

ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРОИЗВОЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

© Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15
E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

После доработки 26 мая 2022 г.

Принята к публикации 29 мая 2022 г.

Показано, что для химических реакций, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе, стационарное состояние для любой стехиометрической суммарной концентрации соединений единственно и устойчиво, даже если существуют несколько стационарных состояний для каждого из соединений. Установлены соотношения, позволяющие находить точные значения линейных и нелинейных времен релаксации реакций, определяющих соответственно темп и длительность достижения заданной окрестности стационарного состояния по суммарной стационарной концентрации соединений для любого момента времени в зависимости от стехиометрии стадийной схемы реакции. Рассмотрены примеры расчета точных значений времен релаксации для ряда реакций, протекающих по кинетическим законам действующих масс и Марселина–Де Донде.

Ключевые слова: *химические реакции; произвольная кинетика; безградиентный реактор; времена релаксации.*

DOI: 10.31857/S004446182204003X, EDN: DGOWVB

Закономерности протекания химических реакций описываются стационарными и нестационарными кинетическими моделями, построенными на основе стадийных схем и кинетических законов [1]. Эти модели представляют собой многомерные нелинейные алгебраические и дифференциальные уравнения, решения которых в общем случае не могут быть найдены аналитически и, как правило, исследуются качественными [2–4] и численными [5] методами. Стационарные модели позволяют определить число и устойчивость стационарных состояний на основе исследования корней систем алгебраических уравнений. Нестационарные (динамические) модели служат для анализа переходных процессов путем

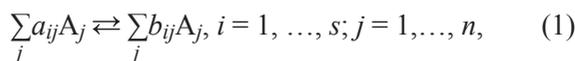
исследования решений систем дифференциальных уравнений. Длительность переходных процессов характеризуется линейными и нелинейными временами релаксации [6]. Линейные времена релаксации τ характеризуют темп приближения к стационарному состоянию только вблизи этих состояний и исследованы во многих работах [7–9]. Нелинейные времена релаксации $\tau_{\text{нел}}$ характеризуют общую длительность движения к стационарному состоянию и исследованы значительно меньше [6, 10, 11]. В работе [6] проведена детальная классификация нелинейных времен релаксации как длительности первого, второго и т. д. попадания в малую ε -окрестность стационарного состояния. В общем случае для точного расчета $\tau_{\text{нел}}$

требуется интегрирование динамической модели реакции $\tau_{\text{нел}} = t - t_0 = \int A_j'(t) dt$, что возможно только в редких частных случаях. Для реакций, протекающих по идеальному кинетическому закону действующих масс в закрытой изотермической системе, в работе [10] приведена приближенная дифференциальная оценка $\tau_{\text{нел}} \approx \sum (A_j - A_j^\infty)^2 / \sum (A_j - A_j^\infty) A_j'$, определяемая через стационарные A_j^∞ и нестационарные A_j концентрации соединений. Для этой же системы в [11] дана упрощенная дифференциальная оценка $\tau_{\text{нел}} \approx |A_j^0 - A_j^\infty| / |A_j'|$, не требующая знания значений нестационарных концентрации соединений. Более точные оценки нелинейных времен релаксации химических реакций в закрытой и открытой системах в настоящее время в литературе не описаны.

Цель работы — установление соотношений, позволяющих определять точные значения линейных и нелинейных времен релаксации для любых химических реакций, протекающих по произвольным кинетическим законам в открытом изотермическом безградиентном реакторе.

Теоретическая часть

В общем случае механизм любой химической реакции может быть представлен совокупностью элементарных стадий



где A_j — участники реакции, включая промежуточные соединения; j — номер соединения; n — число соединений; i — номер стадии; s — число стадий; a_{ij} , b_{ij} — стехиометрические коэффициенты участников реакции.

Нестационарное протекание такой реакции по любому кинетическому закону в открытом изотермическом реакторе идеального смешения описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [1, 2]

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + q_0 A_j^0 - q A_j, \quad j = 1, \dots, n; i = 1, \dots, s, \quad (2)$$

где A_j — концентрации соединений нормированные $[A_j = C_j / \sum_j C_j^0]$, C_j — концентрации соединений (моль·л⁻¹), $\sum_j C_j^0$ — суммарная начальная концентрация всех соединений (моль·л⁻¹); $r_i = r_{+i}(k_{+i}, f_j) - r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ — произвольные (в том числе неидеальные) кинетические законы (1/с); r_{+i} , r_{-i} — скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с); k_{+i} ,

k_{-i} — константы скоростей стадий реакции в прямом и обратном направлениях (1/с); f_j — функции неидеальности безразмерные; t — время (с); q_0 и q — начальная (входная) и конечная (выходная) скорости потока реакционной смеси (1/с); $A_j^0 = A_j(0)$ — начальные концентрации соединений.

Число и координаты стационарных состояний A_j^∞ , которых в таком реакторе может быть несколько [2–4], определяются корнями системы нелинейных алгебраических уравнений, которые, как правило, не решаются аналитически (могут быть решены только численно):

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i^\infty + q_0 A_j^0 - q A_j^\infty = 0, \quad j = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где r_i^∞ — стационарные скорости стадий.

Типы и устойчивость стационарных состояний в линейном приближении определяются n собственными числами λ_j , т. е. корнями характеристического уравнения

$$\lambda^n + \sigma_1 \lambda^{n-1} + \dots + \sigma_n = 0, \quad (4)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ — коэффициенты, зависящие от вида кинетического закона (констант скоростей стадий, концентраций соединений и других параметров реакции).

Эти собственные числа вычисляются в каждом стационарном состоянии и тоже могут быть найдены только приближенно. Если $\min |\operatorname{Re} \lambda_j|$ относится к действительному собственному числу, то релаксация происходит монотонно, иначе — колебательно. При $n = 1$ (одно независимое соединение) собственное число единственное, т. е. переходный процесс характеризуется монотонной релаксацией. При $n \geq 2$ собственные числа могут быть комплексными, и релаксация может быть колебательной. Если действительные части всех собственных чисел $\operatorname{Re} \lambda_j < 0$, то стационарное состояние устойчиво, а иначе — неустойчиво. Если все собственные числа вещественные (мнимая часть $\operatorname{Im} \lambda_j = 0$), то движение к устойчивому стационарному состоянию допускает только конечное число затухающих колебаний (тип — узел). Иначе переходный процесс допускает бесконечное число колебаний (тип — фокус). Переходный процесс вблизи устойчивого стационарного состояния характеризует линейное время релаксации (время уменьшения отклонения от стационарного состояния в e -раз) [6], которое определяется по самому медленному соединению и одинаково не только для любого соединения, но и для любых комбинаций соединений:

$$\tau = 1 / \min |\operatorname{Re} \lambda_j|. \quad (5)$$

Нелинейное время релаксации $\tau_{\text{нел}}$ характеризует переходный процесс вдали от стационарного состояния и определяет время достижения устойчивого стационарного состояния, которое находится по наиболее медленно стабилизирующемуся соединению и, следовательно, будет таким же для любых комбинаций соединений. Это время теоретически бесконечно, и поэтому на практике его можно рассчитать только приближенно, например, как время первого достижения малой ε -окрестности стационарного состояния по любому соединению [7]:

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \approx \{t: |A_j(A_j^\infty, \varepsilon) - A_j^\infty| \leq \varepsilon\}. \quad (6)$$

Соотношение (6) применимо к любому внутреннему или граничному устойчивому стационарному состоянию, если их несколько (множественность). Для того, чтобы применить соотношения (5), (6) к реакции (1), требуется проинтегрировать систему (2), что в общем случае невыполнимо. Однако если преобразовать исходную систему (2) с учетом законов сохранения, то времена релаксации можно найти на основе анализа переходного процесса комбинаций соединений, причем точно. Действительно, в закрытом реакторе идеального смешения ($q = q_0 = 0$) в любой момент времени при произвольном кинетическом законе должны выполняться независимые стехиометрические законы сохранения [2, 12]:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0, \quad m = 1, 2, \dots, M, \quad (7)$$

$$M = n - P_k, \quad (8)$$

где α_{mj} — константы, пропорциональные стехиометрическим коэффициентам; $P_k \equiv \text{rank}(b_{ij} - a_{ij})$; rank — ранг; $(b_{ij} - a_{ij})$ — стехиометрическая матрица.

Отметим, что законы сохранения вида (7) сохраняются и в квазиоткрытом ($q = q_0 \neq 0$) реакторе идеального смешения. При этом в закрытом и квазиоткрытом реакторе идеального смешения при любом кинетическом законе скорости стадий связаны равенствами

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

Соотношения (9) сохраняются и в открытом реакторе идеального смешения, так как они зависят только от стадийной схемы реакции и не зависят от скорости реакционного потока. Следовательно, с учетом (7)–(9) можно утверждать, что в любом реакторе идеального смешения выполняются дифференциальные уравнения для сумм концентраций соединений

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

Качественное отличие уравнений (10) от исходных уравнений (2) состоит в том, что они не зависят друг от друга, линейны относительно стехиометрических сумм концентраций соединений (7) и поэтому интегрируются аналитически, т. е. имеют точные решения

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

Из свойств этих уравнений следует, что в открытом реакторе идеального смешения ($q \neq q_0 \neq 0$): 1) стационарное состояние реакции (1) для любой стехиометрической суммы концентраций соединений $\sum_j \alpha_{mj} A_j^\infty$ (назовем это состояние суммарным) единственно и устойчиво, хотя при этом могут существовать несколько стационарных состояний для каждого из соединений; 2) движение к этому суммарному стационарному состоянию происходит монотонно, хотя переходные процессы каждого из соединений в отдельности могут быть любыми (не монотонными); 3) темп движения к суммарному стационарному состоянию остается постоянным не только вблизи него, но и в течение всей реакции, причем этот темп определяется только скоростью реакционного потока и не зависит от механизма реакции:

$$\tau = 1/q. \quad (12)$$

Основным достоинством соотношений (11) является то, что они позволяют точно выразить нелинейное время релаксации в открытом реакторе идеального смешения для любого момента времени M различными способами без интегрирования исходной динамической модели (2):

$$\tau_{\text{нел}} = t = |\ln[(q \sum_j \alpha_{mj} A_j / \sum_j \alpha_{mj} A_j^0 - q_0) / (q - q_0)]| / q, \quad m = 1, 2, \dots, M. \quad (13)$$

В ε -окрестности такого состояния $q \sum_j \alpha_{mj} A_j = q(1 \pm \varepsilon) \sum_j \alpha_{mj} A_j^\infty$, и равенства (13) запишутся

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln[(q(1 \pm \varepsilon) \sum_j \alpha_{mj} A_j^\infty / A_j^0 - q_0) / (q - q_0)]| / q, \quad m = 1, 2, \dots, M, \quad (14)$$

где ε — размер окрестности стационарного состояния (например, $\varepsilon = 0.01$ означает 1%-ную окрестность). По мере дальнейшего приближения к этому

состоянию $t \rightarrow \infty$, и из (11) следует, что $q \sum_j \alpha_{mj} A_j^\infty \rightarrow q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_j^0$, т. е. равенство (14) перестает зависеть от кинетического закона:

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \rightarrow |\ln(\varepsilon q_0 / |q - q_0|) / q. \quad (15)$$

При $q \rightarrow 0$ (слабо открытый реактор идеального смешения) $\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \rightarrow \infty$. При $q \rightarrow \infty$ (открытый реактор идеального смешения) $\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \rightarrow 0$. Равенства (13)–(15) применимы только при условии физичности малой окрестности стационарного состояния

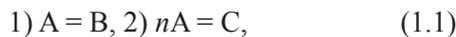
$$0 \leq \varepsilon \leq |q/q_0 - 1|. \quad (16)$$

Соотношения (13)–(16) также определяются через скорости реакционного потока и не зависят от кинетических параметров и кинетического закона реакции, однако зависят от механизма реакции. Они позволяют определить точные значения линейного и нелинейного времен релаксации для любых химических реакций с произвольной кинетикой в открытом безградиентном реакторе.

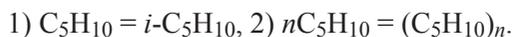
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Применим приведенные выше результаты к конкретным реакциям с учетом того, что в реальных условиях их кинетика может отличаться от идеального закона действующих масс.

Пример 1. Рассмотрим схему



по которой могут одновременно протекать, например, реакции изомеризации и полимеризации пентена



Динамика этих реакций описывается уравнениями

$$\begin{aligned} A' &= -r_1 - nr_2 + q_0 A^0 - qA, \\ B' &= r_1 + q_0 B^0 - qB, \\ C' &= r_2 + q_0 C^0 - qC, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где r_1, r_2 — любые кинетические функции.

Отсюда с учетом (3) в стационарном состоянии

$$q(A^\infty + B^\infty + nC^\infty) = q_0(A^0 + B^0 + nC^0). \quad (1.3)$$

Из (1.3) видно, что в закрытом ($q = q_0 = 0$) и в квазиоткрытом ($q = q_0 \neq 0$) реакторе идеального сме-

шения выполняется один ($M = 3 - 2 = 1$) стехиометрический закон сохранения вида (7), (8):

$$A + B + nC = A^0 + B^0 + nC^0. \quad (1.7)$$

Из (1.2) с учетом (1.7) следует, что в любом реакторе идеального смешения для реакций, протекающих по схеме (1.1), равенства (9), (10) примут вид

$$\begin{aligned} A' + B' + nC' &= \\ &= q_0(A^0 + B^0 + nC^0) - q(A + B + nC). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Это линейное по сумме реагентов дифференциальное уравнение имеет точное решение вида (11):

$$\begin{aligned} q(A + B + nC) &= \\ &= (A^0 + B^0 + nC^0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Для этого уравнения соотношения (12)–(16) записываются

$$\tau = 1/q, \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \tau_{\text{нел}} = t &= |\ln\{[q(A + B + nC)/(A^0 + B^0 + nC^0) - \\ &- q_0] / |q - q_0|\} / q, \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \tau_{\text{нел}}(\varepsilon) &= |\ln\{[q(1 + \varepsilon)(A^\infty + B^\infty + nC^\infty)/(A^0 + B^0 + nC^0) - \\ &- q_0] / |q - q_0|\} / q, \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) \rightarrow |\ln(\varepsilon q_0 / |q - q_0|) / q. \quad (1.15)$$

Условие (16), например, при $q_0 = 0.9, q = 1$ запишется

$$0 \leq \varepsilon \leq 1/9. \quad (1.16)$$

Это неравенство означает, что можно рассчитать окрестности стационарного состояния до ~10%. Из (1.12) находим $\tau = 1$, а из (1.14) или (1.15) получим: 1%-ная окрестность стационарного состояния $\varepsilon = 0.01$ достигается за $\tau_{\text{нел}}(0.01) \approx 2.41$ с; 0.5%-ная окрестность стационарного состояния достигается за $\tau_{\text{нел}}(0.005) \approx 3.10$ с и т. д. Результаты численного решения уравнений (1.2) в открытом реакторе идеального смешения для закона действующих масс при разных значениях констант скоростей стадий приведены на рис. 1.

При выполнении закона действующих масс значения констант скоростей стадий влияют на концентрации соединений во времени (две нижние кривые изменяются, причем одна из них немонотонна), но не влияют на их суммарную величину (верхняя кривая остается одинаковой на обоих рисунках, причем всегда монотонна). Анализ показал, что немонотонность концентраций некоторых участников реакции

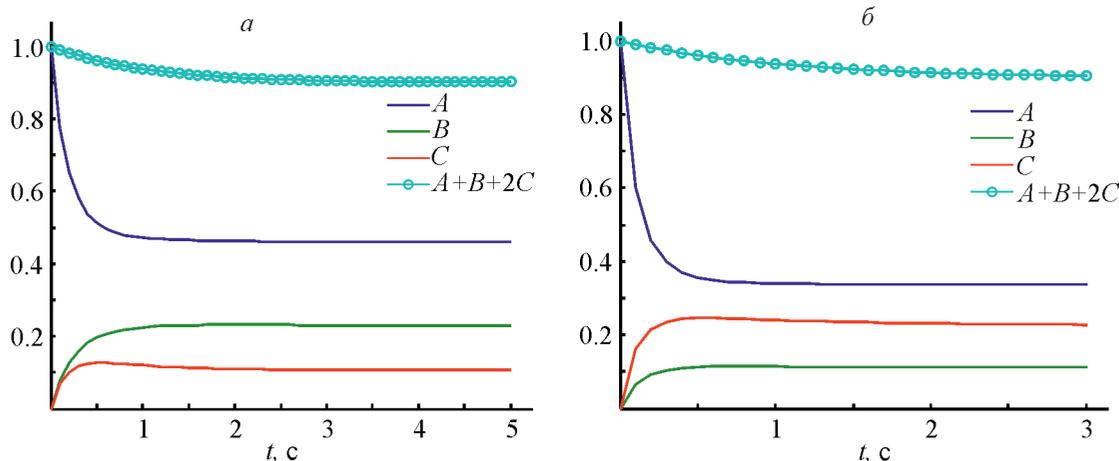


Рис. 1. Изменения концентраций A, B, C и $A + B + nC$ во времени для схемы (1.1) с законом действующих масс при $A^0 = 1, B^0 = 0, C^0 = 0, q_0 = 0.9, q = 1, n = 2$.
 a — $k_1 = k^{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$; b — $k_1 = 1, k_{-1} = 2; k_2 = 3, k_{-2} = 0.5$.

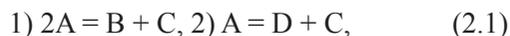
связана с нелинейностью кинетической модели, обратимостью стадий и типом реактора. Точное решение уравнений (1.2) в общем случае неизвестно, так как эти уравнения не интегрируются даже при $n = 2$ и законе действующих масс, т. е. при $r_1 = k_1A - k_{-1}B, r_2 = k_2A_2 - k_{-2}C$. В частном случае (закрытый реактор идеального смешения и обе стадии необратимы) точное решение уравнений (1.2) существует и все концентрации изменяются монотонно. Если же учитывать обратимость стадий, то из-за нелинейности модели (1.2) динамика концентраций участников реакции изменяется как в открытом, так и в закрытом реакторах. Аналогичное объяснение применимо и для схемы (2.1) примера 2. Времена релаксации, рассчитанные в отдельности для каждого из соединений A, B и C по данным рис. 1, a для 1%-ной окрестности стационарного состояния, соответственно составляют $\tau_{\text{нел}} \approx \{2.0, 2.4 \text{ и } 2.0 \text{ с}\}$. Времена релаксации для каждого из соединений A, B и C , рассчитанные по данным рис. 1, b , составляют $\tau_{\text{нел}} \approx \{1.3, 0.5 \text{ и } 2.4 \text{ с}\}$. Времена релаксации, рассчитанные по сумме концентраций соединений по данным обоих рисунков, одинаковы и совпадают с теоретическими значениями, определенными по соотношениям (1.12)–(1.15): $\tau = 1 \text{ с}, \tau_{\text{нел}} \approx 2.41 \text{ с}$. Анализ показал, что эти закономерности сохраняются и при протекании реакции (1.1) по другим кинетическим законам. Например, для кинетики Марселина–Де Донде [1, 2, 13] с функциями неидеальности степенного вида $f_A = A^{3/4}, f_B = B^{1/2}, f_C = C^{1/4}$ скорости стадий описываются уравнениями

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1A \exp(A^{3/4}) - k_{-1}B \exp(B^{1/2}), \\ r_2 &= k_2A^n \exp(A^{3n/4}) - k_{-2}C \exp(C^{1/4}). \end{aligned} \quad (1.17)$$

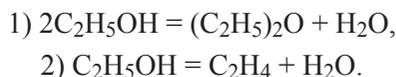
Результаты численного решения уравнений (1.2) с учетом (1.17) приведены на рис. 2.

Для неидеального кинетического закона (1.17) верхняя кривая и времена релаксации по сумме концентраций соединений не изменились, хотя переходные процессы для отдельных соединений стали другими. Времена релаксации, рассчитанные в отдельности для каждого из соединений A, B и C по данным рис. 2, a , составляют соответственно $\tau_{\text{нел}} \approx \{1.0, 2.4 \text{ и } 2.0 \text{ с}\}$. Времена релаксации для каждого из соединений A, B и C , рассчитанные по данным рис. 2, b , составляют $\tau_{\text{нел}} \approx \{0.7, 1.0 \text{ и } 2.4 \text{ с}\}$. Времена релаксации по сумме концентраций соединений на обоих рисунках одинаковы и совпадают с теоретическими значениями, найденными по соотношениям (1.12)–(1.15): $\tau = 1 \text{ с}, \tau_{\text{нел}} \approx 2.41 \text{ с}$.

Пример 2. Рассмотрим схему



по которой может протекать, например, дегидратация этилового спирта с образованием диэтилового эфира и этилена



Динамика этих реакций описывается уравнениями

$$\begin{aligned} A' &= -2r_1 - r_2 + q_0A^0 - qA, \\ B' &= r_1 + q_0B^0 - qB, \\ C' &= r_1 + r_2 + q_0C^0 - qC, \\ D' &= r_2 + q_0D^0 - qD, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где r_1, r_2 — любые функции.

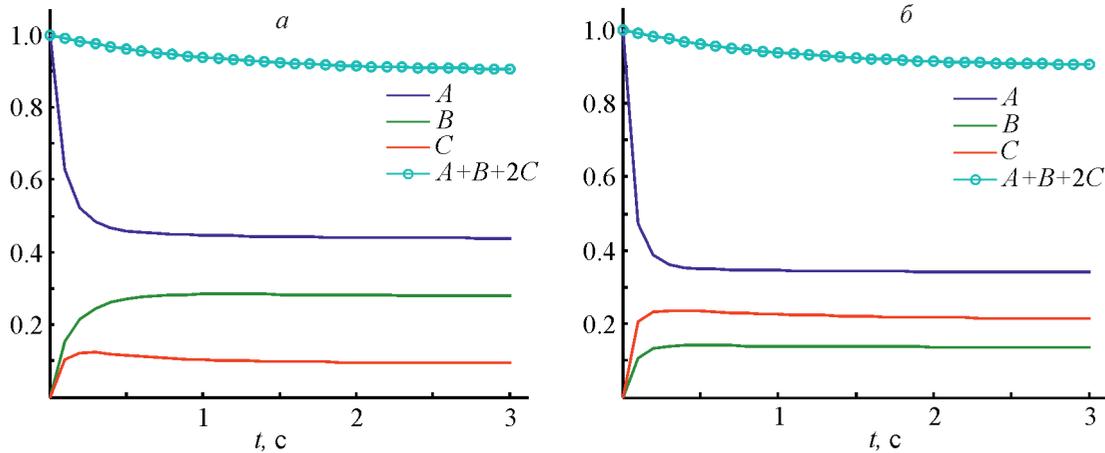


Рис. 2. Изменения концентраций A, B, C и $A + B + nC$ во времени для схемы (1.1) с неидеальным кинетическим законом Марселина–Де Донде (1.17) при $A^0 = 1, B^0 = 0, C^0 = 0, q_0 = 0.9, q = 1, n = 2$.
 a — $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$; b — $k_1 = 1, k_{-1} = 2, k_2 = 3, k_{-2} = 0.5$.

Отсюда видно, что в закрытом или квазиоткрытом безградиентном реакторе выполняются два ($M = 4 - 2 = 2$) независимых стехиометрических закона сохранения вида (7), (8):

$$\begin{aligned} A + B + C &= A^0 + B^0 + C^0, \\ A + 2B + D &= A^0 + 2B^0 + D^0. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Из (2.2) с учетом (2.7) следует, что в любом безградиентном реакторе выполняются линейные по суммам концентраций соединений равенства, аналогичные (9), (10):

$$\begin{aligned} A' + B' + C' &= q_0(A^0 + B^0 + C^0) - q(A + B + C), \\ A' + 2B' + D' &= q_0(A^0 + 2B^0 + D^0) - q(A + 2B + D), \end{aligned} \quad (2.10)$$

которые имеют точные решения вида (11):

$$\begin{aligned} q(A + B + C) &= \\ &= (A^0 + B^0 + C^0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \quad (2.11) \\ q(A + 2B + D) &= (A^0 + 2B^0 + D^0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)]. \end{aligned}$$

Для этих решений соотношения (12) и (15) не изменяются, при этом соотношения (13), (14) принимают вид

$$\tau_{\text{нел}} = t = |\ln\{[q(A + B + C)/(A^0 + B^0 + C^0) - q_0]/|q - q_0|\}|/q, \quad (2.13)$$

$$\tau_{\text{нел}} = t = |\ln\{[q(A + 2B + D)/(A^0 + 2B^0 + D^0) - q_0]/|q - q_0|\}|/q,$$

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln\{[q(1 + \varepsilon)(A^\infty + B^\infty + C^\infty)/(A^0 + B^0 + C^0) - q_0]/|q - q_0|\}|/q, \quad (2.14)$$

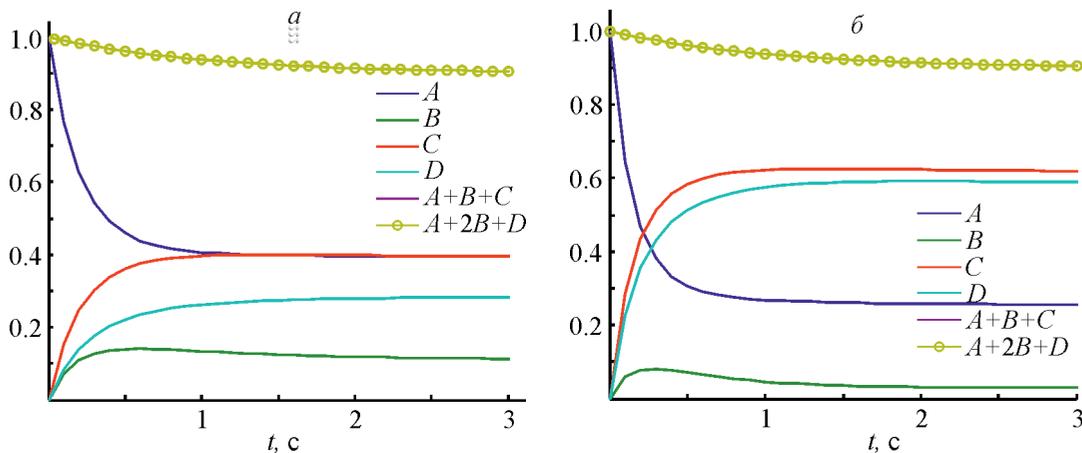


Рис. 3. Изменения A, B, C, D и $A + B + C, A + 2B + D$ во времени для схемы (2.1) с законом действующих масс при $A^0 = 1, B^0 = 0, C^0 = 0, D^0 = 0, q_0 = 0.9, q = 1$.
 a — $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$; b — $k_1 = 1, k_{-1} = 2, k_3 = 3, k_{-2} = 0.5$.

$$\tau_{\text{нел}}(\varepsilon) = |\ln \{ [q(1 + \varepsilon)(A^\infty + 2B^\infty + D^\infty) / (A^0 + 2B^0 + D^0) - q_0] / [q - q_0] \} / q.$$

Результаты численного решения уравнений (2.2) для схемы (2.1) при выполнении закона действующих масс приведены на рис. 3.

Две релаксационные кривые, соответствующие различным суммам концентраций соединений (2.11), совпадают при разных значениях констант скоростей стадий, хотя времена релаксации концентраций отдельных соединений различны (рис. 3).

Выводы

Приведены соотношения для определения точных значений линейных и нелинейных времен релаксации химических реакций, протекающих по произвольным кинетическим законам (включая неидеальные) в открытом изотермическом безградиентном реакторе. Эти соотношения являются релаксационными инвариантами реакций и ранее в литературе не были описаны. Найденные с помощью этих инвариантов значения времен релаксации могут быть применены для исследования особенностей переходных процессов химических реакций, протекающих по любым механизмам и кинетическим законам.

Благодарности

Автор выражает благодарность за участие в обсуждении работы В. Х. Федотову, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8395-6849>

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кольцов Николай Иванович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

Список литературы

[1] Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. С. 84–99.

- [2] Быков В. И., Цыбенкова С. Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011. С. 83–125.
- [3] Бутенин Н. В., Неймарк Ю. И., Фуфаев Н. А. Введение в теорию нелинейных колебаний. М.: Наука, 1987. С. 228–364.
- [4] Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний. М.: ГИ ФМЛ, 1959. С. 395–479.
- [5] Мэтьюз Д. Г., Финк К. Д. Численные методы. Использование MATLAB. М.: ИД «Вильямс», 2001. С. 340–373.
- [6] Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
- [7] Темкин М. И. Релаксация скорости двустадийной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095–1100.
- [8] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ботавина М. А., Лapidус А. Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 582–591 [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Botavina M. A., Lapidus A. L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719–726. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>].
- [9] Кольцов Н. И. Решение обратной задачи по нестационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 4. С. 535–539. <https://doi.org/10.31857/S0044461821040137> [Koltsov N. I. Solution of the inverse problem based on non-stationary data for chemical reactions with nonideal kinetics // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 4. P. 528–532. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040142>].
- [10] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 18–26 [Fedotov V. Kh., Koltsov N. I. Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. N 3. P. 309–316].
- [11] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 63–67.
- [12] Корзухин М. Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845–1847.
- [13] Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Металлургия, 1984. С. 91–97.