



МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО
И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

им. Д. И. Менделеева

Издательский центр

3932

Б. М. АНДРЕЕВ, Э. П. МАГОМЕДБЕКОВ

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА**

Учебное пособие

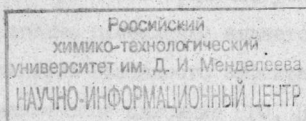
Москва 1997

3932

Б.М. АНДРЕЕВ, Э.Н. МАГОМЕДБЕКОВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

*Утверждено редакционным советом
университета в качестве учебного пособия*



Москва 1997

Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П. Кинетика реакций изотопного обмена: Учебное пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1997. 64 с.

В учебном пособии рассмотрены теоретические закономерности и экспериментальные методы исследования кинетики как гомогенных, так и гетерогенных реакций изотопного обмена. Значительное внимание уделено кинетике гетерогенного изотопного обмена в системах жидкость - газ, осуществляемого в противоточных колоннах, так как на этих процессах основаны промышленные методы получения стабильных изотопов. В пособии также рассматривается теория кинетического изотопного эффекта, играющего важную роль при изучении механизма химических реакций.

Учебное пособие предназначено студентам специальности 25.09 "Химическая технология материалов современной энергетики" (специализация 25.09.03 "Технология изотопов"), оно также будет полезно аспирантам, инженерно-техническим и научным работникам, специализирующимся в области изотопных методов исследования или производства стабильных изотопов.

Табл. 2. Ил. 16. Библиогр.: 9 назв.

Рецензенты: проф., д-р хим. наук Г.Д. Клинский (МСХА имени К.А. Тимирязева);
проф., д-р хим. наук А.В. Очкин (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

ISBN 5-7237-0001-4

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 1997

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для описания процесса изотопного обмена наряду с термодинамическими необходимы и его кинетические параметры. Ранее в пособии [I] были даны основные термодинамические характеристики и закономерности процессов изотопного обмена. В настоящем пособии рассматривается кинетика реакций изотопного обмена (РИО), которые составляют основную, наиболее сложную по природе группу процессов изотопного обмена.

РИО широко используются в изотопных методах исследования и при промышленном разделении изотопов методом химического изотопного обмена. Для последних необходимы значительные термодинамические изотопные эффекты, которые, однако, наблюдаются лишь в РИО с участием изотопов легких элементов. Поэтому в большинстве изотопных методов исследования (как при непосредственном использовании РИО, так и при применении других, самых разнообразных изотопных методов, которые, как правило, усложняются протеканием побочных РИО) вполне приемлемым является допущение об отсутствии термодинамического изотопного эффекта, что максимально упрощает термодинамическое описание РИО. Вопрос же о кинетике РИО не теряет своей важности независимо ни от области применения реакций, ни от масс обменивающихся изотопов.

Скорости конкретных реакций изотопного обмена могут находиться в самых широких пределах: от "мгновенной" до практически не обнаруживаемой. Каких-либо корреляций между скоростью РИО и массой элементов, участвующих в изотопном обмене, нет. Скорость реакции зависит от строения молекул, участвующих в изотопном обмене, характера химических связей в них, механизма, стадий и условий протекания обмена. В большинстве случаев кинетика РИО подчиняется единому по форме кинетическому урав-

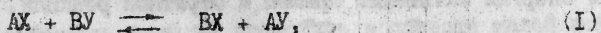
нению, отклонения от которого известны лишь в реакциях со значительным термодинамическим изотопным эффектом. Последний свойственен и характерен для РИО легких элементов, однако, наблюдается только в немногих из них. Поэтому можно лишь условно говорить о связи между массой изотопа и формой кинетического уравнения изотопного обмена.

Помимо вывода основных кинетических уравнений гомогенного и гетерогенного изотопного обмена в пособии рассматриваются экспериментальные методы изучения кинетики РИО и эффективности массообмена гетерогенных реакций в противоточных колоннах, используемых в химобменном методе разделения изотопов. Наконец, в пособие включен раздел, посвященный кинетическому изотопному эффекту (КИЭ), который занимает особое положение среди изотопных методов исследования химических реакций, так как дает ценные сведения об их механизме и является одним из немногих источников информации о переходных состояниях реагирующих веществ.

I. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

I.1. Особенности кинетики

Характерной особенностью РИО, отличающей их от обычных химических реакций, является то, что молярные концентрации реагирующих веществ остаются неизменными и единственным результатом процесса является перераспределение изотопов между компонентами. Другая особенность РИО заключается в том, что все они являются обратимыми реакциями. Например, в реакции между молекулами веществ X и Y, записываемой в общем виде [1, 2]:



процесс изотопного обмена будет протекать при любом распределении изотопов A и B с постоянной скоростью R. Пока не достигнуто в системе равновесное распределение изотопов, определяемое коэффициентом разделения α , этот обмен приводит к изменениям изотопных концентраций в веществах X и Y. При установившемся равновесии (равновероятностном распределении изотопов при $\alpha = 1$) изотопный обмен продолжается с той же скоростью, но незримо (т.е. не приводя уже к изменению изотопных концентраций). Отметим, что такое непрерывное протекание прямой и обратной реакции в термодинамически равновесной системе составляет, как известно, основу представлений о подвижном равновесии. РИО могут служить прямым экспериментальным подтверждением подвижного химического равновесия, которое считалось очевидным, но не могло быть наблюдаемо никакими другими методами.

Скорость изотопного обмена, также как и скорость любой химической реакции, помимо температуры зависит от концентраций обменивающихся веществ:

$$R = k c_X^p \cdot c_Y^q, \quad (2)$$

где k - константа скорости РЮ;

c_X, c_Y - концентрации веществ X и Y в реакционном объеме при протекании гомогенной РЮ (I).

Если коэффициент разделения $\alpha = 1$ (идеальный изотопный обмен), то скорости прямой и обратной реакции равны ($\vec{R} = \overleftarrow{R}$). Поскольку термодинамический изотопный эффект определяется отношением скоростей прямой и обратной РЮ, то при $\alpha \neq 1$ $\vec{R} / \overleftarrow{R} = \alpha$ (или $\overleftarrow{R} / \vec{R} = \alpha$). Очевидно, что при идеальном изотопном обмене энергии активации прямой и обратной реакции равны ($\vec{E}_{\text{акт}} = \overleftarrow{E}_{\text{акт}}$). Поскольку тепловой эффект любой обратимой реакции равен разности энергий активации прямой и обратной реакции, то при $\alpha \neq 1$

$$\vec{E}_{\text{акт}} = \overleftarrow{E}_{\text{акт}} + \Delta H, \quad (3)$$

где ΔH - теплота реакции изотопного обмена.

Различие энергий активации прямой и обратной реакции может быть существенным в таких реакциях водородного изотопного обмена, для которых характерна значительная температурная зависимость.

Реакции изотопного обмена также как и обычные химические реакции редко протекают в одну стадию. В обычной одностадийной записи РЮ (например, см. реакцию (I)) указывается только начальное и конечное состояние системы, в то время как в действительности реакция обычно протекает через ряд промежуточных стадий, причем её скорость определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Формально общий порядок или молекулярность РЮ типа (I) равны двум. Однако, если РЮ протекает через ряд промежуточных стадий, то её порядок (равный $p+q$) может быть иным, в том числе и дробным. Уравнение (I) отражает существо протекающих про-

цессов только в случае одностадийной РЮ. Так как стадии, через которые протекают реакции, в большинстве случаев неизвестны, предвидеть порядок по каждому из обменивающихся веществ невозможно, и поэтому их определяют экспериментально.

Еще одной особенностью РЮ, вытекающей из возможности описания их кинетическим уравнением, содержащим, как будет показано дальше, лишь одну константу (скорость обмена R) является отсутствие связи между формой этого уравнения и механизмом процесса обмена. Как уже отмечалось, кинетика идеального изотопного обмена подчиняется единому по форме кинетическому уравнению ^{ж)}. Таким же простым экспоненциальным кинетическим уравнением будет описываться изотопный обмен и в реакции со значительным термическим изотопным эффектом, если её проводить в области малой концентрации одного из изотопов или при малом содержании в системе одного из обменивающихся веществ (при гомогенной реакции при $C_X \ll C_Y$ или наоборот). Очевидно, что при изучении РЮ с термическим изотопным эффектом (например, водородного изотопного обмена) эксперимент можно поставить так, чтобы выполнялось хотя бы одно из условий, обеспечивающих экспоненциальную кинетику изотопного обмена.

1.2. Кинетика идеального гомогенного изотопного обмена

Рассмотрим наиболее простой случай – гомогенную реакцию изотопного обмена (I) между веществами X и Y, содержащими по одному обменивающемуся атому, которая приводит к равновесию с равновероятностным распределением изотопов между молекулами

^{ж)} Сказанное не относится к усложненному изотопному обмену (например, из-за диффузионного процесса транспорта вещества или из-за наличия более двух форм, участвующих в обмене).

химобменной системы:

В этой обратимой реакции скорость нарастания тяжелого изотопа В в молекулах вещества X будет равна:

$$\frac{d[Bx]}{dt} = \bar{R} \left\{ \frac{[Ax]}{[Ax] + [Bx]} \cdot \frac{[By]}{[Ay] + [By]} \right\} - \bar{R} \left\{ \frac{[Bx]}{[Ax] + [Bx]} \cdot \frac{[Ay]}{[Ay] + [By]} \right\} \quad (4)$$

Так как при $\alpha = 1$ скорости прямой и обратной реакции равны, то кинетическое уравнение запишется следующим образом:

$$\frac{d[Bx]}{dt} = R[(1-x)y - x(1-y)] = R(y - x), \quad (5)$$

где x, y - атомные доли тяжелого изотопа В в молекулах веществ X и Y соответственно;

R - скорость реакции изотопного обмена, моль/(л.с).

В соответствии с принятой размерностью скорости процесса изотопного обмена концентрации участвующих в изотопном обмене веществ C_x и C_y должны иметь размерность моль/л. Тогда кинетическое уравнение процесса изотопного обмена в дифференциальной форме будет следующим:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R}{C_x} (y - x) \quad (6)$$

Для того, чтобы проинтегрировать это уравнение выразим концентрацию из уравнения материального баланса по изотопу

$$C_x(x_{\infty} - x) = C_y(y - y_{\infty}), \quad (7)$$

где x_{∞}, y_{∞} - равновесные концентрации изотопа В в веществах X и Y соответственно.

Полученное соотношение $y = \frac{C_x}{C_y}(x_{\infty} - x) + y_{\infty}$ подставим в выражение (6), которое с учетом того, что $y_{\infty} = x_{\infty}$, преобразуется к удобному для интегрирования виду:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R}{C_x} \left[\frac{C_x}{C_y}(x_{\infty} - x) + x_{\infty} - x \right] = \frac{R}{C_x} \left(\frac{C_x}{C_y} + 1 \right) (x_{\infty} - x)$$

или

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x_{\infty} - x} = R \frac{C_x + C_y}{C_x C_y} \int_0^t dt \quad (8)$$

После интегрирования получаем выражение

$$-k_1 \frac{C_x - x}{x_{\infty} - x_0} = R \cdot \frac{C_x + C_y}{C_x C_y} \tau \quad (9)$$

Введем величину степени обмена x) $F = \frac{x - x_0}{x_{\infty} - x_0} = \frac{y_0 - y}{y_{\infty} - y_0}$

и получим в окончательном виде кинетическое уравнение рассматриваемой реакции изотопного обмена:

$$-k_1(1-F) = R \frac{C_x + C_y}{C_x C_y} \tau = \tau \tau \quad (10)$$

или

$$1-F = e^{-R(\frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_y})\tau} = e^{-\tau \tau} \quad (11)$$

где τ - опытная константа скорости обмена.

Полученное соотношение характеризует весьма простой тип кинетики изотопного обмена по экспоненциальному закону изменения степени превращения ($F = 1 - e^{-\tau \tau}$), который характерен для мономолекулярных реакций. А так как порядок реакции совпадает со стехиометрическим коэффициентом лишь для реакций, которые протекают бесконечно медленно, т.е. путем реализации квазистатического процесса при переходе из начального состояния системы в конечное, то опытную константу скорости обмена τ также называют константой псевдопервого порядка (или псевдоконстантой).

Согласно выражению (10) кинетика РЮ на графике в координатах $-k_1(1-F) - \tau$ может быть представлена в виде прямой, идущей из начала координат и имеющей угол наклона, тангенс которого равен τ . Очевидно, что угол наклона прямой зависит не только от скорости реакции изотопного обмена R , но и от концентраций C_x и C_y . На рис. 1 в качестве примера представлены

*) Степень обмена является важной характеристикой состояния изотопного обмена. Зная степень обмена, можно судить о том, насколько далеко или близко находится система от состояния равновесного распределения изотопов между обменивающимися формами (молекулами веществ X и Y в РЮ или фазами при фазовом изотопном обмене). Очевидно, что значения F могут изменяться от 0 до 1

данные по кинетике изотопного обмена брома между газообразными бромистым этилом и бромистым водородом:

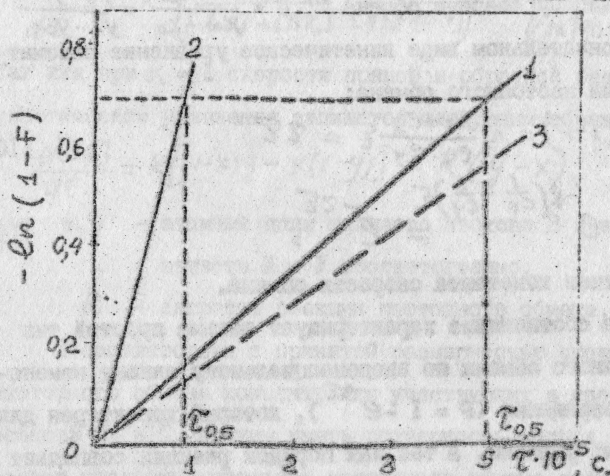
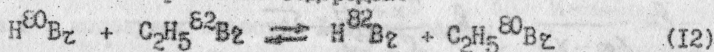


Рис. 1. Кинетика гомогенного изотопного обмена брома между бромистым водородом и бромистым этилом (концентрация HBr $C_x = 4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ $C_y = 0,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Одной из характеристик кинетики изотопного обмена принято считать время полуобмена $T_{0,5}$:

$$T_{0,5} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} = 0,693 \frac{C_x \cdot C_y}{\lambda(C_x + C_y)} \quad (13)$$

В зависимости от условий обмена (концентраций C_x и C_y) даже при постоянной скорости изотопного обмена время полуобмена может измеряться в широких пределах. Поэтому следует учитывать относительный характер этой характеристики кинетики РИО. Например, при рассмотренном выше изотопном обмене брома увеличение

в 10 раз концентрации бромистого этила (до $C_Y = C_X = 4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приводит к увеличению времени полуобмена в 5,5 раза (обмен при $T = 473$ К будет теперь описываться пунктирной прямой 3 на рис. 1).

По температурной зависимости скорости изотопного обмена k (или опытной константы скорости τ), полученной при постоянной концентрации реагирующих веществ (при $C_X, C_Y = \text{const}$), можно найти энергию активации ($E_{\text{акт}}$) реакции изотопного обмена, так как

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad \text{или} \quad \tau = \tau_0 e^{-E/RT} \quad (14)$$

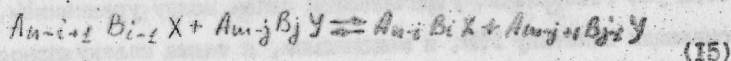
Большая общность и простота полученного кинетического уравнения упрощает математическое описание процесса изотопного обмена и обработку экспериментальных данных. Однако, как об этом уже говорилось, утрачивается связь между уравнением, описывающим кинетику РЮ, и механизмом, а также молекулярность этой реакции. Для определения молекулярности (порядка) реакции необходимо изучить при постоянной температуре зависимость скорости РЮ от концентрации каждого из обменивающихся веществ. Так по зависимости k от C_X при $C_Y = \text{const}$ ($k = k' C_X^p$) находят порядок реакции p по веществу X (например, по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg k - \lg C_X$). Определив аналогичным образом порядок реакции q по веществу Y , находят константу скорости РЮ в уравнении (1).

Как вытекает из приведенного выше вывода уравнения (10) для выполнения экспоненциального кинетического закона при идеальном изотопном обмене не требуется каких-либо допущений. В частности, гомогенная рабочая система, состоящая из обменивающихся веществ, может не подчиняться законам идеальных газов или растворов. Однако в последнем случае при определении порядка реакции более оправданным является использование в качестве

параметра кинетического уравнения (I) не концентраций об-
менивающихся веществ, а их активностей или фугитивностей (для
газовых реакций).

Рассмотрим теперь в общем виде кинетику идеального изотоп-
ного обмена между молекулами веществ X и Y, исходя из n и m
обменивающихся атомов соответственно. В молекулах каждого из
веществ обменивающиеся атомы занимают эквивалентные положения,
т.е. являются равноценными. В этом случае возможны $n \cdot m$ реак-
ций изотопного обмена. Однако в зависимости от исходных изотоп-
ных концентраций и скорости протекания реакций гомомолекулярно-
го изотопного обмена (ГМИО) [1, 2] в реальных веществах химичес-
кой системы на практике со значимой скоростью будут протекать
далеко не все реакции.

Записав в общем виде реакцию изотопного замещения одного
атома



и учитывая, что молекулы вещества X содержат n обменивающихся
атомов, вместо уравнения (6) можем записать следующее выра-
жение:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{R}{n c_x} (y - x) \quad (16)$$

В рассматриваемом случае уравнение материального баланса по
изотопу записывается так:

$$n(x(x_{\infty} - x)) = m(y(y - y_{\infty})) \quad (17)$$

Поэтому, подставляя концентрации

$$y = \frac{n c_x}{m c_y} (x_{\infty} - x) + y_{\infty}$$

в выражение (16), получим, что

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{R}{n c_x} \left(\frac{n c_x}{m c_y} + 1 \right) (x_{\infty} - x) \quad (18)$$

После интегрирования получим выражение

$$-k(1-F) = R \frac{n_{ex} + m_{cy}}{n_{ex} \cdot m_{cy}} \tau = \tau \tau \quad (19)$$

или

$$1-F = e^{-R\left(\frac{1}{n_{ex}} + \frac{1}{m_{cy}}\right)\tau} \quad (20)$$

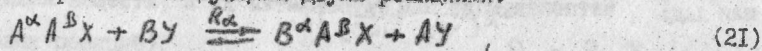
Таким образом, независимо от числа обменивающихся атомов, занимающих эквивалентные положения, сохраняется экспоненциальное кинетическое уравнение. Но в отличие от ранее рассмотренного случая обмена между двумя веществами, содержащими по одному обменивающемуся атому, необходимо учитывать не только концентрации веществ X и Y, но и число обменивающихся атомов, т.е. наличие в молекуле нескольких обменивающихся атомов равноценно пропорциональному увеличению концентрации этого вещества.

Рассматривая кинетику идеального изотопного обмена, мы остановились на простых реакциях обмена, под которыми, независимо от механизма, понимают РИО между молекулами двух веществ, содержащих обменивающиеся атомы только в эквивалентных положениях (или содержащих только один обменивающийся атом).

Перейдем теперь к сложным реакциям обмена. Сложными называют РИО между двумя веществами, если в молекулах хотя бы одного из них содержится несколько неравноценных обменивающихся атомов (они могут находиться в различных положениях или различных валентных состояниях). К сложным реакциям относятся также РИО, в которых принимают участие более, чем два вещества. Такие РИО можно свести к нескольким соответствующим реакциям между двумя веществами, и в настоящем пособии они рассматриваться не будут.

В наиболее простом случае молекулы одного вещества содержат два обменивающихся атома, а другого — только один. Например, в молекулах вещества X два обменивающихся атома находятся в различных структурных положениях α и β . Внутримолекулярного или гомомолекулярного изотопного обмена в молекулах веще-

ства X не происходит, и изотопный обмен в системе может быть охарактеризован следующими двумя реакциями:



Не останавливаясь на общем решении кинетики обмена, выполненном в работе [2], рассмотрим наиболее интересный частный случай, когда изотопная концентрация в веществе Y не изменяется во времени, т.е. изотопный обмен протекает при большом избытке вещества Y ($C_Y \gg C_X$). Так как изотопную концентрацию в веществе Y можно считать постоянной ($y = y_0 = y_{\infty}$), то реакции (21) и (22) можно считать независимыми. Взаимным влиянием реакций на изменение концентрации y можно пренебречь, поскольку можно вообще пренебречь изменением этой концентрации. Тогда кинетика каждого из процессов будет характеризоваться полученным ранее уравнением (10) первого порядка. Согласно уравнению (II) с учетом того, что $C_Y \gg C_X$, получим

$$1 - F_{\alpha} = e^{-\frac{R_{\alpha}}{C_X} \tau} \quad \text{и} \quad 1 - F_{\beta} = e^{-\frac{R_{\beta}}{C_X} \tau}.$$

Так как общая степень обмена $F = \frac{1}{2}(F_{\alpha} + F_{\beta})$, то

$$1 - F = \frac{1}{2} \left(e^{-\frac{R_{\alpha}}{C_X} \tau} + e^{-\frac{R_{\beta}}{C_X} \tau} \right). \quad (23)$$

Как видно из рис. 2, в координатах $\ln(1 - F) = f(\tau)$ будет наблюдаться отклонение от линейной зависимости. При значительном различии R_{α} и R_{β} можно выделить начальный и конечный линейные участки, по которым можно определить R_{α} и R_{β} .

На рис. 2 изображена кинетическая кривая сложной реакции обмена для случая, когда реакция по уравнению (21) протекает значительно быстрее реакции (22). Начальный линейный участок обусловлен преимущественным протеканием первой быстрой реакции, а конечный линейный участок характеризует вторую реакцию (тангенс угла наклона этой прямой равен $2R_{\beta}/C_X$). Скорости реак-

ций R_α и R_β можно найти через показанные на рис. 2 значения времени полуобмена $\tau_{1/2}^\alpha$ и $\tau_{1/2}^\beta$ с учетом выражений (13):

$$R_\alpha = \frac{0,693}{\tau_{1/2}^\alpha} \cdot \frac{C_X}{2} \quad \text{и} \quad R_\beta = \frac{0,693}{\tau_{1/2}^\beta} \cdot \frac{C_X}{2}. \quad (24)$$

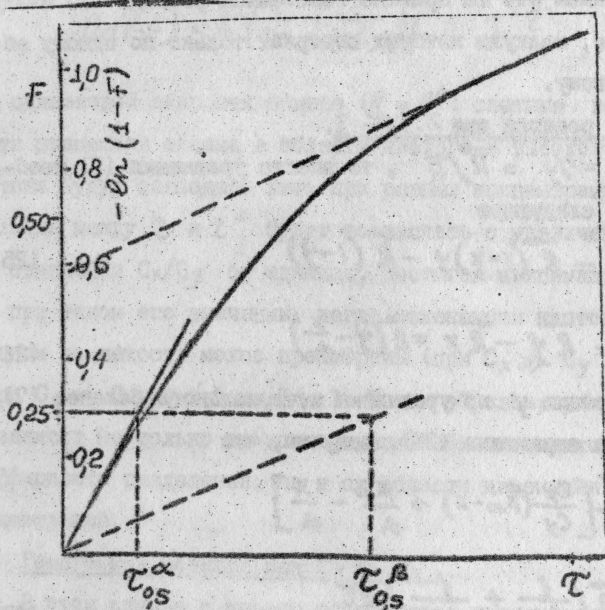


Рис. 2. Кинетическая кривая сложного изотопного обмена в координатах $- \ln(1 - F) - f(\tau)$

1.3. Кинетика гомогенного и гетерогенного изотопного обмена в системах с термодинамическим изотопным эффектом

В общем случае отклонение при равновесии от равновероятного распределения изотопов в молекулах, участвующих в обмене веществ, приводит к нарушению экспоненциальной кинетики

процесса. Однако, как уже отмечалось, при малой концентрации одного из изотопов или при малом содержании в системе одного из обменивающихся веществ сохраняется кинетическое уравнение первого порядка. Покажем это на примере гомогенной реакции (I) между двумя веществами, молекулы которых содержат только по одному обменивающемуся атому.

Гомогенная реакция при $x, y \ll 1$.

Так как $\alpha = \frac{R_y}{R_x} = \frac{\bar{R}}{\bar{R}}$, то вместо уравнения (5) необходимо записать следующее

$$\frac{d[Bx]}{dt} = \bar{R}(1-x)y - \bar{R}(1-y) \quad (25)$$

или

$$\frac{d[Bx]}{dt} = \bar{R}y - \bar{R}x = \bar{R}\left(y - \frac{x}{\alpha}\right) \quad (26)$$

Выразив концентрацию y из уравнения материального баланса (7) и подставив её в выражение (26), получим, что

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\bar{R}}{c_x} \left[\frac{c_x}{c_y} (x_{\infty} - x) + \frac{x_{\infty}}{\alpha} - \frac{x}{\alpha} \right]$$

или

$$\frac{dx}{x_{\infty} - x} = \bar{R} \left(\frac{1}{c_y} + \frac{1}{\alpha c_x} \right) dt \quad (27)$$

После интегрирования получаем следующее выражение:

$$-\ln(1-F) = \bar{R} \left(\frac{1}{\alpha c_x} + \frac{1}{c_y} \right) \tau = z\tau \quad (28)$$

или

$$-\ln(1-F) = \bar{R} \left(\frac{1}{c_x} + \frac{\alpha}{c_y} \right) \tau = z\tau \quad (29)$$

Таким образом, в области низкого содержания одного из изотопов независимо от направления протекания РИО в координатах $-\ln(1-F) - \tau$ кинетика изотопного обмена описывается прямой, тангенс угла наклона которой зависит от концентрации C_x, C_y и значения коэффициента разделения α .

Читателю рекомендуется самостоятельно убедиться в том, что при переходе в область высокого содержания изотопа, когда $\alpha = (1 - y)/(1 - x)$ кинетическое уравнение приобретает следующий вид:

$$- \ln(1-F) = \bar{R}^* \left(\frac{1}{C_x} + \frac{1}{\alpha C_y} \right) \tau = \tau^* \tau \quad (30)$$

При одинаковой скорости обмена ($R = R^*$) опытные константы скорости процессов обмена в области низкого и высокого содержания изотопа будут совпадать лишь при равных концентрациях C_x и C_y . Различия между τ и τ^* будут возрастать с увеличением отклонения отношения C_x/C_y от единицы, достигая максимального значения при таком его значении, когда изменением изотопного состава в одном из веществ можно пренебречь (при $C_x \gg C_y$ $\tau/\tau^* = \alpha$, а при $C_x \ll C_y$ $\tau/\tau^* = 1/\alpha$). Таким образом, время полуобмена зависит не только от концентраций обменивающихся веществ, коэффициента разделения, но и от области изменения изотопных концентраций.

Гомогенная реакция при $C_y \gg C_x$.

В этом случае с учетом постоянства концентрации ($y = y_0 = y_\infty$) вместо выражения (25) можно записать следующее уравнение

$$\frac{d[Bx]}{d\tau} = \bar{R} [\alpha(1-x)y_0 - x(1-y)] \quad (31)$$

или

$$\frac{C_x}{\varepsilon y_0 + 1} \cdot \frac{dx}{d\tau} = \bar{R} \left(\frac{\alpha y_0}{\varepsilon y_0 + 1} - x \right) = \bar{R} (x_\infty - x) \quad (32)$$

После разделения переменных получим уравнение

$$\frac{dx}{x_\infty - x} = \bar{R} \frac{\varepsilon y_0 + 1}{C_x} d\tau,$$

интегрирование которого приводит к выражению

$$- \ln(1-F) = \bar{R} \frac{\varepsilon y_0 + 1}{C_x} \tau = \bar{R} \frac{\varepsilon y_0 + 1}{\alpha C_x} \tau = \tau \tau \quad (33)$$

Для случая, когда $C_x \gg C_y$, читателю следует получить аналогичное уравнение, на основании которого, а также выражения (33) можно будет сделать следующее заключение.

При малом количестве в системе одного из обменивающихся веществ на зависимость степени обмена от времени помимо коэффициента разделения будет влиять не только концентрация этого вещества, но и начальное содержание в нем изотопов.

Полученные закономерности кинетики гомогенного изотопного обмена могут быть перенесены на гетерогенные РЮ, если вместо концентраций C_x и C_y пользоваться количеством каждого из участвующих в обмене веществ. Однако при гетерогенном обмене кинетика может быть осложнена из-за целого ряда причин, из которых наиболее общий характер носит следующая. В гомогенных системах диффузионные процессы не оказывают существенного влияния на скорость изотопного обмена. Если же РЮ протекает на поверхности (или вблизи поверхности) контакта двух фаз, то скорость подвода в зону реакции или отвода от неё участников обмена путем диффузии может не только влиять на кинетику обмена, но и полностью её определять. Такое будет наблюдаться, когда диффузия идет медленнее РЮ. Этот фактор нужно учитывать при обмене с твердыми телами, в которых диффузия протекает гораздо медленнее, чем в жидкостях и газах. Закономерности химической и диффузионной кинетики различны. Одним из наиболее сложных является случай, когда необходимо совместно решать дифференциальные уравнения химической кинетики и диффузионного переноса в зоне реакции.

В настоящем разделе ограничимся рассмотрением наиболее простого случая, когда скорость процесса обмена определяется кинетикой РЮ.

РЮ газ - твердое тело при $\alpha = 1$.

Рассматривается реакция (I), в которой вещество X является

твердой фазой, а вещество Y - газом. Скорость изотопного обмена будем относить к единице поверхности твердой фазы (размерность - моль/(м²с)). Количество вещества X обозначим как n_x , а вещества Y как n_y (размерность - моль).

Тогда кинетическое уравнение можно записать в таком виде:

$$\frac{d[n_x]}{d\tau} = - \frac{d[n_y]}{d\tau} = \bar{R} S (1-x)y - \bar{R} S x(1-y), \quad (34)$$

где S - поверхность контакта фаз, м².

Контролировать скорость обмена по измерению изотопной концентрации в твердой фазе на практике неудобно, поэтому кинетическое уравнение запишем через изотопную концентрацию в газе. При $\alpha = 1$

$$- n_y \frac{dy}{d\tau} = R S (y-x) \quad (35)$$

Выразив концентрацию X из уравнения материального баланса получим, что

$$x = x_\infty - \frac{n_x}{n_y} (y - y_\infty) \quad (36)$$

Подстановка этой концентрации в уравнение (35) приводит к соотношению

$$- n_y \frac{dy}{d\tau} = R S (y - y_\infty) \left(1 + \frac{n_y}{n_x} \right) \quad (37)$$

или

$$\frac{dy}{y - y_\infty} = \frac{R S}{n_x} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right),$$

где $\lambda = \frac{n_y}{n_x}$ - соотношение количества фаз.

После интегрирования получим, что

$$- \ln(1-F) = \frac{R S}{n_x} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) \tau = \tau \tau \quad (38)$$

Если поверхность выразить через удельную поверхность (S'_{yg}) и количество твердой фазы (g) в граммах ($S' = S'_{yg} g$), то кинетическое уравнение будет иметь следующий вид

$$- \ln(1-F) = \frac{R S'_{yg} g}{n_x} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) \tau = \tau \tau \quad (39)$$

РЮ газ - твердое тело при $\alpha \neq 1$ и $X, Y \ll 1$.

Из уравнения (34) получаем, что

$$-\frac{d[BY]}{d\tau} = \bar{R}S_y - \bar{R}S'_x = \bar{R}S(y - \frac{x}{\alpha}) \quad (40)$$

Подстановка концентрации X из выражения (36) приводит к следующему уравнению

$$\begin{aligned} n_y \frac{dy}{d\tau} &= \bar{R}S(y - y_{\infty}) \left(1 + \frac{n_y}{\alpha n_x}\right) \\ \text{или} \quad -\frac{dy}{y - y_{\infty}} &= \bar{R}S \left(\frac{1}{n_y} + \frac{1}{\alpha n_x}\right) d\tau = \bar{R}S' \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\lambda}\right) \tau \end{aligned}$$

После интегрирования получим, что

$$-\ln(1-F) = \frac{\bar{R}S}{n_x} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\lambda}\right) \tau = \frac{\bar{R}S_y y_{\infty}}{n_x} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\lambda}\right) \tau \quad (41)$$

Перейдем теперь к гетерогенным РЮ в системах газ - жидкость, которые представляют наибольший интерес для противоточного разделения изотопов в колоннах. Особенность исследования кинетики в этих системах связана с тем, что в отличие от систем с твердой фазой, поверхность контакта фаз не является строго фиксированной. Более того, для исключения влияния на химическую кинетику диффузионных процессов в контактирующих фазах, необходимо их интенсивное перемешивание. Последнее, как правило, бывает трудно реализовать в условиях неизменной и фиксированной поверхности. Кроме того, картина может осложниться тем, что РЮ часто протекает не на границе раздела фаз, а в жидкой фазе: между веществом этой фазы и растворенным в нем газом. Поэтому часто скорость процесса изотопного обмена относят к единице объема жидкой фазы, что приводит к соответствующему изменению формы записи кинетического уравнения. Например, в случае, когда обмен протекает между жидким веществом X и газом Y в системе с термодинамическим изотопным эффектом при $X, Y \ll 1$. Запись кинетического уравнения будет следующей:

$$-v_i(1-F) = \frac{\vec{R}V}{n_x} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\lambda} \right) \tau = \vec{R}V \left(\frac{1}{\alpha n_x} + \frac{1}{n_y} \right) \tau, \quad (41a)$$

где V - количество жидкости, л.

В то же время для реакций, в которых используется гетерогенный катализ (твердый катализатор, находящийся в жидкой фазе), скорость изотопного обмена, как правило, относят к единице поверхности катализатора или к единице навески катализатора (если неизвестна его удельная поверхность). В первом случае расчеты проводят по уравнению (39) или (41a) (в зависимости от значений α и изотопной концентрации), заменяя количество твердой фазы на навеску катализатора. Во втором случае используется кинетическое уравнение в такой форме:

$$-v_i(1-F) = \frac{\vec{R}g}{n_x} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\lambda} \right) \tau = \vec{R}g \left(\frac{1}{\alpha n_x} + \frac{1}{n_y} \right) \tau. \quad (42)$$

Завершая раздел, еще раз вернемся к вопросу о влиянии соотношения количеств обменивавшихся веществ на кинетику процесса. Часто изотопный обмен в системах жидкость - газ проводят в условиях, когда изменением изотопной концентрации в жидкости можно пренебречь (т.е. при $n_x \gg n_y$). Тогда опытная константа скорости $\tau = \frac{Rv}{n_y}$ или $\tau = \frac{Rg}{n_y}$, т.е. чем меньше газовой фазы в системе, тем с большей скоростью может устанавливаться изотопное равновесие в системе. Если скорость изотопного обмена R не зависит от давления газа (нулевой порядок по веществу Y), то значение τ будет обратно пропорционально давлению. Наоборот, совпадение кинетических кривых, полученных при различном давлении свидетельствует о первом порядке РЮ по газообразному веществу Y .

1.4. Гетерогенный изотопный обмен в колоннах

В отличие от кинетики фазового изотопного обмена, которая хорошо описывается известными законами массообмена в противоточных аппаратах, общая теория гетерогенного массопереноса при протекании РЮ в колоннах к настоящему времени еще не разработана. В некоторых работах [3, 4] предлагается рассматривать изотопный обмен в системах газ - жидкость полностью аналогичным процессу химической адсорбции газа. С использованием ряда допущений в работе [5] разработана иная математическая модель, описывающая процесс химического изотопного обмена в насадочной колонне для случая малых изотопных концентраций при протекании РЮ как на границе раздела фаз, так и между жидкостью и растворенным в ней газом.

Мы ограничимся рассмотрением частного случая, когда РЮ между жидкостью и газом лимитируется процессами, протекающими в жидкой фазе: реакцией изотопного обмена и диффузией реагентов. Этот случай является наиболее типичным для изотопного обмена в высокоэффективных колоннах с нерегулярной насадкой, в которых сопротивлением массопереносу со стороны газовой фазы можно пренебречь. Будем считать, что гетерогенная реакция (I) между жидкостью X и газом Y протекает не на поверхности раздела фаз, а в объеме жидкости путем обмена с растворенным газом:



Для этой реакции второго порядка (пои $P = Q = 1$) уравнение (4) можно записать следующим образом:

$$\frac{d[BX]}{d\tau} = \tilde{k}[AX][BY] - \tilde{k}[AY][BX], \quad (44)$$

где \tilde{k} и \tilde{k} - константы скорости прямой и обратной РЮ в уравнении (2), $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

Учитывая, что в области низких концентраций тяжелого изотопа В значения $[AX]$ и $[AY]$ остаются практически постоянными, запишем, что

$$\frac{d[BX]}{dt} = \vec{k}_y[BY] - \vec{k}_x[BX], \quad (45)$$

где $\vec{k}_y = \vec{k}[AX]$, $\vec{k}_x = \vec{k}[AY]$ - константы скорости прямой и обратной реакции псевдопервого порядка, c^{-1} .

Изотопный обмен и диффузия реагентов в жидкой фазе протекает одновременно. При установившемся профиле изотопных концентраций в колонне перенос изотопа в жидкости от границы раздела фаз осуществляется за счет стационарной диффузии реагентов и, с учетом равенства скоростей диффузии и реакции изотопного обмена, описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$D_y \frac{d^2[BY]}{dz^2} = \vec{k}_y[BY] - \vec{k}_x[BX] \quad (46)$$

$$D_x \frac{d^2[BX]}{dz^2} = \vec{k}_y[BY] - \vec{k}_x[BX], \quad (47)$$

где D_x - коэффициент самодиффузии жидкости;

D_y - коэффициент молекулярной диффузии растворенного газа в жидкости;

z - координата в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз.

Система уравнений (46) и (47) была решена [6] операторным методом. Точное решение громоздко, но оно существенно упрощается при использовании допущения, что $\vec{k}_y \gg \vec{k}_x$ ($\vec{k}_y/\vec{k}_x = \alpha_X [AX]/[AY]$, так как концентрация растворенного газа много меньше концентрации жидкости $[AY] \ll [AX]$, а коэффициент разделения изотопов между жидкостью и растворенным газом $\alpha_X \gg 1$).

В этом случае

$$\beta_c = \sqrt{\vec{k}_y D_y} \cdot [AY], \quad (48)$$

где β_c - составляющая коэффициента массопередачи, обусловленная протеканием РЮ (химическая составляющая), моль/(м²с).

Концентрация растворенного газа $[AY]$, имеющая размерность моль/м³, зависит от давления газа P_y и его константы Генри H , моль/(м³·МПа) ($[AY] = H \cdot P_y$). Следовательно

$$\beta_c = \sqrt{k^2 D_y} H \cdot P_y \quad (49)$$

а составляющая ВЭП, обусловленная протеканием РЮ, будет равна

$$h_c = \frac{L y_g}{\beta_c a_k} \quad (50)$$

где L - удельный поток жидкости в колонне, моль/(м²с);

a_k - удельная поверхность контакта фаз, м²/м³.

Уравнение (49) позволяет вычислить β_c для широкого интервала скоростей реакций: от быстрой до мгновенной.

Отметим, что константа скорости \bar{k}_y равна опытной константе скорости реакции γ при проведении гомогенной реакции в жидкой фазе в условиях, когда $C_x \gg C_y$ (тогда $\gamma = \bar{k} / C_y$, $\bar{k} = \bar{k} C_x C_y = \bar{k}_y C_y$).

Таким образом, химическая составляющая коэффициента массопередачи зависит от константы скорости РЮ, а также количества и коэффициента молекулярной диффузии растворенного газа. Соответствующая составляющая ВЭП кроме перечисленных факторов будет зависеть от удельного потока жидкости в колонне и удельной поверхности контактного устройства в ней.

Изотопное равновесие между растворенным газом и жидкостью наступает на расстоянии λ от границы раздела фаз, которое зависит от кинетики РЮ и коэффициентов диффузии реагентов. При малой скорости РЮ толщина пленки жидкости δ может оказаться недостаточной для полного протекания РЮ ($\delta < \lambda$), тогда коэффициент массопередачи определяется скоростью химической ре-

акции и задержкой жидкости на контактных устройствах в колонне. Это будет кинетический режим работы колонны (медленная реакция), для которого

$$h_c = \frac{L_{гг}}{\kappa f} = \frac{L_{гг}}{\bar{K}_y [AY] f} = \frac{L_{гг}}{\bar{K}_y H A_y f}, \quad (51)$$

где f - задержка жидкости в колонне, м³ жидкости / м³ насадки.

Область перехода от медленной к быстрой реакции зависит не только от скорости РЮ, но и от концентрации растворенного газа. С увеличением количества растворенного газа для перехода в режим быстрой реакции необходимы меньшие значения константы скорости РЮ.

В рассмотренных режимах, как вытекает из уравнений (49-51), увеличение растворимости газа в одинаковой степени влияет на снижение ВЕП, в то время как увеличение скорости РЮ приводит к более существенному влиянию на ВЕП в режиме медленной реакции по сравнению с мгновенной.

Для иллюстрации на рис. 3 и 4 представлены расчетные зависимости ВЕП от константы скорости РЮ (л/(моль.с)) в цилиндрической пленочной колонне при линейной скорости газа равной 0,13 м/с, полученные в работе [5] при следующих значениях коэффициентов диффузии: в жидкости $D_{ж} = 5,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с, в газе $D_{г} = 0,22$ см²/с и для растворенного газа $D_y = 7,2 \cdot 10^{-4}$ см²/с, которые соответствуют азотному изотопному обмену в системе $\text{HNO}_3\text{-NO}$.

Как видно из рис. 3 и 4 с увеличением константы скорости ВЕП во всех случаях уменьшается, постепенно стремясь к минимальному пределу, отвечающему случаю, когда $h_c = 0$. Очевидно, что при больших значениях константы скорости, когда $h_c \ll h$, растворимость газа практически не влияет на эффективность массообмена. В разработанной авторами математической модели учи-

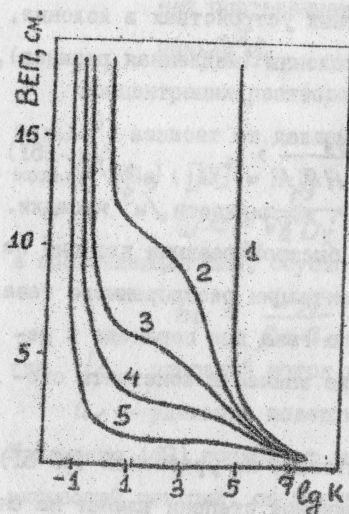


Рис. 3. Расчетная зависимость ВЕП от константы скорости РЮ при различных значениях растворимости газа в жидкости (C_y): 1 - 0; 2 - $7,5 \cdot 10^{-2}$; 3 - $1,5 \cdot 10^{-1}$; 4 - $3 \cdot 10^{-1}$; 5 - 1 моль/л; $m = 0,01$ см

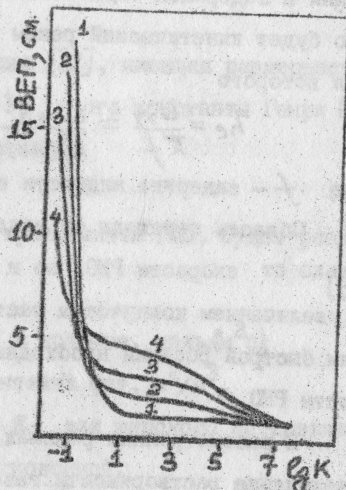


Рис. 4. Расчетная зависимость ВЕП от константы скорости РЮ при различных значениях толщины пленки жидкости (m): 1 - 0,005; 2 - 0,01; 3 - 0,02; 4 - 0,03 см; $C_y = 6 \cdot 10^{-1}$ моль/л

тывался изотопный обмен на поверхности раздела фаз, о роли которого можно судить по кривой 1 на рис. 3. Из рис. 4 наглядно видно, что в области медленной реакции увеличение толщины пленки жидкости (задержки) существенно снижает ВЕП. Однако с возрастанием скорости РЮ и переходом в область быстрой реакции картина изменяется. При достаточно большой скорости РЮ (мгновенная реакция) влияние толщины пленки жидкости на ВЕП становится незначительным, что характерно для рассматриваемой авто-

рами пленочной колонны (с преобладающим вкладом в фазовые сопротивления газовой фазе), а не высокоэффективной колонны с нерегулярной насадкой.

В последнем случае при высокой скорости изотопного обмена лимитирующей стадией процесса становится диффузия жидкого реагента, вступающего в реакцию с веществом У. С учетом диффузии в газе к поверхности раздела фаз уравнение аддитивности сопротивлений массопереносу будет следующим:

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{\alpha\beta_x} + \frac{1}{\alpha\rho\beta_c} \quad (52)$$

или

$$\frac{1}{K_{ox}} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{\alpha}{\beta_y} + \frac{\alpha\lambda}{\beta_c}, \quad (53)$$

где K_{oy} и K_{ox} - коэффициенты массопередачи по газовой (веществу У) и жидкой (веществу Х) фазам ($K_{oy} = \alpha K_{ox}$);

β_y и β_x - диффузионные коэффициенты массоотдачи в газе и жидкости;

$\alpha\rho$ - коэффициент разделения при фазовом изотопном равновесии между газом и его раствором в жидкости.

В соответствии с этими уравнениями ВЕП может быть представлена в виде суммы составляющих

$$h_{oy} = h_y + \frac{\lambda}{\alpha} h_x + \frac{\lambda}{\alpha\rho} h_c \quad (54)$$

или

$$h_{ox} = h_x + \frac{\alpha}{\lambda} h_y + \alpha\lambda h_c, \quad (55)$$

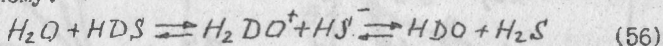
где $h_y = \frac{G_{yz}}{\beta_y \cdot \alpha_k}$; $h_x = \frac{L_{yz}}{\beta_x \cdot \alpha_k}$

Еще раз отметим, что в случае мгновенной реакции $\beta_c \gg \beta_x, \beta_y$ и эффективность процесса массопереноса в гетерогенной РИО становится близкой эффективности фазового изотопного обмена жид-

кость - пар для вещества X.

Для расчета эффективности массообмена в колонне помимо диффузионных коэффициентов массопередачи β_x и β_y необходимо знать значение β_c , которое можно найти из прямых опытов по кинетике изотопного обмена или из данных по скорости химической реакции, которая является наиболее медленной стадией процесса обмена. Для определения этой медленной стадии необходима информация о механизме РЮ.

Например, известно, что изотопный обмен между водой и растворенным в ней сероводородом протекает по ионному (диссоциативному) механизму:



Поскольку константа скорости реакции гидратации сероводорода известна, то можно рассчитать значение β_c , а, следовательно, и ВЕП. Например, при $P = 0,1$ МПа и $T = 303$ К эта константа равна $4,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Тогда в соответствии с принятым механизмом обмена $k = 1/2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Так как $D_y = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $N = 1 \text{ моль/(л} \cdot \text{МПа)}$, то согласно уравнению (49) $\beta_c = \sqrt{2,15 \cdot 10^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-9} \cdot 100 \text{ моль/(м}^2\text{с)}} = 0,18 \text{ моль/(м}^2\text{с)}$. Далее, зная удельную поверхность насадки и нагрузку в колонне, по уравнению (50) можно найти h_c .

В изотопной практике, как правило, пользуются величинами ВЭТС, а не ВЕП. Для рассматриваемого случая области малых концентраций тяжелого изотопа связь между ними определяется соотношением

$$h_2 = h_{0y} \frac{\ln(\alpha/\lambda)}{1 - \lambda/\alpha} = h_{0x} \frac{\lambda}{\alpha} \cdot \frac{\ln(\alpha/\lambda)}{1 - \lambda/\alpha} \quad (57)$$

При разделении изотопов водорода различия между ВЕП и ВЭТС^х могут быть существенными ($h_{0x} > h_2 > h_{0y}$), а при разделении изотопов других элементов коэффициент разделения и соотношение по-

х) ВЭТС - высота эквивалентной теоретической ступени.

токов близки к единице и поэтому можно считать, что $h_{ox} \approx h_2 \approx h_{oy}$.

Мелкие эффективные насадки характеризуются тем, что в критериальных уравнениях для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой или газовой фазах

$$Nu = A Re^{n_L} Pr^{n_T} \quad (58)$$

показатель степени n_L близок к единице ($n_L = 0,8-0,85$). Следовательно, при $A_k = const$ зависимость диффузионных составляющих ВЕП от нагрузки в колонне будет слабая*. Так как β_c не зависит от потоков в колонне, то выражения (54) и (55) практически представляют собой уравнения прямых линий

$$h_{ox} = h_y + \frac{\lambda}{\alpha} h_x + \frac{\lambda L_{yy}}{\alpha_p \beta_c a_k} \approx const + \frac{q_{yy}}{\alpha_p \beta_c a_k}, \quad (59)$$

$$h_{ox} = h_x + \frac{\alpha}{K} h_y + \frac{\alpha x}{\beta_c a_k} L_{yy} \approx const + \frac{\alpha x}{\beta_c a_k} L_{yy}. \quad (60)$$

Тангенс угла наклона прямой на зависимости ВЕП от нагрузки в первом случае равен $1/(\alpha_p \beta_c a_k)$, а во втором случае - $\alpha x/(\beta_c a_k)$. С увеличением β_c и a_k зависимость ВЕП от нагрузки становится более слабой и при определяющем виде диффузионных сопротивлений практически может исчезнуть. Рис. 5 и 6 иллюстрируют влияние изменений β_c на зависимости ВЕП от нагрузки. На рис. 5 представлены зависимости h от нагрузки в колонне, заполненной насадкой Левина с размером элемента $2 \times 2 \times 0,2$ мм, ($a_k = 3500 \text{ м}^2/\text{м}^3$) при изотопном обмене между оксидом азота и азотной кислотой, концентрация которой равна 10 М. Как видно из рис. 5, с повышением температуры из-за роста константы скорости РЮ влияние нагрузки на ВЕП ослабевает. На рис. 6 приведены зависимости

* Напоминаем, что $M_i = \frac{\beta' d}{D}$, где D - коэффициент диффузии, d - определяющий размер, β' - коэффициент массопередачи, м/с (в газовой фазе $\beta_y = \beta' \frac{P}{P_y}$, в жидкой фазе $\beta_x = \beta' \frac{P_x}{M_x}$, размерность β_y, β_x , кмоль/(м²·с)).

ВЭТС от удельного потока жидкости в колонне, заполненной насадкой Левина с размером элемента $2,5 \times 2,5 \times 0,2$ ($a_k = 3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$) при кислородном изотопном обмене в системе $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Это случай медленной реакции изотопного обмена. Данные относятся к обмену при температуре 323 К в присутствии гомогенного катализатора (водного раствора, содержащего 2 М МЭА^х и 9 мас. % Mg_2SeO_3). В этом случае рост β_c обусловлен увеличением с повышением давления газа количества растворенного в жидкой фазе CO_2 . Из приведенных на рис. 6 зависимостей видно, что при атмосферном давлении процесс лимитируется скоростью реакции изотопного обмена. С повышением давления уменьшается вклад химической составляющей в общее сопротивление массопередаче и зависимость ВЭТС от нагрузки становится слабой. При $P = 2 \text{ МПа}$ основной вклад в ВЭТС обусловлен уже диффузионным сопротивлением.

Рис. 7 иллюстрирует влияние удельной поверхности насадки на зависимость ВЭТС от нагрузки. На нем представлены результаты расчета по предложенной в работе [5] математической модели процесса азотного изотопного обмена в системе $\text{HNO}_3\text{-NO}$ в колонне с насадкой Левина. В расчетах принято значение константы скорости $K = 7,5 \cdot 10^4 \text{ л/моль.с)}$, которое, по мнению авторов, соответствует изотопному обмену при концентрации азотной кислоты равной 6 М, когда можно пренебречь содержанием высших оксидов азота в жидкой и газовой фазах, и температуре 298 К. Растворимость NO в жидкости принята равной $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Физические параметры системы приняты такими же, как при расчете зависимостей, представленных на рис. 3 и 4. Как видно из рис. 6, при увеличении размера элементов насадки из-за уменьшения её удельной поверхности зависимость ВЭТС от нагрузки становится более резкой.

х) МЭА - моноэтанолламин.

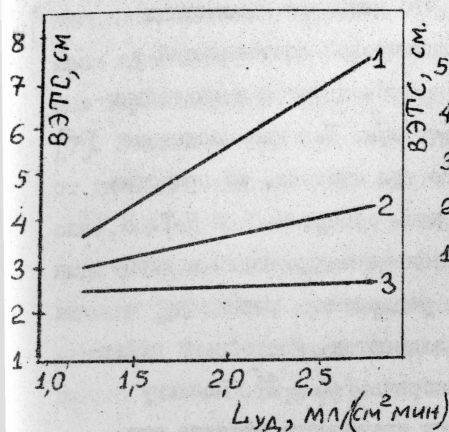


Рис. 5. Зависимость ВЭТС от удельного потока жидкости при азотном изотопном обмене в системе HNO_3 - NO при различной температуре: 1 - 263, 2 - 313, 3 - 356

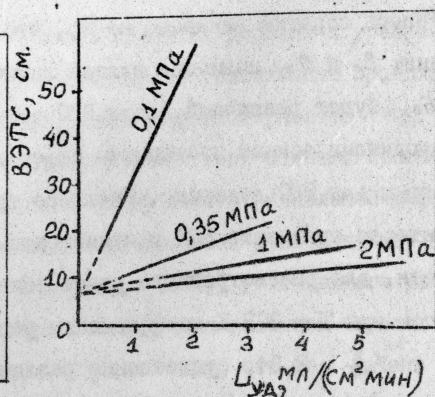


Рис. 6. Зависимость ВЭТС от удельного потока жидкости при кислородном изотопном обмене в системе H_2O - CO_2

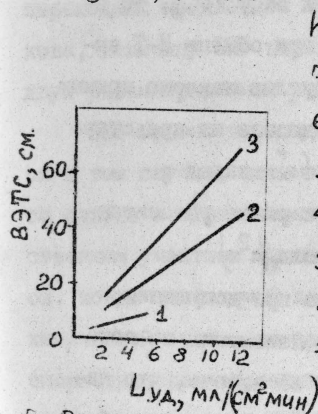


Рис. 7. Расчетная зависимость ВЭТС от плотности орошения при азотном изотопном обмене в системе HNO_3 - NO при различном размере элементов насадки: 1 - 2x2; 2 - 4x4 и 3 - 6x6 мм

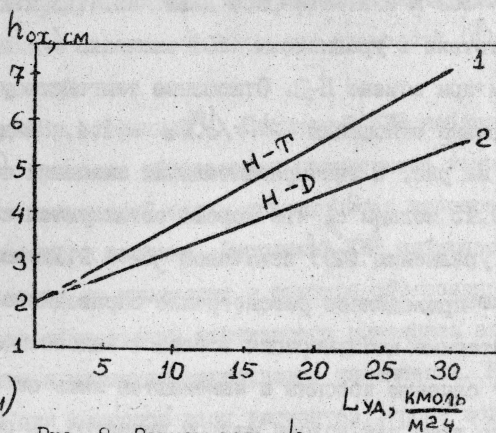


Рис. 8. Зависимость $h_{\text{ох}}$ от удельного потока воды при изотопном обмене H-T (1) и H-D (2) в системе H_2O - H_2S

Теперь обратим внимание на то, что даже при неизменных значениях β_c и a_k величина вклада химической составляющей в h_{oy} и h_{ox} будет различной, если РЮ сопровождаются значительными термодинамическими изотопными эффектами. Так как последние характерны для РЮ водорода, имеющего три изотопа, то представляет интерес сравнение ВЕП при изотопном обмене Н-Д и Н-Т. В частности, для рассмотренного ранее обмена между водой и сероводородом при $T = 303$ К коэффициенты разделения, равные $\alpha_{HD} = 2,35$ и $\alpha_{HT} = 3,34$, существенно различаются. Изотопными эффектами при растворении газа можно пренебречь ($\alpha_p \approx 1$). Поэтому при отсутствии в системе кинетического изотопного эффекта значения h_{oy} при обмене Н-Д и Н-Т должны совпадать, а значения h_{ox} - различаться. На рис. 6 приведены зависимости h_{ox} от удельного потока воды в колонне, заполненной насадкой Левина с размером элемента $1,5 \times 1,5 \times 0,2$ ($a_k = 3860 \text{ м}^2/\text{м}^3$), которые получены при $T = 303$ К и атмосферном давлении. Так как $\alpha_{HT} > \alpha_{HD}$, то в соответствии с уравнением (60) значения h_{ox} при обмене Н-Т выше, чем при обмене Н-Д. Отношение тангенсов углов наклона прямых 1 и 2 равно отношению $\alpha_{HT}/\alpha_{HD} = 1,4$. Найденное из представленных на рис. 8 экспериментальных значений h_{ox}^* - вклад в $\beta_c = 0,15 \text{ моль}/(\text{м}^2\text{с})$, что хорошо согласуется с ранее рассчитанной по уравнению (40) величиной $\beta_c = 0,18 \text{ моль}/(\text{м}^2\text{с})$.

Вышеприведенное рассмотрение справедливо при допущении, что изотопные концентрации в газе и жидкости неизменны по поперечному сечению колонны и изменяются лишь по её высоте, что характерно лишь для колонн малого диаметра. В общем случае необходимо учитывать отклонения от модели идеального (полного) вы-

* Диффузионный вклад в h_{ox} независимо от нагрузки в колонне составляет 2 см.

теснения. Наиболее просто это можно сделать, добавив к уравнениям аддитивности (54) и (55) слагаемое, обусловленное продольным перемешиванием ($h_{\text{пл}}$) и поперечной неравномерностью ($h_{\text{кр}}$) [7]. Поскольку последнее слагаемое в наибольшей степени зависит от диаметра колонны (эффективного коэффициента радиальной диффузии), то именно оно является основной причиной отклонений от единицы коэффициента масштабного перехода (КМП), учитывающего увеличение ВЕП (ВОТС) при переходе к насадочным колоннам большого диаметра. Т.е. при таком подходе принимается, что на h_c не влияет реальная структура потоков в разделительной колонне.

1.5. Кинетический изотопный эффект

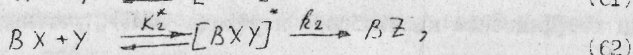
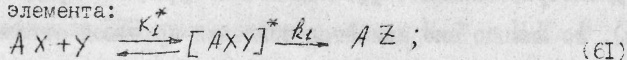
Кинетический изотопный эффект (КИЭ) обусловлен различием скоростей реакций при замене изотопов одного или нескольких элементов в реагирующих веществах. Так как химическая форма реагентов переходных комплексов и продуктов реакции в обоих случаях одинакова, величину КИЭ выражают отношением констант скоростей (k) двух рассматриваемых реакций.

КИЭ бывает первичный и вторичный^{*)}. Первичный КИЭ наблюдается в том случае, если в процессе образования переходного комплекса разрыв и образование химической связи происходит с непосредственным участием заменяемого изотопа. Вторичный КИЭ наблюдается, когда заменяемый изотоп не участвует в разрыве-образовании химической связи, но при образовании переходного комплекса его энергетическое состояние в молекуле существенно изменяется. Как правило, вторичный КИЭ для изотопов всех элементов, кроме водорода, незначителен.

Рассмотрим гомогенную газовую реакцию между веществами X, Y,

^{*)} Строго говоря, имеется и внутримолекулярный КИЭ.

приводящую через переходный комплекс к образованию нового вещества Z . Ограничимся простым случаем, когда только один из реагентов (X) является изотопно меченым (т.е. молекула вещества X содержит элемент, для которого рассматривается КИЭ). Тогда можно записать две реакции с участием молекул X , содержащих изотопы A и B этого элемента:



где K_j^* - константа равновесия между переходным комплексом и исходными реагентами; индексы $j = 1$ и 2 относятся к легкому и тяжелому изотопам, соответственно.

K_j^* могут быть выражены через концентрации исходных реагентов и переходных комплексов или через соответствующие им суммы по состояниям

$$K_1^* = \frac{[A X Y]^*}{[A X][Y]} = \frac{Q_1^*}{Q_1 \cdot Q} ; \quad (63)$$

$$K_2^* = \frac{[B X Y]^*}{[B X][Y]} = \frac{Q_2^*}{Q_2 \cdot Q} , \quad (64)$$

где Q - сумма по состояниям молекул вещества Y ;

Q_j и Q_j^* - суммы по состояниям молекул вещества X и переходного комплекса, соответственно.

Согласно теории абсолютных скоростей, скорость реакции контролируется равновесием между переходным комплексом и реагентами и скоростью распада комплекса. Фундаментальным постулатом этой теории является сохранение равновесия между реагентами и переходным комплексом в процессе его распада на продукты реакции. Если переходный комплекс распадается на продукты с частотой $|V_j^*|$, скорость реакций (61) и (62) можно представить

$$v_1 = |V_1^*| [A \times Y]^* = |V_1^*| K_1^* [A \times] [Y] \quad (65)$$

$$v_2 = |V_2^*| [B \times Y]^* = |V_2^*| K_2^* [B \times] [Y] \quad (66)$$

и, согласно основному постулату химической кинетики, для бимолекулярной реакции получим следующие выражения для констант скоростей реакции (в условиях, когда коэффициенты активности исходных веществ равны единице):

$$\begin{aligned} k_1 &= |V_1^*| / K_1^*, \\ k_2 &= |V_2^*| / K_2^*. \end{aligned} \quad (67)$$

В теории абсолютных скоростей подразумевается, что $|V_j^*|$ имеет частоту, выраженную в с^{-1} , поскольку в дальнейшем мы будем, когда это удобно, использовать волновое число ω (см^{-1}), напомним, что колебательная энергия частицы может быть выражена с помощью ν и ω ($c\omega = \nu$). В наших дальнейших выкладках мы будем использовать модель жесткий реактор - гармонический осциллятор, которая позволяет существенно упростить математические выражения для квантово-статистического расчета величины КИЭ.

В переходном комплексе одно из нормальных колебаний включает движение вдоль координаты реакции, соответствующей максимуму потенциальной энергии. Частота этого нормального колебания мнимая, движение аperiodическое и энергия колебаний нулевая. Это движение ни что иное, как мода распада - координата, по которой происходит распад переходного комплекса, и его частоту можно отождествить с $|V_j^*|$ из выражений (65) и (66). Предположим, что движение переходного комплекса вдоль координаты реакции можно представить как реальное колебание с очень низкой частотой $|V_j^*|$. Классическая форма вклада колебательной энергии в сумму по состояниям при $h\nu_i \ll kT$ для каждой колеба-

тельной степени свободы определяется отношением $kT/h\nu_i$. Таким образом величина $kT/h|\nu_j^*|$ появится в виде множителя в выражении полной суммы по состояниям для переходного комплекса. Оставшиеся $3N^*-7$ (или $3N^*-6$ для линейной молекулы) нормальные колебания переходного комплекса дадут произведения такого же вида, как в уравнении для расчета коэффициентов разделения квантово-статистическим методом [1]. Если для расчета константы активационного равновесия, представленного уравнением (61), использовать выражение (63) и выделить в нем вклад распада переходного комплекса в сумму по состояниям, то получим

$$K_L^* = \frac{kT}{h|\nu_j^*|} \cdot \frac{Q_L^*}{Q_1 \cdot Q_2} = \frac{kT}{h|\nu_j^*|} \cdot K_L^{*'} \quad (63)$$

где $Q_L^{*'}$ — сумма по состояниям, из которой исключена мода распада;

$K_L^{*'}$ — соответствующая константа активационного равновесия.

Комбинируя уравнения (67) и (68), получим выражение для константы скорости в виде

$$k_j = \frac{kT}{h} \cdot K_j^{*'} \quad (69)$$

Константа скорости оказывается независимой от $|\nu_j^*|$, это связано с наличием компенсирующего эффекта. В соответствии с уравнением (68) увеличение $|\nu_j^*|$ приводит к уменьшению "полной" константы активационного равновесия, что компенсирует увеличение скорости распада переходного комплекса. Уравнение (69) справедливо для случая, когда трансмиссионный коэффициент $\mathcal{R} = 1$.

Для отношения констант скоростей, используя уравнение (69), получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{K_1^{*'}}{K_2^{*'}} = \frac{Q_1^{*'} \cdot Q_2}{Q_2^{*'} \cdot Q_1} \quad (70)$$

Уравнение (70) не учитывает вклад туннельного эффекта, который

будет рассмотрен ниже.

Введем в уравнение (70) суммы по состояниям для трех основных видов движения (поступательного, вращательного и колебательного)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\sigma_2^* \cdot \sigma_2}{\sigma_2^* \cdot \sigma_2} \left(\frac{M_2^*}{M_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \left(\frac{J_1^{1*} J_1^{2*} J_1^{3*}}{J_2^{1*} J_2^{2*} J_2^{3*}} \cdot \frac{J_2^1 J_2^2 J_2^3}{J_1^1 J_1^2 J_1^3} \right)^{1/2} \times \\ \times \prod_i^{3N^*-6} \left(\frac{\exp(1/2 \, u_{i2}^*)}{\exp(1/2 \, u_{i1}^*)} \times \frac{1 - \exp(-u_{i2}^*)}{1 - \exp(-u_{i1}^*)} \right) \times \quad (71) \\ \times \prod_i^{3N-6} \left(\frac{\exp(1/2 \, u_{i1})}{\exp(1/2 \, u_{i2})} \times \frac{1 - \exp(-u_{i1})}{1 - \exp(-u_{i2})} \right),$$

где J_j^1, J_j^2, J_j^3 - главные моменты инерции молекулы изотоп - содержащего реагента X; $J_j^{1*}, J_j^{2*}, J_j^{3*}$ - главные моменты инерции переходного комплекса; N^* - число атомов переходного комплекса; N - число атомов в молекуле изотопсодержащего реагента; M_j^*, M_j - массы переходного комплекса и реагента, соответственно; $u_i = \frac{h c \omega_i}{k T}$; σ_j^*, σ_j - числа симметрии переходного комплекса и реагента, соответственно. Для рассматриваемого нами случая, когда в реагенте X и переходном комплексе содержится только один заменяемый атом, $\frac{\sigma_1^* \sigma_2}{\sigma_2^* \sigma_1} = 1$.

Рассмотрим возможные упрощения уравнения (71). Применяя теорему Теллера-Редлиха, получим для изотопных молекул реагента X

$$\left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{3/2} \left(\frac{J_1^1 J_1^2 J_1^3}{J_2^1 J_2^2 J_2^3} \right)^{1/2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2} \prod_i^{3N-6} \frac{\omega_{i1}}{\omega_{i2}}, \quad (72)$$

где m_1 и m_2 - массы изотопов А и В.

Для переходного комплекса, в котором одна частота мнимая, получим

$$\left(\frac{M_1^*}{M_2^*}\right)^{3/2} \left(\frac{\gamma_1^{1*} \gamma_1^{2*} \gamma_1^{3*}}{\gamma_2^{1*} \gamma_2^{2*} \gamma_2^{3*}}\right)^{1/2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3/2} \frac{V_1^*}{V_2^*} \prod_i \frac{\omega_{i1}^*}{\omega_{i2}^*} \quad (73)$$

При делении уравнения (73) на (72) массы атомов А и В сокращаются. Это позволяет получить из выражения (71) следующее соотношение

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{V_1^*}{V_2^*} \prod_i \left(\frac{\omega_{i1}^*}{\omega_{i2}^*} \cdot \frac{\exp[\frac{1}{2} \omega_{i1}^*]}{\exp[\frac{1}{2} \omega_{i2}^*]} \cdot \frac{1 - \exp(-\omega_{i1}^*)}{1 - \exp(-\omega_{i2}^*)} \right) \times \quad (74)$$
$$\times \prod_i \left(\frac{\omega_{i1}}{\omega_{i2}} \cdot \frac{\exp[\frac{1}{2} \omega_{i1}]}{\exp[\frac{1}{2} \omega_{i2}]} \cdot \frac{1 - \exp(-\omega_{i1})}{1 - \exp(-\omega_{i2})} \right).$$

Из-за сложности выражения (74) невозможно вывести общие положения относительно температурной зависимости КИЭ. В большинстве случаев эффект, как правило, ослабевает с ростом температуры. В области низких температур ($hc\omega \gg kT$) определяющим становится множитель соответствующий энергии нулевых колебаний. В этом случае температурную зависимость КИЭ можно представить в виде

$$\frac{d(\ln k_1/k_2)}{dT} = \frac{hc}{2kT^2} \left[\sum_i \frac{3N_i-7}{i} (\omega_{i1}^* - \omega_{i2}^*) - \sum_i \frac{3N_i-6}{i} (\omega_{i1} - \omega_{i2}) \right] \quad (75)$$

Эта производная обычно отрицательна.

Если построить графическую зависимость $\ln \frac{k_1}{k_2}$ от $1/T$, получим прямую с положительным наклоном, который соответствует разности между истинными энергиями активации рассматриваемых реакций (61) и (62). Принимая во внимание, что энергия активации в соответствии с уравнением Аррениуса может быть выражена как

$$E = R_r T^2 \frac{d \ln k}{dT}, \text{ получим}$$

$$E_{01} - E_{02} = -R_r \frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{d(1/T)} = \frac{N_A \cdot hc}{2} \left[\sum_i \frac{3N_i-7}{i} (\omega_{i1}^* - \omega_{i2}^*) - \sum_i \frac{3N_i-6}{i} (\omega_{i1} - \omega_{i2}) \right] \quad (76)$$

где R_p - газовая постоянная,

N_A - число Авогадро.

Разность $E_{01} - E_{02}$ всегда положительна, так как, во-первых, энергетический уровень молекулы с тяжелым изотопом ниже, чем у молекулы с легким ($u_{i1}^* > u_{i2}^*$ и $u_{i1} > u_{i2}$), во-вторых, если допустить, что в переходном комплексе все первоначальные связи остаются неизменными, кроме той, по которой происходит разрыв, то изотопное замещение влияет незначительно на энергетическое состояние комплекса, т.е. $(u_{i1}^* - u_{i2}^*) < (u_{i1} - u_{i2})$.

При $T \rightarrow \infty$ ($u_i \rightarrow 0$) выражение (74), используя разложение экспоненты в ряд и ограничиваясь его первыми двумя членами, можно представить в виде

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{V_1^*}{V_2^*} \quad (77)$$

Это и будет предельное значение величины КИД.

Значительный объем вычислений КИД привел к появлению приближенных методов расчета, из которых наибольшее распространение получило уравнение Виггелъзена-Майера. Поскольку для большинства элементов изотопное смещение незначительно, принимая, что $\Delta u_i = u_{i1} - u_{i2}$ мало ($\Delta u_i / u_i \ll 1$), уравнение (74) можно представить в следующем виде

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{V_1^*}{V_2^*} \left(1 - \sum_i \frac{3M_i}{2} G(u_i^*) \Delta u_i + \sum_i \frac{3M_i}{2} G(u_i) \Delta u_i \right) \quad (78)$$

Значения функции $G(u) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{[\exp(u) - 1]}$ табулированы в широком интервале u (от 0 до 25).

Как было показано выше, для переходного комплекса разность u_i^* существенно меньше разности Δu_i для реагента, это позволяет пренебречь в уравнении (78) членом, относящимся к переходному комплексу, тогда получим выражение

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{V_1^*}{V_2^*} \left[1 + \sum_i \frac{3M_i}{2} G(u_i) \Delta u_i \right] \quad (79)$$

Уравнения (78) и (79) применимы для всех случаев, кроме реакций с участием изотопов водорода.

Для завершения анализа КИЭ остановится на отношении $\frac{V_1^*}{V_2^*}$. Подробный анализ этого вопроса дан в [8]. В этой работе показано, что для простых случаев распада переходного комплекса на два компонента отношение мнимых частот можно заменить корнем квадратным из обратного отношения приведенных масс групп, колеблющихся вдоль распадающейся связи. Если рассматривать два атома, между которыми происходит разрыв химической связи, как независимые от своих соседей, то отношение мнимых частот будет определяться отношением приведенных масс (μ) этих атомов.

$$\frac{V_1^*}{V_2^*} = \left[\frac{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m}}{\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m}} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (80)$$

В качестве примера, для оценки величины КИЭ, рассмотрим две двухатомные молекулы I_2C-I_2C и I_2C-I_3C . В этом случае

$$\frac{V_1^*}{V_2^*} = \left(\frac{\frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_2}}{\frac{1}{I_3} + \frac{1}{I_2}} \right)^{1/2} = 1,020.$$

Если углерод связан с более тяжелым атомом, то отношение V_1^*/V_2^* будет приближаться к $(I_3/I_2)^{1/2} = 1,041$. Используя уравнение (79), рассчитаем величину КИЭ углерода. Для двухатомной молекулы уравнение (79) будет иметь вид

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{V_1^*}{V_2^*} [1 + G(u_1)\delta u] \quad (81)$$

Допустим $u_1 = 5$, что соответствует ω_1 приблизительно 1000 см^{-1} при комнатной температуре, так как для гармонического осциллятора $u_1 = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} u_2$, $u_2 = 5/1,020 = 4,903$. Уравнение (81) даст следующее значение КИЭ.

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,020 \cdot 1 + G(5)(5 - 4,903) = 1,020(1 + 0,3068 \times 0,097) = 1,050.$$

Как видно, для тяжелых атомов КИЭ незначителен.

Отдельно рассмотрим КИЭ для реакций с участием водорода.

Водород — самый легкий из всех элементов, и относительное различие скоростей реакций с участием изотопов водорода намного больше, чем других изотопов. Характерным отличием водорода от более тяжелых элементов является его колебательное движение. Благодаря малой атомной массе водорода, его валентные и деформационные колебания относительно тяжелых атомов молекулы можно считать нормальными колебаниями атома водорода. Запишем уравнение (71) в следующем виде

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{M_1^x}{M_2^x} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\gamma_1^x \gamma_1^{x'} \gamma_1^{x''}}{\gamma_2^x \gamma_2^{x'} \gamma_2^{x''}} \cdot \frac{\gamma_2^1 \gamma_2^{1'} \gamma_2^{1''}}{\gamma_1^1 \gamma_1^{1'} \gamma_1^{1''}} \right)^{\frac{1}{2}} \times \quad (82)$$

$$\times \prod_i^{3N-7} \frac{1 - e^{-u_{i2}^*}}{1 - e^{-u_{i1}^*}} \prod_i^{3N-6} \frac{1 - e^{-u_{i1}}}{1 - e^{-u_{i2}}} \times$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\sum_i^{3N-7} (u_{i1}^* - u_{i2}^*) - \sum_i^{3N-6} (u_{i1} - u_{i2}) \right] \right\}$$

При изотопном замещении водорода в молекулах, содержащих более тяжелые атомы, такие, как углерод, относительное изменение масс и главные моменты инерции будут меняться незначительно. Более того, эти изменения будут, по крайней мере, частично взаимно сокращаться в отношении для переходных состояний и в отношении для реагентов, поэтому первый множитель равен 1. Поскольку для изотопов водорода колебательные частоты велики, при температурах до 600 К, $h\nu \gg kT$ и $e^{-u} \ll 1$, что приводит к незначительному вкладу второго множителя, соответствующего возбужденному состоянию. Таким образом, основной вклад будет вносить множитель, связанный с энергией нулевых колебаний.

Для КИЭ водорода, когда частота валентного колебания НК становится модой распада переходного комплекса НКУ, частоты дефор-

мационных колебаний остаются неизменными. В этом случае после сокращения разности частот деформационных колебаний в переходном комплексе и реагенте получим из уравнения (82)

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \frac{h\nu}{2kT} (\omega_H - \omega_D) \quad (83)$$

Зная из спектральных данных величину ω_H , можно по уравнению (83) определить величину КИЭ.

В табл. I представлены величины КИЭ для водорода при 298 К без учета туннельного эффекта

Таблица I

Расчет величины КИЭ водорода по спектральным данным

Вид связи	ω_{Hx}	ω_{Dx}	ω_{Tx}	k_H/k_D	k_H/k_T
$C(sp^2) - H$	2960	2114	1731	7,7	19,4
$C(sp^2) - H$ (алкены)	3080	2200	1801	8,4	21,9
$C(sp^2) - H$ (ароматические соединения)	3030	2164	1772	8,1	20,8
$C(sp) - H$ (алкины)	3300	2357	1930	9,7	27,3
$N - H$	3400	2429	1988	10,4	30,2
$O - H$	3600	2571	2105	12,0	36,9
$F - H$ (газ)	3960	2829	2316	15,3	52,9
$S - H$	2560	1843	1509	5,9	13,3

Часто экспериментально полученный КИЭ существенно отличается от величин, представленных в табл. I. Причинами могут быть влияние деформационных колебаний и туннельный эффект.

Рассмотрим влияние деформационных колебаний. Если нельзя пренебречь этими колебаниями, то в уравнении (83) окажутся три заметные разницы для реагента $U_{11} - U_{12}$ и две для переходного комплекса:

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \frac{h\nu}{2kT} \left[\sum_{i=1}^3 (\omega_{iH} - \omega_{iD}) - \sum_{i=1}^2 (\omega_{iH}^* - \omega_{iD}^*) \right] \quad (84)$$

В некоторых случаях два деформационных колебания переходного комплекса могут иметь аномально низкие частоты, т.е. $h\nu_{iH}^* \ll kT$ в то время как для реагента сохраняется условие $h\nu_{iH} \gg kT$.

Тогда $1 - e^{-u_{iH}^*}$ может быть заменено на u_{iH}^* , и часть, соответствующая возбужденному состоянию переходного комплекса в уравнении (82), даст отношение $(u_{iH}^*/u_{iH})^2 = (u_{iH}^*/\omega_{iH}^*)^2 = \frac{m_H}{m_D} = \frac{1}{2}$.

Так как $\Delta\omega^*$ в этом случае можно пренебречь, уравнение (84) может быть представлено в виде

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{m_H}{m_D} \exp \left[\frac{h\nu}{2kT} \sum_{i=1}^3 (\omega_{iH} - \omega_{iD}) \right] \quad (85)$$

Для валентного колебания $\omega_H = 2960 \text{ см}^{-1}$ и двух деформационных колебаний 2000 см^{-1} для реагента, получим в соответствии с уравнением (85) величину $h\nu/2kT = 15,3$ при 298 K (сравним с 7,7 из табл. I).

При очень высоких температурах неравенство $h\nu \ll kT$ сохраняется для всех нормальных частот переходного комплекса и реагента. В соответствии с рассматриваемыми допущениями, имеются две частоты для переходного комплекса и три для реагента. В этом случае ($T \rightarrow \infty$) множитель, связанный с энергией нулевых колебаний, будет стремиться к 1 и, так как для всех частот $u_{iH}/u_{iD} = u_{iH}^*/u_{iD}^* = \sqrt{2}$, от множителя, соответствующего возбужденному состоянию после взаимных сокращений, останется $u_{iH}/u_{iD} = \omega_H/\omega_D = \sqrt{2}$. Таким образом, предельное значение КИЭ для водорода будет $\frac{k_H}{k_D} = \sqrt{2}$, это отношение можно рассматривать как отношение между минимумами частицами распада V_1^* и V_2^* в уравнении (74).

Коротко остановимся на соотношении КИЭ при замене протия на дейтерий и тритий. При использовании уравнения (83) получим

следующее отношение

$$\ln \frac{k_H/k_T}{k_H/k_D} = \frac{\omega_H - \omega_T}{\omega_H - \omega_D} = \frac{1 - 1/\sqrt{3}}{1 - 1/\sqrt{2}} = 1,442.$$

Это отношение очень часто используется при расчете КИЭ и нашло подтверждение в целом ряде работ на различных экспериментальных системах.

В предельном случае ($T \rightarrow \infty$)

$$\ln \frac{k_H/k_T}{k_H/k_D} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \approx 1,58.$$

Эта величина практически редко достижима.

В некоторых случаях (при высоких температурах или малых частотах)

$$\ln \frac{k_H/k_T}{k_H/k_D} = \frac{t/m_H - t/m_T}{t/m_H - t/m_D} \approx 4/3 \approx 1,33.$$

Таким образом величина отношения лежит в пределах от 1,33 до 1,58, величины вторичных КИЭ водорода — в пределах 1,1-1,2.

Как было сказано выше, второй причиной отклонения величины КИЭ водорода от данных, приведенных в табл. I, может являться вклад туннельного эффекта.

В общем виде вклад туннельного эффекта в величину КИЭ можно учесть добавлением в уравнение (70) произведения q_1/q_2 , это находится в полном соответствии с законами квантовой механики, так как туннелирование нельзя рассматривать как отдельное самостоятельное явление. На рис. 9 представлено изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции.

Наиболее удобной и пригодной для расчетов моделью контура энергетического барьера является парабола с вертикальной осью и восходящей вершиной. Ее форма полностью определяется высотой и шириной у основания, которые обозначим E и $2a$ соответственно.

Кривизна у вершины барьера соответствует отрицательной силовой постоянной ($-2E/a^2$) и мнимой частоте ν_t , которую можно

отождествить с $|V^*|_1$ из теории переходного состояния

$$V_t = \frac{1}{2V} \left(\frac{2E/a^2}{\mu} \right)^{1/2} = \frac{1}{\pi a} \left(\frac{E}{2\mu} \right)^{1/2}, \quad (86)$$

где μ - приведенная масса вдоль координаты реакции.

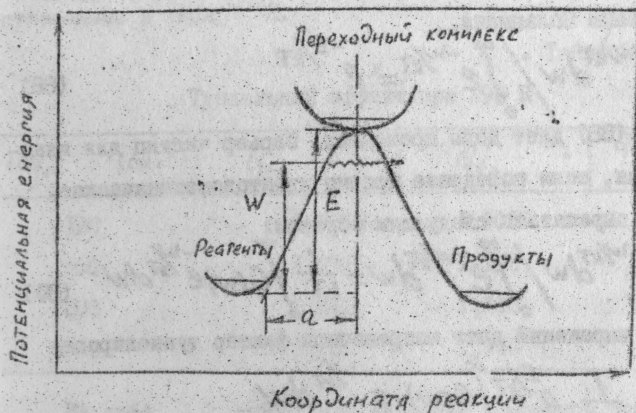


Рис. 9. Профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции.

Квантовомеханическое решение показывает, что вероятность прохождения через барьер ударяющихся о него частиц с массой μ и энергией W будет

$$G(W) = \frac{1}{1 + \exp[2\pi(E-W)/hV_t]} \quad (87)$$

При $W = E$ частица обладает минимальной энергией для того, чтобы, согласно классическим принципам, пройти через барьер. Однако из уравнения (87) следует, что при этой энергии вероятность прохождения равна вероятности отражения, т.е. $G(W) = 0,5$.

Уравнение (87) позволяет проанализировать влияния увеличения массы, эквивалентного уменьшению V_t при постоянстве остальных величин. При $W < E$ экспонента положительна и возрастает, приводя к уменьшению $G(W)$. При $W > E$ экспонента отрицательна,

абсолютное значение её возрастает, приводя к увеличению $G(w)$.
Предельные значения функции $G(w)$ будут соответствовать классическим, т.е., при $w < E$ $G = 0$, при $w > E$ $G = 1$.

В реальных системах энергия сталкивающихся частиц подчиняется распределению Больцмана.

$$\int_E^\infty e^{-w/kT} dw / \int_0^\infty e^{-w/kT} dw = e^{-E/kT} \quad (88)$$

Уравнение (88) дает долю прошедших барьер частиц для классического случая, если поведение частиц квантовомеханическое, эта доля будет выражаться следующим образом:

$$\int_0^\infty G(w) e^{-w/kT} dw / \int_0^\infty e^{-w/kT} dw = \frac{1}{kT} \int_0^\infty G(w) e^{-w/kT} dw \quad (89)$$

Отношение двух выражений даст поправочный фактор тунелирования

$$Q_t = \frac{1}{kT} \cdot e^{E/kT} \int_0^\infty G(w) \cdot e^{-w/kT} dw \quad (90)$$

Так как высота барьера E включает разницу энергий нулевых колебаний между переходным и начальным состояниями, она, а значит и величина Q_t , будут зависеть от изотопного замещения. Если $G(w)$ из уравнения (87) ввести в (90), интегрирование даст ряд, который можно записать в следующем виде

$$Q_t = \frac{u_t/2}{\sin(u_t/2)} - u_t \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{y}{2\pi - u_t} - \frac{y^2}{4\pi - u_t} + \frac{y^3}{6\pi - u_t} - \dots \right) \quad (91)$$

где $y = \exp(-2\pi E/h v_t)$.

При значениях $u_t < 5$, что соответствует $w_t < 1000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре, для определения Q_t можно воспользоваться лишь первым членом уравнения (91), который независим от высоты энергетического барьера. Поскольку с ростом массы туннельный эффект уменьшается, наиболее заметен его вклад в величину КИЭ реакций с участием водорода. С учетом лишь первого

члена уравнения (91) получим

$$\frac{Q_{\text{тн}}}{Q_{\text{тд}}} = \frac{u_{\text{тн}} \sin(u_{\text{тд}}/2)}{u_{\text{тд}} \sin(u_{\text{тн}}/2)} \quad (92)$$

Учитывая связь $u_{\text{тн}} = u_{\text{тд}} \cdot \sqrt{2}$, получим значения, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Туннельный эффект при 298 К.

$\omega_{\text{тн}}$ (см^{-1})	$Q_{\text{тн}}$	$Q_{\text{тд}}$	$Q_{\text{тн}}/Q_{\text{тд}}$
100	1,0098	1,0050	1,005
500	1,292	1,135	1,138
800	2,063	1,405	1,468
1000	3,630	1,744	2,081

Из табл. 2 видно, что даже при комнатной температуре и небольших значениях частот поправка на туннелирование может давать заметный вклад.

Таким образом, как учет деформационных колебаний, так и учет поправки на туннелирование, приводят к увеличению КИЭ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

При исследовании кинетики РИО применяются те же методы, что и при изучении обычных химических реакций. При изотопном обмене не изменяется ни общее число молекул, ни химический состав веществ, ни межмолекулярное взаимодействие. Реакции изучают, как правило, в изотермических условиях, создание которых облегчается тем, что тепловые эффекты РИО незначительны. Поэтому для РИО можно принять, что $\Delta V = 0$. Это означает, что реакция проводится не только при $T = \text{const}$, но и в изобарных условиях, что облегчает обработку экспериментальных данных.

Кратко остановимся на основных 3-х методах изучения кинетики РИО: статическом, проточном, проточно-циркуляционном.

2.1. Статический метод

Метод заключается в уравнивании обменивающихся веществ при интенсивном перемешивании в термостатируемом реакторе. Обычно используют исходные вещества различного изотопного состава. По изменению изотопной концентрации в одном из веществ в зависимости от времени судят о скорости реакции изотопного обмена. Статический метод используют обычно для изучения кинетики сравнительно медленно протекающих процессов изотопного обмена. В этом случае измеряют изменение концентрации изотопа во времени. Анализ может быть периодическим (например, с помощью масс-спектрометрии), либо непрерывным (например, радиометрический, если один из обменивающихся изотопов является радиоактивным).

Результаты эксперимента обрабатывают в виде зависимости -

- $\ln (1 - F) = \tau \tau$). Так как $F = \frac{x - x_0}{x_\infty - x_0}$ или $F = \frac{y - y_0}{y_\infty - y_0}$ то для расчета F надо знать соответствующую равновесную концентрацию, для этого надо либо дождаться установления равновесных концентраций (т.е. завершить эксперимент определением α методом однократного уравнивания, либо если α известно, определить равновесную концентрацию из уравнения материального баланса. Например, при изучении гетерогенной РЮ:

$$k_x (x_\infty - x_0) = k_y (y_0 - y_\infty),$$

где x_∞ и y_∞ связаны уравнением равновесия $\alpha = \frac{x_\infty (1 - y_\infty)}{y_\infty (1 - x_\infty)}$.

Если кинетика описывается уравнением первого порядка, то по тангенсу угла наклона прямой определяют опытную константу скорости τ и, зная количества веществ k_x и k_y , а также α , определяют скорости РЮ - R .

2.2. Проточный метод

Если скорость РЮ слишком велика для измерения её статическим методом, то применяют проточный метод. В проточном методе обменивающиеся вещества пропускают с известной постоянной скоростью через термостатируемый реактор. Если реакция гомогенная каталитическая, то в реактор, заполненный соответствующим катализатором, вводят смесь обменивающихся веществ, которую предварительно нагревают или охлаждают до рабочей температуры реактора. Если изотопный обмен протекает без катализатора, то в реактор обменивающиеся вещества вводят раздельно.

При постоянной скорости подачи обменивающихся веществ устанавливается в реакторе стационарный концентрационный профиль, т.е. в каждом сечении реактора устанавливается свой изотопный состав реагентов, не изменяющийся во времени. Если перемещение смеси через реактор описывается моделью идеального вытеснения

(отсутствует продольное перемешивание и скорость потока одинакова во всех точках любого сечения реактора), то с учетом $\Delta V = 0$ время контакта (время протекания реакции обмена) будет равно

$$\tau = V_p / G_{см},$$

где V_p - объем реактора;

$G_{см}$ - объемный поток смеси обменивающихся веществ.

Если время контакта таково, что концентрации x_τ и y_τ отличаются от равновесных (см. рис. 10), то можно найти степень обмена F и рассчитать τ или скорость обмена R .

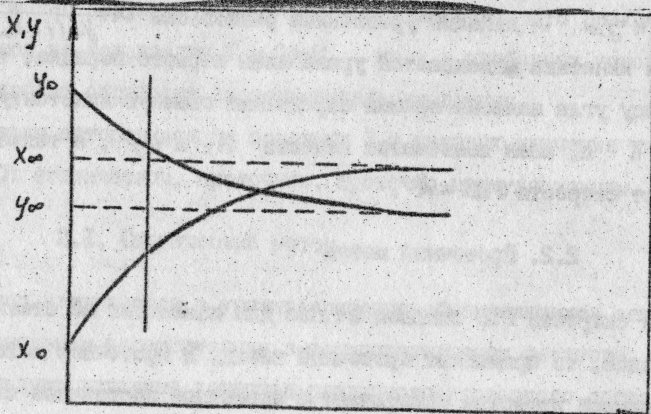


Рис. 10. Изменение концентрации тяжелого изотопа τ в зависимости от времени контакта фаз.

Надо отметить, что при использовании рассмотренных статической и проточной методик измеряются изотопные концентрации в реагирующих веществах во времени (или вдоль реакционной зоны), а для нахождения τ и R используют интегральные формы соответствующих кинетических уравнений.

2.3. Проточно-циркуляционный метод

Проточно-циркуляционный метод позволяет непосредственно измерять скорость РКО при любых концентрациях обменивающихся веществ, что упрощает обработку кинетических данных. Упрощенная схема установки представлена на рис. II.

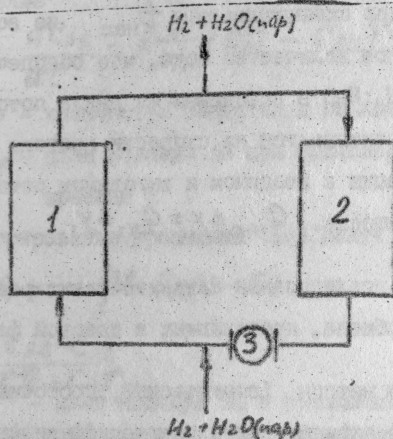


Рис. II. Схема проточно-циркуляционной установки

Суть метода заключается в следующем: через реактор (контактный аппарат) осуществляется циркуляция обменивающихся веществ. Скорость циркуляции должна быть достаточно большой, чтобы превращение за один проход реактора было мало. В циркулирующую смесь с постоянной известной скоростью, значительно меньшей, чем скорость циркуляции, вводят исходные вещества и после реактора с той же скоростью выводят из системы. Например, изучается гетерогенная каталитическая реакция $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} = \text{HD O} + \text{H}_2$. В реакторе I находится жидкость с катализатором, емкость 2 заполнена газом, который с помощью газодувки 3 циркулирует через реактор. Смесь исходных веществ определенного изотопного

состава (например, обогащенная дейтерием вода и водород природного изотопного состава) подаются в реактор. Удобно это делать, подавая в реактор газо-паровую смесь (например, путем насыщения водорода при барботаже его через слой воды при определенной температуре). Изменяя температуру в насытителе, можно изменять соотношение потоков (λ) воды и водорода. Обычно $t_{\text{реактор}} > t_{\text{нас}}$, т.е. поэтому при охлаждении до $t_{\text{нас}}$ из водорода конденсируется избыточное количество воды, что обеспечивает необходимое соотношение $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ в выводимом из цикла потоке. Скорость реакции R рассчитывается из скорости потока и изменения изотопной концентрации в вводимом и выводимом потоках любого из обменивающихся веществ. $G_{\text{H}_2\text{O}} \Delta x = G_{\text{H}_2} \Delta y$.

2.4. Особенности исследования каталитических реакций изотопного обмена, протекающих в газовой фазе

Рассмотренные выше методы (статический, проточный, проточно-циркуляционный) позволяют снять внешнEDIффузионное торможение, что особенно важно при изучении РИО, протекающих в газовой фазе с участием катализатора.

В каталитических РИО появляется дополнительная стадия, связанная с сорбцией-десорбцией реагирующих веществ на поверхности катализатора. Так как РИО протекает в условиях адсорбционного равновесия, это означает, что для её расчета необходимо знать изотермы адсорбции веществ X и Y. Для простоты рассмотрим реакции ГИЮ двухатомных молекул газов (H_2 , N_2 , O_2), используемые в качестве модельных при изучении каталитических процессов



За протеканием реакции следят по изменению концентрации всех изотопных молекул, обычно с помощью масс-спектрометрического анализа.

Для изменения концентрации молекул АВ можно записать следующее уравнение

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = R \frac{V}{V_0} (C_{AB}^0 - C_{AB}), \quad (94)$$

где V — количества вещества в реакционном объеме;

C_{AB}^0, C_{AB} — доли молекул АВ при равновесии и в текущий момент времени t .

Интегрирование уравнения (94) дает:

$$R = - \frac{V_0}{V} \ln(1-F), \quad (95)$$

где $F = \frac{C_{AB} - C_{AB}^0}{C_{AB}^0 - C_{AB}^0}$

Здесь C_{AB}^0 — доля молекул АВ в начальный момент времени.

Для всех реакций ГИО, кроме водорода, распределение изотопов близко к равновероятностному.

Константа равновесия реакции (93) в этом случае практически равна отношению чисел симметрии

$$K \approx \frac{C_{AA} \cdot C_{BB}}{C_{AB}} = 4 \quad (96)$$

Тогда C_{AB}^0 можно выразить через атомные доли X_A и X_B , учитывая, что $X_B = 1 - X_A$

$$C_{AB}^0 = 2 X_A (1 - X_A) \quad (97)$$

Таким образом, в отличие от РИО, рассмотренных выше, в которых величина равновесной концентрации определяется экспериментально, при изучении реакции ГИО, она может быть рассчитана, что позволяет при низких скоростях обмена не доводить реакцию до равновесия.

Как отмечалось выше, скорость каталитического процесса

может быть выражена через концентрации веществ на поверхности катализатора. В случае, если адсорбционное равновесие описывается изотермой Ленгмюра (энергетическая однородная ^н) поверхность и адсорбирующаяся молекула занимает одно место на поверхности катализатора), то скорость реакции (93) может быть выражена следующим уравнением

$$R = k' S \theta = k K_n P / (1 + K_n P), \quad (98)$$

где $P = P_A + P_{B_2} + P_{B_2}$ - общее давление газа;

θ - степень заполнения поверхности катализатора;

K_n - константа адсорбционного равновесия;

k' - константа скорости на поверхности катализатора.

В области низких давлений ($K_n P \ll 1$) уравнение примет вид

$$R = k K_n P, \quad (99)$$

т.е. кажущийся порядок реакции (93) по давлению равен 1. В случае высоких давлений ($K_n P \gg 1$) порядок будет нулевым.

Если адсорбция сопровождается диссоциацией молекул газа на атомы, зависимость скорости ГМИО от давления будет несколько иной, так как изотерма Ленгмюра в этом случае имеет вид

$$\theta = \frac{(K_A \cdot P)^{1/2}}{1 + (K_A \cdot P)^{1/2}} \quad (100)$$

Тогда в области низких давлений $[(K_A \cdot P)^{1/2} \ll 1]$ будет наблюдаться половинный порядок по давлению ($R = k K_A \cdot P^{1/2}$), в области высоких давлений и больших величин $K_A [(K_A \cdot P)^{1/2} \gg 1]$, скорость ГМИО не будет зависеть от давления.

^н) Если поверхность неоднородна, будет наблюдаться отклонение от кинетики первого порядка.

Таким образом, определяя кажущийся порядок реакции (93) по давлению, можно сделать вывод о механизме реакции. Если порядок изменяется от 0 до I, реакция идет через образование на поверхности переходного комплекса, в котором перераспределение изотопов протекает без диссоциации молекул газа на атомы. Если порядок изменяется от 0,5 до I, переходный комплекс состоит из атомов диссоциирующего газа. Необходимо отметить, что во многих случаях зависимость от давления сложная и не позволяет сделать однозначных выводов о механизме реакции.

Вышеизложенный подход применим для всех каталитических гомогенных РЮ, протекающих в газовой фазе.

2.5. Исследование эффективности гетерогенного изотопного обмена в колонне.

Поскольку степень разделения K в противоточной колонне с обращением потоков зависит как от α , так и от эффективности массообмена, характеризующейся ЧТСР (ЧЕП)^x, то рассмотренные в пособиях [1, 2] наиболее надежные методы определения α включают и одновременное нахождение ЧТСР (ЧЕП). Связано это с тем, что ВЭТС (ВЕП) зависит не только от физико-химических свойств разделяемой смеси, но и от контактных устройств конкретной колонны. В общем случае обратная задача определения по степени разделения в колонне эффективности массообмена является более простой, так как она, как правило, может быть сведена к нахождению лишь ЧТСР (ЧЕП) при известном значении коэффициента разделения, который является термодинамической константой разделяемой системы.

Экспериментальное определение эффективности массообмена в колоннах с обращением потоков проводят обычно в безотборном

^x) ЧЕП — число единиц переноса, ЧТСР — число теоретических ступеней разделения.

режиме, изучая зависимость степени разделения от таких факторов как нагрузка, температура, давление, а также состав и концентрация катализатора (для каталитических РЮ). В тех случаях, когда $\beta = \alpha - 1$ мало и время достижения стационарного состояния велико, используют приемы вычисления стационарной степени разделения, описанные в пособиях [1, 2, 3].

Предложен [9] также импульсный метод определения ВТС, основанный на создании возмущения концентрационного профиля в колонне путем мгновенного ввода в удаленную от обоих концов точку колонны малой порции вещества (в рассматриваемом случае, вещества X или Y, обогащенного одним из разделяемых веществ). Концентрация введенного изотона будет быстро убывать в результате протекания РЮ и движения фаз. Размывание сигнала происходит симметрично относительно точки, движущейся вдоль колонны с постоянной скоростью.

Наиболее простым получается решение этой задачи о диффузии из мгновенного точечного источника для колонны с полным обращением потоков (при $\lambda = 1$), если $\alpha \ll 1$. В этом случае зависимость концентрации от времени в точке ввода "метки" определяется соотношением

$$x_t = x_{t=0} + \frac{Q}{2\sqrt{\pi p L \alpha t}}, \quad (100)$$

где t - время ввода "метки";

Q - количество изотона в "метке" в расчете на единицу площади поперечного сечения колонны;

p - суммарное количество разделяемых изотопов в единице объема колонны;

$L = G$ - удельный поток в колонне.

Как видно из уравнения (100), концентрация x_t обратно пропорциональна квадратному корню не только из t, p, L , но

и из ВЭТС (h). Получив информацию об изменении изотопной концентрации в одной из фаз в точке ввода "метки", по уравнению (101) можно рассчитать ВЭТС.

Недостатки экспериментального определения ВЭТС (ВЭП) по степени разделения в колонне с обращением потоков связаны со сложностью разделительной установки (прежде всего, необходимостью обеспечить полноту обращения потоков в соответствующих аппаратах), длительностью эксперимента и возможностью лишь одновременного изменения обоих потоков в колонне, что затрудняет постановку экспериментов по выявлению лимитирующей стадии процесса массопереноса в колонне.

Перечисленных недостатков лишена методика определения ВЭТС (ВЭП) в колонне с независимыми потоками. Принципиальная схема такой колонны показана на рис. 12. При изучении эффективности массопереноса в гетерогенных химобменных системах поток газа (вещества Y) подается в колонну снизу, а на орошение колонны поступает жидкость (вещество X). Изотопный состав жидкости и газа должен быть различен. Вследствие этого протекает РИО, приводящая к изменению изотопного состава потоков, выходящих из колонны. Зная коэффициент разделения и изотопные концентрации в потоках на концах колонны можно рассчитать ЧТСР (ЧЭП) или непосредственно объемный коэффициент массопередачи (если известна поверхность контакта фаз a_k , то находят коэффициент массопередачи $K_{oy} = \frac{a_k}{\lambda} K_{ox}$).

На рис. 13 приведены X - Y -диаграммы процесса в колонне с независимыми потоками как при питании установки потоком газа, обогащенным изотопом, и обедненной жидкостью ($y_1 > x_2$), так и при питании изотопнообогащенной жидкостью и "бедным" газом ($x_2 > y_1$). Положение рабочей линии колонны зависит от соотно-

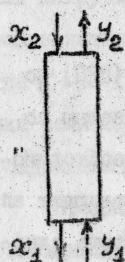


Рис. 12. Схема колонны с независимыми потоками

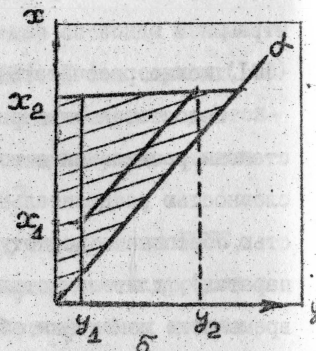
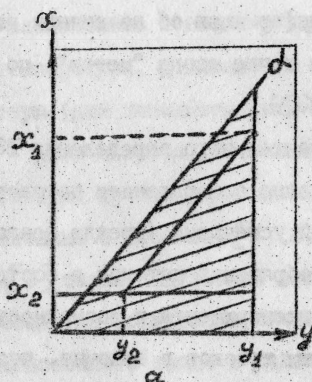


Рис. 13. X-Y-диаграмма процесса в колонне с независимыми потоками: а - питание "богатым" газом и "бедной" жидкостью; б - питание "богатой" жидкостью и "бедным" газом

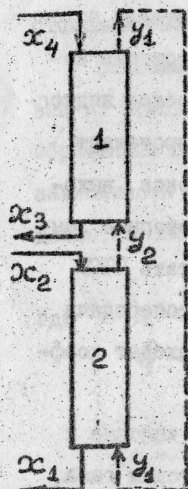


Рис. 15. Схема установки с независимыми потоками жидкости и циркуляцией газа

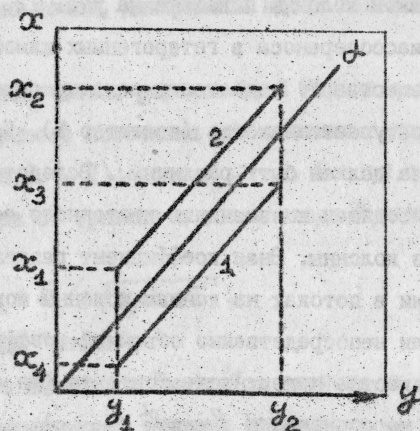


Рис. 16. X-Y-диаграмма процесса в установке с независимыми потоками жидкости и циркуляцией газа

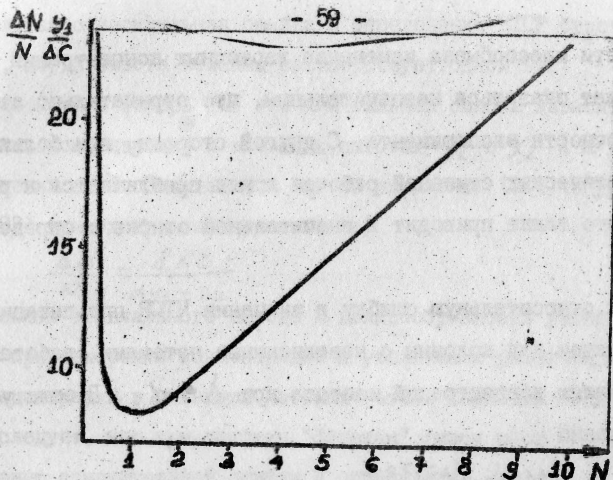


Рис. 14. Зависимость $\frac{\Delta N}{N} \frac{y_1}{\Delta C}$ от ЧТСР в колонне с независимыми потоками при питании "богатым" газом с концентрацией y_1 и жидкостью с концентрацией $x_2 = 0$, работающей при $\lambda = \alpha = 1$

нения потоков $\lambda = G/L$, а также от эффективности массопереноса, характеризуемой ЧТСР. Однако при постоянных изотопных концентрациях в питающих потоках при изменении λ и высоты колонны (или эффективности массообмена) рабочая линия может перемещаться лишь в заштрихованной на рис. 13 области.

При изучении эффективности массообмена в колонне с независимыми потоками важными методическими вопросами являются выбор высоты колонны, обеспечивающей минимальную ошибку в определении ВЭТС (или коэффициента массопередачи) и влияние на эту ошибку изотопных концентраций в питающих потоках. Очевидно, что, чем сильнее отличаются концентрации y_1 и x_2 друг от друга, тем меньше будет погрешность в определении ЧТСР (ЧЭП). Поэтому обычно в качестве одного из потоков используют вещество с природным изотопным составом. Более сложным является выбор оптимальной высоты колонны. При малой высоте колонны или плохой

эффективности массообмена изменение изотопных концентраций в потоках может оказаться незначительным, что отрицательно отразится на точности эксперимента. С другой стороны, при большом числе теоретических ступеней рабочая линия приближается к равновесной, что также приводит к значительной ошибке в определении ЧТСР.

Оценим относительную ошибку в значении ЧТСР при питании "богатым" газом для колонны с независимыми потоками, работающей в области малых концентраций изотопа при $\lambda = \alpha$. В этих условиях ЧТСР равно

$$N = \frac{x_1 - x_2}{\alpha y_1 - x_1} \quad (102)$$

Найдем погрешность результатов вычисления N за счет неточности в аналитическом определении концентраций x_1 , x_2 и y_1 .

Так как $\frac{dN}{N} = d \ln N = d[\ln(x_1 - x_2) - \ln(\alpha y_1 - x_1)]$,

то относительная ошибка при определении N в зависимости от абсолютных погрешностей Δx_1 , Δx_2 и Δy_1 будет равна

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{x_1 - x_2} + \frac{\Delta x_1 + \Delta y_1}{\alpha y_1 - x_1} = 2 \Delta C \left(\frac{1}{x_1 - x_2} + \frac{1}{\alpha y_1 - x_1} \right), \quad (103)$$

где $\Delta C = \Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta y_1$

Продифференцировав уравнение (103) по концентрации x_1 , которая является переменной (зависит от N), и приравняв производную нулю, найдем то значение x_1 , при котором относительная ошибка в N будет минимальной:

$$x_1 = \frac{\alpha^2 y_1^2 - x_2^2}{2(\alpha y_1 - x_2)} \quad (104)$$

Подстановкой этой концентрации в уравнение (102) найдем оптимальное значение N_{opt} , которое оказалось равным единице ($N_{opt} = 1$).

Таким образом при $\lambda = \alpha$ и одинаковой абсолютной ошибке при определении изотопных концентраций в жидкости и газе

минимальная относительная ошибка в определении ЧТСР будет в случае, когда высота колонны соответствует одной ТСР.

Рассмотрим теперь как эта минимальная ошибка зависит от изотопных концентраций в питающих потоках y_1 и x_2 , а также от значения Δ С. Подстановка x_1 из выражения (104) в уравнение (103) приводит к соотношению

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\delta \Delta C}{\alpha y_1 - x_2} \quad (105)$$

Помимо тривиального вывода и целесообразности уменьшения ошибки при измерении концентраций и увеличения различий изотопных концентраций в питающих потоках газа и жидкости из уравнения (105) следует, что при питании "богатым" газом рост α приводит к снижению относительной ошибки в определении N .

Если переменную концентрацию x_1 , зависящую от N , выразить из уравнения (102) и подставить в соотношение (103), то получим выражение, связывающее ошибку $\Delta N/N$ с N .

$$\frac{\Delta N}{N} = 2 \Delta C (N+1) \left[\frac{1}{\alpha y_1 + x_2} + \frac{1}{N(\alpha y_1 - x_2)} \right] \quad (106)$$

В частном случае при $\alpha = 1$ ($\lambda = \alpha = 1$) и $x_2 = 0$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{(N+1)^2}{N} \frac{2 \Delta C}{y_1} \quad (107)$$

Из рис. 14 видно, что при $N < 1$ ошибка более сильно возрастает, чем при $N > 1$. С учетом того, что при малой высоте колонны существенным может оказаться вклад концевых эффектов целесообразно определять ВЭТС (ВЭП) в колоннах, высота которых обеспечивает эффективность в несколько ВЭТС. Кроме того, надо отметить, что в выполненном анализе не был учтен вклад в относительную погрешность при определении N за счет возможного отклонения соотношения потоков от значения $\lambda = \alpha$, а также погрешности в значении α . Если при работе колонны с полным обращением потоков всегда $\lambda = 1$, то при использовании методи-

ки с независимыми потоками необходимы специальные меры по поддержанию постоянства соотношения потоков. Другой недостаток этой методики - большой расход обменивающихся веществ, которые могут оказаться дефицитными и дорогими.

Для снижения расхода одного из потоков, например, газа можно осуществить циркуляцию последнего с нормализацией его изотопного состава во второй колонне. На рис. 15 приведена схема такой установки, состоящей из двух колонн. На питание нижней колонны подается жидкость, обогащенная целевым изотопом, а на питание верхней колонны целесообразно подавать жидкость природного изотопного состава. X-Y-диаграмма процесса в такой установке приведена на рис. 16. Еще одно преимущество установки - возможность одновременного получения данных по эффективности массообмена сразу в двух колоннах. При этом условия в колоннах необязательно должны быть одинаковыми. В колоннах могут быть использованы различные контактные устройства, можно поддерживать различные значения λ (за счет изменения величины или состава жидкостного потока). Эксперименты можно проводить при различной температуре в верхней и нижней колоннах. В этом случае установку дополняют теплообменниками на газовом потоке между колоннами. Кстати отметим, что если в верхней колонне поддерживать более низкую температуру, чем в нижней колонне, а выходящую из неё обогащенную целевым изотопом жидкость подавать на питание нижней колонны (то есть если и жидкостные потоки сделать зависимыми), то изображенная на рис. 15 схема трансформируется в известную схему двухтемпературной установки. Отсюда вытекает такой вывод: при отсутствии обогащенного изотопом вещества для изучения эффективности массообмена можно использовать двухтемпературную установку, теория которой изложена в работах

[1,7]. Однако для уменьшения погрешности в определении ЧТСР (ЧЕП) высоты колонны не должны быть значительными, а отношение коэффициентов разделения в холодной и горячей колоннах должно быть максимальным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
2. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена /МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1987. 80 с.
3. Сахаровский Ю.А. Применение каталитических реакций изотопного обмена водорода для разделения его изотопов / МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1983. 84 с.
4. Rae H.K. In: Separation of Hydrogen Isotopes, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. Washington. 1978. V 68. P.155.
5. Каминский В.А., Джанджава В.Ш., Леяков К.К. // Isotopenpraxis. 1984. В. 20. № 5. S. 183.
6. Андреев Б.М., Петров В.В., Уборский В.В. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 6. С. 1431.
7. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энерготомиздат, 1982. 208 с.
8. Меландер Л., Сандерс Ч. Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир, 1983. 344 с.
9. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в проточных колоннах. М.: Наука, 1981. 244 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА.....	5
1.1. Особенности кинетики.....	5
1.2. Кинетика идеального гомогенного изотопно- го обмена.....	7
1.3. Кинетика гомогенного и гетерогенного изо- топного обмена в системах с термодинами- ческим изотопным эффектом.....	15
1.4. Гетерогенный изотопный обмен в колоннах...	22
1.5. Кинетический изотопный эффект.....	33
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА.....	48
2.1. Статический метод.....	48
2.2. Проточный метод.....	49
2.3. Проточно-циркуляционный метод.....	51
2.4. Особенности исследования каталитических реакций изотопного обмена, протекающих в газовой фазе.....	52
2.5. Исследование эффективности гетерогенно- го изотопного обмена в колонне.....	55
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	63

**Андреев Борис Михайлович
Магомедбеков Эльдар Парпачиевич**

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Редактор Р. Г. Чиркова

Лицензия ЛР № 020714 от 2.02.93 г.

Подписано в печать 20.10.97 г. Формат 60х84 1/16. Бумага типографская.
Отпечатано на ротационной машине. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 2,9. Тираж 100.
Заказ 133.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Издательский центр

Типография РХТУ им. Д. И. Менделеева

Адрес университета и типографии: 125047 Москва, Миусская пл., 9

ИБЦ РХТУ им. Д. И. Менделеева



В00001769