

УДК 541.124/128

О МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОСТОЙ ДВУХСТАДИЙНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

© 2022 г. Н. И. Кольцов*

ФГБОУ ВО Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, химико-фармацевтический факультет,
Московский просп., 15, Чебоксары, 428015 Россия

*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2022 г.

После доработки 07.05.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Установлена возможность существования мультимножественности стационарных состояний кинетической природы в простейшей двухстадийной каталитической реакции М. Темкина, протекающей по неидеальному кинетическому закону Марселина–Де Донде в открытой безградиентной изотермической системе.

Ключевые слова: двухстадийная каталитическая реакция, неидеальная кинетика, мульти-множественность стационарных состояний

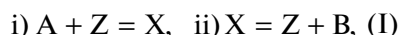
DOI: 10.31857/S0453881122060065

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что простейшая двухстадийная каталитическая реакция в открытой безградиентной изотермической системе в рамках идеального кинетического закона (КЗ) действующих масс (ЗДМ) обладает единственным стационарным состоянием (с. с.) [1]. В настоящем сообщении показано, что если эта реакция протекает по неидеальному КЗ Марселина–Де Донде [2], то для нее возможно существование множественности с. с. не только в виде двух устойчивых с. с. (бистационарная множественность), но трех и более (мультистационарная множественность) устойчивых с. с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пусть каталитическая реакция $A = B$ протекает по схеме М.И. Темкина [1]:



где A и B – основные вещества; X – промежуточное вещество; Z – свободный центр на поверхности катализатора. Динамика этой реакции в открытой безградиентной изотермической системе при избытке основных веществ (квазистационарный по основным веществам режим) описывается дифференциальным уравнением

$$x_t' = r_1 - r_2 \quad (1)$$

и законом сохранения количества катализатора (законом сохранения массы)

$$x + z = 1, \quad (2)$$

где x и z – концентрации промежуточного вещества X и свободных центров Z на поверхности катализатора, мол. доли; t – время, с; r_1, r_2 – скорости первой и второй стадий, 1/с, задаваемые некоторым неидеальным КЗ. В с. с. $x_t' = 0$ и из (1) следует:

$$r = r_1^\infty = r_2^\infty, \quad (3)$$

где $r, r_1^\infty, r_2^\infty$ – стационарные скорости реакции и стадий, 1/с. Для неидеального КЗ Марселина–Де Донде (МДД) [2] скорости стадий реакции (I) запишутся:

$$r_1 = w_{+1} \exp \mu_z - w_{-1} \exp \mu_x, \quad (4)$$

$$r_2 = w_{+2} \exp \mu_x - w_{-2} \exp \mu_z,$$

$$\mu_x = \mu_{x0} + \ln f_x, \quad \mu_z = \mu_{z0} + \ln f_z, \quad (5)$$

где $w_{+1} = k_{+1}A, w_{-1} = k_{-1}, w_{+2} = k_{+2}, w_{-2} = k_{-2}B$ – частоты стадий; $k_{+1}, k_{-1}, k_{+2}, k_{-2}$ – константы скоростей стадий, 1/с; A, B – концентрации основных веществ, мол. доли; μ_x, μ_z – псевдохимические (с точностью до множителя) потенциалы основных веществ, б/р; f_x, f_z – функции от концентраций промежуточного вещества и свободных центров, б/р.

Сокращения и обозначения: КЗ – кинетический закон; МДД – кинетический закон Марселина–Де Донде; ЗДМ – закон действующих масс; с. с. – стационарное состояние.

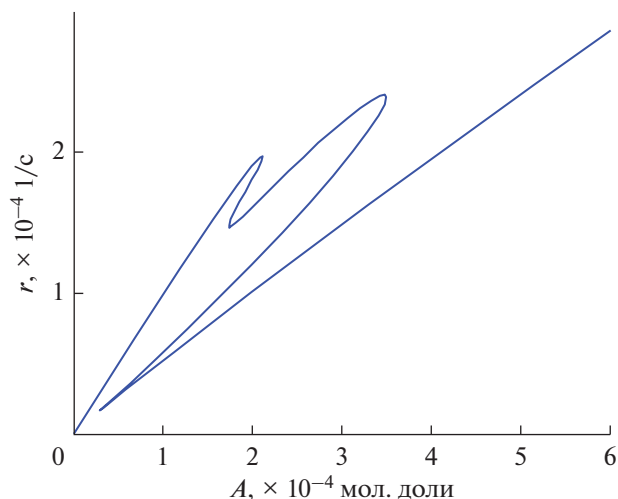


Рис. 1. Зависимость стационарной скорости реакции (I) от концентрации вещества А при $k_{+1} = 1 \text{ л/с}$, $k_{-1} = 0 \text{ л/с}$, $k_{+2} = 1 \text{ л/с}$, $k_{-2} = 0 \text{ л/с}$.

При идеальной кинетике ЗДМ функции f_x и f_z в (5) предполагаются линейными по концентрациям промежуточного вещества и свободных центров:

$$f_x = x, \quad f_z = z = 1 - x. \quad (6)$$

В неидеальной кинетике МДД функции f_x и f_z допускают нелинейные зависимости от концентраций промежуточных веществ, точный вид которых не известен (см., например, [4, 5]). Разложим эти функции в ряд, считая, что они зависят от концентрации только одного промежуточного вещества, и ограничимся при этом членами пятого порядка точности по x и линейными по z , т.е.:

$$f_x = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + x, \quad f_z = z, \quad (7)$$

где коэффициенты разложения пропорциональны первой, второй, третьей, четвертой и пятой производным функции f_x , т.е. стационарной скорости реакции, ускорению и т.д. вблизи стационарного состояния. Областью определения такой модели (7) является малая окрестность любого стационарного состояния, учитывающая возможную неидеальность стационарной адсорбции промежуточного вещества. Для идеальной кинетики $a = b = c = d = e = 0$ и из (7) следует (6).

Тогда кинетическая модель (1)–(2), (7) запишется:

$$\begin{aligned} x'_i &= (w_{+1} + w_{-2}) - \\ &- (w_{-1} + w_{+2})(ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2) - \\ &- [e(w_{-1} + w_{+2}) + (w_{+1} + w_{-2})]x, \end{aligned} \quad (8)$$

из которой в с. с. $x'_i = 0$ следует алгебраическое полиномиальное уравнение

$$ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + (e + p + 1)x - p = 0, \quad (9)$$

где $p \equiv (w_{+1} + w_{-2})/(w_{-1} + w_{+2})$. Стационарная скорость реакции (3) с учетом (7) равна

$$\begin{aligned} r &= w_{+1}(1 - x) - w_{-1}(ax^5 + bx^4 + \\ &+ cx^3 + dx^2 + ex + x). \end{aligned} \quad (10)$$

Неидеальный КЗ должен удовлетворять термодинамическим ограничениям [3]. Первое из этих ограничений означает, что матрица поправок для химических потенциалов (6) должна быть симметричной, что очевидно выполняется, т. к. она имеет диагональную структуру. Второе ограничение означает, что матрица Якоби для частных производных химических потенциалов

$$\begin{aligned} \partial \mu_x / \partial x &= [(5ax^4 + 4bx^3 + 3cx^2 + \\ &+ 2dx + e + 1)/(ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + 1)], \quad (11) \\ \partial \mu_x / \partial z &= 0, \quad \partial \mu_z / \partial z = 1/z > 0 \end{aligned}$$

должна быть положительно определенной, что с учетом (9) выполняется при условии:

$$g(x) \equiv 5ax^4 + 4bx^3 + 3cx^2 + 2dx + e + 1 > 0. \quad (12)$$

Покажем, что это условие совместимо с мультимножественностью с. с., при которой существуют пять с. с., три из которых – устойчивы и физичны, а два – неустойчивы.

Зададим пять заведомо физических значений координат с. с., например $x^\infty = (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5)$, которые реализуются при

$$\begin{aligned} a &= 1, \quad b = -1.2500, \quad c = 0.5500, \\ d &= -0.1025, \quad e = -0.9923, \quad p = 0.0002. \end{aligned} \quad (13)$$

Эти значения сохраняются для бесконечного множества наборов констант, например,

$$k_{+2} = 1, \quad k_{-1} = 0, \quad k_{-2} = 0, \quad k_{+1}A = pk_{+2} = p. \quad (14)$$

Нетрудно убедиться, что первое, третье и пятое с. с. устойчивы. Условие (12) выполняется в каждом из этих с. с. $g(0.05) = 9.8125 \times 10^{-4}$, $g(0.2) = 7.00 \times 10^{-4}$, $g(0.5) = 0.0052$. На рис. 1 приведена зависимость стационарной скорости $r(A)$, показывающая существование пяти с. с., три из которых устойчивы и физически реализуемы для реакции (I) при определенных значениях концентрации основного вещества А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, даже в простой линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции, протекающей по неидеаль-

ному кинетическому закону Марселина–Де Донде в квазистационарном по основным веществам режиме в открытой безградиентной изотермической системе, может возникать мультимножественность стационарных состояний.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095.
2. Де Донде Т., Ван Рыссельберге П. Термодинамическая теория сродства. Москва: Металлургия, 1984. (*De Donde, Th., Van Rysselberghe, P. Thermodynamic Theory of Affinity. Stanford University Press, Stanford University, Stanford, 1936.*)
3. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
4. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
5. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.

About Multiplicity of Stationary States in a Simple Two-Stage Catalytic Reaction

N. I. Kol'tsov*

Faculty of Chemistry and Pharmaceutics, Ul'yanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia

**e-mail: koltsovni@mail.ru*

The possibility existence a multi-multiplicity of stationary states of a kinetic nature in the simplest of two-stage catalytic reaction of M. Temkin proceeding according to the nonideal kinetic law of Marceline–De Donde in an open gradientless isothermal system has been established.

Keywords: linear two-stage catalytic reaction, nonideal kinetics, multi-multiplicity of stationary states