

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ—1969 г.

ТОМ XXXVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 621.039.520.22

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОМОГЕННЫХ
РЕАКЦИЙ В РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ
(ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ)

И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль

В работе рассмотрены основные кинетические закономерности химических реакций, протекающих в проточных системах с полным перемешиванием. Обсуждаются преимущества проведения реакции в проточной системе с перемешиванием перед реакциями в статических условиях и ламинарном потоке. Уделено значительное внимание вопросу об установлении колебательных (пульсирующих) режимов. Рассмотрены зависимости величин стационарных концентраций от условий реакции, а также кинетика достижения стационарного состояния. Значительная часть обзора посвящена исследованию возможностей, предоставляемых открытыми системами для изучения механизма химических реакций и определения констант скоростей отдельных элементарных стадий сложных цепных процессов. Библиография — 70 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Стационарное состояние в открытой системе	5
1. Время достижения стационарного состояния	7
2. Кинетика достижения стационарного состояния	8
III. Колебательные режимы в открытой системе	12
IV. Зависимость стационарной концентрации от условий проведения процесса	14
1. Зависимость стационарной концентрации от начальных условий	15
2. Зависимость стационарной концентрации от скорости потока	19
V. Зависимость скорости реакции в реакторах идеального смешения от скорости потока	24
VI. Проведение реакций в реакторах идеального смешения как способ исследования механизма химических реакций	28
1. Определение констант скоростей реакций простых типов	29
2. Определение скоростей реакций, протекающих с участием активных промежуточных веществ	34

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования кинетики реакций в незамкнутых системах с непрерывной подачей исходных веществ и отбором продуктов реакции, вызывают большой интерес в связи с теми возможностями, которые открываются при проведении процесса в таких системах для изучения механизма химических реакций. Эти исследования имеют также существенное значение, поскольку данные о механизме и кинетике реакций, протекающих в

незамкнутой системе, необходимы для создания современных автоматически управляемых технологических процессов.

При проведении процесса в статических условиях в систему вводят некоторое количество исходных веществ, которые далее претерпевают ряд химических превращений. В этом случае как исходные вещества, так и продукты реакции остаются в пределах системы, т. е. не выводятся из зоны реакции. Процесс заканчивается за время, определяемое количеством взятых исходных веществ и константами скорости их превращения. Стационарное состояние, достигаемое в некоторых случаях, характеризуется наступлением термодинамического равновесия. В незамкнутой системе неограниченная подача и отбор всех компонентов реакции делает возможным установление стационарного состояния, отличного от термодинамически-равновесного и характерного не только для обратимых, но и для односторонних реакций.

Процессы с непрерывной подачей и отбором реагирующих веществ можно проводить двумя принципиально различными способами: в условиях идеального (или полного) вытеснения и в условиях идеального (полного) перемешивания*.

Сосуд идеального вытеснения представляет собой реактор, в который вводится смесь реагирующих веществ, а выводится реакционная смесь на той или другой глубине превращения. Диффузия реагирующих веществ в сосуде идеального вытеснения должна быть сведена к минимуму. Состав реагирующей смеси в данном элементе объема определяется только химической реакцией и неоднороден по длине сосуда. Время пребывания всех частиц в реакционной зоне («время контакта») одинаково. В дальнейшем изложении реакции, протекающие в сосудах идеального вытеснения, мы будем называть «реакциями в потоке».

Изучение реакций в потоке при высоких температурах сильно осложняется благодаря конвекционным токам и наличию температурных градиентов.

Второй тип реакторов для проведения реакции в проточной системе представляет собой «сосуд идеального смешения» («безградиентный реактор»). В сосуде идеального смешения диффузия или специальное перемешивание вновь поступающих веществ с частично прореагировавшей смесью должны обеспечивать однородный по всему объему состав продуктов реакции в данный момент времени. Такие системы называются также «открытыми системами», так как, в отличие от реакций в ламинарном потоке, любой данный элемент объема реагирующей смеси является «открытым» для вновь поступающих веществ. Изменение состава реагирующей смеси происходит не только за счет химической реакции, но и за счет дополнительного введения исходных веществ и продуктов реакции из соседних объемов. Времена пребывания частиц в сосуде не одинаковы. За среднее время τ пребывания частиц в реакционном объеме принимается величина, обратная скорости подачи исходных веществ в единицу объема, т. е. $\tau = V/u$, где V — объем реактора, u — объемная скорость подачи реагирующих веществ.

В химической технологии используются оба принципа незамкнутой системы: реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Последние в частности применяются в гетерогенно-каталитических реакциях и в других реакциях с участием твердых частиц, протекающих в «кипящем слое».

* Могут существовать и промежуточные типы реакторов с нарушением ламинарности потока, но не полным перемешиванием.

Для ряда других химических реакций более выгодным оказывается способ проведения реакций либо в ламинарном потоке, либо с какой-то определенной степенью диффузии, исключающей ламинарность потока, но и не обеспечивающей полное перемешивание. Однако осуществление условий полной ламинарности и в особенности заданной степени диффузии довольно затруднительно, поэтому в ряде случаев предпочтительнее проводить процессы в нескольких последовательно расположенных реакторах идеального перемешивания.

Для изучения механизма реакций также удобнее использовать режим «безградиентного реактора», так как изучение реакций в ламинарной струе требует тщательного устранения диффузии или ее учета, что приводит к довольно громоздким уравнениям, которые не могут быть проинтегрированы в квадратурах уже для реакций простых типов.

Использованию проточных систем с полным перемешиванием для исследования кинетики химических реакций положили начало работы Боденштейна по кинетике реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, выполненные им в 1905 г.¹.

Проведение реакции в безградиентном реакторе позволяет свести систему дифференциальных уравнений к системе алгебраических уравнений и тем самым значительно упростить задачу определения констант скоростей сложных реакций.

Проведение процесса в открытой системе имеет еще одно преимущество перед реакциями в статических условиях и в ламинарном потоке: возможность изучать процессы в значительно большем температурном интервале, так как непрерывная подача исходных веществ в систему предотвращает возможность полного выгорания исходных веществ.

В настоящем обзоре будут изложены основные кинетические закономерности гомогенных реакций, протекающих в условиях, обеспечивающих полное перемешивание при непрерывной подаче и отборе веществ из зоны реакции. Мы не будем останавливаться на кинетических закономерностях ряда гетерогенных процессов в потоке, рассмотренных в работах Борескова, Слинько, Темкина, Иоффе, Панченкова, Нагиева и других авторов²⁻⁶.

II. СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Для исследования гомогенных реакций в потоке с полным перемешиванием в зависимости от типа реакции и необходимого интервала изменения скоростей потока могут быть использованы различные типы реакторов с мешалками и без мешалок^{7, 8}.

В случае очень быстрых процессов об идеальности перемешивания можно судить по независимости кинетики накопления продуктов реакции от скорости перемешивания. Для более медленных процессов можно применять следующий прием^{9, 10}. В сосуд, заполненный чистым растворителем, подается с постоянной скоростью раствор какого-либо вещества А, которое в условиях опыта не подвергается химическому превращению; кинетика накопления этого вещества в системе будет описываться следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d(a/a_0)}{dt} = \frac{u}{V} - \frac{u}{V} \left(\frac{a}{a_0} \right) \quad (1)$$

где a_0 — концентрация вещества А в подаваемом в сосуд растворе, u — объемная скорость потока, V — объем системы.

Интегрирование уравнения (1) приводит к зависимости:

$$\ln \left(\frac{a_0}{a} - 1 \right) = - \frac{u}{V} \cdot t \quad (1a)$$

которая описывает кинетику накопления вещества А в системе. Угол наклона прямой в полулогарифмических координатах $\ln \left(\frac{a_0}{a} - 1 \right) - t$

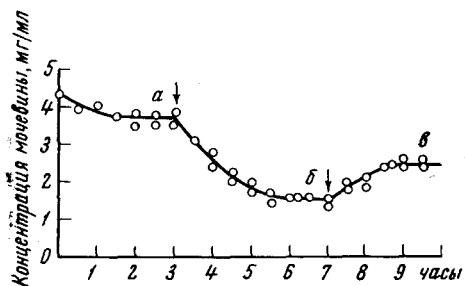


Рис. 1. Стационарные концентрации мочевины в процессе разложения мочевины: а — в отсутствие фермента, б — в присутствии добавок фермента, в — при дезактивации фермента раствором AgNO_3

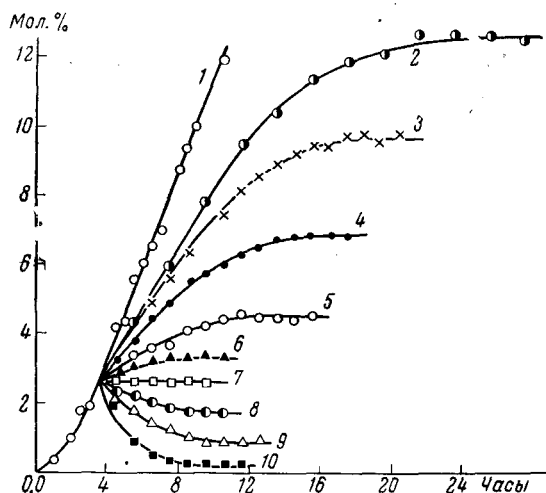


Рис. 2. Кинетические кривые накопления адипиновой кислоты в реакции окисления циклогексанона при 110° в реакторе идеального смешения при различных скоростях потока (час $^{-1}$): 1 — 0; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,118; 5 — 0,24; 6 — 0,35; 7 — 0,47; 8 — 0,55; 9 — 0,79; 10 — 1,18

стационарного состояния в процессе инверсии тростникового сахара⁹, инициированной полимеризации стирола¹², ферментативного разложения мочевины¹³ (рис. 1), разложения персульфата калия, катализированного серной кислотой¹⁴, автоокисления ряда углеводов и их производных¹⁵⁻¹⁷ (рис. 2).

* При изменении объема системы стационарные концентрации могут и не достигаться.

дает величину удельной скорости подачи исходных веществ в систему. Совпадение найденной на опыте величины u/V с вычисленной из известного объема реактора и объемной скорости подачи вещества А в систему свидетельствует о полноте перемешивания в реакторе.

Если реакция в открытой системе идет без изменения объема, то через некоторое время после начала процесса перестают изменяться концентрации как исходных веществ, так и всех промежуточных и конечных продуктов реакции, т. е. достигаются стационарные концентрации всех компонентов реакции*. Стационарное состояние можно определить как такое состояние, при котором невозможно различить каких-либо макроскопических изменений внутри системы¹¹. При этом сумма скоростей образования продукта и его подачи в реакционный сосуд равна сумме скоростей расходования и отбора этого продукта из зоны реакции.

Установление стационарного состояния при проведении процесса в открытой системе наблюдалось в ряде простых и сложных реакций. В качестве примера можно привести установление ста-

1. Время достижения стационарного состояния

Если в момент начала непрерывного процесса концентрация продукта реакции равна нулю, то время установления стационарного состояния будет зависеть только от скорости подачи исходных веществ и констант скоростей процесса¹⁴. При этом время установления стационарных концентраций исходных веществ не равно времени установления стационарной концентрации продуктов реакции.

Рассмотрим кинетику достижения стационарной концентрации исходного вещества и продукта реакции на примере простой реакции 1-го порядка $A \xrightarrow{k_1} B$.

Скорость расщедования исходного вещества А в системе равна:

$$\frac{da}{dt} = -\left(k_1 + \frac{u}{V}\right)a + \frac{u}{V}a_0.$$

Решая это уравнение при начальных условиях $a = 0$ при $t = 0$, получаем:

$$-(k_1 + u/V)t = \ln \frac{(u/V)a_0 - (k_1 + u/V)a}{(u/V)a_0} = \ln \left(1 - \frac{a}{\bar{a}}\right) = \ln(1 - \alpha) \quad (2)$$

где α — степень превращения и $\bar{a} = \frac{(u/V)a_0}{k_1 + (u/V)}$ — стационарная концентрация А. Видно, что время достижения любой данной степени превращения (например, $a = 0,99 \bar{a}$) зависит от скорости потока и константы скорости k_1 . При этом концентрация $a = 0,99 \bar{a}$ (\bar{a} — стационарная концентрация) достигается за время:

$$t_{99\%} = \frac{4,6}{k_1 + u/V} \quad (3)$$

Превращение на 50% от стационарного достигается при:

$$t_{50\%} = \frac{0,639}{k_1 + u/V} \quad (3a)$$

Заметим здесь, что при проведении реакции 1-го порядка в открытой системе время достижения определенной степени превращения исходного вещества ($a = \alpha \bar{a}$) не зависит от концентрации вещества А в подаваемом в сосуд растворе, аналогично тому как в статических условиях время достижения определенного процента превращения исходного вещества не зависит от его начальной концентрации и определяется лишь константой скорости процесса.

Скорость накопления конечного продукта В в реакции 1-го порядка описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - \frac{u}{V} b$$

В этом случае

$$1 - \frac{b}{\bar{b}} = e^{-(u/V)t} - \frac{u}{Vk_1} e^{-(k_1 + u/V)t} \quad (4)$$

При $u/V = k_1$ в момент достижения стационарной концентрации А ($a = 0,99 \bar{a}$) величина $1 - b/\bar{b} = 0,09$, т. е. стационарное состояние ($b = 0,99 \bar{b}$) достигнуто еще не будет. Расчет по формуле (4) при условии

$u/V \approx k_1$ показывает, что время достижения стационарной концентрации продукта В будет приблизительно в 2 раза больше, чем время достижения стационарной концентрации исходного вещества А.

Показано, что для реакции $A+B \rightarrow F$ с константой скорости реакции, равной $2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин, время установления стационарной концентрации исходного вещества равно 4 τ, а продукта реакции — 6 τ (расчеты выполнены с точностью до 1%)¹².

На примере реакции полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила было установлено¹², что время достижения стационарной кон-

центрации стирола не зависит от порядка реакции (в ходе процесса и при использовании различных начальных условий порядок реакции может изменяться) и равно 7 τ. Для расчетов была использована известная константа скорости расщепления стирола в реакции полимеризации при 80°.

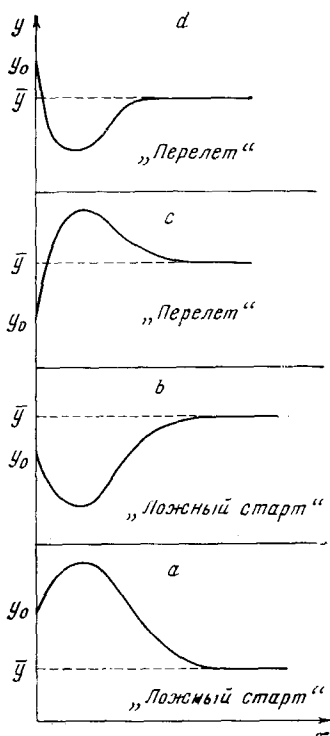


Рис. 3. Схематическое изображение явлений «перелет» и «ложный старт», возникающих при проведении реакции в реакторе идеального смешения: а, б — «ложный старт», в, д — «перелет»

2. Кинетика достижения стационарного состояния

Значительный интерес представляет вопрос о переходе из одного стационарного состояния в другое при изменении условий протекания процесса. Оказывается, что в ряде случаев такие переходы совершаются не монотонно^{8, 13, 14, 18, 19}. Концентрации веществ до достижения нового стационарного состояния могут проходить через максимум или минимум. При этом возможны два различных явления.

1. Явление «ложного старта» состоит в том, что в начальный момент после изменения какого-либо параметра системы концентрация продукта изменяется в направлении, противоположном направлению достижения новой стационарной концентрации. Так, если исходная стационарная концентрация вещества А равна a_0 , а новая стационарная концентрация — a_1 , то при $(a_0 - a_1) < 0$ в случае «ложного старта» имеем $(da/dt)_{t=t_0} < 0$ (на кривой наблюдается минимум) или при $(a_0 - a_1) > 0$ производная $(da/dt)_{t=t_0} > 0$ (на кривой наблюдается максимум).

2. Явление «перелета» состоит в том, что в начальный момент концентрация вещества изменяется в направлении достижения новой стационарной концентрации. При $(a_0 - a_1) < 0$ имеем $(da/dt)_{t=t_0} > 0$ и при $(a_0 - a_1) > 0$ производная $(da/dt)_{t=t_0} < 0$.

В некоторый момент времени концентрация продукта реакции превышает стационарную (или оказывается меньше ее), и лишь пройдя через максимум (минимум) достигает стационарного значения.

Для наглядности на рис. 3 изображены явления «ложного старта» и «перелета».

Условия появления «ложного старта» и «перелета» были определены для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$ и последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ при условии сильного различия в скоростях подачи ис-

ходных веществ и отбора продуктов реакции¹⁴, а также при одинаковых скоростях подачи и отбора продуктов⁸.

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о возможности возникновения «ложных стартов» и «перелетов» на кинетических кривых накопления продуктов реакции на примере последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ при одинаковых скоростях подачи и отбора всех продуктов⁸.

В этом случае, обозначив концентрацию А через x , а концентрацию В через y , можно написать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + u/V)x + \frac{u}{V}\tilde{x}_0 \quad (5)$$

где \tilde{x}_0 — концентрация компонента А в подаваемом в сосуд растворе, и

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - (k_2 + u/V)y \quad (6)$$

Введя новые переменные $\Delta x = x - \bar{x}$ и $\Delta y = y - \bar{y}$ (\bar{x} и \bar{y} — стационарные концентрации А и В соответственно) и учитывая, что

$$\frac{d\tilde{x}}{dt} = -(k_1 + u/V)\tilde{x} + \frac{u}{V}\tilde{x}_0 = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\tilde{y}}{dt} = k_1\tilde{x} - (k_2 + u/V)\tilde{y} = 0$$

можно привести дифференциальные уравнения (5) и (6) к виду:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -(k_1 + u/V)\Delta x \quad (7)$$

$$\frac{d\Delta y}{dt} = k_1\Delta x - (k_2 + u/V)\Delta y \quad (8)$$

Интегрирование дифференциальных уравнений (7) и (8) дает

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-(k_1 + u/V)(t - t_0)}$$

$$\Delta y = \frac{k_1 \Delta x_0}{k_2 - k_1} \{e^{-(k_1 + u/V)(t - t_0)} - e^{-(k_2 + u/V)(t - t_0)}\} + \Delta y_0 e^{-(k_2 + u/V)(t - t_0)}$$

где $\Delta x_0 = x_0 - \bar{x}$ и $\Delta y_0 = y_0 - \bar{y}$ — отклонения концентраций x и y в системе от стационарных при $t = t_0$ (t_0 — соответствует моменту перехода на непрерывный режим, изменению скорости потока и др.).

Производная

$$\frac{d\Delta y}{dt} = (k_2 + u/V) \left[\frac{k_1 \Delta x_0}{k_2 - k_1} - \Delta y_0 \right] e^{-(k_2 + u/V)(t - t_0)} - \frac{k_1 \Delta x_0}{k_2 - k_1} e^{-(k_1 + u/V)(t - t_0)}$$

может обращаться в нуль при $t \rightarrow \infty$, что соответствует достижению стационарного состояния, а также при соблюдении равенства

$$(t - t_0) = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left\{ \left[1 - \frac{\Delta y_0 (k_2 - k_1)}{k_1 \Delta x_0} \right] \frac{k_2 + u/V}{k_1 + u/V} \right\} \quad (9)$$

При выполнении равенства (9) на кинетических кривых накопления промежуточного вещества возникают экстремумы.

Как показано в работе⁸, анализ равенства (9) совместно с дифференциальным уравнением (8) дает следующие условия появления «перелетов» и «ложных стартов» на кинетической кривой накопления промежуточного вещества В в рассматриваемой последовательной реакции:

1. Если в начальный момент $\Delta x_0 > 0$ и $\Delta y_0 > 0$, то при значениях $u/V < \frac{k_1 \Delta x_0}{\Delta y_0} - k_2$ может наблюдаться явление «ложный старт» с максимумом на кривой.

2. При $\Delta x_0 < 0$ и $\Delta y_0 < 0$ можно наблюдать «ложный старт» с минимумом при скоростях

$$u/V < \frac{k_1 \Delta x_0}{\Delta y_0} - k_2$$

3. При условии $\Delta x_0 > 0$, $\Delta y_0 < 0$ во всем интервале изменения u/V можно наблюдать явление «перелет» с максимумом, а при условии $\Delta x_0 < 0$, $\Delta y_0 > 0$ — явление «перелет» с минимумом на кинетической кривой.

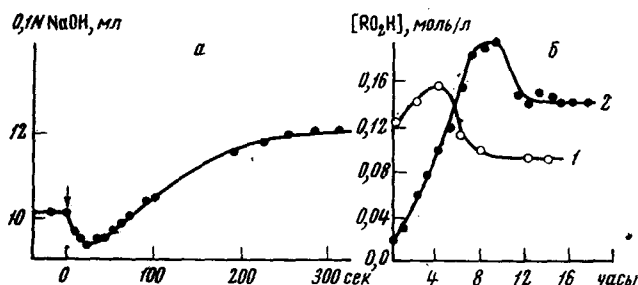
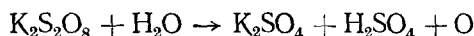


Рис. 4. а — «Ложный старт» на кинетической кривой накопления H_2SO_4 в процессе распада водного раствора персульфата калия в реакторе идеального перемешивания. Стрелкой отмечен момент изменения скорости диффузии. б — Кинетические кривые накопления гидроперекиси при окислении *n*-декана в реакторе идеального перемешивания при 140° . 1 — «ложный старт»; 2 — «перелет»

Экспериментально явление «ложного старта» и «перелета» наблюдалось в частности на кинетической кривой накопления H_2SO_4 (конечный продукт реакции распада персульфата калия (рис. 4, а), идущей с выделением атомарного кислорода¹⁴):



а также в процессе ферментативного разложения мочевины в присутствии уреазы и добавок AgNO_3 , вызывающего инактивацию фермента¹³, и в сложных цепных реакциях окисления *n*-декана и этилбензола кислородом воздуха (рис. 4, б)⁸.

Вопрос о возможности появления «перелетов» и «ложных стартов» на кинетических кривых расходования исходного вещества в открытой системе рассмотрен в работе²⁰.

В случае если расходование исходного вещества идет по реакции 1-го порядка (см. стр. 9) производная

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = \Delta x_0 (k_1 + u/V) e^{-(k_1 + u/V)/(t-t_0)}$$

может быть равна нулю только при $t = t_\infty$, т. е. в стационарном режиме. При всех значениях $t \neq t_\infty$ концентрация исходного вещества либо монотонно растет при $\Delta x_0 < 0$, либо падает при $\Delta x_0 > 0$.

Следовательно, концентрация исходного реагирующего вещества при переходе из одного стационарного состояния в другое может только монотонно изменяться. Образование каких-либо экстремумов при этом невозможно. Это справедливо для неавтокаталитической реакции любого порядка²⁰.

Действительно, для реакции n -го порядка:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]^n - (u/V)[A] + (u/V)[A]_0$$

и при $d[A]/dt=0$ вторая производная:

$$\frac{d^2[A]}{dt^2} = [-k_1 n [A]^{n-1} - u/V] \frac{d[A]}{dt} \equiv 0$$

что соответствует достижению стационарного состояния. Таким образом кинетическая кривая расходования вещества А не может иметь экстремумов.

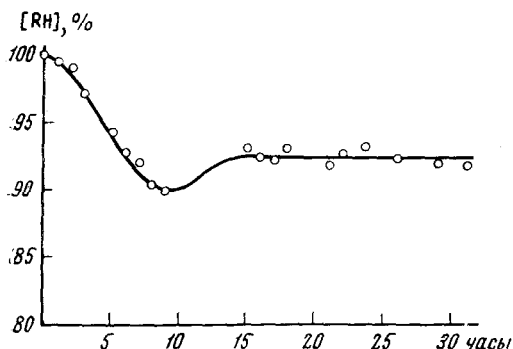


Рис. 5. «Перелет» на кинетической кривой расходования этилбензола в реакции окисления этилбензола в открытой системе. Скорость потока $0,102 \text{ час}^{-1}$, 118°

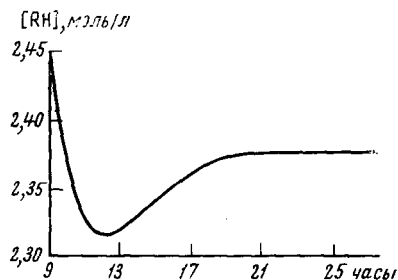


Рис. 6. Кинетическая кривая расходования исходного вещества в катализированном окислении, рассчитанная на электронновычислительной машине М-20. $[RH]=5,2 \text{ моль/л}$; $[CoSt_2]=6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $u/V=5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$

В автокаталитических реакциях, в отличие от реакций простых типов, явления «перелет» и «ложный старт» можно наблюдать и на кинетических кривых расходования исходного вещества²⁰.

Действительно, если исходное вещество А расходуется автокаталитически, взаимодействуя с продуктом реакции В, скорость его накопления в системе описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] - \frac{u}{V}[A] + \frac{u}{V}[A]_0$$

В момент, когда $d[A]/dt=0$, вторая производная

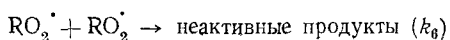
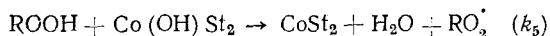
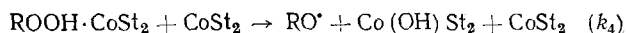
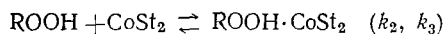
$$\frac{d^2[A]}{dt^2} = -k_1[A] \frac{d[B]}{dt} - \left[k_1[B] + \frac{u}{V} \right] \frac{d[A]}{dt}$$

может оказаться отличной от нуля, если в этот момент $d[B]/dt \neq 0$. В этом случае кинетическая кривая расходования А до достижения стационарного значения будет проходить через максимум или минимум.

Явление «перелет» наблюдалось, например, на кинетической кривой расходования этилбензола в процессе его автоокисления кислородом (рис. 5)¹⁰.

Возможность появления экстремумов на кинетических кривых расходования исходного вещества была показана также на примере реакции катализированного окисления углеводов в присутствии стеарата кобальта²¹.

Механизм процесса в этом случае описывается следующей схемой:



Расчет этой схемы на электронно-вычислительной машине М-20 при значениях констант ($\text{л/моль} \cdot \text{сек}$) $k_1=10$; $k_2=1,5 \cdot 10^{-2}$; $k_4=0,1 \cdot 10^5$; $k_5=0,1 \cdot 10^6$; $k_6=0,1 \cdot 10^8$; $k_3=1 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$ показал, что при малых скоростях потока на кинетической кривой расходования RH может наблюдаться минимум (явление «перелет») (рис. 6).

III. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Хотя установление стационарного состояния в системе и характерно для реакций всех типов, для ряда сложных, в основном автокаталитических или экзотермических процессов, в определенных условиях вместо достижения стационарного состояния возможно установление некоторого колебательного режима вокруг среднего значения концентрации. При этом колебания могут быть гармоническими или ангармоническими, затухающими или незатухающими, в зависимости от механизма процесса и условий его проведения.

Экспериментально существование таких колебаний было обнаружено в сравнительно небольшом числе химических реакций и исследовалось на примере периодически возникающих холодных пламен при газофазном окислении высших углеводов.

Франк-Каменецкий с сотр.^{22, 23} наблюдали незатухающие колебания в реакции газофазного окисления паров бензина кислородом или воздухом. В замкнутой системе эта реакция дает два-три холодных пламени. При проведении процесса с непрерывной подачей реагирующих веществ в «турбулентном реакторе», обеспечивающем полное перемешивание поступающей смеси с реагирующей, были обнаружены периодические вспышки холодных пламен, происходящие с определенной амплитудой и частотой. Позднее аналогичный результат был получен при окислении гексана и эфира¹⁸. Амплитуда и частота вспышек в этом случае сохранялась постоянной в течение нескольких часов. Частота вспышек изменялась с изменением скорости подачи в систему реагирующих веществ. Известен ряд периодических процессов и в гетерогенных системах²⁴⁻²⁷. В жидкой фазе периодические изменения цвета раствора наблюдались при окислении этилового эфира малоновой кислоты солями церия²⁸ (рис. 7). При проведении реакции в статических условиях из-за выгорания исходного вещества амплитуда колебаний в таком растворе постепенно уменьшается. В открытой системе колебания сохраняются бесконечно долго. В тех случаях, например, когда вместо малоновой кислоты брали яблочную, в определенных условиях наблюдалось установление двухчастотных колебаний²⁹ (рис. 8).

Сам факт существования периодических химических реакций очень интересен как с точки зрения химической кинетики, так и с точки зрения биологии. Одним из наиболее ярких периодических процессов в биологии следует считать биологические системы отсчета времени (так называемые «биологические часы»), способные действовать с точностью до 0,1% и выше. Возможные причины этого явления заключаются в осуществлении в таких системах периодических химических реакций.

Впервые возможность возникновения колебательных режимов в автокаталитических реакциях в замкнутой системе показал Лотка³⁰

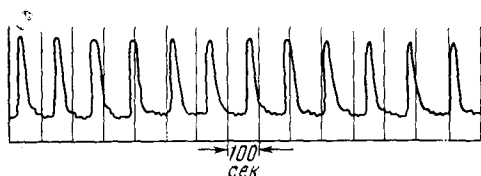


Рис. 7. Колебания концентрации окрашенного соединения в растворе в ходе окисления малоновой кислоты сульфатом церия. $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3] = 0,001$ моль/л; $[\text{KBrO}_3] = 0,07$ моль/л; $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4] = 0,07$ моль/л; $\lambda = 4000 \text{ \AA}$

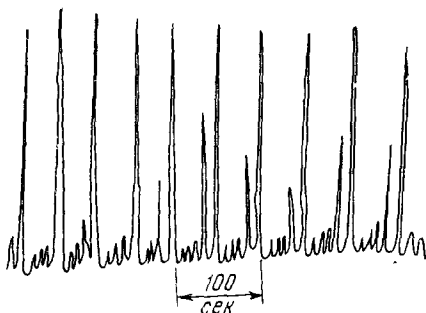


Рис. 8. Двухчастотные колебания поглощения света, вызванные изменением концентрации Ce^{4+} при окислении яблочной кислоты сульфатом церия

на примере реакции $\overset{k_2}{\text{A}} \rightarrow \overset{k_2}{\text{B}} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$, где оба промежуточных вещества В и С образуются автокаталитически из своих предшественников, а третья стадия процесса — неавтокаталитическая. Было показано, что в системе в этом случае должны иметь место гармонические колебания с частотой

$$\nu = \frac{a}{2\pi} \sqrt{k_1 k_2}$$

где a — концентрация исходного вещества.

В открытой системе роль реакции $\text{C} \rightarrow \text{D}$ (неавтокаталитическая стадия) может играть отбор продуктов реакции. Однако для полного соответствия приведенной схемы с последовательными автокаталитическими реакциями в открытой системе необходимо отбирать только один продукт реакции — вещество С. Проведение же последовательных автокаталитических реакций в открытых системах с отбором всех продуктов реакции несколько усложняет приведенную выше схему в связи с необходимостью учитывать отбор из системы веществ А и В и подачу исходного вещества. Специальный анализ показал²³, что введение в систему любых членов, пропорциональных концентрации реагирующих веществ (в частности, это может быть отбор из системы) приводит к затуханию колебаний.

Теория автоколебаний в гомогенных процессах подробно рассматривалась в ряде работ Франк-Каменецкого и Сальникова^{23, 31–34}. В частности была показана³³ возможность возникновения автоколебательных

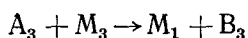
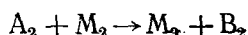
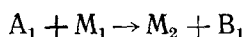
режимов в последовательной реакции $\overset{k_1}{\text{A}} \rightarrow \overset{k_2}{\text{B}} \rightarrow \text{C}$ (где $E_2 > E_1$) как в случае, когда реакция $\text{A} \rightarrow \text{B}$ является автокаталитической, так и при

неавтокаталитическом превращении А в В. При определенных начальных условиях³⁴ можно ожидать появления автоколебательных режимов и в экзотермической реакции 1-го порядка $A \rightarrow B$ в неизотермических условиях.

Возникновение автоколебаний возможно в тех случаях, когда процесс может быть описан с помощью системы нелинейных дифференциальных уравнений.

Позже вопрос о возможности возникновения осциллярий был теоретически разобран на примере большого числа систем. В частности, подробный анализ, проведенный в работах³⁵⁻³⁷, показал, что в изотермических условиях в системах, где протекают только реакции простых типов, возникновение осцилляций невозможно. Только наличие автокаталитической стадии или реакции на стенке может привести к появлению колебательных режимов³⁷.

В системе:



где M_i — катализатор реакции, возможны затухающие и незатухающие колебания, если число компонентов реакции больше трех.

Подробно вопрос о возникновении колебаний вокруг стационарного значения был разобран для случая протекающей в открытой системе последовательной реакции, состоящей из n стадий, каждая из которых является автокаталитической³⁸. Показано, что в том случае, если число последовательных стадий не превышает трех, в системе должны наблюдаться гармонические колебания около стационарного значения. Если число стадий превышает три, вследствие наложения колебаний образуются негармонические осцилляции. Возникновение осцилляций, а также их частота и амплитуда зависят от скорости подачи исходных веществ в систему и от начальных условий.

Вопрос о колебательных режимах в химических и биологических системах подробно рассмотрен в³⁹.

IV. ЗАВИСИМОСТЬ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОТ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА

Величина стационарной концентрации определяется параметрами системы (температурой, давлением, наличием катализатора или ингибитора, а также скоростью потока).

Изменение стационарного состояния при введении в систему катализатора было показано, например, в случае ферментативного разложения мочевины¹³ и катализированного Ag_2SO_4 распада водных растворов $K_2S_2O_8$ ¹⁴. В первом случае было показано, что в зависимости от степени инактивации фермента раствором $AgNO_3$ в системе устанавливаются различные стационарные концентрации мочевины¹³ (см. рис. 1).

При разложении $K_2S_2O_8$ в водных растворах также наблюдалось изменение стационарной концентрации H_2SO_4 (продукт реакции) при введении в систему катализатора (Ag_2SO_4)¹⁴.

Интересно отметить, что если в открытой системе идет обратимая реакция, введение катализатора не только способствует более быстрому достижению равновесия, как это имеет место в закрытой системе, но приводит к сдвигу термодинамического равновесия^{13a}. Это явление было

исследовано теоретически ^{13a} на примере обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$.

Изменение температуры также влияет на величину стационарной концентрации веществ в системе. Например, средняя степень полимеризации в виниловой полимеризации падает с ростом температуры ⁴⁰ (средняя степень полимеризации является функцией концентрации мономера).

1. Зависимость стационарных концентраций от начальных условий

Для большинства реакций, протекающих по самым различным механизмам в условиях безградиентного реактора, величина стационарной концентрации не зависит от концентрации продуктов в системе в момент перехода на непрерывный режим. В простейшем случае, когда некоторое вещество А расходуется по реакции 1-го порядка с константой скорости k_1 , для скорости процесса имеем:

$$\frac{da}{dt} = -(k_1 + u/V)a + (u/V)a_0 \quad (10)$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$-(k_1 + u/V)a + (u/V)a_0 = [(u/V)a_0 - (k_1 + u/V)a_1]e^{(k_1 + u/V)t}$$

где a_1 — концентрация вещества А в сосуде в момент $t = 0$. При $t \rightarrow \infty$ достигается неизменная во времени (стационарная) концентрация \bar{a} , равная

$$\bar{a} = \frac{(u/V)a_0}{(k_1 + u/V)}$$

не зависящая от a_1 и определяемая величинами k_1 и u/V .

Это же выражение для величины a можно получить приравняв нулю производную da/dt в уравнении (10).

В более общем случае для накопления в открытой системе некоторого вещества Х, образующегося со скоростью w_o и расходуемого со скоростью w_p можно написать:

$$\frac{dx}{dt} = w_o - w_p + (u/V)x_o - (u/V)x$$

Стационарная концентрация \bar{x} (определяемая из условия $dx/dt = 0$) в этом случае равна:

$$\bar{x} = \frac{w_o - w_p}{u/V} + x_o$$

и зависит только от величины x_o скоростей образования и расходования Х и скорости потока, но не от концентрации вещества Х в сосуде в начале непрерывного процесса.

Независимость стационарной концентрации от начальных условий можно проиллюстрировать, например, серией кинетических кривых накопления адипиновой кислоты в процессе автоокисления циклогексанола, снятых при различных начальных степенях окисления (рис. 9) ¹⁵.

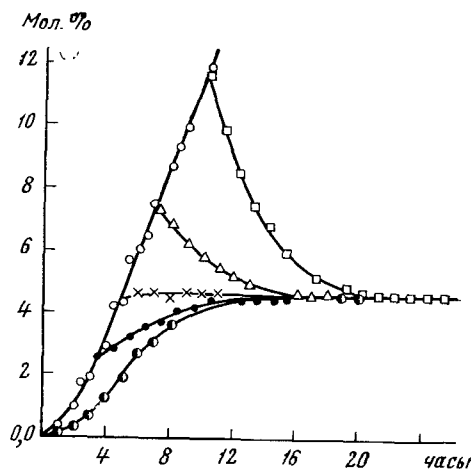
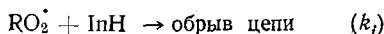
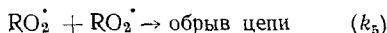
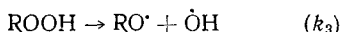


Рис. 9. Кинетические кривые накопления адипиновой кислоты при непрерывном окислении циклогексанола при 110° и скорости потока 0,265 час.⁻¹

Исключение представляют автокаталитические реакции, в которых в зависимости от начальных условий могут существовать два устойчивых стационарных состояния. Этот случай был проанализирован в работах 14, 34, 41–43.

Вопрос о возможности появления более чем одного стационарного состояния в такой системе был подробно исследован Андреевым⁴¹ на примере конкретной схемы окисления углеводородов в присутствии ингибиторов, обрывающих цепи окисления:



Зависимость стационарной концентрации радикалов \bar{n} от начальной концентрации ингибитора i_0 определяется решением кубического уравнения:

$$\begin{aligned} \bar{n}^3 - \frac{1}{k_5} \left(\frac{2k_2k_3[RH]}{(k_3 + u/V)} - \frac{u}{V} - \frac{uk_3}{Vk_i} \right) \bar{n}^2 + \\ + \frac{u}{Vk_5k_i} \left(k_i \cdot i_0 - \frac{2k_2k_3[RH]}{(k_3 + u/V)} + \frac{u}{V} - \frac{w_0k_i \cdot V}{u} \right) \bar{n} - \frac{u \cdot w_0}{Vk_i k_5} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (11) имеет три положительных корня \bar{n}_1 , \bar{n}_2 , \bar{n}_3 (три стационарных состояния процесса), если выполняется неравенство:

$$\frac{V}{u} \left[\frac{2k_2k_3[RH]}{(k_3 + u/V)} - \frac{u}{V} \right] > \frac{k_5}{k_i}$$

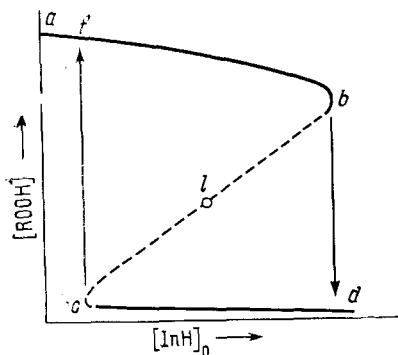


Рис. 10. Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от начальной концентрации ингибитора в непрерывном процессе окисления (расчетные данные)

Однако, как показывает анализ, одно из решений является неустойчивым. Графически зависимость стационарной концентрации первичного промежуточного продукта гидроперекиси ROOH (концентрация гидроперекиси пропорциональна концентрации радикалов n) от начальной концентрации ингибитора⁴² представлена⁴⁴ на рис. 10. Ветвь afb соответствует стационарному состоянию \bar{n}_1 , ветвь cd определяет \bar{n}_3 . Состояние \bar{n}_2 (ветвь bld) неустойчиво и не реализуется.

Экспериментальные данные по зависимости величины стационарной концентрации продукта реакции от начальных условий были получены при исследовании ингибированного окисления n -декана⁴².

Было показано, что величина стационарной концентрации гидроперекиси зависит от начальной концентрации гидроперекиси в системе. Результаты опытов по ингибированному окислению чистого n -декана и n -декана, содержащего перед началом реакции 1,2 мол. % гидроперекиси пред-

ставлены на рис. 11. Точка *a* на этом рисунке обозначает стационарную концентрацию гидроперекиси в отсутствие ингибитора, которая при условиях опытов равна 0,8 мол. %. Если окисляется чистый углеводород, то при больших концентрациях ингибитора стационарное состояние системы отображается ветвью *c—d*. При концентрации ингибитора, отвечающей точке *c*, происходит резкое изменение стационарного состояния системы в направлении, указанном стрелкой. Если углеводород в начале

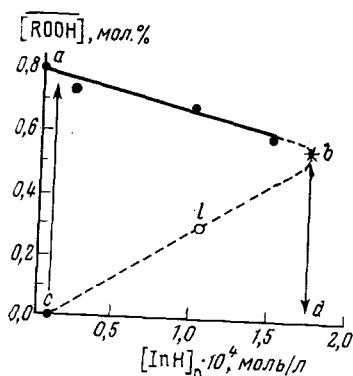


Рис. 11. Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от концентрации α -нафтола и начальной концентрации гидроперекиси в системе при окислении *n*-декана и непрерывной подаче раствора α -нафтола в *n*-декане. Температура 135° ; скорость потока $1,45 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$

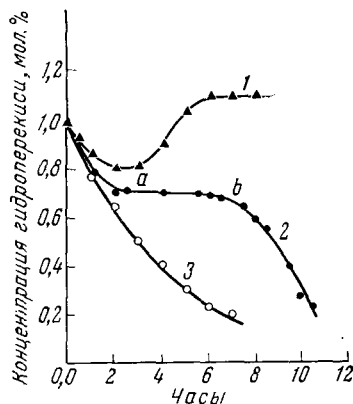


Рис. 12. Кинетические кривые накопления гидроперекиси при окислении *n*-декана, содержащего в начале реакции гидроперекись ($[ROOH]_0 = 1,0$ мол. %) при различных концентрациях ингибитора в подаваемом в сосуд растворе (моль/л): 1 — $4,0 \cdot 10^{-4}$; 2 — $4,1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $4,3 \cdot 10^{-4}$. Скорость потока $1,45 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$, температура 135°

реакции содержит некоторое количество гидроперекиси $[ROOH]_0 > a$, то в стационарном состоянии концентрация гидроперекиси с изменением концентрации ингибитора будет изменяться вдоль ветви *a—b* вплоть до концентрации ингибитора, соответствующей точке *b*. При этой концентрации ингибитора стационарное состояние системы изменяется в направлении, указанном стрелкой. Таким образом, видно, что при одной и той же концентрации ингибитора в подаваемом в сосуд растворе и разных начальных концентрациях гидроперекиси ($[ROOH]_0 = 1,2$ мол. % и $[ROOH]_0 = 0$) в системе достигаются два резко отличающихся стационарных состояния. Пунктирная ветвь *b—c* определяет величину неустойчивого стационарного состояния. При окислении *n*-декана, содержащего вначале гидроперекись, при концентрации ингибитора, близкой к критической, на кинетической кривой гидроперекиси наблюдаются изломы (участки *a—b* на кривых рис. 12) ⁴².

Для экзотермических процессов установление различных стационарных состояний в зависимости от начальных условий возможно даже в случае реакций простых типов.

Существование двух резко различающихся режимов при проведении реакции в безградиентном реакторе в условиях адиабатичности было установлено впервые Зельдовичем ⁴³ на примере процесса теплового воспламенения.

В работе ³⁴ было показано, что при проведении экзотермической реакции 1-го порядка в безградиентном реакторе в неизоотермических условиях в зависимости от начальных условий могут устанавливаться различные стационарные состояния.

Явления теплового воспламенения с резким переходом от стационарного режима к нестационарному свойственны экзотермическим процессам и в статических условиях. Однако открытые системы отличаются более резкими границами между воспламенением и стационарным режимом. При проведении экзотермических процессов в открытых системах возникает возможность определения истинных концентрационных пределов воспламенения (в статических условиях это невозможно из-за выгорания смеси).

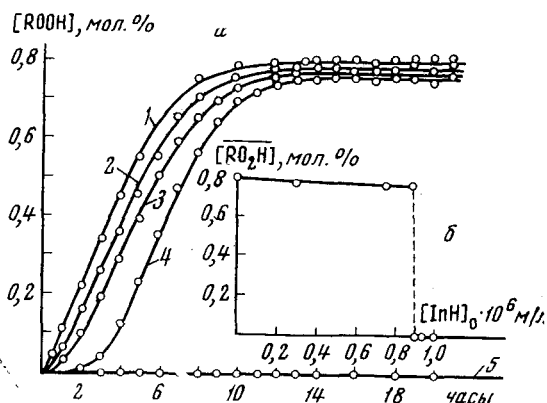


Рис. 13. а — Кинетические кривые накопления гидроперекиси при непрерывном окислении *n*-декана в присутствии α -нафтола (моль/л): 1—0,0; 2— $3 \cdot 10^{-6}$; 3— $7,5 \cdot 10^{-6}$; 4— $9,0 \cdot 10^{-6}$; 5— $9,05 \cdot 10^{-6}$. Температура 120° , скорость потока $0,53$ час $^{-1}$. б — Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от начальной концентрации α -нафтола

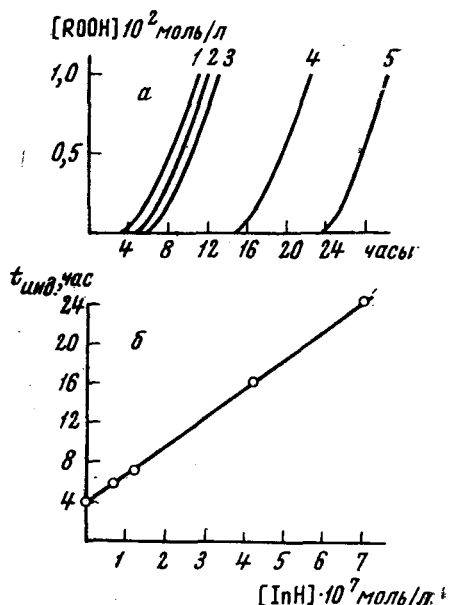


Рис. 14. а — Кинетические кривые накопления гидроперекиси в реакции окисления *n*-декана в статических условиях без ингибитора (1) и при различных начальных концентрациях α -нафтола (моль/л): 1— $8 \cdot 10^{-7}$; 2— $1,2 \cdot 10^{-6}$; 3— $4,1 \cdot 10^{-6}$; 4— $7 \cdot 10^{-6}$. Температура 120° ; б — Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора

Большая резкость критических переходов в открытых системах по сравнению со статическими отмечалась и при исследовании ингибированного окисления *n*-декана ⁴⁵. Изучалось окисление *n*-декана с ингибиторами — α -нафтолом и три-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси)бензиламином в одинаковых температурных условиях в открытой и статической системах. При непрерывном проведении процесса наблюдается очень резкий переход от автоускоренной реакции к стационарной при критической концентрации ингибитора ⁴⁵ (рис. 13). При тех же условиях в замкнутой системе период индукции процесса линейно возрастает с увеличением концентрации ингибитора, и предельные явления не наблюдаются ⁴² (рис. 14).

Проанализированы причины резкости переходов в открытых системах ⁴².

2. Зависимость стационарной концентрации от скорости потока

Наиболее подробно в литературе рассмотрен вопрос об изменении стационарных концентраций под влиянием изменения скорости подачи исходных веществ. Для простых реакций (типа реакций первого, второго и третьего порядка) было показано, что с увеличением скорости подачи исходных веществ (и отбора продуктов реакции) стационарная концентрация продуктов реакции падает, а стационарная концентрация исходных веществ монотонно растёт⁴⁶.

В качестве примера рассмотрим реакцию $A \xrightarrow{k_1} C$, где превращение А в продукт осуществляется по реакции первого порядка. Тогда изменение концентрации веществ А и С будет описываться дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] - \frac{u}{V}[A] + \frac{u}{V}[A]_0 \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_1[A] - \frac{u}{V}[C]\end{aligned}$$

где u — объемная скорость подачи веществ, V — объем системы, $[A]_0$ — концентрация А в поступающем в сосуд растворе, $[A]$ и $[C]$ — текущие концентрации А и С в растворе.

В стационарном состоянии $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0$, и стационарные концентрации $[\bar{A}]$ и $[\bar{C}]$ равны:

$$[\bar{A}] = \frac{(u/V)[A]_0}{(k_1 + u/V)} \quad (12)$$

$$[\bar{C}] = \frac{k_1[\bar{A}]}{u/V} = \frac{k_1[A]_0}{(k_1 + u/V)} \quad (13)$$

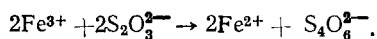
С ростом величины u/V стационарная концентрация продукта С будет падать, а стационарная концентрация А расти, так как множитель $\frac{u/V}{k_1 + u/V}$ с ростом u/V растет.

Аналогичные уравнения можно написать и для реакций второго и третьего порядка^{9,46}.

Величина стационарной концентрации промежуточного продукта в последовательной реакции зависит от скорости потока более сложным образом.

С ростом скорости подачи исходных веществ стационарная концентрация промежуточного продукта в последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ сначала растет, а затем падает. Экстремальная зависимость стационарной концентрации промежуточного продукта от u/V связана с тем, что увеличение u/V , с одной стороны, вызывает рост стационарной концентрации исходного вещества А, что приводит и к росту концентрации В, с другой стороны — более быстрый вывод В из системы приводит к падению его стационарной концентрации.

Это можно проиллюстрировать примером реакции взаимодействия Fe^{3+} с тиосульфат-ионом⁴⁷:



Реакция идет через образование неустойчивого комплекса Fe^{3+} с тиосульфат-ионом. Определение концентрации этого комплекса показало,

что величина его стационарной концентрации проходит через максимум с ростом скорости потока (рис. 15).

Скорость потока, при которой достигается максимальная стационарная концентрация промежуточного вещества, зависит от констант скоростей его образования и расходования⁴⁸.

Так, например, в простой последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ изменение концентрации промежуточного вещества B описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - \frac{u}{V}[B]$$

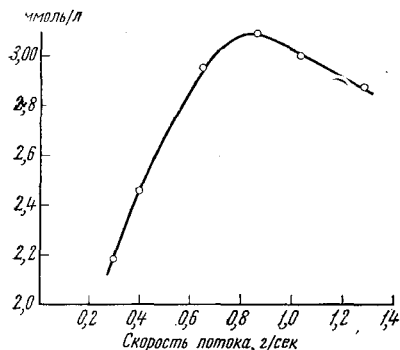
Стационарная концентрация B равна:

$$[\bar{B}] = \frac{k_1 \frac{u}{V} [A]_0}{(k_1 + u/V)(k_2 + u/V)} \quad (14)$$

Из формулы (14) видно, что при $u/V \rightarrow 0$ и при $u/V \rightarrow \infty$ стационарная концентрация $[\bar{B}] \rightarrow 0$. Так как в интервале изменений u/V от 0 до ∞ величина $[\bar{B}]$ имеет некоторое, отличное от нуля, значение, то, следовательно, стационарная концентрация B с ростом u/V проходит через максимум. Дифференцируя $[\bar{B}]$ по u/V , получаем:

$$\frac{d[\bar{B}]}{d(u/V)} = \frac{[A]_0 k_1 [k_1 k_2 - (u/V)^2]}{(k_1 + u/V)^2 (k_2 + u/V)^2}$$

Рис. 15. Зависимость стационарной концентрации промежуточного комплекса в реакции Fe^{3+} с тиосульфат-ионом от скорости подачи $S_2O_3^{2-}$ (скорость подачи Fe^{3+} постоянная и равна 0,388 г/сек)



Зависимость $[\bar{B}]$ от u/V будет проходить через максимум при $d[\bar{B}]/d(u/V) = 0$, т. е. при значении скорости потока $u/V = \sqrt{k_1 k_2}$.

В том случае, если в системе образуется несколько промежуточных продуктов, стационарная концентрация каждого из продуктов должна проходить через максимум. При этом максимальная стационарная концентрация первого промежуточного продукта должна достигаться при больших скоростях потока, чем максимальная стационарная концентрация второго промежуточного продукта⁸.

Так, в последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$ максимальное значение стационарной концентрации B достигается при скорости потока u/V , удовлетворяющей условию $d[\bar{B}]/d(u/V) = 0$.

Для стационарной концентрации второго промежуточного продукта C имеем:

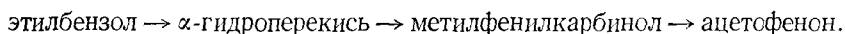
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - k_3[C] - u/V[C]; \quad [\bar{C}] = \frac{k_1[\bar{B}]}{k_3 + u/V}$$

В точке максимума $[\bar{B}]$, когда $d[\bar{B}]/d(u/V) = 0$ величина $\frac{d[\bar{C}]}{d(u/V)} = -$

$-\frac{k_2[\bar{B}]}{(k_3 + u/V)^2} + \frac{k_2}{(k_3 + u/V)} \cdot \frac{d[\bar{B}]}{d(u/V)} < 0$, т. е. $[\bar{C}]$ является убывающей функцией u/V . Это означает, что максимальное значение C достигается при меньших значениях u/V , чем $[\bar{B}]_{\max}$.

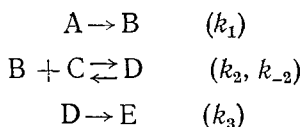
Описанные закономерности изменения стационарных концентраций конечных и промежуточных продуктов и исходных веществ в зависимости от скорости потока, выведенные на примере простых реакций, сохраняются и для более сложных процессов.

В качестве примера можно привести процесс жидкофазного окисления этилбензола в присутствии инициатора динитрила азо-изо-масляной кислоты¹⁷. Процесс идет по цепному механизму со следующей последовательностью образования продуктов:



Таким образом, в системе образуются два промежуточных продукта — гидроперекись и метилфенилкарбинол — и один конечный — ацетофенон. Исследование закономерностей окисления этилбензола в безградиентном реакторе показало, что с ростом скорости потока стационарные концентрации как гидроперекиси, так и метилфенилкарбинола проходят через максимум (рис. 16). При этом, в полном соответствии со сказанным выше, максимальная стационарная концентрация спирта достигается при меньших скоростях потока, чем максимальная стационарная концентрация гидроперекиси. Стационарная концентрация кетона с ростом u/V монотонно падает (рис. 16).

Могут существовать также системы, в которых описанные выше зависимости стационарных концентраций от скоростей потока не выполняются. К числу таких систем относятся процессы, идущие через промежуточное образование комплексов, например, по схеме:



В том случае, если равновесие устанавливается достаточно быстро и не нарушается ни за счет превращения D в E, ни за счет отбора D из системы, т. е. при соблюдении условия:

$$k_3 [D] \ll k_{-2} [D] \gg \frac{u}{V} [D]$$

стационарная концентрация B не проходит через максимум⁴⁹.

Стационарная концентрация A в такой системе равна:

$$[\bar{A}] = \frac{(u/V) [A]_0}{(k_1 + u/V)}$$

а скорость изменения концентрации B описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] [C] + k_{-2} [D] - \frac{u}{V} [B].$$

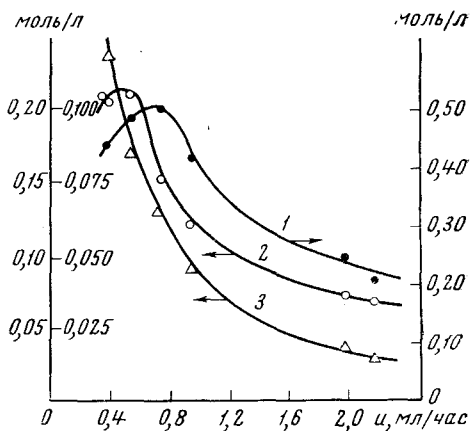


Рис. 16. Зависимость стационарных концентраций продуктов окисления этилбензола от скорости подачи этилбензола при 118°: 1 — гидроперекись (правая шкала), 2 — метилфенилкарбинол (левая внешняя шкала), 3 — ацетофенон (левая внутренняя шкала)

При сохранении термодинамического равновесия $k_2[B][C] = k_{-2}[D]$ и $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - u/V[B]$. Стационарная концентрация промежуточного вещества В, равная:

$$[\bar{B}] = \frac{k_1 V}{u} [A] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + u/V}$$

с уменьшением u/V постоянно растет, стремясь к $[A]_0$, и не проходит через максимум.

Отсутствие максимума на зависимости стационарной концентрации промежуточного продукта было показано на примере катализированного

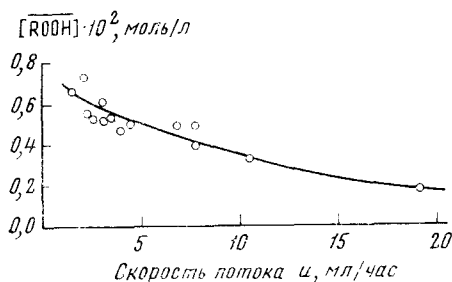


Рис. 17. Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от скорости потока при катализированном стеаратом кобальта окисления *n*-декана в реакторе идеального смешения. $[\text{CoSt}_2]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 130°

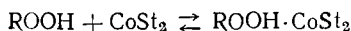
стеаратом кобальта окисления *n*-декана^{21, 49}. В этом процессе как уже указывалось выше (см. стр. 11), распаду гидроперекиси (промежуточный продукт) предшествует образование комплекса $\text{ROOH} \cdot \text{CoSt}_2$. Как видно из рис. 17, максимум на кривой зависимости $[\text{ROOH}]$ от u/V не достигается вплоть до относительно малых скоростей потока. На отсутствие максимума указывает также следующий факт. В некатализированном окислении *n*-декана максимум достигается при значениях $u = 2,5$ мл/час. Между тем можно показать, что увеличение скорости инициирования за счет добавок стеарата кобальта должно

сдвигать максимум в область больших скоростей потока. Так, если ROOH образуется и расходуется цепным путем (константы скорости k_2 и k_3 соответственно) скорость потока, при которой достигается максимальная стационарная концентрация гидроперекиси, равна:

$$\frac{u}{V} = \sqrt{\frac{k_2 k_3}{k_6}} \sqrt{\omega_i}$$

(k_6 — константа рекомбинации радикалов RO_2^\cdot), и растет с увеличением скорости инициирования.

Расчет схемы катализированного окисления (стр. 11) на электронно-вычислительной машине М-20 при условии сохранения равновесия:



показал, что стационарная концентрация ROOH не проходит через максимум вплоть до 88% превращения исходного вещества.

Изменение скорости подачи исходных веществ изменяет не только величину стационарных концентраций отдельных продуктов реакции, но и соотношение продуктов, так как изменение u/V в гораздо большей степени влияет на стационарную концентрацию конечных продуктов, чем промежуточных. Особенно ярко этот эффект проявляется при окислении циклогексанона кислородом при 110° ¹⁵. При изменении скорости подачи циклогексанона от 0,079 до 1,175 час⁻¹ стационарная концентрация гидроперекиси меняется от 0,298 до 0,242 мол.%, т. е. в 1,2 раза, в то время как стационарная концентрация адипиновой кислоты изменяется в 12 раз.

Кроме того, при окислении циклогексанона в безградиентном реакторе значительно уменьшается степень выгорания адипиновой кислоты в

углекислый газ. Если в статических условиях при концентрации адипиновой кислоты 4,5 мол. % скорость выделения CO_2 составляет 0,124 *моль/час* на 1 моль адипиновой кислоты, то в открытой системе при той же концентрации кислоты скорость выделения CO_2 составляет только 0,032 (в тех же единицах).

В общем случае в последовательной реакции $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C} \xrightarrow{k_3} \text{D}$ с ростом скорости подачи исходных веществ смесь будет обогащаться промежуточными продуктами реакции. Так, для концентрации продукта С на стационарном режиме имеем:

$$k_2[\bar{\text{B}}] - (k_3 + u/V)[\bar{\text{C}}] = 0, \quad \text{откуда} \quad \frac{[\bar{\text{B}}]}{[\bar{\text{C}}]} = \frac{(k_3 + u/V)}{k_2}$$

С ростом u/V величина $[\bar{\text{B}}]/[\bar{\text{C}}]$ растет, т. е. увеличивается относительное содержание В в смеси продуктов реакции.

Полученный вывод может не соблюдаться в случае более сложных реакций, типа процессов окисления органических веществ¹⁰.

Анализ схемы процесса окисления с учетом разветвления цепей по реакции $\text{ROOH} \xrightarrow{k_3} \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}\text{R}$ и квадратичной рекомбинации радикалов ($\text{RO}_2\dot{} + \text{RO}_2\dot{} \xrightarrow{k_4} \text{продукты}$) показывает, что соотношение стационарных концентраций гидроперекиси (ROOH) и некоторого продукта С, образующегося из гидроперекиси молекулярным путем (константа k) и расходуемого цепным путем* (константа k_4) равно:

$$\eta = \frac{[\text{ROOH}]}{[\bar{\text{C}}]} = \frac{k_2 \cdot k_3 k_4 [\text{RH}]}{k k_4 (k + u/V)} + \frac{u/V}{k}$$

(Здесь k_2 — константа скорости реакции продолжения цепей $\text{RO}_2\dot{} + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\dot{}$). Из этого выражения видно, что отношение стационарных концентраций при малых значениях скоростей потока растет, а при дальнейшем увеличении u/V — падает. Максимальное значение η достигается при скорости потока:

$$u/V = \sqrt{\frac{k_2 k_3 k_4 [\text{RH}]}{k_4}} - k.$$

Таким образом, в цепных последовательных реакциях изменение скорости потока в некотором интервале значений может приводить к обогащению смеси первым промежуточным продуктом, в другом — вторым промежуточным продуктом. Отношение концентраций промежуточных и конечных продуктов постоянно растет, так же, как и в случае простых последовательных реакций¹⁰.

При изучении зависимости отношения стационарных концентраций гидроперекиси и метилфенилкарбинола, образующихся при окислении этилбензола, от u/V было показано¹⁷, что эта величина проходит через максимум при изменении скорости подачи этилбензола (рис. 18). В то же время отношение стационарных концентраций гидроперекиси и ацетофенона (АФ) монотонно растет, что можно видеть из приведенной таблицы:

$u, \text{ мл/час}$	0,40	0,55	0,75	0,95	2,0	2,2
$[\text{ROOH}]/[\text{АФ}]$	5,2	5,7	8,1	9,3	15	15,7

* В случае, если продукт реакции не расходуется или расходуется молекулярным путем, эта схема дает результат, в точности идентичный результату, полученному при рассмотрении схемы простой последовательной реакции.

В заключение этого раздела уместно упомянуть, что величина максимальной стационарной концентрации, достигаемой в открытой системе, всегда ниже максимальной концентрации продукта в статических условиях при одинаковых условиях проведения процесса. Так, в последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ стационарная концентрация конечного продукта С равная:

$$[\bar{C}] = \frac{[A_0] k k_1}{(k_1 + u/V)(k_2 + u/V)}$$

всегда меньше максимально возможной концентрации $[C] = [A]_0$ в статических условиях и стремится к ней при уменьшении скорости потока. Для промежуточного продукта В величина максимально возможной стационарной концентрации, достигаемая при скорости потока $u/V = \sqrt{k_1 k_2}$, равна:

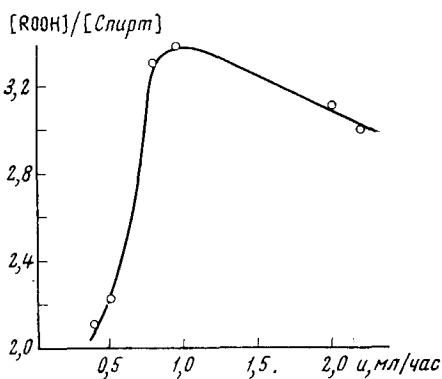


Рис. 18. Зависимость отношения стационарных концентраций гидроперекиси [ROOH] и метилфенилкарбинола от объемной скорости подачи этилбензола с реактор идеального перемешивания при 118°

$$[\bar{B}]_{\max} = \frac{[A]_0 \cdot k_1}{(V\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$$

В то же время для максимальной концентрации этого продукта в статических условиях¹¹ имеем:

$$[B]_{\max} = [A]_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2/(k_2 - k_1)}$$

Обозначив $k_2/k_1 = \kappa$, находим, что отношение максимальной концентрации В в статических условиях к его максимальной концентрации в открытой системе равно:

$$y = \frac{[\bar{B}]_{\max}}{[B]_{\max}} = \frac{\kappa^{\frac{\kappa}{1-\kappa}}}{(\sqrt{\kappa} + 1)^2}$$

Отсюда следует¹⁰, что при любых значениях κ функция $y = y(\kappa)$ меньше единицы, т. е. $[B]_{\max}$ всегда больше $[\bar{B}]_{\max}$.

Приведенные здесь расчеты справедливы, конечно, лишь для простой последовательной реакции. Вопрос о влиянии дальнейшего усложнения системы на соотношение максимальных концентраций в открытой и замкнутой системе требует специального рассмотрения.

V. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ОТ СКОРОСТИ ПОТОКА

Скорость изменения концентрации любого вещества в открытой системе, как уже указывалось выше, равна:

$$\frac{d[C]}{dt} = w_0 + w_p - \frac{u}{V} [C]$$

В стационарном состоянии $(u/V) [C] = w_0 + w_p$. Таким образом, произведение скорости подачи исходных веществ на стационарную концентрацию данного вещества равно скорости накопления этого вещества в реакции. В открытой системе так же, как и в статических условиях, скорость реакции меняется с изменением глубины процесса.

Для реакций первого, второго и третьего порядков скорость реакции (скорость расходования исходного вещества) максимальна при максимальной концентрации исходных веществ⁴⁶. Поэтому наибольшая скорость реакции в этом случае достигается при максимально возможных скоростях подачи исходных веществ. Однако на практике такие скорости используются очень редко из-за трудности выделения продуктов реакции из разбавленных растворов.

Рассмотрим зависимость скоростей накопления промежуточного и конечного продуктов последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ от скорости потока⁸.

Стационарная концентрация промежуточного продукта В равна (см. стр. 20):

$$[\bar{B}] = \frac{[A]_0 k_1 \cdot u/V}{(k_1 + u/V)(k_2 + u/V)}.$$

Следовательно, скорость его накопления:

$$\frac{u}{V} [\bar{B}] = \frac{[A]_0 k_1 (u/V)^2}{(k_1 + u/V)(k_2 + u/V)}$$

с ростом скорости подачи исходных веществ монотонно растет так же, как и в случае реакции $A \rightarrow B$, где В не претерпевает дальнейших превращений.

Для конечного продукта С соответственно имеем:

$$\frac{u}{V} [\bar{C}] = \frac{[A]_0 k_1 k_2 u/V}{(k_1 + u/V)(k_2 + u/V)}; \quad \frac{d(u/V [C])}{d(u/V)} = \frac{[A]_0 k_1 k_2 [k_1 k_2 - (u/V)^2]}{(k_1 + u/V)^2 (k_2 + u/V)^2}$$

Видно, что при $u/V > \sqrt{k_1 k_2}$ производная:

$$\frac{d\left(\frac{u}{V} [\bar{C}]\right)}{d(u/V)} < 0$$

и скорость накопления конечного продукта с ростом u/V падает. При

$$u/V < \sqrt{k_1 k_2} \text{ имеем: } \frac{d(u/V [\bar{C}])}{d(u/V)} > 0,$$

то есть с увеличением скорости подачи исходных веществ величина $u/V [\bar{C}]$ возрастает. Таким образом, зависимость скорости накопления продукта С от u/V проходит через максимум при $u/V = \sqrt{k_1 k_2}$. Заметим, что этой же скорости u/V соответствует максимальная стационарная концентрация промежуточного продукта (см. стр. 20).

В том случае, если в последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ продукт В образуется автокаталитически из своего предшественника, не только скорость накопления С, но и скорость накопления В и даже скорость расходования А с ростом скорости потока должна проходить через максимум⁸. Экстремальная зависимость общей скорости процесса и скорости накопления каждого из продуктов реакции от скорости подачи исходных веществ в открытой системе наблюдается всякий раз, когда кинетическая кривая накопления данного продукта в статических условиях имеет S-образный вид.

При окислении циклогексанона в открытой системе было показано, что скорость накопления адипиновой кислоты с ростом величины u/V сначала возрастает, а затем, достигнув максимума, падает¹⁵ (рис. 19). Аналогичные экстремальные зависимости скорости расходования углеводорода и накопления каждого из продуктов реакции с ростом величины u/V наблюдались также при окислении *n*-декана при температуре 140° (рис. 20)⁸. Из рис. 20 видно, что скорости накопления всех продуктов реакции, в том числе и скорость накопления первого промежуточного продукта — гидроперекиси — проходят через максимум. Максимумы на зависимостях скоростей накопления всех продуктов от скорости потока сдвинуты друг относительно друга и достигаются при различных скоростях потока.

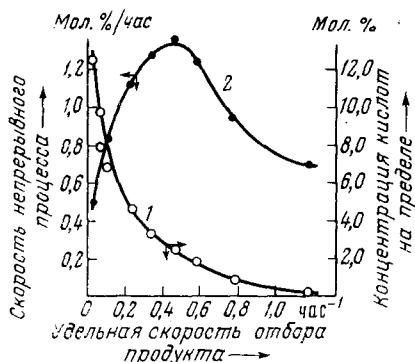


Рис. 19. Зависимость стационарной концентрации адипиновой кислоты (1) и скорости ее накопления (2) в непрерывном процессе окисления циклогексанона от удельной скорости подачи циклогексанона при 110°

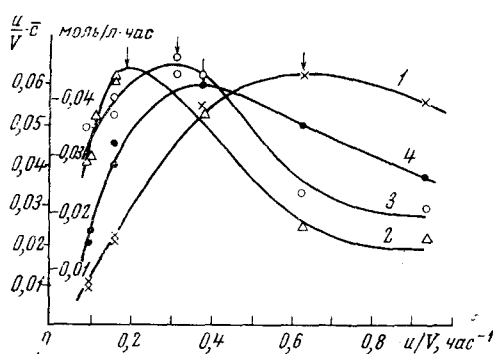


Рис. 20. Зависимость скоростей накопления гидроперекисей (1) кислот (2), кетонов (3), спиртов (4) от скорости подачи *n*-декана при его окислении в реакторе идеального смешения, при 140°. Внешняя шкала — кислоты и перекиси, внутренняя — спирты и кетоны

На примере простой последовательности реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$ было показано¹⁰, что максимальные скорости накопления отдельных продуктов реакции должны наблюдаться при разных значениях u/V . Для накопления C и D можно написать следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - (k_3 + u/V)[C] = 0; \quad \frac{d[D]}{dt} = k_3[C] - \frac{u}{V}[D] = 0$$

Отсюда скорости накопления этих продуктов равны:

$$\frac{u}{V}[\bar{C}] = \frac{k_2[\bar{B}]u/V}{(k_3 + u/V)}; \quad \frac{u}{V}[\bar{D}] = k_3[\bar{C}] = \frac{k_2k_3[\bar{B}]}{(k_3 + u/V)}$$

Максимальная скорость накопления продукта D достигается при условии $\frac{d}{d(u/V)} \left[\frac{[\bar{B}]}{(k_3 + u/V)} \right] = 0$; максимальная скорость накопления C — при условии:

$$\frac{d \left[\frac{u}{V} [C] \right]}{d(u/V)} - k_2 \frac{u}{V} \frac{d}{d(u/V)} \left[\frac{[\bar{B}]}{(k_3 + u/V)} \right] + \frac{k_2[\bar{B}]}{(k_3 + u/V)} = 0$$

В точке $d\left[\frac{u}{V}[\bar{D}]\right]/d\left(\frac{u}{V}\right) = 0$ величина $d[u/V[\bar{C}]]/d(u/V) > 0$, т. е. максимальная скорость накопления С достигается при больших значениях u/V , чем максимальная скорость накопления D. В том случае, если одна из стадий в последовательности, или все стадии этого процесса являются автокаталитическими, максимумы скоростей накопления отдельных продуктов также наблюдаются при различных скоростях потока.

Как уже отмечалось выше, максимальная скорость накопления любого конечного продукта простой последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ достигается при той же скорости подачи исходных веществ, что и максимальная стационарная концентрация промежуточного вещества, являющегося непосредственным предшественником данного конечного продукта (стр. 25), независимо от того, является ли превращение В в С единственным путем расходования В или последнее может расходоваться по нескольким направлениям. Такое свойство открытой системы позволило предложить способ определения путей образования конечных продуктов реакции.

Способ заключается в сопоставлении максимумов на зависимостях скоростей накопления конечных продуктов и стационарных концентраций промежуточных веществ от скорости потока. В случае, если эти максимумы достигаются при одной и той же скорости потока, можно считать, что промежуточное вещество является непосредственным предшественником данного конечного продукта⁸.

Описанный способ определения путей образования конечных продуктов, однако, не является общим и требует тщательного анализа схемы и условий проведения процесса. Так, в случае автокаталитической последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, где продукт реакции В ускоряет расходование вещества С, максимальная скорость накопления D и максимальная стационарная концентрация С должны достигаться при разных значениях u/V . Однако некоторое видоизменение метода позволяет определить пути образования D и в этом случае¹⁰.

Анализ схемы цепного процесса окисления в жидкой фазе, где продукт D образуется цепным путем при участии свободных перекисных радикалов RO_2^\cdot , образующихся при распаде В (с константой k_2'), показывает, что в этом случае скорость накопления D равна: $u/V[\bar{D}] = k_3[\bar{C}][RO_2^\cdot]$ или, соответственно,

$u/V[\bar{D}] = k_3 \sqrt{\frac{k_2'}{k_6} [\bar{B}][\bar{C}]}$, поскольку при квадратичной рекомбинации радикалов (с константой k_6) имеем $[RO_2^\cdot] = \sqrt{k_2'[\bar{B}]/k_6}$.

Так как изменение скорости потока влияет на величину В, то максимумы на зависимостях $u/V[\bar{D}] = f_1(u/V)$ и $u/V[\bar{C}] = f_2(u/V)$ совпадать не будут. Однако, если в систему, наряду с исходными веществами подавать также какое-либо вещество, обеспечивающее достаточно большую скорость образования радикалов RO_2^\cdot , так что $\omega_i > k_2'[\bar{B}]$, то имеем:

$$u/V[\bar{D}] = k_3[\bar{C}][RO_2^\cdot] = \frac{k_3[\bar{C}]}{\sqrt{k_6}} \sqrt{\omega_i}$$

Изменяя концентрацию инициатора так, чтобы при изменении скорости потока величина ω_i оставалась постоянной, получим совпадение максимумов на указанных зависимостях. Метод был проверен на примере реакции окисления этилбензола¹⁷. (Предварительно было показано, что ацетофенон образуется непосредственно из метилфенилкарбинола и не образуется при распаде гидроперекиси (см. ниже)).

На рис. 21 представлена зависимость скоростей накопления ацетофенона и стационарных концентраций гидроперекиси этилбензола и метилфенилкарбинола от скорости подачи этилбензола. Скорость инициирования цепей в интервале изменения u/V от 0,096 до 0,041 час⁻¹ поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 4\%$. Как видно из рис. 21,

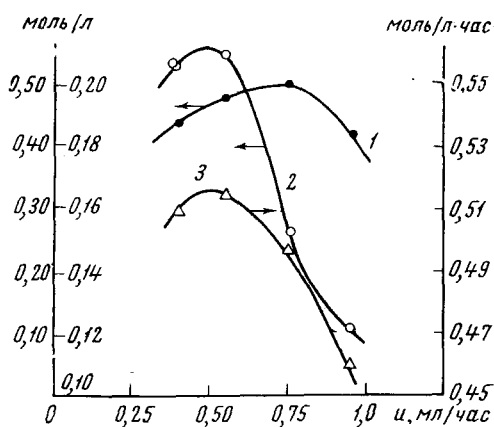
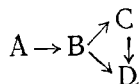


Рис. 21. Зависимость стационарных концентраций гидроперекиси (1) и метилфенилкарбинола (2) и скорости накопления ацетофенона (3) от скорости подачи этилбензола, 118°

максимальная скорость накопления ацетофенона достигается при том же значении u/V , что и максимальная стационарная концентрация метилфенилкарбинола.

В тех случаях, когда конечный продукт в сложной последовательно-параллельной реакции образуется двумя или несколькими параллельными путями, также можно установить пути его образования. Так, например, было показано¹⁰, что в последовательно-параллельной реакции:



максимальная стационарная концентрация вещества В достигается при том же значении u/V , что и скорость накопления суммы продуктов С и D.

VI. ПРОВЕДЕНИЕ РЕАКЦИЙ В РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ КАК СПОСОБ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучение кинетических закономерностей реакций в реакторах идеального перемешивания позволяет по зависимости стационарных концентраций промежуточных веществ и скоростей накопления конечных продуктов от скорости потока судить о путях образования конечных продуктов в системе. Это, однако, не единственная возможность, которую предоставляют открытые системы для изучения механизма реакций и скоростей образования продуктов.

Одним из наибольших преимуществ, представляемых открытыми системами, является то, что использование безградиентных реакторов дает возможность изучить реакцию при полностью постоянных экспериментальных условиях. Дело в том, что изменение условий по ходу опыта создает определенные трудности для интерпретации получаемых результатов. Влияние такого рода факторов, как рН среды, диэлектрическая проницаемость и др. гораздо легче установить при проведении реакции в открытой системе, где можно сколько угодно долго поддерживать в системе постоянные условия.

Значительное преимущество предоставляют такие системы и для изучения быстрых химических реакций. Так, например, этот метод был применен для изучения быстрой химической реакции взаимодействия ионов двухвалентного железа с тиосульфатом натрия⁴⁷. Реакция осуществляется через промежуточный комплекс, имеющий фиолетовую окраску. В статических условиях окрашивание чрезвычайно быстро исчезает, и снять спектр этого соединения оказывается практически невозможным. Для получения спектра промежуточного комплекса реакцию проводили в открытой системе при отдельной подаче в сосуд растворов

тиосульфата натрия и соли железа. При достаточно больших скоростях достигалось интенсивное фиолетовое окрашивание, устойчивое во времени, что позволило снять спектр поглощения образующегося комплекса. Было определено также время жизни комплекса, оказавшееся равным 10 сек.

Достижение стационарных концентраций при проведении химических реакций в безградиентных реакторах упрощает математический анализ системы кинетических уравнений, описывающих процесс. Это, в свою очередь, значительно облегчает задачу определения констант скоростей реакций различных порядков по известным величинам концентраций компонентов реакции.

1. Определение констант скоростей реакций простых типов

Константы скорости реакций первого порядка в открытых системах могут быть определены достаточно просто⁵⁰ как по величине стационарной концентрации исходного или конечного вещества [см. формулы (12) и (13)], так и по времени достижения концентрации, равной половине величины стационарной концентрации [см. (3а)]. Приведенные формулы не учитывают возможного изменения объема в ходе реакции. Между тем большинство химических реакций в газовой фазе, подчиняющихся закону первого порядка, сопровождаются изменением объема. В этом случае использование формул (13) и (12) становится невозможным из-за неравенства скоростей отбора продуктов и подачи исходных веществ, и следует пользоваться⁵¹ формулой:

$$k_1 = \frac{(u/V)[A]_0 - (u/V)_1[\bar{A}]}{[\bar{A}]}$$

где u/V — скорость подачи, а $(u/V)_1$ — скорость отбора исходного вещества А из системы.

Видно, что для определения скоростей процесса достаточно знать лишь скорость газа на входе и на выходе из сосуда. В то же время изменение объема в ходе процесса сильно затрудняет изучение реакций в ламинарном потоке, так как в этом случае необходимо знать закон изменения объема по всей длине сосуда.

В качестве примера определения константы скорости реакции первого порядка можно привести распад хлорциклогексана (А) в газовой фазе, идущий с выделением элементарного хлора⁵². За реакцией следили по изменению концентрации хлора.

Так как процесс идет с изменением объема, скорость отбора хлора из системы не равна скорости подачи хлорциклогексана. Для скорости изменения концентрации Cl_2 можно записать:

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_1[A] - \frac{u_{Cl_2}}{V}[Cl_2].$$

где u_{Cl_2} — объемная скорость отбора Cl_2 из системы.

После установления стационарной концентрации Cl_2 , когда $d(Cl_2)/dt = 0$, определение константы k_1 проводится по формуле.

$$k_1 = \frac{u_{Cl_2}}{V} \frac{[Cl_2]}{[\bar{A}]}$$

Полученная величина константы скорости разложения хлорциклогексана совпала с величиной, определенной ранее в статических условиях, что может служить доказательством возможности определения констант скоростей реакций таким методом.

Аналогично реакции распада хлорциклогексана был изучен пиролиз этилацетата, также идущий по закону первого порядка с изменением объема⁵³. В температурном интервале 376—531° была определена константа скорости реакции и отмечено изменение энергии активации реакции с ростом температуры.

Возможность определения констант скоростей бимолекулярных реакций была подробно рассмотрена на примере реакции $A + B \xrightarrow{k} C$. В этом случае определение константы k возможно, если измеряется константа хотя бы одного из присутствующих в системе веществ (например, C), известны начальные концентрации A и B , a_0 и b_0 в поступающей в сосуд смеси и скорость подачи A и B в систему⁵⁰. Так, если вещества A и B подаются в систему с различными объемными скоростями u_A и u_B , а продукт реакции выводится из системы со скоростью $u = u_A + u_B$, определение константы проводится по формуле:

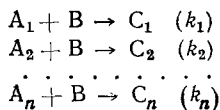
$$c = \frac{(V/u) k (u_A \cdot a_0 - u \cdot c) (u_B \cdot b_0 - u \cdot c)}{u^2}.$$

Впервые константа скорости бимолекулярной реакции в безградиентном реакторе, как уже указывалось выше, была измерена Боденштейном¹.

В реакторе идеального смешения облегчается задача определения констант скоростей не только простых, но и сложных многостадийных реакций, к числу которых относятся последовательные, параллельные и последовательно-параллельные реакции.

Для ряда параллельных реакций могут быть определены индивидуальные константы скорости каждого процесса.

В одном из наиболее простых случаев, например, при протекании в системе нескольких параллельных реакций по схеме:



определение каждой из констант возможно, если провести процесс при различных скоростях подачи исходных веществ, измеряя при этом только стационарную концентрацию исходных веществ.

Действительно, скорость изменения концентрации B равна:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A_1][B] - k_2[A_2][B] - \dots - k_n[A_n][B] - \frac{u}{V}[B] + \frac{u}{V}[B]_0 \quad (15)$$

При $\frac{d[B]}{dt} = 0$ уравнение (15) превращается в алгебраическое уравнение, в котором все k_i могут быть определены, если имеется n таких уравнений.

В том случае, если параллельные реакции идут в газовой фазе и сопровождаются изменением объема, формулы для расчета индивидуальных констант несколько усложняются⁵¹.

Константы скорости параллельных реакций были определены для случая газофазного разложения $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OSOC}_l$ и $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OSOC}_l$, сопровождающегося изменением объема^{52, 53}. При нагревании газообразных $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OSOC}_l$ и $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OSOC}_l$ до высоких температур может идти либо реакция замещения, либо распад молекулы с образованием олефинов; в случае $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OSOC}_l$ возможно образование двух стереоизомерных соединений — *транс*-бутена-2 и *цис*-бутена-2. Проведение этих процессов

в открытой системе позволило определить константы скоростей каждой из параллельных стадий при различных температурах.

В случае простой последовательной реакции типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ при одной скорости подачи исходных веществ обе константы могут быть определены по величинам стационарных концентраций исходного (А) и промежуточного (В) веществ по уравнениям*:

$$-k_1[\bar{A}] - \frac{u}{V}[\bar{A}] + \frac{u}{V}[A]_0 = 0 \quad (16)$$

$$k_1[\bar{A}] - k_2[\bar{B}] - \frac{u}{V}[\bar{B}] = 0 \quad (17)$$

Если концентрация промежуточного вещества не может быть измерена, то определение констант k_1 и k_2 возможно по стационарным концентрациям конечного продукта реакции (С) при различных скоростях подачи исходных веществ по формуле:

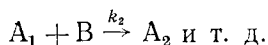
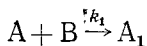
$$[\bar{C}] = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{(k_1 + u/V)(k_2 + u/V)}$$

или

$$\frac{1}{u/V} \left\{ \frac{1}{[\bar{C}]} - \frac{1}{[A]_0} \right\} = \frac{1}{k_1 k_2} (k_1 + k_2) + \frac{1}{k_1 k_2} \cdot \frac{u}{V}$$

В последнем случае, откладывая зависимость $\frac{1}{u/V} \left(\frac{1}{[\bar{C}]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$ от u/V , можно раздельно определить величины k_1 и k_2 .

Определение констант скоростей всех стадий процесса возможно и в том случае, если в системе идет последовательная бимолекулярная реакция с участием в каждой из стадий процесса одного общего компонента⁵⁴. Подробно возможность определения констант скоростей последовательных бимолекулярных реакций была рассмотрена на примере реакций хлорирования, идущих по схеме:



В этом случае константа k_1 может быть определена по формуле:

$$k_1 = \frac{u}{V \cdot a \cdot x} (1 - a) \quad (18)$$

где a — мольная доля А в реакторе на стационарном режиме, а x — число молей Cl_2 , прореагировавших на 1 моль израсходованного исходного вещества А. Величина x равна сумме мольных долей каждого хлорсодержащего продукта реакции, взятых с соответствующими коэффициентами:

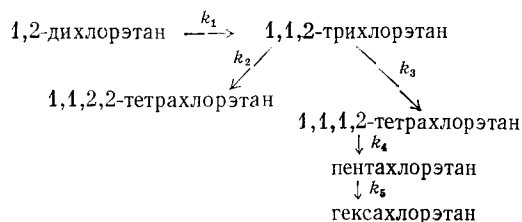
$$x = a_1 + 2a_2 + 3a_3 + \dots + na_n$$

Константа k_2 может быть определена, если известны мольные доли А и A_1 в стационарном режиме:

$$k_2 = \frac{u}{V} \cdot \frac{1}{a_1 x} (1 - a_1 - a_2). \quad (19)$$

* Использование аналогичного метода в статических условиях требует графического дифференцирования кинетических кривых расходования А и накопления В, что снижает точность определения констант.

Приведенные выше формулы (18) и (19) были использованы для определения констант скоростей хлорирования 1,2-дихлорэтана при 100°, идущего по схеме:



При хлорировании 1,2-дихлорэтана были определены константы k_1, k_2, k_3 и показано, что 1,1,2,2-тетрахлорэтан не подвергается дальнейшему хлорированию. Константы k_4 и k_5 были измерены при хлорировании 1,1,2-трихлорэтана⁵⁵ и 1,1,1,2-тетрахлорэтана⁵⁶ в аналогичных условиях.

Проведение процесса в открытых системах позволяет определять не только константы скорости, но и порядок реакции.

В том случае, если в открытой системе идет реакция n -ого порядка по некоторому компоненту, например:



то проводя процесс при разных скоростях подачи исходных веществ $(u/V)_1$ и $(u/V)_2$, получим для стационарных концентраций $[\bar{A}]_1$ и $[\bar{A}]_2$ выражения:

$$k[\bar{A}]_1^n = \left(\frac{u}{V}\right)_1 ([A]_0 - [\bar{A}]_1) \quad (20)$$

$$k[\bar{A}]_2^n = \left(\frac{u}{V}\right)_2 ([A]_0 - [\bar{A}]_2) \quad (21)$$

Деля почленно (20) на (21) и логарифмируя, получим:

$$n \lg \frac{[\bar{A}]_1}{[\bar{A}]_2} = \lg \left\{ \frac{u_1}{u_2} \cdot \frac{([A]_0 - [\bar{A}]_1)}{([A]_0 - [\bar{A}]_2)} \right\}$$

Тангенс угла наклона прямой в координатах:

$$\lg \frac{[\bar{A}]_1}{[\bar{A}]_2} - \lg \left\{ \frac{u_1}{u_2} \cdot \frac{([A]_0 - [\bar{A}]_1)}{([A]_0 - [\bar{A}]_2)} \right\}$$

равен порядку реакции n .

Следует отметить, что определение порядка реакции в открытых системах представляет собой гораздо более трудоемкую задачу, нежели определение порядка реакции в статических условиях, так как требует проведения большого числа опытов, тогда как в статических условиях в одном опыте получается кинетическая кривая с практически неограниченным числом точек. Тем не менее в ряде сложных процессов определение порядка по какому-нибудь компоненту лучше проводить в открытых системах. К числу таких реакций следует отнести все те процессы, где изменение состава продуктов по ходу реакции меняет кажущийся порядок реакции.

Так, например, порядок реакции полимеризации стирала в присутствии инициатора — перекиси бензоила — не был точно установлен. По одним данным считалось, что порядок этой реакции по мономеру равен 1, а по другим — 1,5. Изучение этого процесса в открытых системах показало¹², что в зависимости от состава реагирующей смеси кажущийся порядок реакции по мономеру меняется от 1,18 до 1,36.

Одним из наиболее ценных для изучения механизма химических реакций свойств открытых систем является возможность изучать реакции в большем температурном интервале по сравнению с реакциями в статических условиях. При этом температурный интервал может быть увеличен по сравнению с реакциями в статических условиях как за счет снижения, так и за счет увеличения температуры проведения процесса.

При изучении реакций в открытых системах возникает возможность проводить процессы при очень малых степенях конверсии, которые в статических условиях не могут быть использованы из-за аналитических трудностей. В незамкнутых системах из-за практически неограниченных объемов газов или жидкостей, выходящих из реактора, возникает возможность накопить и при малых степенях превращения аналитически обнаружимые количества продуктов. Это создает возможность значительно снизить температуру реакции по сравнению со статическими условиями.

В то же время непрерывная подача исходных веществ в систему предотвращает возможность полного выгорания исходных веществ и создает условия для проведения реакций в открытых системах при значительно более высоких температурах, чем в статике.

Так, при исследовании⁵² термического распада хлорциклогексана в газовой фазе в проточном реакторе с перемешиванием удалось увеличить температуру от 385° (максимальная температура, при которой изучался распад этого вещества в статических условиях) до 476°, т. е. почти на 100°.

Изучение распада этилацетата в открытых системах в большом температурном интервале дало возможность обнаружить изменение механизма пиролиза с ростом температуры⁵³. При высоких температурах (>500°) энергия активации пиролиза равна 44 ккал/моль, а при снижении температуры до 376—414° энергия активации падает до 41 ккал/моль.

Возможность, которую предоставляют открытые системы для определения констант скоростей реакций простого типа, а также параллельных и последовательных реакций несомненно является достоинством этих систем. Однако в большинстве случаев, особенно для реакций простых типов, эти константы могут быть легко определены и в статических условиях.

Преимущество «открытых» систем перед другими способами проведения процесса предстает наиболее ярко, когда возникает необходимость изучения сложных реакций. Изменение условий по ходу процесса (например, изменение ионной силы раствора, диэлектрической постоянной, рН среды и т. д.) делает определение констант скоростей в статических условиях крайне неточным и затрудняет интерпретацию полученных результатов. Для поддержания постоянной ионной силы раствора, рН среды и т. д. в статических условиях используются специальные методы (например, использование буферных растворов или непрерывное подтитрование растворов по ходу процесса, что меняет объем системы и тем самым вносит дополнительные трудности).

Открытые системы позволяют проводить процесс при неизменных в течение длительного времени условиях, тем самым давая возможность точного измерения скорости реакции при строго фиксированном составе реагирующей смеси. В качестве примера можно привести реакцию бромирования ацетона в условиях идеального перемешивания⁵⁷. Константа скорости этого процесса, определенная из схемы простой последовательной реакции, значительно изменяется с изменением глубины реакции, что позволило авторам сделать вывод о необходимости усложнения принятой в литературе схемы этой реакции.

2. Определение скоростей реакций, протекающих с участием активных промежуточных веществ

Описанный выше метод определения констант скоростей отдельных стадий параллельных и последовательных реакций не всегда можно использовать для определения скоростей цепных реакций, идущих при участии активных промежуточных частиц, концентрацию которых часто не удается измерить.

Кинетика накопления промежуточного вещества В в цепных последовательных реакциях, например $A \xrightarrow{RO_2} B \xrightarrow{RO_2} C$ в открытой системе описывается уравнением:

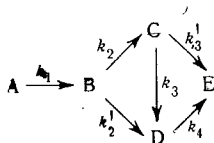
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[RO_2][A] - k_2[RO_2][B] - \left(\frac{u}{V}\right)[B] = 0 \quad (22)$$

Если величина стационарной концентрации исходного вещества А известна, то, пользуясь наряду с уравнением (22) уравнением (23) для расходования А:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[RO_2][A] - \frac{u}{V}([A] - [A]_0) = 0 \quad (23)$$

можно определить произведение $k_1[RO_2]$ и $k_2[RO_2]$, а следовательно и раздельно скорости образования и расходования В при одной скорости подачи веществ. В общем случае, если число неизвестных констант скоростей больше, чем число определяемых концентраций компонентов реакции, нельзя определить скорости образования и расходования вещества, проводя эксперимент при одной скорости потока.

Так, например, последовательность реакций



на стационарном режиме может быть описана системой пяти уравнений с шестью неизвестными константами, и определение всех констант становится возможным лишь при проведении реакции с несколькими различными скоростями.

Однако в ряде случаев изменение скорости потока сложным образом изменяет концентрацию свободных радикалов, и раздельное определение скоростей образования и расходования промежуточных веществ становится невозможным.

Для определения скоростей образования и расходования продуктов в цепных реакциях в настоящее время с большим успехом используется кинетический метод меченых атомов, основанный на введении в систему небольших добавок промежуточных веществ, меченных радиоактивным изотопом⁵⁸. Метод, однако, достаточно трудоемок, требует выделения данного промежуточного вещества из сложной смеси продуктов реакции, что зачастую является довольно трудноразрешимой задачей. Использование метода меченых атомов в открытой системе⁵⁹ немного облегчает эту задачу.

Недавно был предложен новый метод определения скоростей образования промежуточных веществ⁶⁰. Метод заключается в следующем. Реакцию проводят в открытой системе до момента установления стационарного состояния. Затем в реакционный сосуд наряду с исходным веществом начинают подавать некоторое количество того промежуточного

вещества, скорость образования и расходования которого желательно измерить. Объемная скорость подачи вещества в сосуд не должна изменяться. В этом случае стационарные концентрации исходного вещества и разветвляющего продукта (а следовательно, и стационарная концентрация свободных радикалов) не изменяются, так как скорость подачи исходных веществ остается постоянной. Разность стационарных концентраций промежуточного вещества, устанавливающихся в обоих случаях, позволяет определить скорости образования и расходования его в системе*.

В последовательной реакции $A \xrightarrow{RO_2\cdot} B \xrightarrow{RO_2\cdot} C$ стационарная концентрация продукта В при подаче только исходного вещества А описывается уравнением

$$k_1 [RO_2\cdot] [\bar{A}] - k_2 [RO_2\cdot] [\bar{B}] - \frac{u}{V} [\bar{B}] = 0 \quad (24)$$

а при подаче растворов, содержащих добавку вещества В в концентрации $[B]_0$, имеем:

$$k_1 [RO_2\cdot] [\bar{A}] - k_2 [RO_2\cdot] [\bar{B}]_1 - \frac{u}{V} [\bar{B}]_1 + \frac{u}{V} [B]_0 = 0 \quad (25)$$

Стационарные концентрации А и $RO_2\cdot$, как указывалось выше, не изменяются при подаче в систему раствора, содержащего В. Решение системы уравнений (24) и (25) дает:

$$\left(1 + \frac{k [RO_2\cdot] V}{u}\right) = \frac{[B]_0}{[\bar{B}]_1 - [\bar{B}]} \quad (26)$$

Для реакции первого порядка, откладывая зависимость $([\bar{B}]_1 - [B])$ от $[B]_0$, можно определить по наклону прямой величину $k_2 [RO_2\cdot]$ и далее вычислить $k_1 [RO_2\cdot]$, а также отношение констант скоростей образования и расходования В.

В случае, если вещество В расходуется по n -ому порядку, формула (26) приобретает вид:

$$\frac{k_2 [RO_2\cdot] V}{u} = \frac{[B]_0 + [\bar{B}]^n - [\bar{B}]_1^n}{[\bar{B}]_1 - [\bar{B}]} \quad (27)$$

Использование этого метода при изучении автоокисления n -декана и этилбензола позволило измерить отношение констант скоростей взаимодействия радикалов $RO_2\cdot$ со спиртом, гидроперекисями и углеводородом⁶⁰⁻⁶².

Так, например, для определения скорости образования метилфенилкарбинола в процессе окисления этилбензола были проведены опыты с подачей в сосуд растворов метилфенилкарбинола в этилбензоле, содержащих 0,106 и 0,17 моль/л спирта. Как видно из рис. 22, стационарная концентрация спирта (1) и ацетофенона (3) возрастает. Постоянство концентрации гидроперекиси (см. рис. 22, прямая 2) свидетельствует о том, что концентрация радикалов при всех добавках спирта не изменяется. Полученные значения стационарных концентраций метилфенилкарбинола (В) представлены на рис. 23 в координатах $([\bar{B}]_1 - [B]) - [B]_0$. Из угла наклона полученной прямой вычислена величина $k_2 [RO_2\cdot] = 0,15 \text{ мин}^{-1}$.

С применением этого же метода были измерены скорости образования и расходования продуктов катализированного стеаратом кобальта про-

* Метод неприменим в том случае, если введение промежуточного вещества влияет существенным образом на скорость разветвления цепей.

цесса окисления *n*-декана и показано, что в этом процессе большая часть спиртов, кетонов и кислот образуется не при распаде гидроперекиси (как это происходит в отсутствие катализатора⁴⁴), а непосредственно из радикала RO_2^{\cdot} ⁶³.

Изменение стационарной концентрации конечного продукта, С, образующегося из В при изменении концентрации В в подаваемом в сосуд растворе, позволяет определить скорость образования С из В даже в том случае, если вещество С образуется несколькими параллельными путями. Действительно, скорость

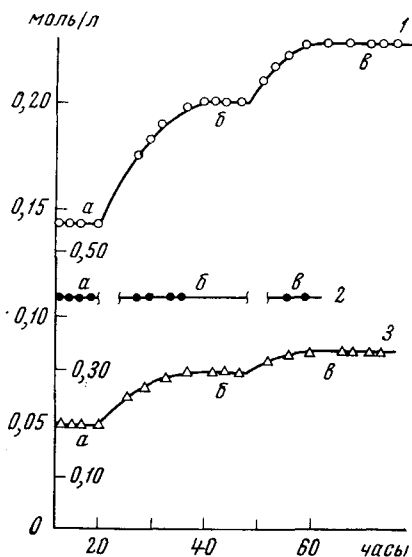


Рис. 22. Кинетические кривые накопления спирта (1), гидроперекиси (2) и кетона (3) при окислении этилбензола в реакторе идеального смешения при подаче этилбензола (участки а) и растворов метилфенилкарбинола в этилбензоле, содержащих 0,106 моль/л (участки б) и 0,17 моль/л спирта (участки в). Скорость потока 0,102 час.⁻¹, 118°. Внешняя шкала — спирты и кетоны, внутренняя — гидроперекиси

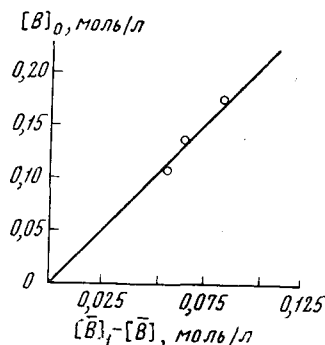


Рис. 23. Зависимость разности стационарных концентраций спиртов в опытах с подачей метилфенилкарбинола ($[B]_1$) и чистого этилбензола ($[B]$) от концентрации метилфенилкарбинола в подаваемом в сосуд растворе ($[B]_0$). Скорость потока 0,102 час.⁻¹ при 118°

накопления С при подаче чистых исходных веществ равна:

$$\frac{d[C]}{dt} = w_{\text{обр.}}^1 + k[RO_2^{\cdot}][\bar{B}] - \frac{u}{V}[C] = 0$$

а при подаче в систему раствора В имеем

$$\frac{d[C]}{dt} = w_{\text{обр.}}^1 + k[RO_2^{\cdot}][B]_1 - \frac{u}{V}[C]_1 = 0,$$

где $w_{\text{обр.}}^1$ — скорость образования С из всех продуктов, кроме В. Отсюда скорость образования С из В равна:

$$k[RO_2^{\cdot}][B] = \frac{(u/V)([\bar{C}] + [\bar{C}]_1)[\bar{B}]}{([\bar{B}]_1 + [\bar{B}])}$$

Таким путем по величинам стационарных концентраций ацетофенона (конечный продукт при окислении этилбензола в отсутствие катализатора^{17, 62}) при различных концентрациях метилфенилкарбинола в подаваемом в сосуд растворе была рассчитана скорость образования ацетофенона из метилфенилкарбинола и показано, что при окислении этилбензола

единственным путем образования кетона является окисление метилфенилкарбинола⁶².

Зачастую смесь продуктов реакции содержит не только различные функциональные производные, но и большое число изомерных продуктов, отличающихся не только строением углеродного скелета, но и положением функциональной группы в молекуле. Определение скорости образования и расходования каждого из изомеров при проведении реакции в статических условиях представляет собой чрезвычайно трудную задачу прежде всего потому, что требует выделения каждого из изомеров из сложной смеси продуктов реакции.

Проведение процесса в открытой системе позволяет определять скорость расходования каждого из изомеров, анализируя содержание в системе суммы изомеров^{64, 65}.

Пусть в реакции образуются различные изомерные продукты B_1, B_2, \dots, B_n . Необходимо определить константу скорости расходования некоторого k -го компонента B_k . Тогда для скорости накопления суммы изомеров имеем:

$$\frac{d[B]}{dt} = \sum_{j=1}^n k_j [\bar{A}_j] - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n k_i [RO_2^*] [\bar{B}_i] - k_k [RO_2^*] [\bar{B}_k] - \frac{u}{V} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n [\bar{B}_i] - \left(\frac{u}{V}\right) [\bar{B}_k] = 0 \quad (28)$$

При подаче в систему изомера B_k в концентрации $[B_k]_0$ стационарные концентрации всех изомеров, кроме B_k , не изменяются, и накопление суммы изомеров будет описываться системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} = & \sum_{j=1}^n k_j [\bar{A}_j] - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n k_i [RO_2^*] [\bar{B}_i] - k_k [RO_2^*] [\bar{B}_k]_1 + \\ & + \frac{u}{V} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n [\bar{B}_i] - \frac{u}{V} [\bar{B}_k]_1 + \frac{u}{V} [B_k]_0 = 0 \end{aligned} \quad (29)$$

Вычитая (28) из (29), имеем:

$$\begin{aligned} & -k_k [RO_2^*] \{[\bar{B}_k]_1 - [\bar{B}_k]\} - \frac{u}{V} \{[\bar{B}_k]_1 - [\bar{B}_k]\} + \frac{u}{V} [B_k]_0 = 0 \\ k_k [RO_2^*] = & \frac{u}{V} \frac{[\bar{B}_k]_1 + [\bar{B}_k] + [B_k]_0}{[\bar{B}_k]_1 - [\bar{B}_k]} = \frac{u}{V} \left\{ -1 + \frac{[B_k]_0}{[\bar{B}_k]_1 - [\bar{B}_k]} \right\} \end{aligned}$$

но

$$[\bar{B}_k]_1 - [\bar{B}_k] = \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n [\bar{B}_i] + [\bar{B}_k]_1 - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n [\bar{B}_i] - [\bar{B}_k] = [\bar{B}_1] - [\bar{B}]$$

где $[\bar{B}_1]$ и $[\bar{B}]$ — суммарные концентрации всех изомеров В. Следовательно,

$$k_k [RO_2^*] = \frac{u}{V} \left\{ -1 + \frac{[B_k]_0}{[\bar{B}]_1 - [\bar{B}]} \right\}$$

Метод был использован для определения реакционной способности изомерных деканолов⁶⁵ в процессе окисления n -декана при 140°. После установления стационарной концентрации спиртов при подаче в сосуд чистого n -декана (рис. 24 кривая 1, участок 1) начинали подавать n -декан, содержащий 0,205 моль/л деканола-2. После установления нового стационарного состояния (прямая 1, 2) подачу деканола-2 прекращали

и начинали подавать такой же раствор деканола-4 (прямая I, 3), а затем и деканола-5 (прямая I, 4).

Так как стационарные концентрации суммы спиртов при подаче в сосуд всех трех спиртов совпадают, можно сделать вывод, что реакционная способность всех деканолов по отношению к радикалу RO_2 одинакова.

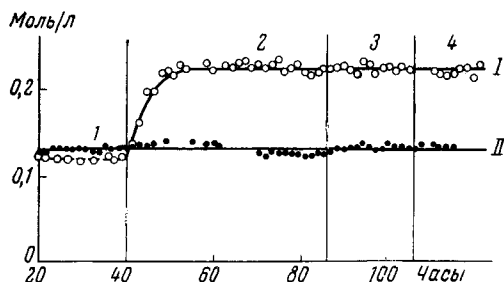


Рис. 24. Стационарные концентрации спиртов (I) и гидроперекисей (II) при окислении *n*-декана в открытой системе при 140° и скорости потока $2,7 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$. Участок 1 — подача *n*-декана, не содержащего спирта; 2 — подача раствора, содержащего 0,205 моль/л, деканола-2 в *n*-декане; 3 — подача раствора, содержащего 0,205 моль/л деканола-4 в *n*-декане; 4 — подача раствора, содержащего 0,205 моль/л деканола-5 в *n*-декане

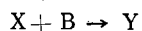
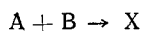
* * *

Целью настоящего обзора было рассмотрение кинетики протекания реакций в реакторах идеального смешения и тех возможностей, которые предоставляют такие системы для изучения механизма сложных химических реакций. В связи с этим из большого литературного материала были рассмотрены лишь те работы, которые давали возможность сформулировать или обосновать некоторые закономерности открытых систем.

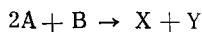
Исследование кинетики реакций в реакторах идеального смешения позволяет делать весьма существенные выводы

для выбора режимом проведения тех или иных процессов. Так, если скорость накопления продукта проходит через максимум, то проводя процесс в реакторах идеального смешения, можно постоянно поддерживать максимальную скорость процесса. В этом случае процесс выгоднее проводить в открытой системе, а не в статических условиях^{18, 66}.

Иногда для получения максимальных выходов важно изменять условия проведения реакции по ходу процесса, что особенно удобно делать, проводя реакцию в ряде последовательно соединенных реакторов идеального смешения. Подобный способ проведения процесса позволяет зачастую значительно увеличить эффективность процесса⁶⁶⁻⁷⁰. Например, в последовательности процессов



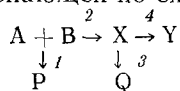
по которой протекают, в частности, реакции хлорирования, наибольший выход *X* получается в случае, если объемы всех реакторов одинаковы. Если основной и побочный продукты образуются по двум параллельным реакциям разного порядка:



то наибольший выход *X* получается при постепенном увеличении объемов реактора от предыдущего к последующему¹⁸.

Большинство сложных реакций (последовательных и последовательно-параллельных) протекает через множество стадий, каждая из которых характеризуется определенной энергией активации и, следовательно, требует для своего проведения определенных температур. Возможность изменения температуры по ходу процесса может приводить к очень значительному увеличению выходов процессов.

Влияние изменения температуры было продемонстрировано¹⁸ на примере модельной реакции, протекающей по схеме:



в двух последовательно соединенных реакторах идеального смешения; Y — целевой продукт. Расчетным путем было показано, что если температура в обоих реакторах одинакова, выход конечного продукта не может превышать 20—25%, в то же время, поддерживая различную температуру в обоих реакторах, можно увеличить выход до 60%, т. е. в 2,5—3 раза¹⁸.

Другим примером благоприятного влияния изменения температуры на ход процесса является каталитическое окисление SO₂ в SO₃^{68—69}.

Если задаться некоторой определенной степенью превращения (например, 97%) и проводить реакцию в ряде последовательно соединенных реакторов идеального смешения, поддерживаемых при разных температурах, то можно значительно снизить количества используемого катализатора.

Если проводить процесс в одном реакторе идеального смешения при 447,6° до степени превращения SO₂ в SO₃, равной 97%, расход катализатора на 1 кг·моль/час составит 0,633 м³.

Если же проводить процесс в двух последовательно-соединенных реакторах, так что в первом из них при T=480° достигается 92% превращения, а во втором SO₂ доокисляется до SO₃ при T=447,6°, то при суммарной степени превращения 97% расход катализатора на 1 кг·моль SO₂ в час составит всего 0,0577 м³, т. е. в 11 раз меньше.

В ряде случаев весьма полезным оказывается проведение в открытых системах процессов полимеризации.

При проведении процесса в открытой системе постоянство концентрации мономера во времени должно приводить к более узкому распределению по молекулярным весам^{14, 70}, однако с другой стороны неодинаковое время пребывания полимерных частиц в зоне реакции вызывает расширение распределения по молекулярным весам. Какой из этих факторов окажется доминирующим, зависит от времени роста полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bodenstein, K. Wolgast, Ztschr. phys. Chem., **61**, 722 (1907).
2. Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, под ред. Г. К. Борескова, Госхимиздат, М., 1955.
3. Сб. Моделирование и оптимизация каталит. процессов, под ред. М. Г. Слинько, «Наука», М., 1965.
4. М. Ф. Нагиев, Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии, Азерб. Гос. изд., Баку, 1965 г.
5. М. И. Темкин, Л. С. Куперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, **74**, 763 (1950).
6. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, «Химия», М., 1965, стр. 81—183.
7. F. M. Page, Trans. Faraday Soc., **40**, 352 (1944).
8. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, **2**, 538 (1961).
9. М. Ф. Нагиев, Основы химической кинетики промышленных систем, Баку, Изд. АН АзССР, 1950.
10. И. П. Скибида, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1964.
11. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1962, стр. 363—373.
12. M. M. Norix, J. J. Hermans, J. Polymer. Sci., **11**, 325 (1953).
13. А. Г. Пасынский, О. А. Вировец, Биохимия, **24**, 332 (1956).
- 13а. А. Г. Пасынский, Усп. совр. биологии, **43**, 284 (1957).
14. K. G. Denbigh, M. Hicks, F. M. Page, Trans. Faraday Soc., **44**, 479 (1948).
15. Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН, **128**, 755 (1959).

16. Н. И. Кириллов, Ж. прикл. химии, **13**, 978 (1940).
17. И. П. Скибида, Э. М. Гоникуберг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 286.
18. K. G. Denbigh, Chem. a. Ind., **25**, 920 (1961).
19. Дж. Брей, К. Уайт, Кинетика и термодинамика биохимических процессов, ИЛ, М., 1959, стр. 192—199.
20. И. П. Скибида, ЖФХ, **41**, 707 (1967).
21. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, **8**, 766 (1967).
22. Ю. Г. Герварт, Д. А. Франк-Каменецкий, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 210.
23. Д. А. Франк-Каменецкий, И. Е. Сальников, ЖФХ, **17**, 79 (1943).
24. Rice, O. M. Reiff, J. Phys. Chem., **31**, 1352 (1927).
25. K. G. Bonhoeffer, Ztschr. Electrochem., **52**, 24 (1948).
26. W. G. Bray, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1162 (1921).
27. M. J. Peard, C. F. Cullis, Trans. Faraday Soc., **47**, 616 (1951).
28. А. М. Жаботинский, Биофизика, **9**, 306 (1964).
29. А. М. Жаботинский, ДАН, **157**, 392 (1964).
30. A. Lotka, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1595 (1920).
31. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
32. И. Е. Сальников, ЖФХ, **23**, 258 (1949).
33. И. Е. Сальников, ДАН, **60**, 405 (1948).
34. Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников, Сб. Моделирование и оптимизация каталитических процессов, «Наука», М., 1965, стр. 128; Хим. и хим. технол., **1967**, № 4, 465.
35. J. Z. Hiegon, Bull. Natl. Biophys., **15**, 121 (1953).
36. T. A. Bak, Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, **45**, ser. 5, 116 (1959).
37. A. Bierman, Bull. Natl. Biophys., **16**, 203 (1954).
38. M. F. Moore, Trans. Faraday Soc., **45**, 1099 (1949).
39. Сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, Тр. Всесимпозиума, «Наука», М., 1967.
40. A. D. Jenkins, Polymer, **1**, 79 (1960).
41. В. М. Андреев, ЖФХ, **36**, 42 (1962).
42. А. Б. Гагарина, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1965.
43. Я. Б. Зельдович, Ж. техн. физики, **11**, 497 (1941).
44. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
45. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **140**, 153 (1961).
46. А. Н. Плановский, Ж. хим. пром., **5**, 5 (1944); **6**, 14 (1944); Докт. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1944.
47. F. M. Page, Trans. Faraday Soc., **49**, 653 (1953).
48. С. В. Добровольский, В. Я. Полотнюк, ЖФХ, **32**, 279 (1958).
49. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, Тр. 2-й Всес. конф., Изд. АН КазССР Алма-Ата, 1967, стр. 549.
50. K. G. Denbigh, F. M. Page, Disc. Faraday Soc., **1954**, 145.
51. E. S. Lewis, W. S. Herndon, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1955 (1961).
52. W. S. Herndon, M. B. Henly, J. M. Sullivan, J. Phys. Chem., **67**, 2842 (1963).
53. J. de Graaf, H. Kwart, J. Phys. Chem., **67**, 1458 (1963).
54. J. C. Rattcliffe, Austral. Chem. Engng., **2**, № 7, 9 (1961).
55. J. C. Rattcliffe, Там же, **3**, № 1, 17 (1962).
56. J. C. Rattcliffe, Там же, **3**, № 6, 9 (1962).
57. H. V. Young, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **72**, 280 (1950).
58. М. Б. Нейман, ЖФХ, **28**, 1235 (1954).
59. А. М. Бродский, Докт. диссерт., Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, М., 1959.
60. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **144**, 170 (1962).
61. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **149**, 111 (1963).
62. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **4**, 82 (1964).
63. И. П. Скибида, З. К. Майзус, С. К. Иванов, Н. М. Эмануэль, ДАН, **167**, 1105 (1966).
64. Н. М. Эмануэль, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, М., «Наука», 1966, стр. 375.
65. И. П. Скибида, З. И. Кулицкий, З. К. Майзус, ДАН, **148**, 1358 (1963).
66. K. G. Denbigh, Chem. Engng. Sci., **14**, 925 (1958).
67. Л. М. Письмен, Сб. Моделирование и оптимизация каталитических процессов, «Наука», М., 1965, стр. 348.
68. H. Kubota, S. Namkoong, T. Akehata, M. Shindo, Canad. J. Chem. Engng., **39**, 64 (1961).
69. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, Хим. пром., **1957**, 321.
70. F. T. Wall, C. J. Delbecq, R. E. Florin, J. Polymer. Sci., **9**, 177 (1952).