ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2019, том 38, № 4, с. 23–27

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

КВАЗИИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

© 2019 г. В. Х. Федотов[1]*, Н. И. Кольцов[1]

[1]*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия*

**E-mail: fvh@inbox.ru*

Поступила в редакцию 23.08.2018;
после доработки 23.08.2018;
принята в печать 22.01.2019

Разработан метод определения приближенных динамических кинетических инвариантов (квазиинвариантов) сложных химических реакций с неидеальными кинетическими законами общего вида. Квазиинварианты представляют собой соотношения, связывающие неравновесные значения концентраций реагентов и температур, измеренные в двух или более экспериментах с различными начальными условиями (мультиэкспериментах) и остающиеся почти постоянными в течение всей реакции. Число квазиинвариантов определяется числом независимых реагентов. Применение метода проиллюстрировано на примере двухстадийной реакции, протекающей в открытой системе с кинетикой Марселина–де Донде. Найденные для этой реакции квазиинвариантные кривые сопоставлены с кривыми изменения концентраций в течение всей реакции. Показано, что квазиинварианты изменяются в меньшем диапазоне, чем соответствующие им концентрации и температуры в разных экспериментах, т.е. остаются почти постоянными во времени. Метод расширяет инструментарий решения обратных задач нестационарной кинетики химических реакций в неидеальных системах.

Ключевые слова: неидеальные химические системы, кинетика Марселина–де Донде, метод мультиэкспериментов, квазиинварианты.

DOI: 10.1134/S0207401X19040046

Одним из основных постулатов химической кинетики является кинетический закон (КЗ), который служит базой для теоретического анализа моделей химических реакций. Классический закон действующих масс (ЗДМ) является простейшим КЗ, который выражает степенную зависимость скорости элементарной реакции от концентраций A_j реагентов: $r_i \sim A_j^{aij}$, где a_{ij} – стехиометрические коэффициенты. Однако ЗДМ выполняется достаточно точно только для идеальных изотермических систем. Теория более общих КЗ сформировалась в работах R. Marcelin, deDonder, Van Rysselberghe, И. Пригожина, M. Feinberg и др. (см., например, работы [1–5]). В этих работах скорость элементарной реакции определена через новую термодинамическую функцию состояния – химическое сродство (affinities). Развитие теории общих КЗ было продолжено Г.С. Яблонским, А.Н. Горбанем, В.И. Быковым и др. [6–11], которые систематизировали кинетические и термодинамические аспекты применения неидеальной кинетики к исследованию химических реакций. Неидеальные КЗ общего вида использованы также при исследовании каталитических реакций на неоднородных поверхностях (см. работы [12–15]). Сродство выражает более сложную гипотезу для скорости элементарной реакции, которую можно представить в виде $r_i \sim A_j^{aij}[1 + f_j(A_j)]$, где f_j – "уровень" неидеальности (кинетический). Эта зависимость справедлива для широкого класса неидеальных систем и при $f_j = 0$ совпадает с идеальным ЗДМ. Если сродство связать с химическими потенциалами реагентов, $m_j = g_j(A_j)$, то функция скорости реакции для неидеальных систем может быть записана как КЗ общего вида: $r_i \sim A_j^{aij}[1 + F_j(m_j(A_j)]$, где F_j – "уровень" неидеальности (термодинамический). Необходимо отметить, что термодинамический подход к определению КЗ общего вида накладывает существенные ограничения на вид потенциальных функций, который необходимо учитывать при моделировании неидеальных систем (см., например, [10, 11, 16–18]). Так, в работах [16–18] показано, что химическая неидеальность без учета термодинамических ограничений может приводить к ложным критическим явлениям (множественность равновесий и автоколебания) даже в закрытых системах. В то же время для открытых систем химическая неидеальность может быть причиной критических эффектов даже при соблюдении термодинамических ограниче-

ний. Новое направление неравновесной химической кинетики представляют методы дуальных экспериментов (см. работы [19, 20]) и мультиэкспериментов (см. [21]). Эти методы позволяют по результатам нескольких неравновесных экспериментов, проведенных при различных начальных условиях, определить точные термодинамические временны́е инварианты химических реакций для систем, имеющих точные решения [19, 20], или приближенные кинетические инварианты (квазиинварианты) для систем, точные решения которых неизвестны [21]. Квазиинварианты представляют собой комбинации неравновесных концентраций реагентов, остающиеся почти постоянными в течение всей реакции. Это свойство позволяет использовать их как дополнительный инструмент решения обратных задач нестационарной химической кинетики. Обобщим эти результаты и определим кинетические квазиинварианты реакций, протекающих в неидеальных системах с кинетикой общего вида.

Пусть химическая реакция с участием веществ A_j включает стадии

$$\begin{aligned} &a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \ldots + a_{in}A_n = \\ &= b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \ldots + b_{in}A_n, \end{aligned} \quad (1)$$

где $a_{ij} \geq 0$, $b_{ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты; $i = 1, \ldots, s$ – номер стадии, $j = 1, \ldots, n$ – номер реагента. Динамика реакции (1) в неизотермическом реакторе идеального смешивания описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений $(n + 1)$-го порядка [22]:

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0A_{j0} - qA_j, \quad (2)$$

$$T' = \sum_i r_iQ_i + q_0T_0 - qT + \alpha(T_x - T), \quad (3)$$

где $r_i(k_{\pm i}, A_j, T)$ – скорости стадий, определяемые по некоторому неидеальному КЗ, 1/с; $k_{\pm i} = k_{\pm i0}\exp(-E_{\pm i}/RT)$ – константы скоростей стадий, 1/с; $k_{\pm i0}$ и $E_{\pm i}$ – предэкспоненты и энергии активации стадий; A_j – концентрации реагентов, мол. доли; T – температура, K; A_{j0}, T_0 – начальные условия (н.у.); q_0 и q – начальная и текущая скорости потока, 1/с; T_x – температура стенки реактора, K; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; Q_i – относительные тепловые эффекты стадий, K.

Выберем неидеальный КЗ в форме Марселина–де Донде [10–18]:

$$r_i(k_{\pm i}, A_j, T) = \varphi_i(A_j)\left(\exp\sum a_{ij}\mu_j - \exp\sum b_{ij}\mu_j\right), \quad (4)$$

где $\varphi_i > 0$ – кинетический множитель стадии; $\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_{j0} + f_j(A_j) = m_j/RT$ – псевдохимические потенциалы (термин Фейнберга [5]), индекс “0” соответствует идеальной кинетике; уровень неидеальности зададим линейной функцией $f_j = \sum \alpha_jA_j$, α_j – вещественные параметры (вектор неидеальности); R – универсальная газовая постоянная. Для идеальной кинетики из (4) следует классический ЗДМ: $r_i = k_i\prod A_j^{aij} - k_{-i}\prod A_j^{bij}$.

Система (2)–(4) не решается аналитически, т.е. ее точные инварианты неизвестны и не могут быть найдены. Найдем квазиинварианты. Разложим решения системы (2)–(4) в ряд и подставим в них значения производных:

$$A_j(t) \approx A_{j0} + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i0}t + (q_0A_{j0} - qA_j)t, \quad (5)$$

$$T(t) \approx T_0 + \sum_i r_{i0}Q_it + (q_0T_0 + \alpha T_x)t - (q + \alpha)Tt; \quad (6)$$

здесь r_{i0} – начальные скорости стадий. Вычислим значения выражений (5), (6) для двух н.у.: A_{j01}, T_{01} и A_{j02}, T_{02}, отличных от равновесных значений. Получим

$$\begin{aligned} A_{j1} - A_{j01} &\approx \Delta qA_{j01}t + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i01}t, \\ A_{j2} - A_{j02} &\approx \Delta qA_{j02}t + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i02}t, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} T_1 - T_{01} &\approx \Delta T_{01}t + \sum_i Q_ir_{i01}t, \\ T_2 - T_{02} &\approx \Delta T_{02}t + \sum_i Q_ir_{i02}t, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} r_{i01} &= k_i\prod A_{j1}^{aij}\exp\sum a_{ij}\mu_{j1} - \\ &- k_{-i}\prod A_{j1}^{bij}\exp\sum b_{ij}\mu_{j1}, \\ \mu_{j1} &= \mu_{j01} + \ln A_{j01} + \sum \alpha_jA_{j1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{i02} &= k_i\prod A_{j2}^{aij}\exp\sum a_{ij}\mu_{j2} - \\ &- k_{-i}\prod A_{j2}^{bij}\exp\sum b_{ij}\mu_{j2}, \\ \mu_{j2} &= \mu_{j02} + \ln A_{j02} + \sum \alpha_jA_{j2}, \end{aligned}$$

$$\Delta q \equiv q_0 - q, \quad \Delta T_{01} \equiv (q_0 - q - \alpha)T_{01} + \alpha T_x,$$
$$\Delta T_{02} \equiv (q_0 - q - \alpha)T_{02} + \alpha T_x.$$

Исключим из каждой пары (7), (8) время и получим $n + 1$ основных потенциальных квазиинвариантов:

$$I_j \equiv A_{j1} - A_{j2}R_{j0} \approx A_{j01} - A_{j02}R_{j0} \equiv K_{j0}, \quad (9)$$

$$T \equiv T_1 - T_2R_{T0} \approx T_{01} - T_{02}R_{T0} \equiv K_{T0}, \quad (10)$$

где

$$R_{j0} \equiv \left[\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i01} + \Delta q A_{j01}\right] \Big/ \left[\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i02} + \Delta q A_{j02}\right],$$
$$R_{T0} \equiv \left(\sum_i Q_i r_{i01} + \Delta T_{01}\right) \Big/ \left(\sum_i Q_i r_{i02} + \Delta T_{02}\right).$$

Очевидно, любые линейные комбинации этих выражений также являются квазиинвариантами. Квазиинварианты (9), (10) можно “улучшить” с помощью критерия улитки [21], который принимает вид

$$K_{j\infty} \equiv A_{j\infty}(1 - R_{j0}) \approx K_{j0}, \quad (11)$$

$$K_{T\infty} \equiv T_\infty(1 - R_{T0}) \approx K_{T0}, \quad (12)$$

где $A_{j\infty} = A_{j1\infty} = A_{j2\infty}$ и $T_\infty = T_{1\infty} = T_{2\infty}$ – равновесные концентрации и температура, которые определяются из решения системы уравнений $A_j' = T' = 0$. Соотношения (11), (12) определяют наилучшие условия для проведения пар экспериментов и наблюдения квазиинвариантов. Для идеальных систем из (9)–(12) следуют результаты, полученные в работе [21].

Применим полученные соотношения к двухстадийной реакции

$$\mathrm{A} = \mathrm{B}, \quad \mathrm{B} = \mathrm{C}. \quad (1.1)$$

Для этой реакции система (2)–(4) примет вид

$$A' = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_2 + q_0 B_0 - qB, \quad C' = r_2 + q_0 C_0 - qC, \quad (1.2)$$

$$T' = r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + q_0 T_0 - qT + a(T_x - T), \quad (1.3)$$

$$r_1 = k_1 A e^{aA} - k_{-1} B e^{bB}, \quad r_2 = k_2 B e^{bB} - k_{-2} C e^{cC}, \quad (1.4)$$

где $k_{\pm 1} = k_{\pm 10}\exp(-E_{\pm 1}/RT)$, $k_{\pm 2} = k_{\pm 20}\exp(-E_{\pm 2}/RT)$; $a = \alpha_1$, $b = \alpha_2$, $c = \alpha_3$ – вектор неидеальности. Для системы (1.2)–(1.4) соотношения (9)–(12) дают $n + 1 = 4$ основных квазиинварианта:

$$I_\mathrm{A} \equiv A_1 - A_2 R_{\mathrm{A}0} \approx A_{01} - A_{02} R_{\mathrm{A}0} \equiv K_{\mathrm{A}0}, \quad (1.5)$$

$$I_\mathrm{B} \equiv B_1 - B_2 R_{\mathrm{B}0} \approx B_{01} - B_{02} R_{\mathrm{B}0} \equiv K_{\mathrm{B}0}, \quad (1.6)$$

$$I_\mathrm{C} \equiv C_1 - C_2 R_{\mathrm{C}0} \approx C_{01} - C_{02} R_{\mathrm{C}0} \equiv K_{\mathrm{C}0}, \quad (1.7)$$

$$I_T \equiv T_1 - T_2 R_{\mathrm{T}0} \approx T_{01} - T_{02} R_{\mathrm{T}0} \equiv K_{\mathrm{T}0}, \quad (1.8)$$

где

$$R_{\mathrm{A}0} = (-r_{101} + \Delta q A_{01}) \big/ (-r_{102} + \Delta q A_{02}),$$
$$R_{\mathrm{B}0} = (r_{101} - r_{201} + \Delta q B_{01}) \big/ (r_{102} - r_{202} + \Delta q B_{02}),$$
$$R_{\mathrm{C}0} = (r_{201} + \Delta q C_{01}) \big/ (r_{202} + \Delta q C_{02}),$$
$$R_{\mathrm{T}0} = (Q_1 r_{101} + Q_2 r_{201} + \Delta T_{01}) \big/ (Q_1 r_{102} + Q_2 r_{202} + \Delta T_{02}),$$
$$r_{101} = k_{101} A_{01} \exp(a A_{01}) - k_{-101} B_{01} \exp(b B_{01}),$$
$$r_{102} = k_{101} A_{02} \exp(a A_{02}) - k_{-101} B_{02} \exp(b B_{02}),$$
$$r_{201} = k_{201} B_{01} \exp(b B_{01}) - k_{-201} C_{01} \exp(c C_{01}),$$
$$r_{202} = k_{202} B_{02} \exp(b B_{02}) - k_{-202} C_{02} \exp(c C_{02}),$$
$$k_{\pm 101} = k_{\pm 10}\exp(-E_1/RT_{01}),$$
$$k_{\pm 102} = k_{\pm 10}\exp(-E_1/RT_{02}),$$
$$k_{\pm 201} = k_{\pm 20}\exp(-E_2/RT_{01}),$$
$$k_{\pm 202} = k_{\pm 202}\exp(-E_2/RT_{02}).$$

Условия (11), (12) запишутся следующим образцом:

$$K_{\mathrm{A}\infty} \equiv A_\infty(1 - R_{\mathrm{A}0}) \approx A_{01} - A_{02} R_{\mathrm{A}0}, \quad (1.9)$$

$$K_{\mathrm{B}\infty} \equiv B_{j\infty}(1 - R_{\mathrm{B}0}) \approx B_{01} - B_{02} R_{\mathrm{B}0}, \quad (1.10)$$

$$K_{\mathrm{C}\infty} \equiv C_{j\infty}(1 - R_{\mathrm{C}0}) \approx C_{01} - C_{02} R_{\mathrm{C}0}, \quad (1.11)$$

$$K_{T\infty} \equiv T_\infty(1 - R_{T0}) \approx T_{01} - T_{02} R_{T0}. \quad (1.12)$$

Рассчитаем условия экспериментов с учетом того, что из выражений (1.2)–(1.4) следуют два равновесных закона сохранения: $q(A_\infty + B_\infty + C_\infty)/q_0 = A_0 + B_0 + C_0 = \mathrm{const}_1$ и $qQ_1A_\infty - qQ_2C_\infty + (q + \alpha)T_\infty = q_0Q_1A_0 - q_0Q_2C_0 + q_0T_0 + \alpha T_x = \mathrm{const}_2$. Пусть вектор неидеальности $a = b = c = 1$; константы скоростей и энергии активации стадий: $k_{10} = 1$, $k_{-10} = 0$, $k_{20} = 1$, $k_{-20} = 0$ и $E_1 = E_2 = 2$; скорости потока $q_0 = 1$, $q = 1$, температуры $T_0 = 300$, $T_x = 200$; другие параметры: $R = 2$, $\alpha = 1$, $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$, $A_0 = 1$, $B_0 = 0$, $C_0 = 0$. Тогда $\mathrm{const}_1 = 1$ и $\mathrm{const}_2 = 501$, $A_\infty \approx 0.40$, $B_\infty \approx 0.26$, $C_\infty \approx 0.34$, $T_\infty \approx 250.5$. Выберем для пары экспериментов н.у., например $A_{01} = 0.7$, $B_{01} = 0.2$, тогда $C_{01} = \mathrm{const}_1 - A_{01} - B_{01} = 0.1$, $T_{01} = (\mathrm{const}_2 - q_0Q_1A_{01} + q_0Q_2C_{01} - \alpha T_x)/q_0 \approx 300.4$; и $A_{02} = 0.8$, $B_{02} = 0.1$, тогда $C_{02} = 0.1$, $T_{02} \approx 300.3$ и $K_{\mathrm{A}0} = 0.07$, $K_{\mathrm{A}\infty} = 0.08$, $K_{\mathrm{B}0} = 0.13$, $K_{\mathrm{B}\infty} = 0.08$, $K_{\mathrm{C}0} = -0.12$, $K_{\mathrm{C}\infty} = -0.41$, $K_{T0} \approx -0.93$, $K_{T\infty} \approx -0.86$. Квазиинварианты (1.5), (1.6) для заданного вектора неидеальности, рассчитанные по этой паре экспериментов, показаны на рис. 1.

Проведем вторую пару экспериментов, например для вектора неидеальности $a = 2$, $b = 1$, $c = 0$. Тогда для тех же н.у. получим $A_\infty \approx 0.34$, $B_\infty \approx 0.28$, $C_\infty \approx 0.38$, $T_\infty \approx 250.5$, $K_{\mathrm{A}0} = 0.13$, $K_{\mathrm{A}\infty} = 0.1$, $K_{\mathrm{B}0} = 0.13$, $K_{\mathrm{B}\infty} = 0.09$, $K_{\mathrm{C}0} = -0.12$, $K_{\mathrm{C}\infty} = -0.46$, $K_{T0} \approx -3.29$, $K_{T\infty} \approx -2.83$. Квазиинварианты (1.5), (1.6) для этого вектора неидеальности, рассчитанные для той же пары экспериментов, показаны на рис. 2. Из рис. 1 и 2 видно, что зависимости $I_\mathrm{A}(t)$ и $I_T(t)$ изменяются в меньшем интервале, чем соответственно неравновесные концентрации реагента $A_1(t)$, $A_2(t)$ и температуры $T_1(t)$, $T_2(t)$ в двух экспериментах, т.е. почти постоянны во времени при

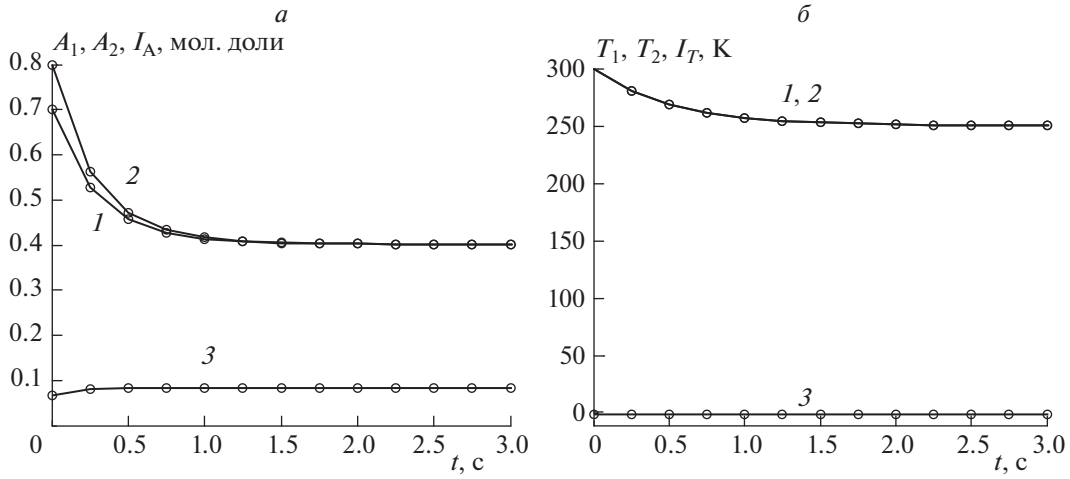

Рис. 1. Зависимости: *а*) *1* – $A_1(t)$, *2* – $A_2(t)$, *3* – $I_A(t)$; *б*) *1* – $T_1(t)$, *2* – $T_2(t)$, *3* – $I_T(t)$ для вектора неидеальности $a = b = c = 1$ и н.у. $A_{01} = 0.7$, $B_{01} = 0.2$, $C_{01} = 0.1$, $A_{02} = 0.8$, $B_{02} = 0.1$, $C_{02} = 0.1$, $T_{01} = 300.4$, $T_{02} = 300.3$.

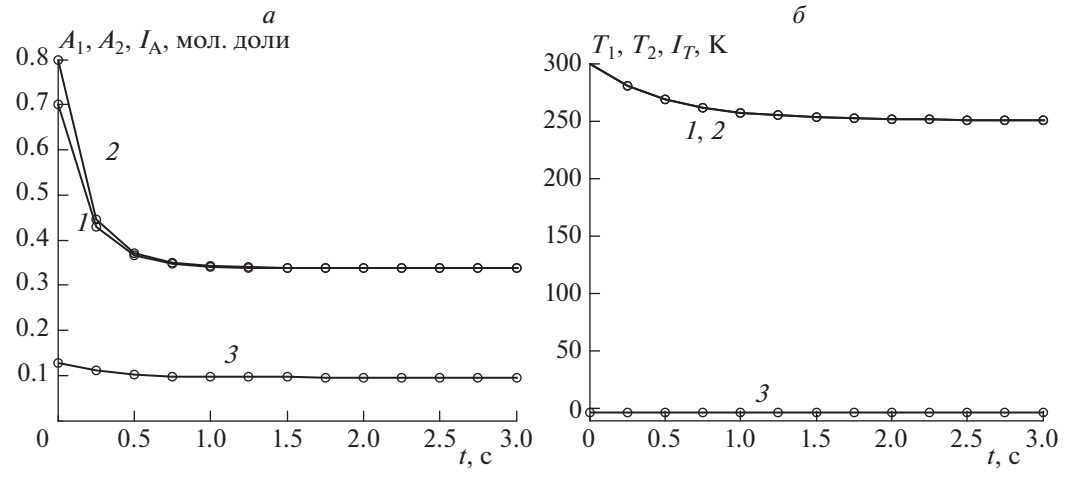

Рис. 2. Зависимости: *а*) *1* – $A_1(t)$, *2* – $A_2(t)$, 3 – $I_A(t)$; *б*) *1* – $T_1(t)$, *2* – $T_2(t)$, *3* – $I_T(t)$ для вектора неидеальности $a = 2$, $b = 1$, $c = 0$ и н.у. $A_{01} = 0.7$, $B_{01} = 0.2$, $C_{01} = 0.1$, $A_{02} = 0.8$, $B_{02} = 0.1$, $C_{02} = 0.1$, $T_{01} = 300.4$, $T_{02} = 300.3$.

разных векторах неидеальности. Отметим, что на рис. 1*б* и 2*б* кривые *1* и *2* практически совпадают так как начальные значения температур T_{01} и T_{02} почти одинаковы.

Таким образом, разработано обобщение метода мультиэкспериментов для химических реакций, протекающих в неидеальных системах, применимое к различным кинетическим законам (действующих масс, Марселина–де Донде и др.) в реакторе идеального смешения. Метод позволяет определять приближенные временны́е кинетические инварианты (квазиинварианты) нелинейных многостадийных химических реакций в открытых и закрытых изотермических и неизотермических системах с кинетикой достаточно общего вида, т.е. остается справедливым при любом типе неидеальности. Такие квазиинварианты представляют собой комбинации неравновесных значений концентраций реагентов, измеренных в двух или более экспериментах и остающихся почти постоянными в течение всей реакции. Они позволяют предсказывать и исследовать неизвестные кинетические закономерности в реакциях, протекающих в неидеальных условиях с кинетическими законами общего вида. Разработанный метод расширяет набор новых инструментов для решения обратных задач химической кинетики и может быть использован для более адекватной идентификации механизмов химических реакций, а также повышения эффективности режимов работы химических реакторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marcelin R.* // Ann. Phys. 1915. V. 3. № 9. P. 120.
2. *Де Донде Т., Ван Россельберг П.* Термодинамическая теория сродства (книга принципов). М.: Металлургия, 1984.
3. *Van Rysselberghe P.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640.
4. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
5. *Feinberg M.* // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1.
6. *Акрамов Т.А., Быков В.И., Яблонский Г.С.* В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. С. 206.
7. *Bykov V.I., Gorban A.N., Dimitrov V.I.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 1. P. 19.
8. *Bykov V.I., Gorban A.N., Yablonskii G.S.* // Ibid. 1982. V. 20. № 3–4. P. 261.
9. *Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239.
10. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
11. *Горбань А.Н.* Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.
12. *Снаговский Ю.С.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
13. *Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинько М.Г.* // Там же. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
14. *Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G.* // React. Kinet. CataL. Lett. 1981. V. 17. № 34. P. 257.
15. *Товбин Ю.К., Черкасов А.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507.
16. *Быков В.И., Иванова А.Н.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. Вып. 1. С. 73.
17. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2006.
18. *Быков В.И., Цыбенова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011.
19. *Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.* // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. № 1. P. 111.
20. *Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.* // Ibid. 2012. V. 73. № 1. P. 20.
21. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 5. С. 72.
22. *Вольтер Б.В., Сальников И.Е.* Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1972.