему разделения каталитических реакций на моно- и мультистабильные. Основное преимущество этого критерия состоит в сведении анализа решений нелинейной системы алгебраических уравнений к задаче анализа разрешимости линейных неравенств. Решение этой задачи не только существенно проще (может быть выполнено вручную средствами элементарной математики), но может быть и полностью автоматизировано. Этот критерий позволяет выделить все возможные механизмы одномаршрутных каталитических реакций, допускающих МСС, а также определить кинетические параметры конкретной реакции, гарантирующие существование различных критических эффектов с двумя или более устойчивыми ВСС. Отметим, что аналогичный критерий МСС для многомаршрутных каталитических реакций не разработан, и его создание значительно упростило бы анализ конкретных сложных реакций.

Как было показано на рис. 1, для каталитических реакций характерны различные формы проявления МСС: S-образные кривые гистерезиса и другие сложные зависимости. Для всех этих форм кинетических зависимостей характерно существование не менее двух устойчивых ВСС. Впервые на возможность возникновения подобных критических явлений было указано Я.Б. Зельдовичем [61]. В [62] выделены 14 «гипотетических» форм критических явлений, представляющих собой комбинации более простых форм, а также отмечена возможность существования многократно повторяющихся гистерезисных кривых. Однако авторы этой работы не приводят примеры реакций и условия проявления каждой из приведенных форм критических явлений. Примеры и условия наблюдения сложных форм критических явлений типа МСС можно найти в [63, 64].

Гистерезисы. Приведенные на рис. 1а-б кинетические зависимости характеризуются кривыми гистерезисов «против» и «по» часовой стрелке. В [65] приведен простейший двухстадийный «триггер» 1) $A + Z = X$, 2) $X + 2Z = 3Z + B$, описывающий такие кинетические зависимости.

Самопересечение. Кинетическая зависимость с самопересечением (рис. 1в) приводит к появлению «петли». В точке самопересечения скорость реакции в различных ВСС принимает одина-

ковое значение [66, 67]. Простейшая схема, допускающая самопересечение кинетической кривой, имеет вид 1) $A + Z + X = 2Z + B$, 2) $Z + 2X = 3X$.

Излом. При определенных условиях точки срыва A и B на кинетической зависимости с самопересечением могут быть достаточно близки друг к другу, и при этом экспериментально может наблюдаться кинетическая кривая с изломом (рис. 1г). Зависимости такого рода были получены для реакций окисления водорода и совместного окисления монооксида углерода и окиси азота [68, 69]. Там же предложена трактовка изломов на кинетических зависимостях на основе многомаршрутных механизмов. Предполагалось, что для этих реакций константа скорости взаимодействия между адсорбированными частицами на поверхности катализатора достаточно велика и степень заполнения катализатора окисляемыми веществами мала. Излом кинетической зависимости интерпретировался в рамках схемы [69]: 1) $A_2 + 2Z = 2AZ$, 2) $B + Z = BZ$, 3) $AZ + BZ \rightarrow 2Z + AB$ как предельный случай поведения кинетической кривой при $k_3 \rightarrow \infty$. В [70] предложен подход, основанный на критерии, определяющем условия возникновения излома при ограниченных значениях констант скоростей стадий. Условием существования излома на параметрической зависимости $r(C_k)$, где C_k – концентрация одного из основных веществ, является обращение в ноль производных по параметру $r' = C'_k = C''_k = 0$. В противном случае кинетические зависимости с изломом для данной реакции невозможны. Наши исследования [70, 71] показали, что кинетические зависимости с самопересечением и с изломом определяются одинаковыми условиями на стехиометрию реакций, хотя и являются разными формами проявления критических явлений.

Грибовидность. Грибовидная зависимость (рис. 1д) может рассматриваться, как монопараметрическая кинетическая кривая, состоящая из двух областей множественности, разделенных областью с одним ВСС (область единственности). Такое проявление МСС является более сложным и практически трудно осуществимым. Поэтому работ, в которых экспериментально наблюдалось подобное критическое явление, относительно немного. Кинетические зависимости, схожие по форме с грибовидностью, экспериментально воспроизведены, например, в реакциях окисления монооксида углерода и бензола на платиновых катализаторах при гетерогенно-гомогенном осуществлении этих процессов [35]. По мнению авторов, средняя ветвь с малой скоростью реакции соответствует гетерогенному

маршруту, а устойчивые боковые ветви воспроизводятся за счет гетерогенно-гомогенного маршрута. Таким образом, критические явления типа грибовидности могут быть описаны сложными гетерогенно-гомогенными механизмами. Однако большинство каталитических реакций протекает по гетерогенному механизму. В литературе отсутствуют подходы для описания такого рода кинетических зависимостей. Поэтому представляет интерес разработка методов, позволяющих исследовать грибовидности на кинетических зависимостях на основе только гетерогенных стадийных схем.

Изола. Изола представляет собой замкнутую изолированную ветвь стационарной кинетической кривой (рис. 1е). В работе [61] сформулированы условия существования такой зависимости для неизотермической реакции первого порядка. Вопросы, связанные с возникновением и исчезновением изола на графиках зависимости «степень превращения – время контакта» в реакторах идеального смешения, рассмотрены в [72]. В этой работе показано, что одной из причин возникновения изола может являться процесс «сворачивания-разворачивания» грибовидной кривой, подобной приведенной на рис. 1е. Экспериментальное подтверждение существования изола получено, например, в работе [73] для реакции между тиосульфитом натрия и водным раствором перекиси водорода на диаграмме «температура реакционной смеси - время проведения реакции». Интересна также работа [74], где в проточном реакторе с перемешиванием для автокаталитической реакции, протекающей по механизму Цитри-Эпштейна, наблюдается переход от бистабильной кривой гистерезиса к изоле при изменении скорости перемешивания. В промежуточных режимах возможно образование структур типа грибовидности. Подобный сценарий эволюции форм множественности полностью согласуется с принципиальными математическими моделями «рождения-смерти» изола [72]. Отметим, что в [75] с помощью анализа вырождения СС исследованы некоторые формы МСС, в том числе и изола. Применительно к кинетике каталитических реакций замкнутые изолированные кривые рассмотрены в [66], где показана возможность существования изола на примере реакции $2A = B$, протекающей по двухстадийной схеме 1) $2A + Z = X$, 2) $X + 2Z = 3Z + B$. Эта схема является одной из немногочисленных попыток описания изола в кинетической области протекания каталитических реакций без привлечения диффузионных и тепловых факторов. Результаты анализа двух- и трехста-

дейных схем, описывающих в рамках ЗДМ кинетические зависимости петлеобразной, изолированной и грибовидной форм, приведены в [76, 77]. Ниже рассмотрена возможность описания различных форм МСС линейной двухстадийной схемой каталитической реакции, протекающей в открытой системе по неидеальному кинетическому закону.

Критические явления, описываемые стационарными схемами с неидеальной кинетикой Марселина-Де Донде

Реальные каталитические процессы протекают с отклонениями от ЗДМ, которые учитываются с помощью различных поправок, вводимых с учетом термодинамических ограничений [4-9, 78-81]. Возможные последствия нарушения термодинамических ограничений анализировались в [5, 7, 9]. В этих работах показано, что химическая неидеальность без учета термодинамических ограничений приводит к множественности равновесий и автоколебаниям в закрытой системе («ложные» критические явления). В [15, 16] установлено, что при учете термодинамических ограничений для реакций, протекающих по любым механизмам, равновесие в закрытой системе всегда единственно, устойчиво и критические явления невозможны. В открытой системе детальное равновесие отсутствует, и при выполнении термодинамических ограничений могут возникать различные критические явления кинетической (собственной) природы типа МСС. Простейшая каталитическая реакция с МСС 1) $Z \rightarrow X$, 2) $3X \rightarrow 3Z$ при неидеальном кинетическом законе (КЗ) МДД найдена А.Н. Ивановой и В.И. Быковым [6]. Эта реакция не допускает МСС при идеальном ЗДМ. Покажем, что при неидеальной кинетике с учетом термодинамических ограничений МСС возможно описать более простыми стадийными схемами.

Пусть каталитическая реакция протекает через элементарные стадии

$$\sum_k \alpha_{ik} A_k + \sum_j a_{ij} X_j \leftrightarrow \sum_k \beta_{ik} A_k + \sum_j b_{ij} X_j, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

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) [4-9]:

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

где $r_i(x_j)$ – кинетический закон, $1/c$; x_j – концентрации промежуточных веществ, б/р; $\sum x_j = 1$ – закон

сохранения (ЗС) количества катализатора. В стационарном состоянии x_j^∞ справедливо

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

Неидеальный КЗ МДД описывается кинетическим уравнением, являющимся обобщением ЗДМ [4-9]:

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

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

где r_i^0 – кинетические множители, $1/c$; μ_j – химические (с точностью до множителя) потенциалы промежуточных веществ, б/р; f_j – некоторые кинетические функции от концентраций промежуточных веществ, б/р. Уравнения (2) для КЗ (4)–(5) запишутся

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

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

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

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

В неидеальной кинетике МДД эти функции допускают нелинейные зависимости от концентраций промежуточных веществ, точный вид которых не известен. 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

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

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. Для идеальной кинетики $c_j = b_j = a_j = 0$ и из (8) следует (7).

Условием возникновения МСС 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.) λ с положительной действительной частью

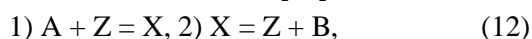
$$\operatorname{Re} \lambda > 0. \quad (10)$$

Термодинамические ограничения [4-9, 78-81] требуют, чтобы: 1) матрица поправок на неидеальность, соответствующая функциям (8), была симметричной, что выполняется в силу ее диагональной структуры; 2) матрица Якоби для химических потенциалов (5)

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

была положительно определенной (т.е. все ее главные миноры в левом верхнем углу должны быть положительны – критерий Сильвестра [82]). Покажем, что условия (11) выполнимы даже для простой двухстадийной каталитической реакции.

Простой гистерезис в линейной двухстадийной реакции. Пусть каталитическая реакция протекает по схеме М.И. Темкина [83]:



где А и В – основные вещества; X – промежуточное вещество; Z – свободный центр на поверхности катализатора. Запишем для (12) уравнения вида (2) в открытой (квазистационарной по основным веществам) системе с учетом возможного нарушения идеального ЗДМ

$$x' = r_1 - r_2, \quad (13)$$

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

$$f_x = x + cx + bx^2 + ax^3, \quad (14)$$

$$\text{где } a, b, c \text{ – любые числа;}$$

$$f_z = z + dz, \text{ где } d \neq -1, \text{ например } d = -1/2. \quad (15)$$

Тогда модель (6) запишется

$$x'_t = w_{+1} \exp \mu_z - w_{-1} \exp \mu_x - (w_{+2} \exp \mu_x - w_{-2} \exp \mu_z) = (w_{+1} + w_{-2})/2 - (w_{-1} + w_{+2})(ax^3 + bx^2) - [(w_{-1} + w_{+2})(c + 1) + (w_{+1} + w_{-2})/2]x. \quad (16)$$

Уравнение стационарности для этой модели

$$ax^3 + bx^2 + (c + 1 + p)x - p = 0, \quad (17)$$

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

$$r = w_{+1}(1 - x)/2 - w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x). \quad (18)$$

ВСС неустойчиво при условии (10), которое для уравнения (18) запишется

$$\lambda = - (w_{-1} + w_{+2})(3ax^2 + 2bx) - [(c + 1)(w_{-1} + w_{+2}) + (w_{+1} + w_{-2})/2] > 0. \quad (19)$$

Условие (19) является критерием МСС для реакции (12). Оно выполняется, например, для значений координат ВСС $x = (0,25, 0,5, 0,75)$, среднее из которых не устойчиво. Эти ВСС реализуются для f_x при

$$a = 1, b = -1,5000, c = -0,4063, p = 0,0938. \quad (20)$$

Для этих значений параметров можно подобрать бесконечно много физических значений констант скоростей стадий, например,

$$k_{+2} = 1, k_{-1} = 0, k_{-2} = 0, k_{+1}A = 2pk_{+2} = 2p. \quad (21)$$

Анализ показал, что $\partial \mu_x / \partial x = 0,4444$ (в СС 0,25), $\partial \mu_x / \partial x = 1,3333$ (в СС 0,75), $\partial \mu_z / \partial z = 1/z$ в любом ВСС, т.е. главные миноры симметричной матрицы Якоби для химических потенциалов (5), (8) положительны во всех устойчивых ВСС. Следовательно, термодинамические ограничения (11) полностью соблюдены. Простой однократный гистерезис скорости, демонстрирующий МСС кинетической природы в реакции (12), протекающей по неидеальному КЗ вида МДД с функциями (14)–(15), приведен на рис. 2. Таким образом, даже в линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции, протекающей в изотермической системе по неидеальному КЗ, могут наблюдаться простые гистерезисы.

Многokратный гистерезис в линейной двухстадийной реакции. Покажем, что если каталитическая реакция протекает по неидеальному КЗ МДД, то для неё возможно существование МСС не только в виде двух устойчивых ВСС (бистационарная множественность), но трех и более (мультистационарная множественность) устойчивых ВСС.

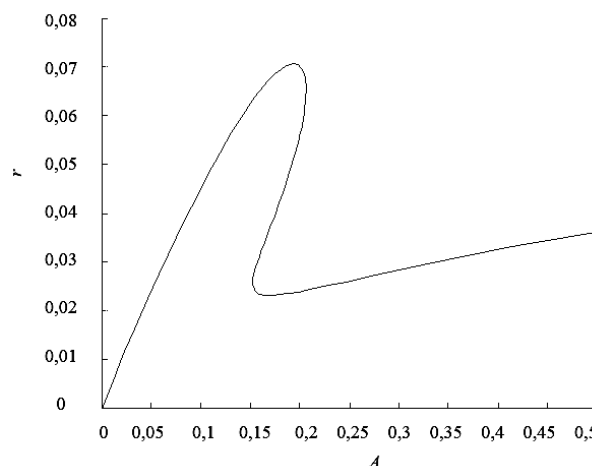


Рис. 2. Зависимость (простой гистерезис) $r(A)$ для реакции (12) при $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0, k_{+2} = 1, k_{-2} = 0$

Fig. 2. Dependence (simple hysteresis) $r(A)$ for reaction (12) at $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0, k_{+2} = 1, k_{-2} = 0$

Пусть реакция $A = B$ протекает по той же схеме (12) и описывается уравнениями (2)–(7). Разложим функции f_x и f_z в ряд, учитывая при этом члены до пятого порядка точности по x и линейными по z :

$$f_x = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + x, f_z = z. \quad (22)$$

Для ЗДМ $a = b = c = d = e = 0$ и из (8*) вновь следует (7). Кинетическая модель (2)–(3) с учетом (22) запишется

$$x'_t = (w_{+1} + w_{-2}) - (w_{-1} + w_{+2})(ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2) - [e(w_{-1} + w_{+2}) + (w_{+1} + w_{-2})]x, \quad (23)$$

из которой в СС $x'_t = 0$ следует алгебраическое полиномиальное уравнение

$$ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + (e + p + 1)x - p = 0. \quad (24)$$

где $p \equiv (w_{+1} + w_{-2}) / (w_{-1} + w_{+2})$. Стационарная скорость реакции с учетом (22) определяется уравнением

$$r = w_{+1}(1 - x) - w_{-1}(ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + x).$$

Как было отмечено выше, неидеальный КЗ должен удовлетворять термодинамическим ограничениям (11). Напомним, что первое из них означает, что матрица поправок для химических потенциалов должна быть симметричной, что очевидно выполняется, т.к. она имеет диагональную структуру. Второе ограничение означает, что матрица Якоби для частных производных химических потенциалов, состоящая из четырех элементов $\partial\mu_i/\partial x = (5ax^4 + 4bx^3 + 3cx^2 + 2dx + e + 1) / (ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + 1)$, $\partial\mu_z/\partial x = 0$, $\partial\mu_z/\partial z = 0$ и $\partial\mu_z/\partial z = 1/z > 0$, должна быть положительно определенной, что с учетом (24) выполняется при условии

$$g(x) \equiv 5ax^4 + 4bx^3 + 3cx^2 + 2dx + e + 1 > 0. \quad (25)$$

Покажем, что это условие совместимо с мульти-множественностью ВСС, при которой существуют пять ВСС, три из которых – устойчивы и физичны, а два – неустойчивы. Зададим пять физических значений координат ВСС $x^\infty = (0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,5)$, которые реализуются при $a = 1, b = -1,2500, c = 0,5500, d = -0,1025, e = -0,9923, p = 0,0002$. Эти значения сохраняются для любого числа наборов констант, например $k_{+2} = 1, k_{-1} = 0, k_{-2} = 0, k_{+1}A = pk_{+2} = p$. Нетрудно убедиться, что первое, третье и пятое из этих ВСС – устойчивы. Условие (25) выполняется в каждом из них $g(0,05) = 9,8125 \cdot 10^{-4}, g(0,2) = 7,00 \cdot 10^{-4}, g(0,5) = 0,0052$. На рис. 3 приведена зависимость стационарной скорости $r(A)$, показывающая существование пяти ВСС, три из которых устойчивы и физически реализуемы, для этой реакции при определенных значениях концентрации основного вещества А.

Таким образом, в той же линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции, протекающей по неидеальному КЗ в квазистационарном по основным веществам режиме в открытой безградиентной изотермической системе, может возникать мульти-множественность СС (двукратный гистерезис). Отметим, что

число устойчивых ВСС и соответственно кратность гистерезиса может быть увеличена до пяти и более при учете членов более высокого порядка точности при аппроксимации кинетической функции полиномами.

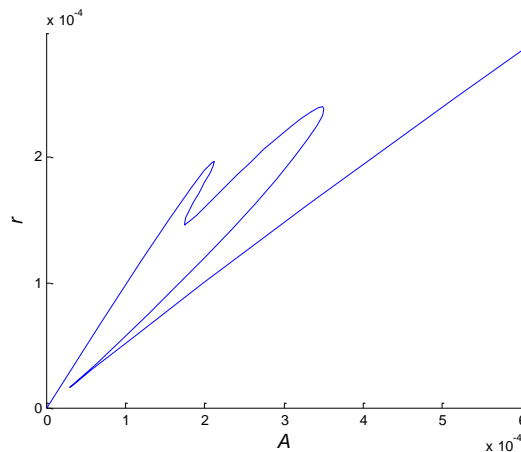


Рис. 3. Зависимость (двукратная кривая гистерезиса) $r(A)$ для реакции (12) при $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0, k_{+2} = 1, k_{-2} = 0$
 Fig. 3. Dependence (double hysteresis curve) $r(A)$ for reaction (12) at $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0, k_{+2} = 1, k_{-2} = 0$

Самопересечение (петля) в линейной двухстадийной реакции. Рассмотрим возможность описания самопересечения кинетической природы в линейной каталитической реакции, протекающей в открытой системе по неидеальному кинетическому закону. Для этого запишем схему (12) для реакции $A + B = C + D$ в виде



где А, В, С и D – основные вещества (вещества С или В или оба в конкретных механизмах могут отсутствовать); Z – свободный центр на поверхности катализатора; X – промежуточное вещество. По схеме (26) могут протекать, например, каталитическая реакция водяной конверсии монооксида углерода Темкина-Будара 1) $H_2O + Z = ZO + H_2$, 2) $CO + ZO = Z + CO_2$ [84] или ферментативная реакция Михаэлиса-Ментен 1) $E + S = ES$, 2) $ES = E + P$ [85]. Динамика таких реакций в открытой безградиентной изотермической системе при избытке основных веществ (квазистационарный по основным веществам режим) описывается ОДУ

$$x' = r_1 - r_2. \quad (27)$$

Для неидеального КЗ МДД скорости стадий запишутся

$$r_1 = w_{+1} \exp \mu_z - w_{-1} \exp \mu_x, r_2 = w_{+2} \exp \mu_x - w_{-2} \exp \mu_z, \quad (28)$$

$$\mu_x = \ln f_x, \mu_z = \ln f_z, \quad (29)$$

где $w_{+1} = k_{+1}A$, $w_{-1} = k_{-1}C$, $w_{+2} = k_{+2}B$, $w_{-2} = k_{-2}D$ – частоты стадий, $1/c$; k_{+1} , k_{-1} , k_{+2} , k_{-2} – константы скоростей стадий, $1/c$; A , B , C и D – концентрации основных веществ, безразмерные; μ_x , μ_z – псевдохимические (с точностью до множителя) потенциалы промежуточных веществ, безразмерные; f_x , f_z – неизвестные функции от концентраций интермедиантов, безразмерные. Разложим эти функции в ряд третьего порядка точности

$$f_x = ax^3 + bx^2 + cx + x, f_z = z. \quad (30)$$

Тогда соответствующая кинетическая модель (27)–(30) запишется

$$x' = (w_{+1} + w_{-2}) - (w_{-1} + w_{+2})(ax^3 + bx^2) - [(w_{-1} + w_{+2})(c + 1) + (w_{+1} + w_{-2})]x, \quad (31)$$

из которой в СС следует алгебраическое полиномиальное уравнение

$$ax^3 + bx^2 + (c + p + 1)x - p = 0, \quad (32)$$

где $p \equiv (w_{+1} + w_{-2})/(w_{-1} + w_{+2})$. Стационарная скорость реакции равна стационарной скорости любой стадии и с учетом (32) запишется

$$r = r_1^\infty = w_{+1}(1 - x) - w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x) = (1 - x)(w_{+1} - w_{-1}p). \quad (33)$$

$$r = r_2^\infty = w_{+2}(ax^3 + bx^2 + cx + x) - w_{-2}(1 - x) = (1 - x)(w_{+2}p - w_{-2}). \quad (34)$$

Критерием самопересечения (второго вида – без особой точки) является равенство значений r в двух разных устойчивых ВСС при одном и том же значении наблюдаемого параметра (концентрации любого основного вещества)

$$r^{(1)} = r^{(2)}, x_1 \neq x_2, \quad (35)$$

где $r^{(1)}$ и $r^{(2)}$ – стационарные скорости реакции в первом x_1 и втором x_2 устойчивых ВСС. Это условие с учетом (33)–(34) запишется $w_{+1} - w_{-1}p = w_{+2}p - w_{-2} = 0$, т.е. $r^{(1)} = r^{(2)} = 0$. Следовательно, скорость реакции (26) в точке самопересечения равна нулю, и петля реализуется при условии

$$w_{-1}w_{-2} = w_{+1}w_{+2}. \quad (36)$$

Согласно термодинамическим ограничениям, матрица поправок на неидеальность КЗ должна быть симметричной (выполняется по определению), а матрица Якоби для химических потенциалов

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial x} = (3ax^2 + 2bx + c + 1)/(ax^3 + bx^2 + cx + x), \quad \frac{\partial \mu_x}{\partial z} = 0. \quad (37)$$

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \mu_z}{\partial z} = 1/z > 0.$$

должна быть положительно определенной, что выполняется при условии

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial x} > 0. \quad (38)$$

Покажем, что все перечисленные выше ограничения могут выполняться совместно. Пусть существуют три физических ВСС $x = (0,25, 0,5, 0,75)$, которые реализуются (с точностью до множителя) при $a = 1$, $b = -1,5000$, $c = -0,4063$, $p = 0,0938$. Анализ показал, что: 1) первое и третье из этих ВСС – устойчивы (в двух крайних ВСС $dx'/dx < 0$), а второе ВСС – не устойчиво (в среднем ВСС $dx'/dx > 0$); 2) условие самопересечения (36) выполняется для бесконечного числа наборов значений частот стадий, например при $w_{-1} = 5$, $w_{-2} = 1$, $w_{+1}w_{+2} = 5$; 3) условие (38) выполняется в каждом устойчивом ВСС $\partial \mu_x / \partial x(0,25) = 0,4444$, $\partial \mu_x / \partial x(0,75) = 1,3333$. Зависимость $r(w_{+1})$ показана на рис. 4, где видно, что кинетическая кривая $r(w_{+1})$ характеризуется самопересечением. Участок этой кривой, соответствующий петле, экспериментально наблюдается в виде устойчивой верхней ветви этой петли (нижняя ветвь петли экспериментально не воспроизводится, т.к. соответствует неустойчивым ВСС). При увеличении w_{+1} скорость реакции возрастает до верхней точки петли, после чего скачком уменьшается (срывается) на нижний монотонный участок. Последующее уменьшение w_{+1} приводит к уменьшению скорости реакции по монотонному участку петли с достижением ее нижней точки.

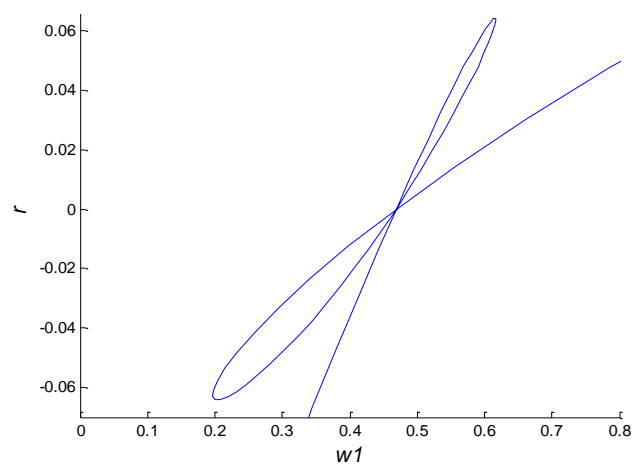


Рис. 4. Зависимость (самопересечение) $r(w_{+1})$ для реакции (26) при $a = 1$, $b = -1,5$, $c = -0,4063$, $w_{-1} = 5$, $w_{+2} = 10,6667$, $w_{-2} = 1$
Fig. 4. Dependence (self-intersection) $r(w_{+1})$ for reaction (26) at $a = 1$, $b = -1.5$, $c = -0.4063$, $w_{-1} = 5$, $w_{+2} = 10.6667$, $w_{-2} = 1$

Таким образом, вновь в той же двухстадийной каталитической реакции, протекающей в открытой изотермической системе по неидеальному КЗ, может возникать сложное петлеобразное самопересечение кинетической кривой. Следовательно, для описания сложных петлеобразных кинетических зависимостей могут быть использованы простые схемы каталитических реакций.

Грибовидность в линейной двухстадийной реакции. Сложные критические явления на некоторой исследуемой кинетической зависимости между скоростью реакции и параметром (например, концентрацией основного вещества A) $F(r, A)$ часто связаны с существованием особой точки, в которой производные по параметру F_r и F'_A обращаются в нуль или не существуют [61]. Рассмотрим возможность существования других форм критических явлений на примере той же двухстадийной реакции, протекающей по схеме (12). Пусть функция неидеальности имеет вид, аналогичный (30), тогда стационарная кинетическая модель описывается уравнениями

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

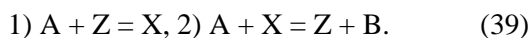
Выразим отсюда $w_{+1} = k_{+1}A = [w_{+2}(ax^3 + bx^2 + cx + x) - w_{-2}(1-x) + w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x)]/(1-x)$. Перепишем это равенство в параметрическом виде $F(x, A) \equiv k_{+1}A - [w_{+2}(ax^3 + bx^2 + cx + x) - w_{-2}(1-x) + w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x)]/(1-x) = 0$. Запишем условия особой точки для промежуточного вещества x и основного вещества A :

$$F'_x = \{-[w_{+2}(3ax^2 + 2bx + c + 1) + w_{-2} + w_{-1}(3ax^2 + 2bx + c + 1)](1-x) + [w_{+2}(ax^3 + bx^2 + cx + x) - w_{-2}(1-x) + w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x)]\}/(1-x)^2 = 0.$$

$$F'_A = k_{+1} \neq 0.$$

Последнее соотношение означает, что в схеме (12) особая точка не реализуется и невозможно самопересечение первого вида или изола по параметру A . Возможно только самопересечение без особой точки (второго вида, как показано ранее). Можно показать, что особая точка по B тоже не существует.

Добавим основное вещество A в стадию 2 схемы (12):



Теперь от основного вещества зависят

$$w_{+1} = k_{+1}A \text{ и } w_{+2} = k_{+2}A, \text{ т.е. } F(x, A) \equiv k_{+1}A - [k_{+2}A(ax^3 + bx^2 + cx + x) - w_{-2}(1-x) + w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x)]/(1-x) = 0.$$

Условия особой точки примут вид

$$F'_x = \{-[k_{+2}A(3ax^2 + 2bx + c + 1) + w_{-2} + w_{-1}(3ax^2 + 2bx + c + 1)](1-x) + [k_{+2}A(ax^3 + bx^2 + cx + x) - w_{-2}(1-x) + w_{-1}(ax^3 + bx^2 + cx + x)]\}/(1-x)^2 = 0.$$

$$F'_A = k_{+1} - k_{+2}(ax^3 + bx^2 + cx + x)/(1-x) = 0.$$

Выразим k_{+1} из второго из этих равенств через x :

$$k_{+1} = k_{+2}(ax^3 + bx^2 + cx + x), \quad (40)$$

подставим в первое и выразим A через x :

$$A = \{[w_{-2} + w_{-1}(3ax^2 + 2bx + c + 1)](1-x) + w_{-2}(1-x) - w_{-1}k_{+1}/k_{+2}\}/[k_{+1} - k_{+2}(3ax^2 + 2bx + c + 1)]. \quad (41)$$

Подставим (40)-(41) в любое из уравнений стационарности (33)-(34) и построим график, рис. 5.

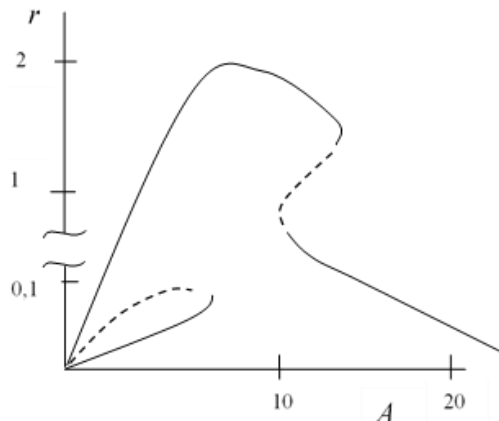


Рис. 5. Зависимость (грибовидность) $r(A)$ для реакции (39) при $a = -1$; $b = -1/2$; $c = -1/10$; $k_{+1} = 1$; $k_{+2} = 100000$; $w_{-1} = 1$; $w_{-2} = 0$

Fig. 5. Dependence (mushroom) $r(A)$ for reaction (39) at $a = -1$; $b = -1/2$; $c = -1/10$; $k_{+1} = 1$; $k_{+2} = 100000$; $w_{-1} = 1$; $w_{-2} = 0$

Как видно из рис. 5, линейная двухстадийная схема также может использоваться для описания грибовидной кинетической кривой для каталитических реакций, протекающих в открытой изотермической системе по неидеальному КЗ.

Таким образом, различные по форме сложные кинетические зависимости, характеризующиеся множественностью стационарных состояний, для каталитических реакций, протекающих квазистационарно по основным веществам в открытой изотермической системе, могут быть описаны простыми линейными схемами в рамках неидеального КЗ МДД.

Анализ критических явлений с учетом отклонений от идеального ЗДМ должен учитываться при решении обратной задачи (ОЗ) химической кинетики, целью которой является идентификация механизма и определения (по возможности) параметров сложного химического процесса [4-9, 86-88]. При экспериментальном исследовании критические явления и неидеальность могут вызывать дополнительные (к обычному случайному шуму) погрешности, что может снижать точность решения ОЗ. Решение ОЗ для реакций с ЗДМ рассмотрены в [89-96], а в [97] – для реакций с кинетикой МДД.

Роль автокаталитических и других стадий, потенциально связанных с возникновением критических явлений, обсуждена в [98, 99]. В работе [98] рассмотрено влияние автокаталитических стадий на динамику сложных реакций. В [99] установлено слабое влияние линейно-зависимых медленных стадий на кинетические закономерности каталитических реакций.

Законы сохранения (инварианты), позволяющие получать важную дополнительную информацию о механизме исследуемой реакции, рассмотрены в [100, 101] для идеальной кинетики ЗДМ и в [102-103] для кинетики МДД. Детальное изложение этих вопросов можно найти в монографии [104].

Теоретические и экспериментальные работы по исследованию критических явлений продолжены в [105-109]. В работах [105, 106] изложены новые теоретические подходы к описанию критических явлений типа МСС в простых неидеальных системах с кинетикой МДД. В [107] описан экспериментально наблюдавшийся гистерезис при гетерогенно-каталитическом превращении диметилевого эфира в 1,3-бутадиеи и бутилены.

С МСС тесно связаны и более сложные критические явления (регулярные и хаотические колебания). В работе [108] установлена четырехстадийная схема 1) $A + X = 2X$, 2) $X + Y \rightarrow 2Y$, 3) $Z + Y \rightarrow D$, 4) $E \rightarrow Z$ (где A, D, E – основные вещества; X, Y, Z – промежуточные вещества) на основе пятистадийного механизма Вилламовски-Росслера, описывающего хаотические колебания. Эта схема является простейшей схемой, описывающей хаос в рамках ЗДМ.

Хаотические колебания при неидеальной кинетике пока в литературе не описаны, хотя и понятно, что для их описания возможно будет достаточно менее сложных и даже линейных по промежуточным веществам схем каталитических реакций.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящее время установлено, что критические явления типа МСС в катали-

тических реакциях, протекающих по закону действующих масс, могут быть описаны только схемами, включающими стадии взаимодействия различных промежуточных веществ. В двух- и трехстадийных реакциях такие стадии должны быть тримолекулярными и автокаталитическими. Возможность однозначного описания МСС для конкретной одномаршрутной реакции можно установить с помощью критерия множественности. Для многомаршрутных каталитических реакций такой критерий пока не разработан.

Неидеальный кинетический закон Марселина-Де Донде, в отличие от закона действующих масс, позволяет описывать критические явления типа МСС в каталитических реакциях достаточно простыми схемами, не содержащими стадий взаимодействия промежуточных веществ и автокаталитических стадий. Однако, для реакций с неидеальным кинетическим законом Марселина-Де Донде критерий множественности также пока не разработан и является предметом будущих исследований.

Приведенные в данной статье материалы могут быть полезными при решении обратных задач химической кинетики, связанных с идентификацией механизмов каталитических реакций, для которых экспериментально обнаружены критические явления типа множественности стационарных состояний. Для описания таких явлений возможно будет достаточно использовать линейные по промежуточным веществам стадийные схемы с кинетическим законом Марселина-Де Донде.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

The author expresses gratitude to V.H. Fedotov for a useful discussion of the work.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир. 1973. 280 с.
2. Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations. New York: Wiley-Interscience. 1977. 471 p.
3. Пригожин И., Николис Г. Познание сложного: Введение. М.: Книга по Требованию. 2013. 346 с.

REFERENCES

1. Glensdorf P., Prigozhin I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. M.: Mir. 1973. 280 p. (in Russian).
2. Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations. New York: Wiley-Interscience. 1977. 471 p.
3. Prigozhin I., Nikolis G. Cognition of the complex: Introduction. M.: Kniga po trebovaniyu. 2013. 346 p. (in Russian).

4. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 256 с.
5. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
6. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
7. Constales D., Yablonsky G.S., D'hooge D.R., Thybaut J.W., Marin G.B. Advanced data analysis and modelling in chemical engineering. Amsterdam: Netherlands. Elsevier Inc. 2016. 399 p.
8. 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.
9. Marin G.B., Yablonsky G.S., Constales D. Kinetics of Chemical Reactions: decoding complexity. Wienheim, Germany: Wiley-VCH. 2019. 464 p. DOI: 10.1002/9783527808397.
10. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б., Подлазов А.В. Нелинейная динамика: подходы, результаты, надежды. М.: УРСС. 2016. 280 с.
11. Малинецкий Г.Г. Математические основы синергетики: Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент. М.: УРСС. 2017. 312 с.
12. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Нелинейная динамика и хаос: Основные понятия. М.: УРСС. 2018. 240 с.
13. Иванов В.В., Малинецкий Г.Г. Россия: XXI век. Стратегия прорыва. Технологии. Образование. Наука. М.: УРСС. 2018. 304 с.
14. Капица С.П., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г. Синергетика и прогнозы будущего. М.: УРСС. 2019. 286 с.
15. Зельдович Я.Б. // Журн. физ. хими. 1938. Т. 11. № 5. С. 685-687.
16. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. // Вестн. Чуваш. ун-та. 2000. № 3-4. С. 34-38.
17. Liljenroth F.G. // Chem. Met. Eng. 1918. V. 19. P. 287-293.
18. Davies W. // Phil. Mag. 1934. V. 17. P. 233-251. DOI: 10.1080/14786443409462387.
19. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд. дом «Интеллект». 2008. 408 с.
20. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 1. Цепные реакции. М.: Наука. 2004. 392 с. Т. 2. Горение и взрыв. М.: Наука. 2005. 703 с. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука. 2005. 498 с.
21. Боресков Г.С., Слинко М.Г., Филиппова А.Г. // Докл. Акад. наук СССР. 1953. Т. 92. С. 353-355.
22. Слинко М.Г. // Теор. основы хим. технол. 2007. Т. 41. № 1. С. 16-34.
23. Beusch H., Fieguht P., Wicke E. // Adv. Chem. Series. 1972. V. 109. P. 615-621.
24. McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynsky G., Carberry J.J. // J. Catal. 1975. V. 39. P. 29-35.
25. Rason L.F., Schmitz R.A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1986. V. 28. P. 89-164. DOI: 10.1080/03602458608068086.
26. Барелко В.В., Володин Ю.Е. // Докл. Акад. наук СССР. 1973. Т. 211. С. 1373-1376.
27. Володин Ю.Е., Барелко В.В., Хальзов П.И. // Докл. Акад. наук СССР. 1977. Т. 234. С. 1108-1111.
28. Pikios C.A., Luss D. // Chem. Eng. Sci. 1977. V. 33. P. 191-195. DOI: 10.1007/BF01042323.
29. Kurtanek Z., Sheintuch M., Luss D. // J. Catal. 1980. V. 66. P. 11-27. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90003-2.
30. Lim Y.S., Berdau M., Naschitzki M., Ehsasi M., Block J.H. // J. Catal. 1994. V. 149. P. 292-299. DOI: 10.1006/jcat.1994.1297.
4. Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N. Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 256 p. (in Russian).
5. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. M.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
6. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
7. Constales D., Yablonsky G.S., D'hooge D.R., Thybaut J.W., Marin G.B. Advanced data analysis and modelling in chemical engineering. Amsterdam: Netherlands. Elsevier Inc. 2016. 399 p.
8. 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.
9. Marin G.B., Yablonsky G.S., Constales D. Kinetics of Chemical Reactions: decoding complexity. Wienheim, Germany: Wiley-VCH. 2019. 464 p. DOI: 10.1002/9783527808397.
10. Malinetsky G.G., Potapov A.B., Podlazov A.V. Nonlinear dynamics: approaches, results, hopes. M.: URSS. 2016. 280 p. (in Russian).
11. Malinetsky G.G. Mathematical foundations of synergetics: Chaos. Structures. Computational experiment. M.: URSS. 2017. 312 p. (in Russian).
12. Malinetsky G.G., Potapov A.B. Nonlinear dynamics and chaos: Basic concepts M.: URSS. 2018. 240 p. (in Russian).
13. Ivanov V.V., Malinetsky G.G. Russia: XXI century. Breakthrough strategy. Technologies. Education. Nauka. M.: URSS. 2018. 304 p. (in Russian).
14. Kapitsa S.P., Kurdyumov S.P., Malinetsky G.G. Synergetics and forecasts of the future. M.: URSS. 2019. 286 p. (in Russian).
15. Zeldovich Ya.B. // J. Phys. Chem. 1938. V. 11. N 5. P. 685-687 (in Russian).
16. Alekseev B.V., Koltsov N.I. // Vestn. Chuvash. Univ. 2000. N 3-4. P. 34-38 (in Russian).
17. Liljenroth F.G. // Chem. Met. Eng. 1918. V. 19. P. 287-293.
18. Davies W. // Phil. Mag. 1934. V. 17. P. 233-251. DOI: 10.1080/14786443409462387.
19. Frank-Kamenetsky D.A. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. M.: Izd-vo «Intellect». 2008. 408 p. (in Russian).
20. Semenov N.N. Selected works. V. 1. Chain reactions. M.: Nauka. 2004. 392 p. V. 2. Gorenje i explosion. M.: Nauka. 2005. 703 p. V. 3. On some problems of chemical kinetics and reactivity. M.: Nauka. 2005. 498 p. (in Russian).
21. Borezkov G.C., Slinko M.G., Filippova A.G. // Dokl. USSR Acad. Sci. 1953. V. 92. P. 353-355 (in Russian).
22. Slinko M.G. // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. N 1. P. 16-34 (in Russian).
23. Beusch H., Fieguht P., Wicke E. // Adv. Chem. Series. 1972. V. 109. P. 615-621.
24. McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynsky G., Carberry J.J. // J. Catal. 1975. V. 39. P. 29-35.
25. Rason L.F., Schmitz R.A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1986. V. 28. P. 89-164. DOI: 10.1080/03602458608068086.
26. Barelko V.V., Volodin Y.U. // Dokl. USSR Acad. Sci. 1973. V. 211. P. 1373-1376 (in Russian).
27. Volodin Y.E., Barelko V.V., Khalzov P.I. // Dokl. USSR Acad. Sci. 1977. V. 234. P. 1108-1111 (in Russian).
28. Pikios C.A., Luss D. // Chem. Eng. Sci. 1977. V. 33. P. 191-195. DOI: 10.1007/BF01042323.
29. Kurtanek Z., Sheintuch M., Luss D. // J. Catal. 1980. V. 66. P. 11-27. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90003-2.
30. Lim Y.S., Berdau M., Naschitzki M., Ehsasi M., Block J.H. // J. Catal. 1994. V. 149. P. 292-299. DOI: 10.1006/jcat.1994.1297.

31. Орлик С.Н. Стационарные и динамические характеристики реакции окисления монооксида углерода на палладий-содержащих катализаторах. Катализ и катализаторы. Киев: Наукова думка. 1987. Т. 25. С. 1-12.
32. Mikus O., Puszynski J., Hlavacek V. // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. P. 434-436. DOI: 10.1016/0009-2509(79)85082-4.
33. Puszynski J., Hlavacek V. // *Chem. Eng. Sci.* 1980. V. 35. P. 1769-1774. DOI: 10.1016/0009-2509(80)85013-5.
34. Greger M., Ihme B., Kotter M., Riekert L. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 427-433. DOI: 10.1002/bbpc.19840880422.
35. Пятницкий Ю.И. Кинетика гетерогенных окислительных процессов. Катализ и катализаторы. Киев: Наукова думка. 1986. Т. 24. С. 3-14.
36. Корнейчук Г.П., Орлик С.Н., Высоченко В.Г., Марценюк М.Г. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. Т. 24. С. 43-47. DOI: 10.1007/BF02069599.
37. Спивак С.И., Мамыкина Л.С., Орлик С.Н., Корнейчук Г.П., Яблонский Г.С. // *Докл. Акад. наук СССР.* 1984. Т. 276. С. 1427-1430.
38. Loboda-Cackovic J., Hammoudeh A., Mousa M.S., Block J.H. // *Vacuum.* 1995. V. 46. P. 411-415. DOI: 10.1016/0042-207X(94)00095-6.
39. Ellison P., Feinberg M., Yue M.H., Saltsburg H. // *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2006. V. 260. N 1. P. 306. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.07.032.
40. Craciun G., Feinberg M. // *SIAM J. Appl. Math.* 2010. V. 70. N 6. P. 1859-1877. DOI: 10.1137/090756387.
41. Joshi B., Shiu A. // *J. Math. Chem.* 2018. V. 51. N 1. P. 153-178.
42. Joshi B. // *Appl. Math. Computation.* 2018. V. 219. N 12. P. 6931-6945. DOI: 10.1016/j.amc.2013.01.027.
43. Craciun G., Joshi B., Pantea C., Tan I. // *Bull. Math. Biology.* 2022. V. 84. P. 1-22. DOI: 10.1007/s11538-022-01021-7.
44. Tang X., Zhang Z. // *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 2022. V. 21. P. 1426-1454. DOI: 10.1137/21M1424676.
45. Conradi C., Feliu E., Mincheva M., Wiuf C. // *PLoS Comput. Biology.* 2017. V 13. N 10. P. e1005751. DOI: 10.1371/journal.pcbi.1005751.
46. Conradi C., Mincheva M. // *Math. and Computers Simulation.* 2017. V. 133. P. 76-90. DOI: 10.1016/j.matcom.2015.08.010.
47. Conradi C, Pantea C. Multistationarity in biochemical networks: results, analysis, and examples. Algebraic and combinatorial computational Biology. London: Acad. Press. 2019. P. 279-317. DOI: 10.1016/B978-0-12-814066-6.00009-X.
48. Angeli D., De Leenheer P., Sontag E. // *J. Math. Biol.* 2010. V. 61. N 4. P. 581-616. DOI: 10.1007/s00285-009-0309-0.
49. Banaji M., Craciun G. // *Adv. Appl. Math.* 2010. V. 44. N 2. P. 168-184. DOI: 10.1016/j.aam.2009.07.003.
50. Donnell P., Banaji M. // *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 2013. V. 12. N 2. P. 899-920. DOI: 10.1137/120898486.
51. Imbühl R. Non-linear Dynamics in Catalytic Reactions. Handbook of Surface Science. Amsterdam: Elseviers. 2008. P. 341-428. DOI: 10.1016/S1573-4331(08)00009-7.
52. Suchorski Y., Spiel C., Vogel D., Drachsel W., Schlögl R., Rupprechter G. // *Chem. Phys. Chem.* 2010. V. 11. N 15. P. 3231-3235. DOI: 10.1002/cphc.201000599.
53. Vogel D., Spiel C., Suchorski Y., Urich A., Schlögl R., Rupprechter G. // *Surf. Sci.* 2011. V. 605. P. 1999-2005. DOI: 10.1016/j.susc.2011.07.018.
54. Spiel C., Vogel D., Schlögl R., Rupprechter G., Suchorski Y. // *Ultramicroscopy.* 2015. V. 159. P. 178-183. DOI: 10.1016/j.ultramic.2015.05.012.
55. Slinko M.M., Makeev A.G. // *Kinetika Kataliz.* 2020. V. 61. N 4. P. 447-468 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158420040114.
56. Ivanova A.N. // *Kinetika Kataliz.* 1979. V. 20. N 4. P. 1019-1028 (in Russian).
31. Orlik S.N. Stationary and dynamic characteristics of the carbon monoxide oxidation reaction on palladium-containing catalysts. Catalysis and catalysts. Kiev: Naukova dumka. 1987. V. 25. P. 1-12 (in Russian).
32. Mikus O., Puszynski J., Hlavacek V. // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. P. 434-436. DOI: 10.1016/0009-2509(79)85082-4.
33. Puszynski J., Hlavacek V. // *Chem. Eng. Sci.* 1980. V. 35. P. 1769-1774. DOI: 10.1016/0009-2509(80)85013-5.
34. Greger M., Ihme B., Kotter M., Riekert L. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 427-433. DOI: 10.1002/bbpc.19840880422.
35. Pyatnitskiy Yu.I. Kinetics of heterogeneous oxidative processes. Catalysis and catalysts. Kiev: Naukova Dumka. 1986. V. 24. P. 3-14 (in Russian).
36. Korneychuk G.P., Orlik S.N., Vysochenko V.G., Martsenyuk M.G. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 24. P. 43-47 (in Russian). DOI: 10.1007/BF02069599.
37. Spivak S.I., Mamykina L.S., Orlik S.N., Korneychuk G.P., Yablonsky G.S. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 1984. V. 276. P. 1427-1430 (in Russian).
38. Loboda-Cackovic J., Hammoudeh A., Mousa M.S., Block J.H. // *Vacuum.* 1995. V. 46. P. 411-415. DOI: 10.1016/0042-207X(94)00095-6.
39. Ellison P., Feinberg M., Yue M.H., Saltsburg H. // *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2006. V. 260. N 1. P. 306. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.07.032.
40. Craciun G., Feinberg M. // *SIAM J. Appl. Math.* 2010. V. 70. N 6. P. 1859-1877. DOI: 10.1137/090756387.
41. Joshi B., Shiu A. // *J. Math. Chem.* 2018. V. 51. N 1. P. 153-178.
42. Joshi B. // *Appl. Math. Computation.* 2018. V. 219. N 12. P. 6931-6945. DOI: 10.1016/j.amc.2013.01.027.
43. Craciun G., Joshi B., Pantea C., Tan I. // *Bull. Math. Biology.* 2022. V. 84. P. 1-22. DOI: 10.1007/s11538-022-01021-7.
44. Tang X., Zhang Z. // *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 2022. V. 21. P. 1426-1454. DOI: 10.1137/21M1424676.
45. Conradi C., Feliu E., Mincheva M., Wiuf C. // *PLoS Comput. Biology.* 2017. V 13. N 10. P. e1005751. DOI: 10.1371/journal.pcbi.1005751.
46. Conradi C., Mincheva M. // *Math. Computers Simulation.* 2017. V. 133. P. 76-90. DOI: 10.1016/j.matcom.2015.08.010.
47. Conradi C, Pantea C. Multistationarity in biochemical networks: results, analysis, and examples. Algebraic and combinatorial computational Biology. London: Acad. Press. 2019. P. 279-317. DOI: 10.1016/B978-0-12-814066-6.00009-X.
48. Angeli D., De Leenheer P., Sontag E. // *J. Math. Biol.* 2010. V. 61. N 4. P. 581-616. DOI: 10.1007/s00285-009-0309-0.
49. Banaji M., Craciun G. // *Adv. Appl. Math.* 2010. V. 44. N 2. P. 168-184. DOI: 10.1016/j.aam.2009.07.003.
50. Donnell P., Banaji M. // *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 2013. V. 12. N 2. P. 899-920. DOI: 10.1137/120898486.
51. Imbühl R. Non-linear Dynamics in Catalytic Reactions. Handbook of Surface Science. Amsterdam: Elseviers. 2008. P. 341-428. DOI: 10.1016/S1573-4331(08)00009-7.
52. Suchorski Y., Spiel C., Vogel D., Drachsel W., Schlögl R., Rupprechter G. // *Chem. Phys. Chem.* 2010. V. 11. N 15. P. 3231-3235. DOI: 10.1002/cphc.201000599.
53. Vogel D., Spiel C., Suchorski Y., Urich A., Schlögl R., Rupprechter G. // *Surf. Sci.* 2011. V. 605. P. 1999-2005. DOI: 10.1016/j.susc.2011.07.018.
54. Spiel C., Vogel D., Schlögl R., Rupprechter G., Suchorski Y. // *Ultramicroscopy.* 2015. V. 159. P. 178-183. DOI: 10.1016/j.ultramic.2015.05.012.
55. Slinko M.M., Makeev A.G. // *Kinetika Kataliz.* 2020. V. 61. N 4. P. 447-468 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158420040114.
56. Ivanova A.N. // *Kinetika Kataliz.* 1979. V. 20. N 4. P. 1019-1028 (in Russian).

55. Слинъко М.М., Макеев А.Г. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 447-468. DOI: 10.1134/S0023158420040114.
56. Иванова А.Н. // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. № 4. С. 1019-1028.
57. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л. // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. № 6. С. 1541-1548.
58. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // *Докл. Акад. наук СССР*. 1995. Т. 343. С. 493-495.
59. Федотов В.Х., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Киперман С.Л. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. Т. 26. С. 25-29. DOI: 10.1007/BF02063860.
60. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // *Докл. Акад. наук СССР*. 1988. Т. 302. С. 126-131495.
61. Зельдович Я.Б., Зюзин Ю.А. // *Журн. техн. физики*. 1941. Т. 11. С. 501-508.
62. Gray P., Scott S.K. // *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. P. 29-43. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80132-8.
63. Кольцов Н.И. // *Журн. прикл. химии*. 1989. Т. 62. С. 2639-2640.
64. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. О формах проявления критических кинетических явлений в каталитических реакциях. Прямые и обратные задачи химической кинетики. Новосибирск: Наука. 1993. С. 175-200.
65. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1983. Т. 26. Вып. 12. С. 1437-1440.
66. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Киперман С.Л. // *Журн. физ. химии*. 1985. V. 59. P. 1572-1573.
67. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Алексеев Б.В. // Химическая кинетика в катализе. Теоретические проблемы кинетики. Черногловка. 1985. С. 89-95.
68. Кучаев В.Л., Темкин М.И. // *Кинетика и катализ*. 1972. Т. 13. С. 719-727, 1024-1032.
69. Лазман М.З., Яблонский Г.С., Собянин В.А. // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. № 1. С. 67-72.
70. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В. // *Докл. Акад. наук СССР*. 1989. Т. 307. С. 1407-1410.
71. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // *Докл. Акад. наук СССР*. 1991. Т. 317. С. 147-151.
72. Gray P., Scott S.K. // *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. P. 29-43. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80132-8.
73. Root R.B., Schmitz R.A. // *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1969. V. 15. P. 670-679. DOI: 10.1002/aic.690150509.
74. Fathei A., Menzinger M. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. N 17. P. 6408-6411. DOI: 10.1021/j100170a005.
75. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Карнах А.А. // *Кинетика и катализ*. 1997. Т. 38. С. 485-494.
76. Федотов В.Х., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. О существовании критического явления типа "изола" в двухстадийной каталитической реакции. Каталитические процессы и катализаторы. Л.: 1987. С. 128-133.
77. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Кожевников И.В. Моделирование критических явлений в каталитических реакциях. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 1998. 185 с.
78. Де Донде Т., Ван Риссельберге П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). М.: Металлургия. 1984. 134 с.
79. Horn F, Jackson R. // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1972. V. 47. P. 81-116. DOI: 10.1007/BF00251225.
80. Gorban A.N., Kolokoltsov V.N. // *Math. Model. Nat. Phenom.* 2015. V. 10. P. 16-46. DOI: 10.1051/mmnp/201510503.
81. Varfolomeev S.D., Semenova N.A., Bykov V.I., Tsybenova S.B. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 2019. V. 484. P. 441-446 (in Russian). DOI: 10.31857/S0869-56524844441-446.
82. Beklemishev V. Course of analytical geometry and linear algebra. М.: Изд-во "Lan". 2022. 448 p. (in Russian).
83. Temkin M.I. // *Kinetika Kataliz.* 1976. V. 17. N 5. P. 1095-1099 (in Russian).
84. Boundart M. // *A. I. Ch. E. Journal.* 1972. V. 18. N 3. P. 465-478. DOI: 10.1002/aic.690180303.
57. Ivanova A.N., Tarnopolsky B.L. // *Kinetika Kataliz.* 1979. V. 20. N 6. P. 1541-1548 (in Russian).
58. Fedotov V.H., Kol'tsov N.I. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 1995. V. 343. P. 493-495 (in Russian).
59. Fedotov V.Kh., Alekseev B.V., Kol'tsov N.I., Kiperman S.L. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 26. P. 25-29. DOI: 10.1007/BF02063860.
60. Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 1988. V. 302. P. 126-131495 (in Russian).
61. Zeldovich Ya.B., Zysin Y.A. // *Zhurn. Tekhn. Fiziki.* 1941. V. 11. P. 501-508 (in Russian).
62. Gray P., Scott S.K. // *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. P. 29-43. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80132-8.
63. Kol'tsov N.I. // *Zhurn. Prikl. Khim.* 1989. V. 62. P. 2639-2640 (in Russian).
64. Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V. On the forms of manifestation of critical kinetic phenomena in catalytic reactions. Direct and inverse problems in chemical kinetics. Novosibirsk: Nauka. 1993. P. 175-200 (in Russian).
65. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 1983. V. 26. N 12. P. 1437-1440 (in Russian).
66. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Alekseev B.V., Kiperman S.L. // *Zhurn. Fizich. Khim.* 1985. V. 59. P. 1572-1573 (in Russian).
67. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Alekseev B.V. // Chemical kinetics in catalysis. Theoretical problems of kinetics. Chernoglovka. 1985. P. 89-95 (in Russian).
68. Kuchaev V.L., Temkin M.I. // *Kinetika Kataliz.* 1972. V. 13. P. 719-727, 1024-1032 (in Russian).
69. Lazman M.Z., Yablonsky G.S., Sobyanin V.A. // *Kinetika Kataliz.* 1986. V. 27. N 1. P. 67-72 (in Russian).
70. Kol'tsov N.I., Alekseev B.V. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 1989. V. 307. P. 1407-1410 (in Russian).
71. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 1991. V. 317. P. 147-151 (in Russian).
72. Gray P., Scott S.K. // *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. P. 29-43. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80132-8.
73. Root R.B., Schmitz R.A. // *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1969. V. 15. P. 670-679. DOI: 10.1002/aic.690150509.
74. Fathei A., Menzinger M. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. N 17. P. 6408-6411. DOI: 10.1021/j100170a005.
75. Ivanova A.N., Tarnopolsky B.L., Karnah A.A. // *Kinetika Kataliz.* 1997. V. 38. P. 485-494 (in Russian).
76. Fedotov V.Kh., Alekseev B.V., Kol'tsov N.I. On the existence of a critical phenomenon of the "isola" type in a two-stage catalytic reaction. Catalytic processes and catalysts. Leningrad. 1987. P. 128-133 (in Russian).
77. Kol'tsov N.I., Alekseev B.V., Kozhevnikov I.V. Modeling of critical phenomena in catalytic reactions. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Univ. 1998. 185 p. (in Russian).
78. De Donder Th., Van Rysselberghe. Thermodynamic theory of affinity. The book of principles. Stanford: Stanford Univ. Press; London: Oxford Univ. Press. 1936. 142 p.
79. Horn F, Jackson R. // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1972. V. 47. P. 81-116. DOI: 10.1007/BF00251225.
80. Gorban A.N., Kolokoltsov V.N. // *Math. Model. Nat. Phenom.* 2015. V. 10. P. 16-46. DOI: 10.1051/mmnp/201510503.
81. Varfolomeev S.D., Semenova N.A., Bykov V.I., Tsybenova S.B. // *Dokl. USSR Acad. Sci.* 2019. V. 484. P. 441-446 (in Russian). DOI: 10.31857/S0869-56524844441-446.
82. Beklemishev V. Course of analytical geometry and linear algebra. М.: Изд-во "Lan". 2022. 448 p. (in Russian).
83. Temkin M.I. // *Kinetika Kataliz.* 1976. V. 17. N 5. P. 1095-1099 (in Russian).
84. Boundart M. // *A. I. Ch. E. Journal.* 1972. V. 18. N 3. P. 465-478. DOI: 10.1002/aic.690180303.

82. Беклемишев В. Курс аналитической геометрии и линейной алгебры. М.: Изд-во. «Лань». 2022. 448 с.
83. Темкин М.И. // *Кинетика и катализ*. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095-1099.
84. Boundart M. // *A. I. Ch. E. Journal*. 1972. V. 18. N 3. P. 465-478. DOI: 10.1002/aic.690180303.
85. Michaelis L., Menten M.L. // *Biochem. Z.* 1913. V. 49. P. 333-369.
86. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 с.
87. Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н. Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2014. 218 с.
88. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком. 2015. 336 с.
89. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 50-53.
90. Мифтахов Э.Н., Зигангирова Д.Р., Мустафина С.А., Морозкин Н.Д. // *Вестн. технол. ун-та*. 2020. Т. 23. № 11. С. 101-105.
91. Хамидуллина З.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. // *Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.: Химия*. 2020. Т. 39. № 1. С. 70-80.
92. Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 61-66.
93. Кольцов Н.И. // *Теор. основы хим. технологии*. 2020. Т. 54. № 5. С. 592-599.
94. Кольцов Н.И. // *Теор. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 6. С. 1238-1245.
95. Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 111-119.
96. Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 34-40.
97. Кольцов Н.И. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 404-409.
98. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14-20.
99. Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 32-38.
100. Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 23-29.
101. Kol'tsov N.I. // *React. Kin., Mech. Catal.* 2022. V. 135. N 5. P. 2307-2321.
102. Кольцов Н.И. // *Хим. физика*. 2022. Т. 16. № 1. С. 18-23.
103. Кольцов Н.И. // *Росс. хим. журн.* 2022. Т. 66. № 1. С. 10-16.
104. Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Инварианты и обратные задачи химической кинетики. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2022. 240 с.
105. Кольцов Н.И. // *Росс. хим. журн.* 2022. Т. 66. № 2. С. 3-7.
106. Кольцов Н.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 6. С. 724-726.
107. Максимов А.Л., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 4. С. 488-500.
108. Кольцов Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 133-135. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5654.
85. Michaelis L., Menten M.L. // *Biochem. Z.* 1913. V. 49. P. 333-369.
86. Ismagilova A.S., Spivak S.I. Inverse Problems of Chemical Kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ. 2013. 118 p. (in Russian).
87. 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).
88. Leonov A.S. Solution of ill-posed inverse problems: theory outline, practical algorithms and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2015. 336 p. (in Russian).
89. Fedotov V.Kh., Koltsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 9. P. 50-53 (in Russian).
90. Miftakhov E.N., Zigangirova D.R., Mustafina S.A., Morozkin N.D. // *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2020. V. 23. N 11. P. 101-105 (in Russian).
91. Khamidullina Z.A., Ismagilova A.S., Spivak S.I. // *Vestn. Tver. Gos. Univ. Ser.: Khimiya*. 2020. V. 39. N 1. P. 70-80 (in Russian).
92. Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 61-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
93. Kol'tsov N.I. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 5. P. 863-871. DOI: 10.1134/S004057952005036X.
94. Kol'tsov N.I. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 6. P. 1238-1245. DOI: 10.1134/S0040579521050237.
95. Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 111-119 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
96. Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 34-40 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.
97. Kol'tsov N.I. // *Kinetika Kataliz.* 2021. V. 62. N 4. P. 446-450. DOI: 10.1134/S0023158421040042.
98. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosyanov P.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 14-20 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
99. Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 32-38 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
100. Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 23-29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
101. Kol'tsov N.I. // *React. Kin., Mech. Catal.* 2022. V. 135. N 5. P. 2307-2321. DOI: 10.1007/s11144-022-02253-3.
102. Kol'tsov N.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. N 1. P. 18-23. DOI: 10.1134/S1990793122010080.
103. Koltsov N.I. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2022. V. 66. N 1. P. 10-16. (in Russian) DOI: 10.6060/rcj.2022661.2.
104. Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh. Invariants and inverse problems of chemical kinetics. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. Univ. 2022. 240 p. (in Russian).
105. Koltsov N.I. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2022. V. 66. N 2. P. 3-7 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2022662.1.
106. Kol'tsov N.I. // *Kinetika Kataliz.* 2022. V. 63. N 6. P. 642-644. DOI: 10.1134/S0023158422060064.
107. Maksimov A.L., Tretyakov V.F., Talysinsky R.M. // *Neftekhimiya*. 2020. V. 60. N 4. P. 488-500 (in Russian).
108. Kol'tsov N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 4-5. P. 133-135 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5654.

Поступила в редакцию (Received) 12.01.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 01.03.2023