

УДК 543.544.25

**ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ
ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ*****В. Г. Березкин***

Кратко рассмотрены основные особенности протекания химических реакций в неподвижной жидкой фазе в газо-хроматографических колонках при импульсном вводе пробы. Основное внимание уделено применению прямых и косвенных импульсных газо-хроматографических методов для измерения кинетических характеристик реакций в жидкой фазе.

Проанализированы преимущества и ограничения рассмотренных методов. Показана перспективность широкого применения импульсных газо-хроматографических методов для экспериментального изучения кинетики жидкофазных реакций.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1348
II. Особенности химических реакций в хроматографических колонках	1350
III. Основные экспериментальные методы изучения кинетики жидкофазных реакций	1357
IV. Прямые импульсные хроматографические методы кинетики жидкофазных химических реакций	1359
V. Косвенные импульсные хроматографические методы изучения кинетики химических реакций	1363

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи в изучении одной из основных проблем современной химии — кинетики и реакционной способности химических соединений — в значительной мере определяются развитием и широким внедрением в практику научных исследований новых физико-химических методов.

Значительный прогресс в изучении количественных закономерностей химических реакций обусловлен, в частности, широким использованием в кинетических исследованиях газо-хроматографических методов^{1, 2}.

Изучение состава реакционной смеси является одной из важнейших задач при экспериментальном исследовании кинетики химических реакций. Хотя для решения этой задачи применяются различные физико-химические и химические методы, однако наиболее широко для анализа сложных многокомпонентных смесей летучих соединений используются газо-хроматографические методы.

Наиболее простое использование газо-хроматографических методов в кинетических исследованиях состоит в том, что из реактора периодически отбирают пробу реакционной смеси, которую затем анализируют газо-хроматографическим методом. В большинстве работ применяется именно такой вариант использования газо-хроматографических методов в кинетике.

Важной особенностью хроматографического метода является возможность изучения кинетики сложной химической реакции при малых степенях превращения (в «чистых» условиях), когда влияние продуктов реакции на кинетику пренебрежимо мало (см., например, ^{3, 4}).

Первые работы по применению газовой хроматографии для изучения кинетики химических реакций методом анализа отобранных проб реакционной смеси были выполнены в 1954—1956 гг.⁵⁻¹⁰, т. е. в самом начале широкого внедрения газовой хроматографии в практику научно-исследовательских работ. Газовую хроматографию широко применяют для изучения кинетики и механизма химических реакций благодаря следующим ее особенностям как аналитического метода: 1) высокая эффективность разделения анализируемых соединений (10^3 — $5 \cdot 10^3$ теоретических тарелок для колонок с набивкой, $20 \cdot 10^3$ — $100 \cdot 10^3$ теоретических тарелок для колонок малого диаметра); 2) применение высокочувствительных детекторов позволяет использовать для анализа небольшие количества реакционной смеси (1—10 мкл); количество определяемого компонента может быть $1 \cdot 10^{-2}$ мг для катарометра и $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ мг для пламенно-ионизационного детектора; 3) продолжительность анализа невелика и обычно изменяется в пределах от нескольких минут до нескольких десятков минут; 4) для разделения используется стандартная хроматографическая аппаратура.

В некоторых работах при изучении продуктов химических превращений газовую хроматографию используют как препаративный метод; выделенные на препаративном хроматографе соединения идентифицируются другими физико-химическими методами (см. например, ¹¹). Специально следует указать на большие возможности использования газовой хроматографии при анализе радиоактивных и стабильных изотопов ¹²⁻¹⁵, что значительно расширяет область применения метода в кинетических исследованиях ¹². В настоящее время разработаны методики анализа изотопов водорода ¹⁴⁻¹⁸, изотопов кислорода ¹⁹, дейтерированных метанов ²⁰ и этанов ²¹ и других меченых соединений ¹⁸.

При отборе пробы из реакционной смеси и последующем анализе газо-хроматографический метод и изучаемый химический процесс отделены друг от друга, и газовая хроматография применяется только как эффективный метод анализа. Такой вариант применения газо-хроматографических методов в кинетике далеко не всегда является оптимальным; широкое его применение часто ограничивается рядом экспериментальных затруднений, а именно: 1) для кинетических исследований необходимо использовать в качестве исходных чистые соединения, причем количество вещества, необходимого для проведения кинетического опыта, часто составляет несколько грамм; 2) практическое осуществление метода относительно просто только для медленных реакций; для быстрых реакций приходится применять специальные методы для «замораживания» процесса; 3) газо-хроматографический метод применим только для изучения кинетики реакций, в которых участвуют летучие компоненты; 4) изучение реакции в вязких средах ограничивается трудностями отбора и ввода анализируемой пробы в хроматограф.

Принципиально новые возможности изучения кинетики реакций открывают импульсные хроматографические методы. В импульсных методах изучения кинетики химических превращений на вход колонки-реактора в потоке газа-носителя вводится импульс летучего соединения, по превращению или времени удерживания которого судят о реакции, протекающей в колонке-реакторе. В импульсных методах химическая реакция и анализ органически объединены в единый метод.

В настоящее время описано применение двух вариантов импульсных кинетических методов, отличающихся соотношением величины импульса летучего реагента и длины работающего слоя реактора. В первом, наиболее распространенном варианте, величина импульса значительно меньше длины слоя реактора; во втором — величина импульса летучего ре-

агента значительно больше длины реактора^{22, 23}. Во втором варианте практически не имеет места разделение веществ по слою на отдельные зоны. Этот метод можно рассматривать как микровариант обычной проточной методики изучения химических реакций в реакторе. Укажем также на возможность использования в кинетических исследованиях метода реагирующих импульсов, когда реакция протекает в колонке-реакторе между двумя импульсами летучих соединений, которые вводятся в колонку последовательно и скорость перемещения которых вдоль реактора различна. В литературе описано применение этого метода только в аналитических целях²⁴.

При изучении кинетики реакций между жидкостью и летучим реагентом (газом) особый интерес представляет исследование процесса в кинетическом режиме. Для ускорения диффузионных процессов в кинетических исследованиях жидкофазных реакций в системах жидкость — газ применяют различные методы, например, интенсивное встряхивание жидкой фазы, находящейся в контакте с газообразной²⁵, барботирование газовой фазы с большой скоростью через жидкую¹, создание тонкого слоя жидкой фазы на стенках реакционного сосуда²⁶. При проведении реакции в хроматографической колонке-реакторе один из реагентов (неподвижная жидкая фаза) тонким слоем (толщина несколько микрон) распределен на поверхности инертного макропористого носителя с поверхностью $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$. Полагая, что размывание хроматографической зоны определяется скоростью массообмена газ — неподвижная жидкая фаза, кинетический коэффициент может быть приближенно оценен на основе следующего соотношения²⁷ $\beta = \frac{2\alpha}{H}$ (α — линейная скорость газа-носителя, H — высота, эквивалентная теоретической тарелке). На практике часто $\alpha \approx 4 \text{ см/сек}$; $H \approx 0,2 \text{ см}$ и, следовательно, $\beta \approx 40 \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, в хроматографическом реакторе, по-видимому, можно изучать в кинетическом режиме жидкофазные реакции с константой реакции $k \leq 1 \text{ сек}^{-1}$.

Отметим, что проведение окисления масла и других нелетучих продуктов в условиях хроматографического эксперимента, когда исследуемая жидкость тонким слоем нанесена на соответствующий пористый носитель (стекло, соль, металл), может представлять интерес для экспрессной оценки эксплуатационных свойств технических продуктов (см., например²⁸).

Наиболее широко и детально импульсные газо-хроматографические методы разработаны для исследования гетерогенных каталитических реакций. Полученные результаты в ряде случаев могут быть непосредственно использованы при исследовании кинетики жидкофазных реакций, для которых газо-хроматографические методы используются в значительно меньшей мере. Поэтому в настоящем обзоре рассматриваются также работы, посвященные применению импульсных газо-хроматографических методов для исследования гетерогенных каталитических реакций, если их результаты представляют существенный интерес и могут быть использованы при изучении жидкофазных реакций.

II. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНКАХ

Впервые импульсный метод предложили и применили Кокес, Тобин и Эммет¹² для исследования каталитических процессов. Применение импульсных хроматографических методов часто не только более удобно и эффективно в экспериментальном отношении, но дает также принци-

пиально новые возможности для изучения кинетики и механизма реакций.

Большой вклад в развитие методов реакционной газовой хроматографии внесли Рогинский, Яновский, Газиев с сотр., впервые обратившие внимание на характерные особенности химических реакций в хроматографических реакторах²⁹⁻³⁵. Ими было показано, что кинетические особенности реакций в хроматографических колонках-реакторах часто столь необычны, что необходимо в ряде случаев рассматривать особый хроматографический режим реакций, существенно отличающийся от статического и динамического.

Например, для реакции типа $A \rightleftharpoons B + C$ при импульсной подаче вещества А в колонку-реактор в зоне А непрерывно генерируются и отделяются от А и друг от друга вещества В и С (скорости движения соединений А, В и С вдоль колонки-реактора различны), которые образуют своеобразные «шлейфы» или «протуберанцы» вне зоны реагирующего вещества А. Разделение реагирующего соединения и продуктов приводит к возможности осуществления обратимой реакции в одном преимущественном направлении и к получению выходов целевого продукта, которые значительно превышают равновесные для статических условий и т. д. В хроматографическом режиме химическая реакция протекает одновременно (сопряженно) с хроматографическим разделением реагентов и продуктов, что приводит к следующим особенностям процесса: 1) в результате разделения в зоне реакции присутствует в основном исходный реагент; 2) возможно проведение обратимых реакций (например, типа $A \rightleftharpoons B + C$) преимущественно в одном направлении, что позволяет получить выходы, превышающие равновесные в статических условиях; 3) селективность процесса увеличивается, понижается температура проведения реакций, устраняются побочные реакции и т. д.; 4) кинетические закономерности упрощаются (например, в зоне реакции практически отсутствуют продукты, которые могут являться ядами, промоторами); 5) открываются новые возможности изучения начальных стадий работы катализатора и обнаружения нестойких в условиях реакции промежуточных продуктов³⁶.

Если рассматривать реакцию исходного летучего реагента в подвижной системе координат, движущейся со скоростью перемещения максимума импульса реагирующего вещества в колонке-реакторе, то можно считать, что реакция протекает в открытой системе, в которой концентрация исходного летучего реагента непрерывно уменьшается и из которой непрерывно выводятся продукты реакции (скорость вывода продуктов реакции из системы пропорциональна разности скоростей перемещения исходного компонента и продуктов реакции в колонке реактора при данных условиях эксперимента). Реакции в открытых системах характеризуются рядом особенностей (см., например,³⁷). В данном случае открытый реактор, размеры которого пропорциональны ширине пика исходного реагента, нельзя рассматривать как реактор идеального смешения, так как по его длине существуют значительные градиенты концентраций реагирующих веществ. Все это затрудняет точное математическое описание химических процессов для реакций, скорость которых зависит от концентрации образующихся продуктов и состояния катализатора.

При взаимодействии твердого катализатора с газами переменного состава может возникнуть ряд специфических физико-химических эффектов, сопровождающихся глубоким изменением результатов химического процесса³⁸. Условия работы катализатора при непрерывной и импульсной подаче реагентов неодинаковы, что может приводить и к раз-

личным результатам. Например, при изучении кинетики дегидрирования метанола³⁹ получены близкие результаты при использовании обоих методов. В работе⁴⁰, однако, были найдены различные кинетические параметры реакции при гидрировании ацетона в условиях импульсной и непрерывной подачи реагента. Интересные результаты по изучению кинетики дегидроциклизации изооктана и гидрогенолиза моно- и диалкилциклопентанов обоими методами приводятся в работе⁴¹, в которой дано рациональное физическое объяснение наблюдаемым различиям для некоторых типов реакций.

Указанные выше особенности химических реакций в импульсном режиме конечно справедливы не только для каталитических, но и для жидкофазных реакций. Необходимо только подчеркнуть, что для относительно более широкого круга жидкофазных химических реакций осуществление реакций в хроматографической колонке-реакторе не приводит к изменению кинетических закономерностей, как это нередко имеет место в более сложных гетерогенных каталитических реакциях.

В случае медленных необратимых реакций в хроматографических колонках образующиеся зоны исходного реагента и продуктов реакции определяются уже как хроматографическими, так и кинетическими характеристиками всех компонентов реакции. Например, для реакции $A \rightarrow B$ формы зон исходного соединения и продукта изменяются в результате двух процессов: 1) обычного хроматографического размывания в ходе перемещения зоны вдоль колонки и 2) химической реакции, в ходе которой концентрация исходного соединения в хроматографической зоне уменьшается, а концентрация продукта реакции увеличивается.

Количественные закономерности формирования зон для реакции $A \rightarrow B$ были рассмотрены Калленом и Хайброннером⁴² на основе теории теоретических тарелок^{43, 44} в рамках неидеальной линейной хроматографии. В работе⁴² были получены уравнения хроматографических зон для исходного реагирующего соединения и образующегося продукта.

Рассмотрим изменение концентрации в хроматографической зоне реагирующего исходного соединения в условиях равновесной линейной газовой хроматографии при действии продольных факторов размывания. Для реакции I порядка исходное уравнение может быть сформулировано следующим образом:

$$\rho_r \frac{\partial c}{\partial t} + \alpha \rho_r \frac{\partial c}{\partial x} + \rho_{\text{ж}} \frac{\partial a}{\partial t} + \rho_{\text{ж}} k_{\text{ж}} a = D^* \rho_r \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

где ρ_r и $\rho_{\text{ж}}$ — доля газовой и жидкой фаз по сечению колонки; D^* — квазидиффузионный коэффициент продольного переноса; $k_{\text{ж}}$ — константа скорости химической реакции I порядка в жидкой фазе.

Принимая во внимание линейную связь между концентрацией в жидкой фазе a и газовой фазе c , исключим из уравнения (1) переменную a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} + k_{\text{эфф}} \cdot c = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где

$$v = \frac{\alpha}{1 + \Gamma \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_r}}, \quad (3)$$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ж}}}{\frac{\rho_r}{\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{1}{\Gamma} + 1} \quad (4); \quad D_{\text{эфф}} = \frac{D^*}{1 + \Gamma \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_r}}. \quad (5)$$

Если реакция отсутствует $k_{\text{ж}}=0$, то уравнение (1) переходит в уравнение:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + v \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2}. \quad (6)$$

Решение этого уравнения известно (см., например, ²⁷):

$$\tilde{c} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D_{\text{эфф}} t}} \exp \left[-\frac{(x-vt)^2}{4D_{\text{эфф}} t} \right]. \quad (7)$$

Будем искать решение уравнения (1) в виде:

$$c = f(t) \cdot \tilde{c}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (1), с учетом (6) получим уравнение для $f(t)$

$$-\frac{df}{dz} = k_{\text{эфф}} \cdot f(t). \quad (9)$$

Следовательно, приближенное решение (1):

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D_{\text{эфф}} t}} \exp \left[-\frac{(x-vt)^2}{4D_{\text{эфф}} t} + k_{\text{эфф}} t \right]. \quad (10)$$

Из анализа этого уравнения следует, что время удерживания максимума зоны и временная ширина зоны несколько изменяются в результате химической реакции. Однако для обычных условий хроматографического эксперимента и медленных химических реакций это изменение невелико.

Экспериментально размывание хроматографической зоны реагирующего соединения в условиях реальной (неравновесной) газо-жидкостной хроматографии было изучено в работе ⁴⁵. Для выяснения, является ли размывание хроматографической зоны реагирующего соединения специфическим, была исследована зависимость ширины пика (η) от времени пребывания в колонке (t) одновременно для пиков нереагирующего и реагирующего соединения ⁴⁶. Предполагалось, что в случае отклонения точки η_p ; t_p для реагирующего соединения от «градуировочной» кривой $\eta = \eta(t)$, полученной для нереагирующих соединений, можно количественно оценить специфическое размывание пика, вызываемое химической реакцией, в противном случае можно сделать вывод об отсутствии специфического влияния реакции на размывание хроматографического пика. На рис. 1 приведена зависимость ширины пика η от времени удерживания для различных углеводородов и различных скоростей газа-носителя (31—65 мл/мин). Специфического размывания зоны реагирующего соединения (изопрена) обнаружено не было (для констант 5—16 л/моль·час и степени превращения 30—70%).

Решение для более общего случая, когда в хроматографическом реакторе одновременно протекают гомогенная реакция I порядка в газовой фазе и гетерогенно-каталитическая реакция I порядка по поверхностной концентрации адсорбированного реагирующего вещества, было получено в работе Рогинского и Розенталя ⁴⁷.

Распределение концентраций реагирующего вещества по колонке в этом случае должно удовлетворять системе уравнений

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} + k_1 p + k_2 a = 0$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = k_3 p - (k_2 + k_4) a, \quad (11)$$

где p — число молекул реагирующего газа в единице объема газовой фазы (пропорционально парциальному давлению реагирующего газа),

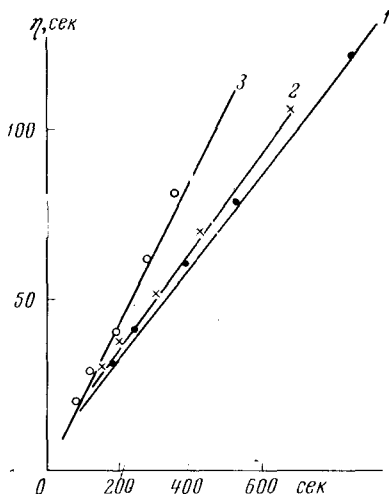


Рис. 1. Зависимость ширины пика η от времени удерживания для смеси углеводородов (в порядке элюирования из колонки): изопентан, пентен-1, изопрен, цис-пиперилен, *n*-гептан. Условия эксперимента: колонка $450 \times 0,4$ см, сорбент 10% трикрезилфосфата и малеинового ангидрида (4:1) на диатомитовом носителе; температура 70° . Скорость газа-носителя: 1 — 31 мл/мин, 2 — 42 мл/мин, 3 — 65 мл/мин

x — расстояние вдоль колонки от места входа газа в колонку, a — число адсорбированных молекул реагирующего газа, отнесенное к единичному объему газовой фазы, u — линейная скорость газа-носителя в колонке, k_1, k_2, k_3, k_4 — соответственно константы скорости гомогенной реакции, гетерогенной каталитической реакции, адсорбции и десорбции.

Если химическая реакция протекает в пленке неподвижной жидкой фазы, то указанная выше система уравнений и последующее решение могут быть распространены и на реакции в газо-жидкостном варианте хроматографии при условии, что $k_3 = \beta$ и $k_4 = \frac{\beta}{\Gamma}$ (β — кинетический коэффициент, $\Gamma = \frac{a}{p}$).

Парциальное давление реагирующего газа до поступления в колонку является известной функцией времени $\psi(t)$, причем $\psi(t) = 0$ при $t = 0$ и $t \geq t_b$. На входе колонки $\psi(t) = p(x, t)$ при $x = 0$.

Если продолжительность ввода реагирующего газа в колонку-реактор (t_b) близка к нулю, то при $t - \frac{x}{u} \gg t_b$ для хроматографической зоны реагирующего вещества было получено следующее решение:

$$p(x, t) = \frac{2xm_0k_3k_4 \exp \left[(k_2 - k_1 - k_3 + k_4) \frac{x}{u} - (k_2 - k_4) t J_1(z) \right]}{uz}, \quad (12)$$

где $z = 2 \sqrt{k_3 \cdot k_4 \frac{x}{u} \left(t - \frac{x}{u} \right)}$; m_0 — начальное количество реагирующего

щего газа: $J_1(z)$ — функция Бесселя первого порядка первого рода от мнимого аргумента. В области больших значений аргумента

$$J_1(z) = e^z / \sqrt{2\pi z}$$

Время удерживания реагирующего соединения для значений x , удовлетворяющих условию $\frac{x}{u} > 3(k_2 + k_4)k_3 \cdot k_4$, выражается формулой ^{47, 48}:

$$t_{\max} = \frac{x}{u} + \frac{k_3 \cdot k_4 x}{2u(k_2 + k_4)^2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{3u(k_2 + k_4)}{k_3 \cdot k_4 x}} \right] \quad (13)$$

Как следует из уравнения (13), гомогенная реакция не влияет на время удерживания. Более общее решение для среднего времени пребывания молекул реагирующего вещества в хроматографическом реакторе и для дисперсии хроматографической зоны получено Денисовой и Розенталем ⁴⁹. В этой работе рассмотрены особенности химических реакций I порядка в импульсном режиме с учетом диффузии молекул газа и показано, что диффузия в сочетании с химической реакцией уменьшает среднее время пребывания непрореагировавших молекул в реакторе и ширину пика.

Впервые характерные закономерности кинетики реакций различных порядков ($n \neq 1$) в импульсном хроматографическом режиме рассмотрели Газиев, Филиновский и Яновский ⁵⁰. В этой работе в предположении, что реакция протекает в условиях идеальной линейной хроматографии, рассмотрено уменьшение концентрации исходного реагирующего соединения для реакции 0, I и II порядков и для импульсов различной формы. В случае реакции первого порядка доля превращения не чувствительна к форме импульса. Для реакций нулевого и второго порядков доля превращения зависит от формы импульса на входе в реактор.

Независимость степени превращения от формы импульса в условиях газо-хроматографического разделения для реакции I порядка подтверждена экспериментально в работе ⁵¹, где степень превращения бутадиена в реакции с малеиновым ангидридом определяли по площадям пиков реагирующего соединения и по высотам ступенчатых пиков. На рис. 2 на оси абсцисс отложено отношение высот хроматографических зон (ступенек) до и после реактора (h_1/h_2), на оси ординат — отношение площадей пиков (S_1/S_2). Как видно, в обоих случаях получены одинаковые результаты, т. е. форма импульса не влияет на степень превращения. Поэтому степень превращения при изучении реакции I порядка можно определять как отношение площадей пиков, что на практике более удобно.

Область применения импульсного газо-хроматографического метода для жидкофазных реакций значительно расширяется, если использовать в качестве второго реагента (неподвижная жидкая фаза или раствор нелетучего компонента в ней) вещество с измеримым давлением пара при

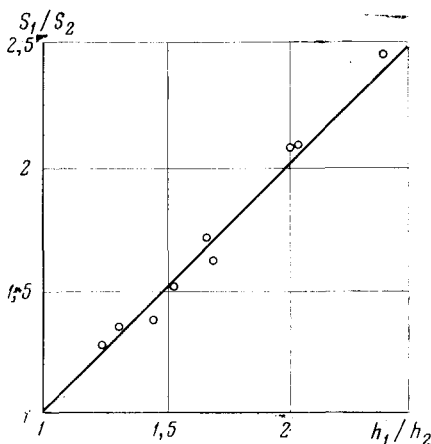


Рис. 2. Зависимость $S_1/S_2 = f(h_1/h_2)$ для бутадиена, для температур 50,5; 60 и 74°

температуре эксперимента. При проведении эксперимента в стационарных условиях для компенсации уноса летучего вещества из колонки необходимо перед узлом ввода пробы создать такую же концентрацию этого вещества в потоке газа-носителя. В этом случае реакция будет протекать в двух фазах: жидкой и газовой. Интересно рассмотреть методы раздельного определения констант химической реакции в газовой и жидкой фазах. Полагая, что скорости химической реакции в обеих фазах могут быть описаны уравнением I порядка и реакция протекает в кинетическом режиме, рассмотрим изменение количества летучего вещества (импульс) в результате прохождения через реактор, которое и измеряется в эксперименте, учитывая, что выполняется принцип суперпозиции [см. уравнение (1)]:

$$\dot{W} = \frac{dm}{dt} = \frac{dm_r}{dt} + \frac{dm_{ж}}{dt} = F\rho_r \int_0^L w dx + F\rho_{ж} \int_0^L w dx \quad (14)$$

причем

$$w = k_r c_B^I c \quad (15)$$

$$w = k_{ж} a_B^n a \quad (16)$$

$$a = \Gamma c \quad (17)$$

где k_r и $k_{ж}$ — константы скорости химической реакции в газовой и жидкой фазах соответственно; c и a — концентрации летучего компонента в газовой и жидкой фазах соответственно; c_B и a_B — концентрации менее летучего второго компонента в газовой и жидкой фазах (c_B и a_B практически постоянны в условиях опыта); F — поперечное сечение колонки; ρ_r и $\rho_{ж}$ — доля газовой и жидкой фаз в сечении колонки.

Преобразуем уравнение (14)

$$\dot{W} = F [k_r \rho_r c_B^I + k_{ж} a_B^n \Gamma \rho_{ж}] \int_0^L c dx. \quad (18)$$

Отметим, что общее количество летучего компонента вещества в колонке удовлетворяет соотношению

$$\int_0^L c dx = \frac{m}{F (\rho_r + \Gamma \rho_{ж})} \quad (19)$$

следовательно,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_r \rho_r c_B^I + k_{ж} a_B^n \Gamma \rho_{ж}}{\rho_r + \Gamma \rho_{ж}} \cdot m = k_{эфф} \cdot m \quad (20)$$

где

$$k_{эфф} = \frac{k_r \rho_r c_B^I + k_{ж} \Gamma \rho_{ж} a_B^n}{\rho_r + \Gamma \rho_{ж}} \quad (21)$$

Уравнение (20) аналогично дифференциальному уравнению скорости реакции I порядка.

В связи с тем, что количество вещества при использовании детекторов в области линейного диапазона прямо пропорционально их площади на хроматограмме, то

$$\ln \frac{m_0}{m} = \ln \frac{S_0}{S} = k_{эфф} t \quad (22)$$

где S_0 и S — площади пика летучего реагента на хроматограмме без реактора и после прохождения через реактор.

Рассмотрим более подробно уравнение для $k_{эфф}$, представив его в несколько иной форме

$$k_{эфф} = \frac{k_r \rho_r / \rho_{ж} c_B^l + k_{ж} \Gamma a_B^n}{\rho_r / \rho_{ж}} \quad (23)$$

В уравнении (23) все члены могут быть определены за исключением константы скоростей. Для отдельного определения k_r и $k_{ж}$ необходимо провести измерения на различных реакторах, характеризующихся, например, различным отношением жидкой и газовой фаз.

Отметим, что для нелетучих и мало летучих неподвижных фаз (реагентов) $a_B \gg c_B$ и первым членом в числителе (23) можно пренебречь, т. е.

$$k_{эфф} = \frac{k_{ж} a_B^n}{\rho_r / \rho_{ж} \cdot 1/\Gamma + 1} \quad (24)$$

Согласно ²⁷

$$\rho_r / \rho_{ж} \cdot \frac{1}{\Gamma} = \frac{t_0}{t_{испр}} \quad (25)$$

(t_0 — мертвое время колонки-реактора, $t_{испр}$ — исправленное время удержания), поэтому

$$\ln \frac{S_0}{S} = k_{ж} a_B^n t_{испр} \quad (26)$$

В другом крайнем случае, когда реакция протекает только в газовой фазе и поток газа-носителя с постоянной концентрацией одного из реагентов проходит через трубку без сорбента

$$\ln \frac{S_0}{S} = k_r c_B^l t \quad (27)$$

Теория обратимых химических реакций типа $A \rightleftharpoons B + C$ в колонке в условиях линейной идеальной хроматографии была рассмотрена Меджи ⁵². Клинкаберг ⁵³ исследовал теоретически влияние скорости реакции на время удерживания и форму элюируемого пика для реакций типа $A \rightleftharpoons B$. Анализ близкой задачи был дан также в работе ⁵⁴.

III. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Изменение концентрации (количества) компонентов реакции можно изучать прямыми и косвенными методами. В прямых импульсных хроматографических методах о скорости химической реакции судят на основании непосредственного определения количества реагирующего компонента, в косвенных методах — на основании зависимости величин удерживания нереагирующих компонентов от состава (количества) реакционной смеси, используемой как неподвижная жидкая фаза.

Импульсные хроматографические методы исследования кинетики применимы для изучения различных химических реакций, но выбор оптимального варианта зависит от агрегатного состояния и летучести компонентов реакции, а также от ее типа. Некоторые основные варианты для реакций типа $A + B + \dots \rightarrow C + D \dots$ приведены в табл. 1. Как сле-

ТАБЛИЦА 1

**Некоторые варианты импульсных газо-хроматографических
методов изучения кинетики химических реакций**

Исходные компоненты реакции летучи	Один из исходных компонентов реакции летуч, другие — нелетучи	Все исходные компоненты реакции нелетучи
<p>1. В реактор-колонку одновременно подаются два летучих компонента. Метод был применен для изучения кинетики каталитических реакций в работе ⁵⁵.</p> <p>2. Один компонент вводится в реактор-колонку импульсно, второй в потоке газа-носителя непрерывно поступает в реактор. Этот метод был предложен в работе ⁵⁰.</p> <p>3. В реактор-колонку импульсно вводят сначала один компонент, а затем через определенный интервал времени — второй. Реакция происходит в течение времени, когда второй компонент обгоняет в колонке-реакторе первый.</p>	<p>4. Летучий компонент вводят в колонку импульсно, а нелетучие соединения используют как неподвижную жидкую фазу или непосредственно ⁵⁶, или в виде раствора в нелетучем растворителе ⁵¹.</p> <p>5. Летучий компонент вводят в колонку непрерывно, а нелетучие — используют как неподвижную жидкую фазу. В колонку-реактор периодически импульсно вводят стандартную смесь нереагирующих компонентов, по изменению времени удерживания которых определяют состав неподвижной жидкой фазы (косвенный метод) ⁵⁸.</p>	<p>6. Исходные вещества используют как неподвижную фазу в колонке-реакторе. В колонку периодически импульсно вводят смесь стандартных нереагирующих компонентов, по изменению времени удерживания которых судят об изменении состава неподвижной жидкой фазы в результате реакции (косвенный метод). Метод предложен в работе ⁵⁸.</p>

дует из табл. 1, импульсные газо-хроматографические методы могут быть успешно применены для исследования широкого круга реакций, компоненты которых находятся в различных агрегатных состояниях. Необходимо отметить, что в табл. 1 указаны лишь основные варианты, в ней, например, не отражены экспериментальные методы изучения кинетики реакции нелетучих соединений по летучим продуктам, которые особенно перспективны для исследования кинетики деструкции полимеров.

В зависимости от метода изучения кинетики реакции и типа реакции изменяется и аппаратное оформление кинетической хроматографической установки. В табл. 2 приведены некоторые основные блок-схемы. Переключающие устройства (вентили, многоходовые краны и т. п.) в этих схемах не показаны. В табл. 2 указаны 4 основных типа схем, отличающихся взаимным расположением хроматографической колонки и реактора. В случае необходимости работы с мечеными атомами эти схемы должны быть дополнены детекторами, фиксирующими меченые соединения (например счетчиками Гейгера).

При конструировании хроматографических установок для изучения кинетики необходимо учитывать следующие возможности в проведении эксперимента: 1) «препаративное» (в аналитических количествах — порядок мг и долей мг) хроматографическое получение чистого исходного реагента; 2) смешение одного исходного реагента с другими; 3) ввод реакционной смеси в виде острого импульса (мгновенный ввод) или в виде прямоугольного импульса конечной продолжительности (ступенька), или непрерывное введение одного или нескольких реагентов в реактор; 4) хроматографическое разделение продуктов реакции и определение их концентрации как до, так и после реакции; 5) стабилизацию условий проведения химической реакции (температура, скорость потока газа-носителя и т. п.).

ТАБЛИЦА 2

Некоторые основные блок-схемы для изучения кинетики химических реакций

Хроматографические схемы	Характеристика схем
	Простая хроматографическая схема. Колонка является одновременно реактором
	Перед реактором расположена хроматографическая колонка, которую применяют для получения импульса чистого вещества-реагента. В случае необходимости сужения импульса исходного летучего реагента используют ловушку. Колонка и реактор могут располагаться в различных термостатах. Наиболее универсальной схемой из схем этого типа является схема 2.4
	После реактора располагается колонка для разделения исходных реагентов и продуктов реакции
	Комбинированная схема, позволяющая получать чистые вещества до реактора и анализировать вещества после реактора

Условные обозначения: 1 — устройство ввода пробы, 2 — хроматографическая колонка, 3 — детектор с двумя измерительными ячейками, 4 — измерительный блок с самописцем, 5 — реактор, 6 — ловушка.

Важным преимуществом прямых импульсных газо-хроматографических методов изучения кинетики жидкофазных реакций является возможность использовать в качестве исходных загрязненные вещества, которые отделяются от примесей хроматографическим методом непосредственно перед проведением реакции. Это увеличивает надежность метода и его универсальность. Перефразируя известное выражение В. Оствальда можно сказать, что импульсные хроматографические методы позволяют получать точные данные, используя загрязненные исходные вещества.

Отметим, что хроматографические кинетические установки могут быть собраны очень быстро, если использовать стандартные детали (термостаты, детекторы, колонки, дозаторы и т. п.) газовых хроматографов.

IV. ПРЯМЫЕ ИМПУЛЬСНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Впервые прямой метод для изучения кинетики жидкофазных реакций был применен Гиль-Ав и Герцберг-Минцли при исследовании реакции диенов с сопряженными связями с хлормалеиновым ангидридом⁵⁶.

Импульс диена вводили в поток газа-носителя перед колонкой-реактором (размер $200 \times 0,4$ см) с хлормалеиновым ангидридом. Было показано, что реакция не контролируется диффузией и отвечает кинетическому уравнению I порядка. На основании измерения констант скорости реакции при двух температурах (25 и 40°) были определены энергия активации для *транс*-пента-1,3-диена ($E=17,2$ ккал/моль), для изопрена ($E=15$ ккал/моль), значения которых согласуются с литературными данными.

В работе⁵¹ этот метод был развит для определения порядка реакции по второму нелетучему компоненту и для определения константы скорости бимолекулярной реакции. Экспериментальная работа была проведена при использовании схемы 2.2 (табл. 2). Изучалась кинетика реакции диенов с малеиновым ангидридом. На рис. 3 приведены в качестве примера хроматограммы бутадиена до (1) и после (2) взаимодействия с малеиновым ангидридом. Выходящие из колонки перед бутадиеном пики веществ относятся к примесям в бутадие-не воздуха и бутиленов. Второй компонент, участвующий

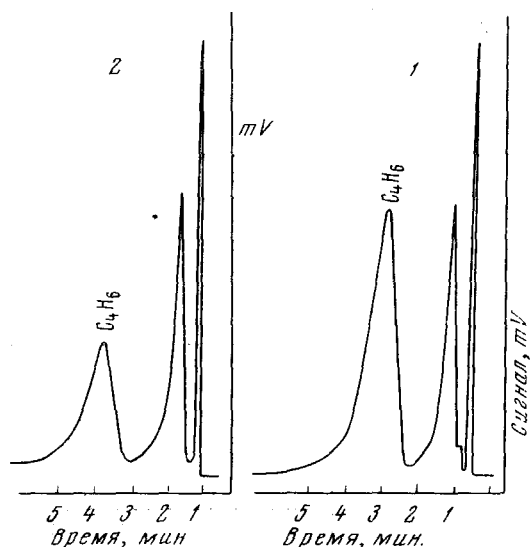


Рис. 3. Хроматограммы бутадиена до (1) и после (2) реактора

в реакции, — малеиновый ангидрид в виде насыщенного при 45° раствора в трикрезилфосфате (ТКФ) наносили на кирпич. ТКФ использовали в качестве растворителя с целью: 1) расширения температурной области исследуемой реакции (так как температура плавления малеинового ангидрида 55° и использование его как реагента в жидкой фазе ниже этой температуры невозможно); 2) увеличения времени удерживания и, следовательно, времени контакта реагирующих веществ; 3) для исследования кинетики реакции по нелетучему компоненту, т. е. малеиновому ангидриду.

Кинетические измерения проводили в условиях постоянства концентрации малеинового ангидрида. Концентрация малеинового ангидрида в 10^2 — 10^4 раз превышала концентрацию летучего компонента — бутадиена; за один опыт реагировало не более 0,02% малеинового ангидрида. Реакция в газовой фазе не оказывает заметного влияния на наблюдаемые результаты. Кругликовой и автором было показано, что для рассматриваемой реакции при 69°

$$\frac{k_r \rho_r c_B}{k_{ж} \Gamma \rho_{ж} a_B} \approx 10^{-4} \quad \text{и, таким}$$

образом реакцию в газовой фазе можно не учитывать.

Степень превращения определяли по изменению площадей хроматографических пиков, полученных до и после реактора. Незначительное размывание, которое имеет место при прохождении импульса вещества через реактор, не должно сказываться на результатах, так как для реакции первого порядка доля превращения не зависит от формы импульса. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции проводили

по уравнению (26), изменяя концентрацию av (см., например⁵⁷). По этому уравнению были определены кинетические характеристики для реакции диенового синтеза бутадиена, изопрена, пиперилена с малеиновым ангидридом. Эти реакции в рассматриваемых условиях практически необратимы⁵⁹.

На рис. 4 представлена зависимость логарифма степени превращения бутадиена от времени контакта его с малеиновым ангидридом при различных температурах. Время контакта реагирующих соединений вычислялось как разность времен удерживания диена до и после реактора с учетом мертвого времени реактора.

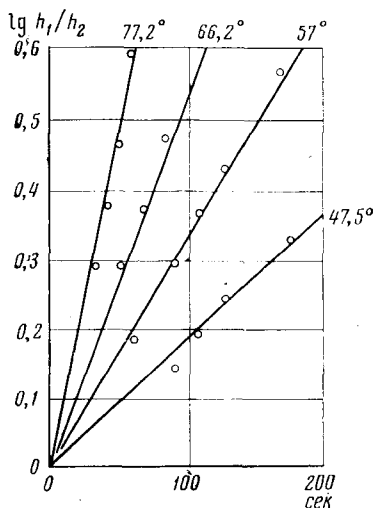


Рис. 4. Зависимость логарифма степени превращения бутадиена от времени реакции при различных температурах

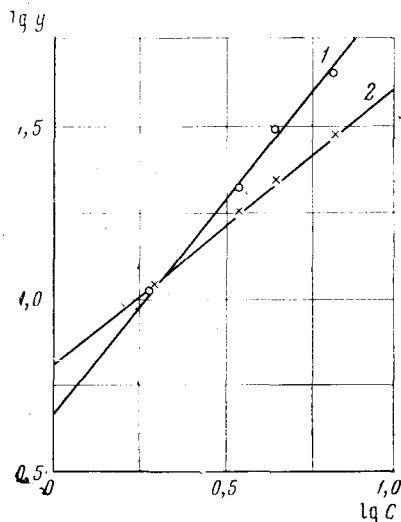


Рис. 5. Зависимость $\lg y$ от $\lg c$ для бутадиена (1) и изопрена (2)

Полученные прямолинейные зависимости подтверждают, что в условиях постоянства концентрации малеинового ангидрида рассматриваемая реакция подчиняется уравнению I порядка по диену. Данный метод позволяет определить порядок реакции и по малеиновому ангидриду. Для этого проводилась серия опытов с различной концентрацией малеинового ангидрида в ТКФ, и была построена зависимость $\lg c_{ma}$ (c_{ma} — концентрация малеинового ангидрида), от $\lg y$. ($y = \lg \frac{S_0/S}{t_{испр}}$). На рис. 5 представлена подобная зависимость для реакции малеинового ангидрида с бутадиеном и изопреном. По наклону этих прямых можно определить порядок реакции относительно малеинового ангидрида, который несколько отличается от 1 (для реакции с бутадиеном он больше 1, с изопреном — меньше 1), что, по-видимому, объясняется влиянием применяемого растворителя.

Энергии активации исследуемых реакций были определены графически на основании линейной зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры. Таким методом были рассчитаны значения энергии активации для реакций бутадиена, изопрена, пиперилена с малеиновым ангидридом. Определенные импульсным хроматографическим методом значения констант скорости и энергий активации исследуемых реакций приведены в табл. 3. Для сравнения в этой же таблице приве-

дены имеющиеся в литературе значения энергии активации изучаемых реакций, рассчитанные по количеству прореагировавшего диена, как для реакции II порядка⁶⁰. Константы скорости несколько отличаются от литературных, но одного с ними порядка, а значения энергий активации для бутадиена и изопрена практически совпадают с литературными. Представленные в табл. 3 данные являются средними для целой серии

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости и энергии активации для реакций диенов с малеиновым ангидридом

Диен	Константы скорости реакции k , л/моль·час при температурах °C										Энергия активации, ккал/моль	
	47,5	49	51,3	57	59,6	60,5	66	68,3	69,6	77	найдено	по данным 60
Бутадиен	1,55			2,8			4,7			7,9	12±0,8	11,7±0,8
Изопрен		5,75			11,0			16,9			12,1±1	12,2
Пиперилен			8,5			12,4			16,7		8,1	—

опытов. Отклонения отдельных значений констант от среднего их значения составляют не более 10%. Таким образом, импульсным хроматографическим методом можно достаточно точно определить константы скорости и энергии активации для бимолекулярных реакций.

Следует отметить, что константы скорости исследуемых реакций можно определить на хроматографической установке с одним детектором, если концентрацию реагирующего вещества определять по отношению к введенному в смесь нереагирующему веществу-стандарту.

$$k_{\text{ж}} = \frac{2,3 \lg \frac{S_{01}/S_{1\text{ст}}}{S_{02}/S_{2\text{ст}}}}{a_{\text{В}}^n t_{\text{испр}}} \quad (28)$$

где $S_{01}/S_{1\text{ст}}$ — отношение площадей хроматографических пиков диена и стандарта на колонке (без реактора), $S_{02}/S_{2\text{ст}}$ — отношение площадей пиков тех же соединений при использовании колонки-реактора.

Величины констант скорости, полученные по этому методу для реакции изопрена с малеиновым ангидридом, практически одинаковы с результатами, полученными другими методами.

Импульсные методы можно применить также для изучения кинетики реакций изотопного обмена. В работе⁶¹ этот метод был применен с целью полупрепаративного получения меченных дейтерием соединений (кетонов с подвижным атомом водорода). Меченное дейтерием соединение образовывалось во время прохождения импульса летучего соединения через газо-жидкостную хроматографическую колонку, заполненную газо-хромом Z (100—120 меш), на поверхность которого нанесено 10% карбовакса — 6000 и 10% KOD. Колонку (длиной 3 м) применяли для полупрепаративного получения дейтерированных соединений после первоначальной инъекции 0,3 мл D₂O и стабилизации в течение нескольких часов. В работе⁶¹ приводится таблица, в которой указаны условия проведения дейтерообмена и степень обмена.

Импульсный хроматографический метод был применен также для изучения кинетики реакций этерификации уксусным ангидридом спиртов различного строения⁶². Изучение кинетики этерификации проводилось для высококипящих спиртов: летучий реагент (уксусный ангидрид) поступал в реактор в форме импульса, а нелетучий (спирт) находился в

реакторе-колонке как неподвижная жидкая фаза. В отличие от применения импульсного метода к реакциям диенового синтеза, при этерификации спирта уксусным ангидридом один из продуктов реакции (уксусная кислота) элюируется из колонки-реактора после исходного компонента (уксусного ангидрида).

В качестве реактора использовалась хроматографическая колонка размером $100 \times 0,4$ см. Нелетучий спирт наносили на фторопласт марки А (в весовом отношении 1 : 10). Чистоту исходных спиртов проверяли хроматографически.

Изучение реакций этерификации спиртов проводили в области температур $80-130^\circ$, так как при более низких температурах скорость этерификации мала, а в области более высоких температур спирты начинают заметно улетучиваться из колонки.

Смесь уксусного ангидрида и стандарта (бензола) импульсно вводили в хроматографическую колонку-реактор, где в качестве неподвижной жидкой фазы использовался исследуемый спирт. Различная степень поглощения уксусного ангидрида достигалась изменением скорости газа-носителя. Время контакта реагирующих соединений определяли как разность времени удерживания уксусного ангидрида и мертвого времени колонки-реактора.

Константы скорости реакции I порядка по уксусному ангидриду были определены методом наименьших квадратов на основе линейной зависимости $\lg S_0/S_{ст}$ от времени контакта.

ТАБЛИЦА 4

**Кинетические характеристики реакции этерификации спиртов
уксусным ангидридом**

Реагенты	Константы скорости		Энергия активации, ккал/моль
	первого порядка k_I , мин ⁻¹	второго порядка k_{II} , л/моль·час	
Додеканол-1	1,12*	14,8*	17
Гексалеканол-1	0,73**	12,9**	19
Гептадеканол-9	0,099**	1,9**	24
Циклододеканол	0,22**	3,0**	15
7-Метилтридеканол-7	0,041*	0,65*	23

* При температуре 104° .

** При температуре $100,7^\circ$.

Константы скорости изученных реакций этерификации представлены в табл. 4. Как следует из приведенных данных, первичные спирты характеризуются наибольшими значениями констант скорости, третичные спирты этерифицируются в тех же условиях много медленнее. Вторичные спирты по своей реакционной способности занимают промежуточное положение. На основе температурной зависимости констант скорости были определены энергии активации исследуемых реакций, значения которых также приведены в табл. 4. Рассмотренные примеры свидетельствуют о перспективности широкого применения прямых импульсных методов для изучения кинетики жидкофазных реакций.

V. ИМПУЛЬСНЫЕ КОСВЕННЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотренные выше методы изучения кинетики жидкофазных реакций неприменимы для изучения реакций, в которых принимают участие только нелетучие или неустойчивые при повышенных температурах

соединения, т. е. соединения, для которых прямой газо-хроматографический анализ в условиях реакции невозможен. Однако часто именно для таких систем анализ является сложной задачей.

Для изучения кинетики химических реакций в таких системах был применен новый вариант газовой хроматографии — обращенная газовая хроматография^{63, 64}. В отличие от обычного варианта проявительной хроматографии, в обращенной газовой хроматографии неизвестным, анализируемым веществом является неподвижная жидкая фаза, на которой разделяется смесь известных стандартных соединений различного типа. Основной характеристикой анализируемых веществ и смесей (неподвижных жидких фаз) в обращенной хроматографии являются величины удерживания компонентов стандартной смеси.

Неподвижная фаза (анализируемое соединение) характеризуется спектром величин удерживания стандартных соединений. Метод может быть применен как для групповой идентификации, так и для определения количественного состава простых смесей^{63, 64}.

В предлагаемом методе⁵⁸ изучения кинетики химических реакций, реакция протекает в хроматографической колонке, реакционная смесь используется как неподвижная жидкая фаза для стандартной смеси нереагирующих соединений. Изменение состава реакционной смеси во времени контролируется периодическим измерением элюционных характеристик (например, относительных времен удерживания) нереагирующих соединений. Таким образом, определение состава реагирующей смеси основано на использовании зависимости типа

$$c_i = f(\tau_i) \quad (29)$$

где c_i — концентрация одного из компонентов в реагирующей смеси; τ_i — относительное время удерживания нереагирующего стандартного соединения. Отметим, что обратную зависимость $\tau_i = \psi(c_i)$ изучал ряд исследователей в связи с проблемой использования бинарных смешанных жидких фаз для разделения сложных смесей летучих соединений^{65—68}.

Приведенные в большинстве работ результаты свидетельствуют о линейной зависимости между относительной величиной удерживания и концентрацией одного из компонентов в бинарной неподвижной фазе. Однако, как справедливо указано в работе⁶⁸, в общем случае эту зависимость следует рассматривать как нелинейную.

Если некоторое физическое свойство (в нашем случае — время удерживания τ) пропорционально концентрации вещества в реакционной смеси, то

$$\tau = \tau_{\infty} + (\tau_0 - \tau_{\infty}) \frac{c}{c_0} \quad (30)$$

где τ , τ_0 и τ_{∞} — времена удерживания какого-либо вещества на реакционной смеси (неподвижная жидкая фаза) в какой-либо данный момент t , в момент начала реакции и в момент, когда реакция прошла до конца, соответственно.

В этом случае кинетическое уравнение для односторонней реакции I порядка может быть записано следующим образом (см.³⁷).

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{\tau_0 - \tau_{\infty}}{\tau_t - \tau_{\infty}} \quad (31)$$

Импульсный косвенный метод изучения кинетики реакций характеризуется следующими преимуществами: позволяет проводить исследования кинетики реакций без отбора проб; требует небольших количеств

исследуемых веществ, в случае капиллярных колонок порядка нескольких мг ; может быть применен для исследования кинетики реакций таких систем, которые нельзя анализировать хроматографически по причине термической нестабильности или нелетучести; позволяет исследовать кинетику в различных системах: твердое тело — жидкость, жидкость — жидкость; жидкость — газ, а также различных каталитических реакций.

В качестве примера использования данного метода для изучения кинетики химических реакций было проведено исследование кинетики окисления бензальдегида в бензойную кислоту.

Для изучения кинетики применяли обычную хроматографическую аппаратуру⁶⁹. Через хроматографическую колонку ($200 \times 0,4 \text{ см}$), заполненную диатомитовым кирпичом с нанесенным на него бензальдегидом (40%), пропускали воздух со скоростью 30 мл/мин , который одновременно являлся окислителем и газом-носителем. Известно, что окисление бензальдегида ускоряет следы тяжелых металлов, поэтому кирпич предварительно пропитывали раствором медного купороса (0,1%). Бензальдегид наносили на кирпич из ацетонового раствора в атмосфере азота, очищенного от кислорода. В качестве стандартной применяли смесь, состоящую из этана, пропилена и α - и β -бутиленов, так как эти соединения характеризуются различными временами удерживания на бензальдегиде и бензойной кислоте. Методика работы состояла в том, что через определенные промежутки времени получали хроматограмму стандартной смеси на реакционной смеси (бензальдегид — бензойная кислота). Времена удерживания соединений по мере окисления бензальдегида изменялись.

На рис. 6 приведены хроматограммы, снятые на исходном (1) и полностью окисленном бензальдегиде (2). Как видно из приведенных хроматограмм, времена удерживания соединений резко меняются. При 0° концентрация бензойной кислоты в бензальдегиде при насыщении составляет 7%, поэтому в ходе окисления состав жидкой фазы в этом случае

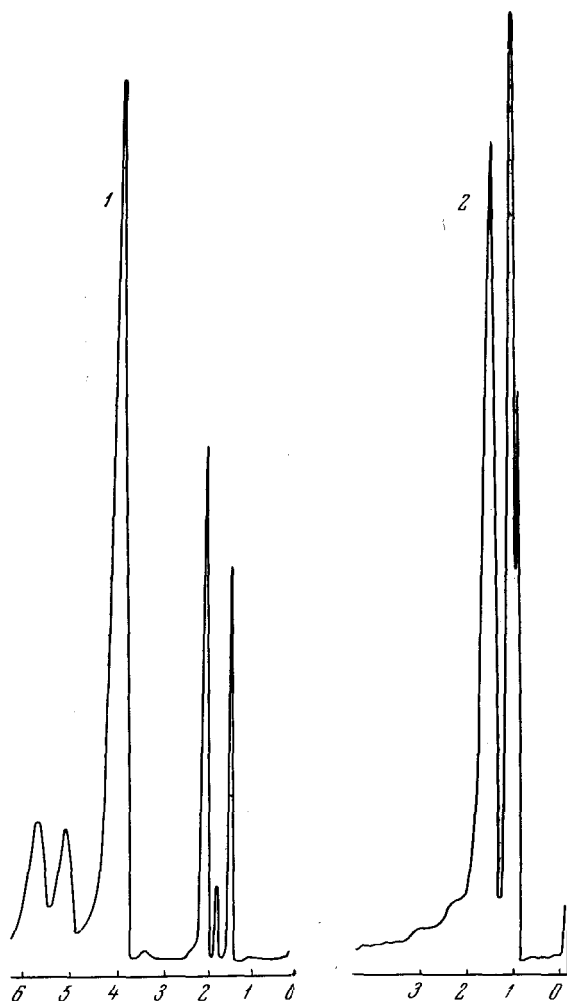


Рис. 6. Хроматограммы стандартной смеси бутиленов на исходном (1) и полностью окисленном (2) бензальдегиде

остается практически постоянным, а количество бензальдегида (неподвижной жидкой фазы) уменьшается. При окислении исправленные времена удерживания изменяются прямо пропорционально содержанию бензальдегида в колонке. Поэтому для обработки экспериментальных данных может быть использовано уравнение (31) в предположении, что в присутствии кислорода кинетика реакции окисления бензальдегида в бензойную кислоту формально отвечает уравнению I порядка.

Значение эффективной константы скорости, рассчитанное по уравнению (31), составляет $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Результаты предложенного метода изучения кинетики реакции окисления бензальдегида сравнивались с данными, полученными методом окисления в барботажном реакторе. Значение константы скорости, определенной по данным окисления в барботажном реакторе, было найдено равным $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, результаты предложенного хроматографического метода изучения кинетики реакций хорошо согласуются с результатами, полученными в методе объемного окисления.

Отметим, что метод может быть применен не только к бинарным системам: в случае многокомпонентных систем возможно подобрать такие летучие соединения, время удерживания которых резко зависело бы от содержания в жидкой фазе отдельных компонентов.

В заключение отметим, что развитие импульсных газо-хроматографических методов далеко не закончено. Особенно интересной представляется нам их разработка для изучения механизма жидкофазных реакций и влияния среды на скорость химических превращений.

Однако накопленный в настоящее время опыт представляется достаточным для широкого применения импульсных методов в практике исследования разнообразных жидкофазных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
2. М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1967, вып. 5, стр. 20.
3. В. Г. Березкин, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, 2, 285 (1961).
4. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, ДАН, 141, 1397 (1961).
5. F. H. Pollard, A. E. Pedler, C. J. Hardy, Nature, 174, 979 (1954).
6. A. B. Callear, R. J. Cvetanovic, Canad. J. Chem., 33, 1256 (1955).
7. J. H. Knox, Chem. a. Ind., 1955, 1631.
8. А. И. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, Проблемы кинетики и катализа, 9, Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 399.
9. М. П. Яновский, Д. С. Капустин, В. А. Ноготков-Рюмин, Там же, стр. 391.
10. Г. А. Газиев, М. И. Яновский, Там же, стр. 405.
11. D. S. Russel, M. E. Bednas, Analyt. Chem., 29, 1562 (1957).
12. R. Kokes, H. Tobin, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 77, 5860 (1955).
13. М. И. Яновский, Г. А. Газиев, В. С. Корняков, В. И. Гаврилов, Н. Я. Титова, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 308.
14. W. R. Moore, H. R. Ward, J. Phys. Chem., 64, 832 (1960).
15. W. A. van Hook, P. H. Emmett, Там же, 64, 673 (1960).
16. S. Akhtar, H. A. Smith, Chem. Rev., 64, 261 (1964).
17. M. E. Gersh, Anal. Chem., 37, 1786 (1965).
18. К. И. Сакодынский, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1964, вып. 2, стр. 5.
19. F. Bruner, G. P. Cartoni, A. Liberti, Anal. Chem., 38, 298 (1966).
20. F. Bruner, G. P. Cartoni, J. Chromatogr., 18, 390 (1965).
21. W. Alexander, W. A. van Hook, M. E. Kelly, Analyt. Chem., 37, 508 (1965).
22. В. М. Белоусова, М. Я. Рубанюк, А. В. Гершингорина, Укр. хим. ж., 31, 444 (1965).

23. Н. Пецев, Хр. Димитров, Кинетика и катализ, 7, 535 (1966).
24. M. W. Anders, G. J. Mapping, *Analyt. Chem.*, **34**, 730 (1962).
25. Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1962.
26. З. В. Ким, А. В. Быков, М. С. Ержанова, Д. В. Сокольский, Кинетика и катализ, **6**, 176 (1965).
27. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
28. П. П. Борисов, М. С. Эвентова, Е. Г. Семенидо, сб. Окисление углеводов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 327.
29. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, ДАН, **140**, 1125 (1961).
30. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Авт. свид. СССР 149398 (1961); Бюлл. изобр., № 16 (1962).
31. Г. А. Газиев, Кандид. диссерт. Ин-т химической физики АН СССР, М., 1965.
32. Г. А. Газиев, О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Г. В. Самсонов, Е. А. Фокина, М. И. Яновский, ДАН, **140**, 863 (1961).
33. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, **3**, 529 (1962).
34. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Газовая хроматография, сб. трудов II Всес. конф., М., «Наука», 1964, стр. 27.
35. Э. И. Семененко, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, **5**, 490 (1964).
36. М. И. Розенгарт, Е. С. Мартоков, Б. А. Казанский, ДАН, **166**, 619 (1966).
37. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1962 г.
38. А. Л. Розенталь, Докт. диссерт., ИНХС АН СССР, М., 1967 г.
39. G. M. Schwab, A. M. Watson, *J. Catalysis*, **4**, 570 (1965).
40. T. Shizasaki, I. Nazawa, G. Seino, K. Morikawa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **68**, 54 (1965).
41. О. В. Брагин, Л. А. Либерман, А. В. Преображенский, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2260.
42. J. Kallen, E. Heibronner, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 489 (1960).
43. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 34 (1955).
44. A. Klinkenberg, F. Sjenitzer, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 258 (1956).
45. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, В. Е. Ширяева, Нефтехимия, **6**, 630 (1966).
46. B. D. Blaustein, G. M. Hedman, *Analyt. Chem.*, **36**, 65 (1964).
47. С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, ДАН, **146**, 152 (1962).
48. С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, Кинетика и катализ, **5**, 104 (1964).
49. Т. А. Денисова, А. П. Розенталь, Там же, **8**, 441 (1967).
50. Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Там же, **4**, 688 (1963).
51. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Н. А. Беликова, ДАН, **158**, 182 (1964).
52. E. M. Magee, *Industr. Engng. Chem. Fundamentals*, **2**, 32 (1963).
53. A. Klinkenberg, *Chem., Engng. Sci.*, **15**, 255 (1961).
54. R. A. Keller, J. C. Giddings, *J. Chromatogr.*, **3**, 205 (1960).
55. Э. И. Семененко, М. И. Яновский, С. З. Рогинский, сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, 1965, стр. 290.
56. E. Gil-Av, G. Herzberg-Minzly, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 316.
57. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964.
58. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, В. Е. Ширяева, Кинетика и катализ, **6**, 758 (1965).
59. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963.
60. D. Craig, J. J. Shipman, R. B. Tawler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2885 (1961).
61. M. Seep, W. J. Recher, A. L. Burlingame, Там же, **87**, 680 (1965).
62. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, В. Е. Ширяева, Теорет. и эксперим. химия, **3**, 553 (1967).
63. В. Г. Березкин, А. А. Жуховицкий, В. П. Пахомов, Л. Л. Старобинец, З. П. Маркович, Газовая хроматография, Тр. III Всес. конф. по газ. хроматографии. Изд. Дзержинского филиала СКБА, Дзержинск, 1966, стр. 247.
64. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. Р. Алишоев, Л. Л. Старобинец, З. П. Маркович, Л. Н. Седов, Высокомолек. соед., **7**, 185 (1965).
65. W. H. McFadden, *Analyt. Chem.*, **30**, 479 (1958).
66. M. Singliar, A. Bobak, J. Břida, L. Lukačovič, *Ztschr. analyt. Chem.*, **177**, 161 (1960).
67. J. Janak, J. Novak, G. Zöllner, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **27**, 2628 (1962).
68. А. Ваксмундски, З. Суприлович, см. ⁶³, стр. 260.
69. В. Г. Березкин, С. К. Крашенинников, Нефтехимия, **1**, 700 (1961).

Ин-т нефтехимического синтеза,
им. А. В. Топчиева АН СССР,
Москва