

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет
кафедра физической химии**

С.Н. Ланин, В.В. Ющенко, А.И. Новоселов, С.А Батурова

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИМПУЛЬСНЫМ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**методическая разработка для студентов 4 курса,
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физиче-
ской химии**

**Утверждено методической комиссией
кафедры физической химии**

Москва 2005 год

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИМПУЛЬСНЫМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Общее уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения

В промышленности широко используется проведение реакций в струе газа, проходящего через трубчатый реактор, который может быть или пустым, играя роль только объема с заданной температурой, или заполненным слоем катализатора. Одним из примеров таких процессов являются реакции каталитической дегидратации и дегидрогенизации спиртов.

Импульсный газохроматографический метод активно применяется в научных исследованиях благодаря возможности быстро, с малыми количествами исходных веществ и катализатора получать сведения, о его каталитических свойствах, а также, при соблюдении определенных условий и судить кинетике гетерогенно-каталитической реакции.

Общие уравнения кинетики химических процессов в потоке можно получить, как было показано Г. М. Панченковым, пользуясь методами гидродинамики.

Важность этого заключена в том, что с помощью методов гидродинамики рассчитывают и стационарные, и нестационарные процессы. Полученные общие уравнения позволяют рассчитывать скорости как гомогенных реакций любых порядков и любой сложности (необратимых, обратимых, параллельных, последовательных, автокаталитических, цепных и др.), так и гетерогенных реакций (см. ниже).

Основное уравнение реакции в потоке выводится при условии, что указанный процесс происходит без перемешивания, т.е. в режиме идеального вытеснения.

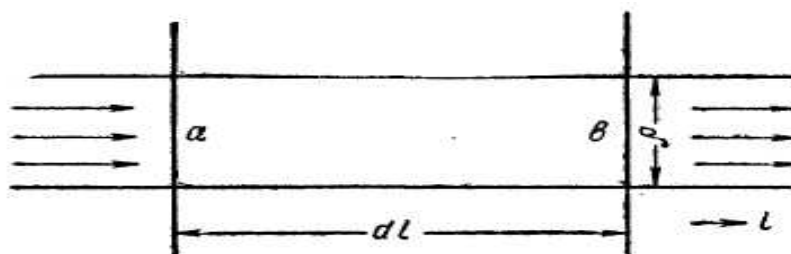


Рис. 1. Схема к расчету основных уравнений реакции в потоке

Пусть поток вещества, проходит через сечения a и b , находящиеся на расстоянии dl друг от друга (рис. 1). Считаем температуру постоянной, переносом вещества в результате диффузии и действия диссипативных сил, т. е. вязкости и

теплопроводности, пренебрегаем. Примем: площадь сечения потока $\rho=1$ см², линейную скорость движения веществ - u , концентрацию вещества A_i в том же сечении равной C_{Ai} . Тогда за время dt через единицу площади первого сечения (a) пройдет количество вещества A_i равное $C_{Ai}u dt$, а через единицу площади второго сечения (b) за то же время пройдет количество вещества A_i , равное

$$\left[\tilde{N}_{A_i} u - \frac{\partial(\tilde{N}_{A_i} u)}{\partial l} dl \right] dt, \quad (1)$$

так как часть вещества остается в рассматриваемом элементарном объеме (в начальный момент времени реактор был пустой), то разность количеств вещества, вошедшего и вышедшего из этого объема (считая, что в рассматриваемом объеме dv реакция не происходит) будет равна

$$-\frac{\partial(\tilde{N}_{A_i} u)}{\partial l} dl dt \quad (2)$$

Если в реакционной трубке, через которую проходит вещество между молекулами вещества происходит реакция



то количество вещества A_i , вошедшего в рассматриваемый элемент объема, будет отличаться от количества вышедшего вещества еще и по этой причине. Таким образом, если в движущемся потоке происходит химическая реакция, то разность количеств вошедшего в объем и вышедшего из него вещества равна изменению общего количества вещества в данном объеме:

$$-\frac{\partial(\tilde{N}_{A_i} u)}{\partial l} dl dt - \mathcal{G} dl dt = \frac{\partial \tilde{N}_{A_i}}{\partial t} dl dt \quad (4)$$

где \mathcal{G} - скорость химической реакции, определенная по веществу A_i (количество вещества A_i , реагирующее в единицу времени в единице объема).

Это уравнение можно привести к следующему виду

$$-\frac{\partial}{\partial l}(\tilde{N}_{A_i} u) - \mathcal{G} = \frac{\partial \tilde{N}_{A_i}}{\partial t} \quad (5)$$

Уравнение (5) называется уравнением непрерывности и выражает закон сохранения вещества.

Используя векторные обозначения, это выражение можно записать так:

$$-div(\tilde{N}_{A_i} u) - \mathcal{G} = \frac{\partial \tilde{N}_{A_i}}{\partial t} \quad (6)$$

и применить его для расчета нестационарных процессов.

При постоянных количествах подаваемых в реакционную трубку исходных веществ через некоторое время в системе устанавливается стационарный процесс, т.е.

$$\frac{\partial \tilde{N}_{A_i}}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

тогда концентрации C_{Ai} любого из участников реакции и линейная скорость вещества u в заданном сечении трубки будут однозначно определяться только расстоянием этого сечения от начала реакционной зоны, т. е.

$$C_{Ai} = \phi(l); \quad \mathbf{u} = \varphi(l) \quad (8)$$

Уравнения (5) и (6) для стационарного состояния запишутся следующим образом:

$$-\frac{\partial(\tilde{N}_{A_i} u)}{\partial l} = \mathcal{G} \quad (9)$$

$$-\text{div}(\tilde{N}_{A_i} u) = \mathcal{G} \quad (10)$$

Концентрация i -го компонента C_{Ai} на заданном расстоянии от начала трубки

$$\tilde{N}_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{V} \quad (11)$$

где n_{A_i} и V_i - число молей и объем вещества A_i , проходящих через заданное сечение в единицу времени. Линейную скорость \mathbf{u} можно выразить так:

$$u = \frac{V}{\rho} \quad (12)$$

где ρ - площадь сечения трубки.

Подставив выражения (11) и (12) в уравнение (9) и считая $\rho = \text{const}$ получим

$$-\frac{1}{\rho} \frac{dn_{A_i}}{dl} = \mathcal{G} \quad (13)$$

Но $n_{A_i} = n_{0,A_i}(1-x)$, где n_{0,A_i} - число молей вещества A_i , поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны; x - количество (выраженное в долях от исходного количества) прореагировавшего вещества A_i на расстоянии l от начала реакционной зоны, поэтому

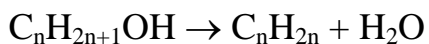
$$-\frac{dn_{A_i}}{dl} = n_{0,A_i} \frac{dx}{dl} \quad (14)$$

Подставив выражение (14) в уравнение (3) получим записанное в общем виде уравнение кинетики *любой химической реакции, протекающей в потоке*

$$n_{0,A_i} \frac{dx}{\rho dl} = \mathcal{G} \quad (15)$$

В этом выражении произведение ρdl можно заменить на элемент объема dV пространства, в котором протекает реакция. Такая замена позволяет рассчитать объем реактора, необходимый для осуществления заданной степени превращения x . Но для этого нужно предварительно определить константы скоростей данной реакции.

Ниже приведено описание применения этого метода для определения кинетических параметров процесса дегидратации спиртов, который (в условиях проведения задачи в практикуме) протекает в основном по следующей реакции



1. Метод и общая схема установки

Сущность метода состоит в импульсном вводе вещества в поток инертного газа, который пронесет вещество через реактор с помещенным в него слоем катализатора. Затем не прореагировавший спирт и продукты реакции переносятся тем же потоком в хроматографическую колонку, где происходит разделение веществ друг от друга и далее они поступают в детектор, в котором происходит количественная регистрация отдельных компонентов реакционной смеси. Соединение реактора с хроматографом обуславливает ряд достоинств метода, а именно:

1. Исследователь сразу получает информацию о количественном и качественном составе продуктов реакции при использовании малых количеств реагентов.

2. Работа может проводиться в области низких парциальных давлений исходного вещества, что обеспечивает малые заполнения поверхности катализатора. В этом случае изотерма адсорбции удовлетворяет уравнению Генри, что значительно облегчает математическую обработку экспериментальных данных.

Целью работы является изучение кинетики дегидратации спиртов в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что предполагает определение зависимости активности катализатора от времени контакта или от температуры.

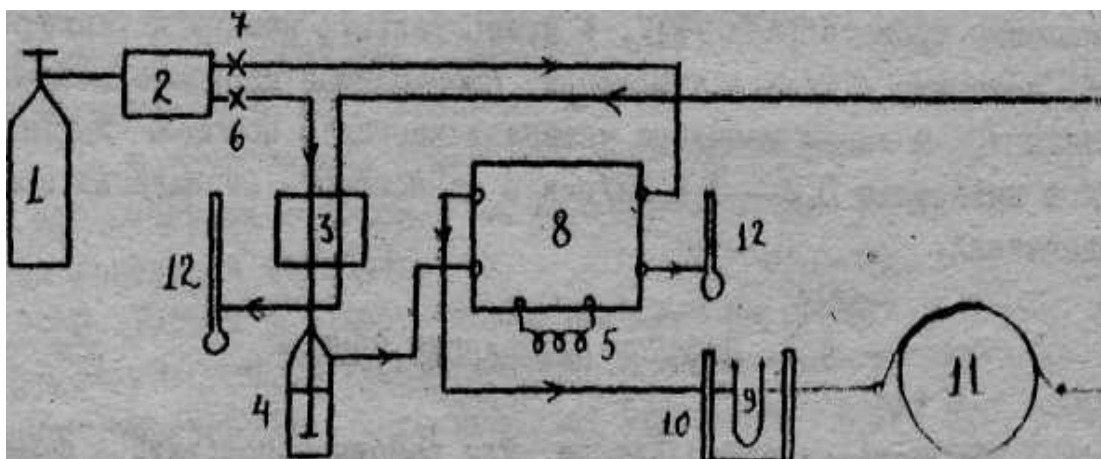
По заданию преподавателя может быть выполнена одна из задач:

1. Изучение зависимости степени превращения спирта от скорости потока при постоянной температуре для нахождения константы скорости реакции.

2. Определение значения энергии активации каталитической реакции дегидратации спирта при постоянной скорости потока по зависимости степени его превращения от температуры катализатора с использованием уравнения Аррениуса.

Чтобы определить кинетические параметры (константу скорости или энергию активации) с достаточной точностью, необходимо измерить степень превращения не менее, чем при пяти значениях варьируемого параметра (скорости потока или температуры).

Рис. 1. Принципиальная схема установки



На рис. 1 дана общая схема установки. Газ-носитель из баллона (1) проходит блок подготовки газов (2), в котором разделяется на два потока. Один проходит через сравнительный канал детектора (3) и поступает в барбатер (4), затем в петлю хроматографа (5), в пенный измеритель объемной скорости (12) и в атмосферу. Объемная скорость потока (F_0) устанавливается с помощью вентиля тонкой регулировки (6) и поддерживается постоянной в течение всего опыта (30 мл/мин). Второй поток газа-носителя проходит через вентиль (7) и поступает в 6-ти ходовой кран-дозатор (8) хроматографа, далее - в реактор (9), помещенный в печь (10), затем в колонку хроматографа (11), в измерительную камеру детектора (3), пенный измеритель потока (12) и в атмосферу. Заданная объемная скорость (30 мл/мин) газа-носителя F_K в линии реактора устанавливается с помощью вентиля (7).

2. Порядок проведения опытов

а) Подготовка катализатора. Для работы используется фракция катализатора с размером частиц 0,25-0,5 мм в количестве от 0,001 до 0,05 г. Катализатор помещают в реактор между двумя слоями кварцевого песка (размер частиц $1 \div 0,5$ мм). Перед проведением опытов катализатор в реакторе кондиционируется газом-носителем в течение часа при температура 500 °С. Объемная скорость газа-носителя 30 мл/мин. Кондиционирование проводится сотрудником практикума перед началом занятия.

б) Запуск программы МультиХром и регистрация хроматограмм.

Регистрация и обработка хроматограмм проводится с помощью программного продукта *МультиХром* (система сбора и обработки хроматографических данных) *версии 1.52х*.

Для запуска программы *МультиХром* следует щелкнуть два раза левой клавишей мышки по соответствующей иконке (*МультиХром*) на экране монитора.

После успешного запуска программы следует выполнить следующие операции:

1. **Открытие и запуск программы измерения.** В верхнем ряду панели нажать (здесь и далее речь идет о левой кнопке мышки) кнопку “Измерение” и в открывшемся меню нажать кнопку “Открыть метод и запустить” (Рис. 2).

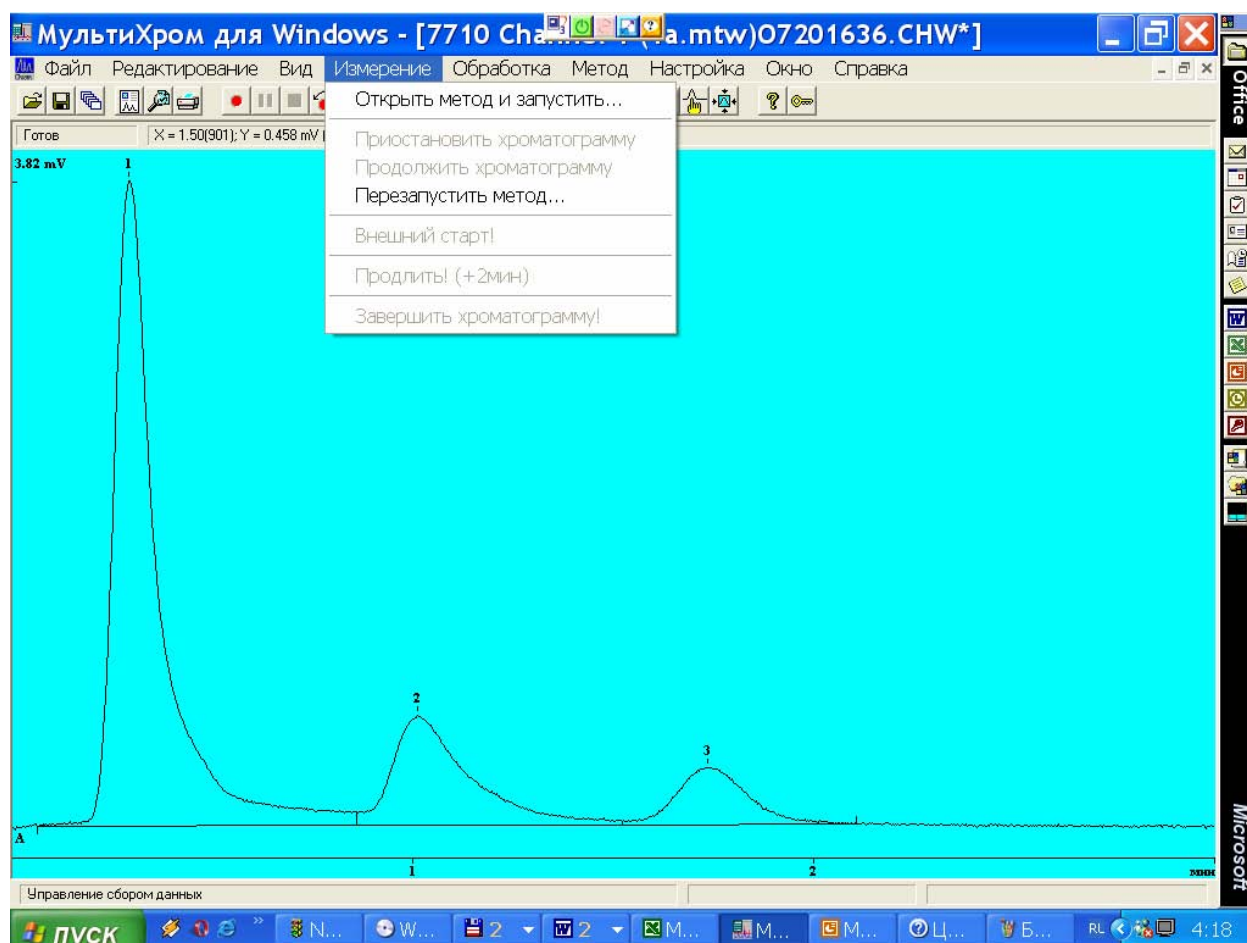


Рис. 2. Открытие меню “Измерение”

2. В открывшемся окне (Рис. 3) выбрать файл, соответствующий методу измерения (задает преподаватель) и открыть его (щелкнуть 2 раза мышкой или нажать клавишу “открыть”).



Рис. 3. Выбор файла, соответствующего методу измерения

3. После появления панели “Свойства: Запуск анализа” закрыть ее, нажав левую в нижней строчке клавишу “ОК” (рис. 4).

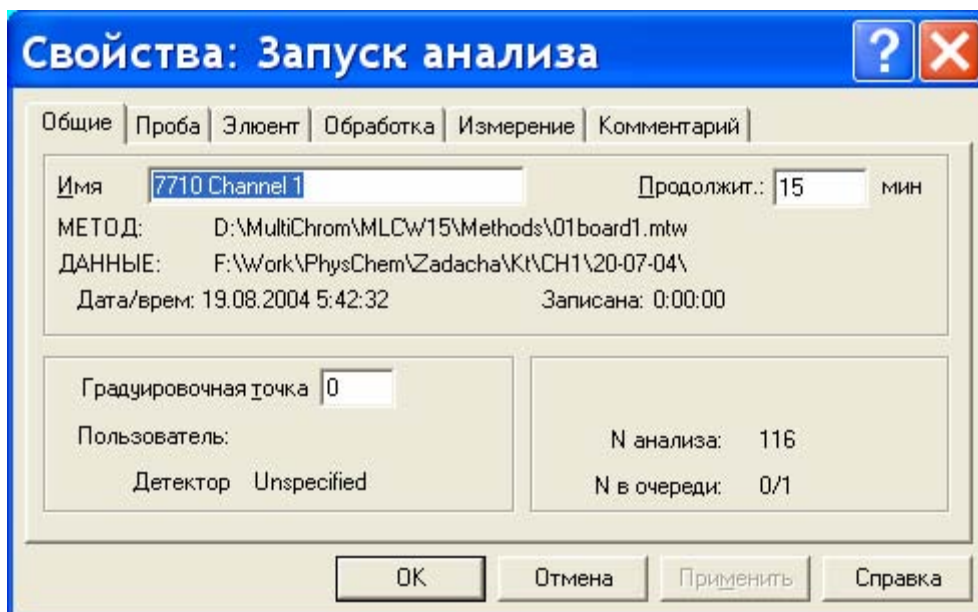


Рис. 4. Панель “Свойства: Запуск анализа”. Закрывается кнопкой “ОК”

4. **Открытие и редактирование паспорта анализа.** В верхнем ряду панели нажать кнопку “Метод” и в открывшемся меню нажать кнопку “Паспорт” (Рис. 5)

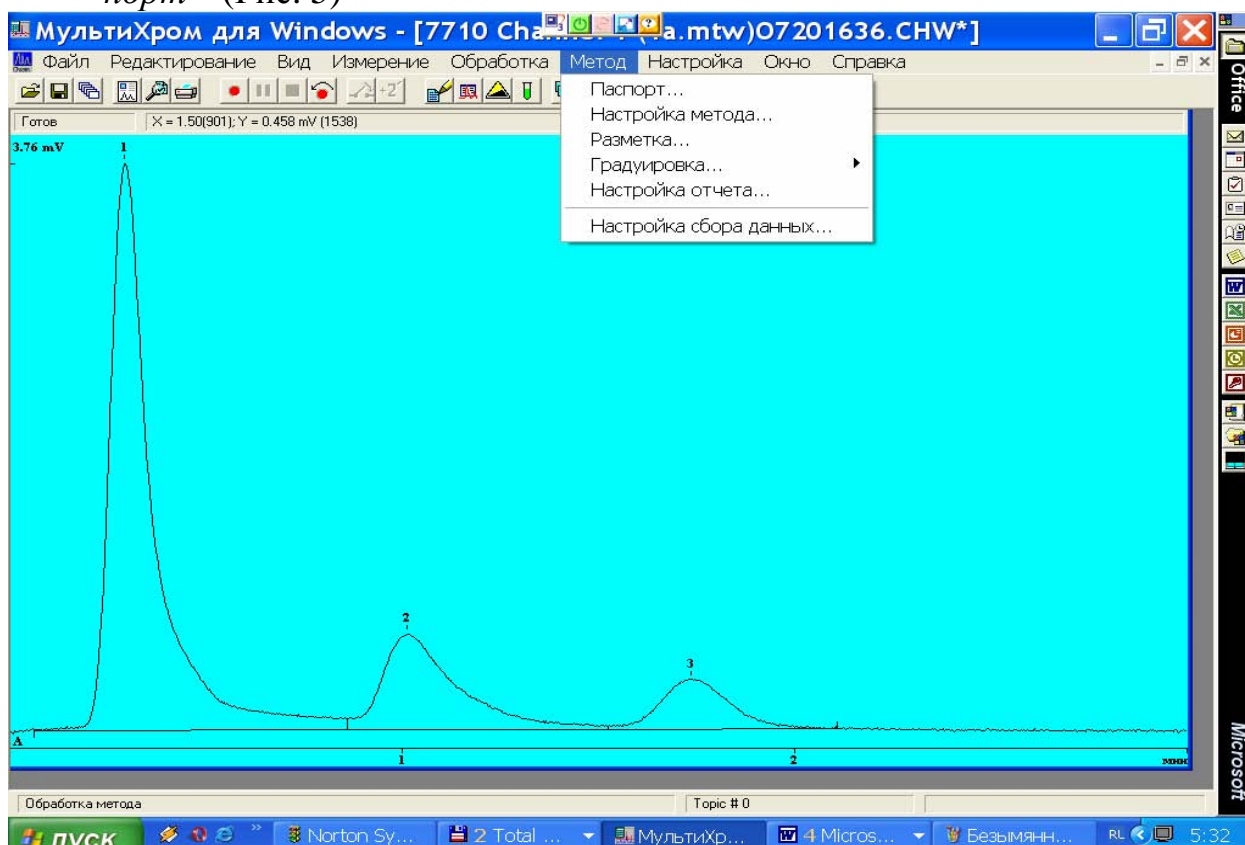


Рис. 5. Открытие панели “Свойства: Паспорт”

- После открытия панели “Свойства: Паспорт” (Рис. 6) нажать кнопку “Общие” (левую в верхней строке) и задать продолжительность анализа в минутах.

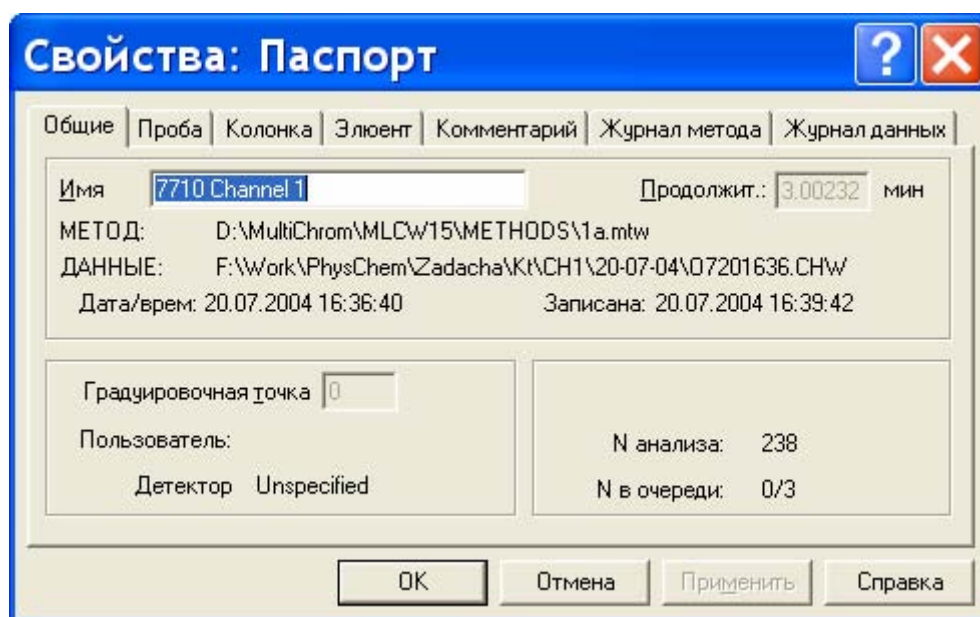


Рис. 6. Панель “Свойства: Паспорт”. Задание продолжительности анализа в минутах.

- Нажать кнопку “Проба” (в верхней строке) и заполнить строки “Инфо 1:” и “Инфо 2:” указав вещества; время ввода пробы и температуру реактора соответственно (Рис. 7).



Рис. 7. Панель “Свойства: Паспорт”. Указание реагирующего вещества, времени ввода пробы и температуры реактора.

7. Нажать кнопку “Элюент” (в верхней строке) и указать в нижней строке значения: потока газа-носителя (мл/мин) и температуру хроматографической колонки ($^{\circ}\text{C}$) (Рис. 8).

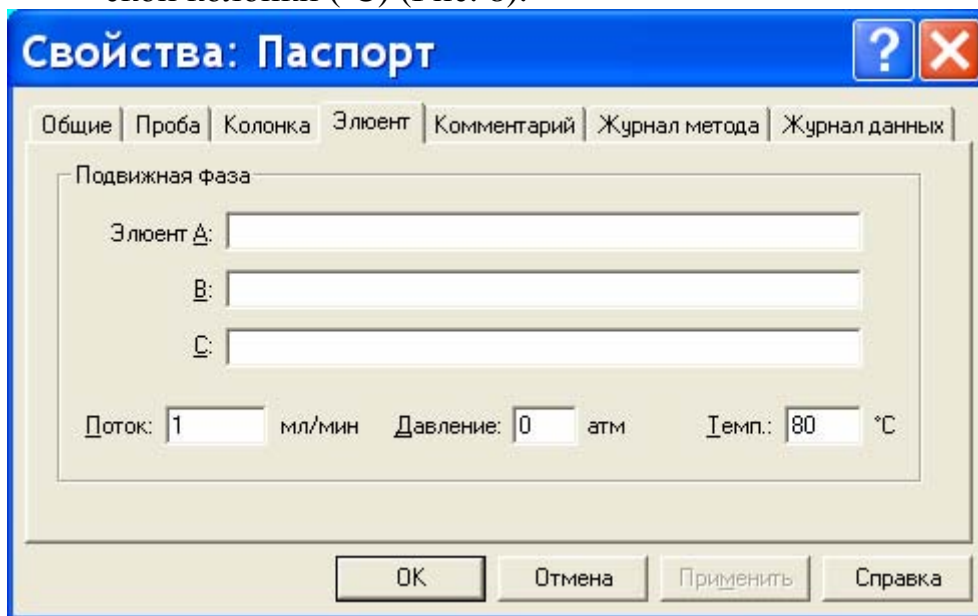


Рис. 8. Панель “Свойства: Паспорт”. Указание значений: потока газа-носителя (мл/мин), атмосферного давления (атм) и температуры хроматографической колонки ($^{\circ}\text{C}$)

8. Закрывать панель “Свойства: Паспорт” нажав в нижней строке клавишу “ОК” (рис. 8).
9. Прибор готов к регистрации хроматограммы.

в) Проведение реакции. Температуру печи реактора доводят до температуры опыта (в интервале $250\div 350^{\circ}\text{C}$, задает преподаватель) и контролируют заданную скорость газа-носителя. К этому моменту хроматограф должен быть выведен на режим, т.е. хроматографическая колонка и детектор термостатированы при $T = 80^{\circ}\text{C}$. После установления стационарного режима работы хроматографа можно приступать к вводу вещества в реактор. Проба спирта (пары) вводится с помощью крана-дозатора (объем пробы 0,125 мл). Для этого шток крана-дозатора (шток крана-дозатора находится на правой боковой стороне термостата хроматографа) вдвигается резким движением до упора влево, такое положение выдерживается 15 сек (по секундомеру) и затем выдвигается также до упора вправо (в исходное положение). Через некоторое время после ввода пробы регистрируется прохождение веществ (компонентов реакционной смеси) через детектор в виде отдельных пиков, соответствующих олефину, спирту и воде. Результаты экспериментов сводят в таблицы (см. таблицу), по результатам, представленным в таблицах строят графики в соответствующих координатах (см. Рис. 9).

3. Обработка результатов

Обработка экспериментальных результатов проводится для мономолекулярной реакции общего вида:

$$A_I = \sum_{i=2}^N \nu_i A_i \quad (16)$$

протекающей в потоке при постоянном давлении на поверхности (S) катализатора в предположении, что адсорбция исходного вещества и продуктов реакции описывается изотермами Лэнгмюра. Уравнение для скорости этой реакции было выведено А.В.Фростом и имеет следующий вид:

$$W = \frac{kbP}{1 + \sum_{i=1}^N b_i P_i} \quad (17)$$

где k_I - истинная константа скорости, b_i - адсорбционные коэффициенты, P_i - парциальные давления компонентов.

Для бесконечно малого элемента длины реактора dl (Рис.1) имеем:

$$F_0 d\alpha = WS_0 dl \quad (18)$$

здесь F_0 - скорость подачи исходного вещества; $S_0 = dS/dl$

При интегрировании по всему слою катализатора в граничных условиях от $l = 0$ и $\alpha = 0$ до $l = 1$ и $\alpha = \alpha$, получаем следующее выражение:

$$k = F_0 \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) - \beta F_0 \alpha \quad (19)$$

В этом уравнении α - общая конверсия исходного вещества.

$$k = \frac{Sk_1 b_1}{1 + \delta + \Delta\nu + \sum_{i=2}^N b_i + \frac{b_2}{\nu_2} \delta} \quad (20)$$

$$\beta = \frac{\Delta\nu - b_1 + \sum_{i=2}^N b_i}{1 + \delta + \Delta\nu + \sum_{i=2}^N b_i + \frac{b_2}{\nu_2} \delta} \quad (21)$$

где $\Delta\nu = \sum \nu_i - 1$ - изменение числа молей в результате протекания реакции, δ - разбавление исходного вещества инертным газом, β - коэффициент торможения скорости реакции за счет адсорбции ее продуктов. Предел изменения β в уравнение А.В. Фроста от $-\infty < \beta \leq 1$. При $\beta \rightarrow 1 \Rightarrow \sum b_i P_i \gg b_1 P_1$ и уравнение описывает кинетику реакций, когда адсорбция продуктов превышает адсорбцию исходных веществ, что характерно для процессов дегидратации спиртов и крекинга углеводородов.

В указанных условиях для обработки экспериментальных данных уравнение (19) может быть представлено в следующей форме:

$$k = F_0 \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) - F_0 \alpha \quad (19a)$$

Значение скорости потока (F_0) рассчитывается по формуле (22):

$$F_0 = \frac{F_k P_0}{RmT_k} \quad (22)$$

В этом уравнении F_k - объемная скорость газа-носителя, измеренная при комнатной температуре, (мл/мин.); P_0 - парциальное давление (атм) спирта при

температуре T_k ; m - навеска катализатора (г); T_k - температура барботера (К); R - универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л·атм/моль·К. Величина степени превращения (α) рассчитывается по формуле (23):

$$\alpha = \frac{(S_{ni}^0 - S_{ni})}{S_{ni}^0} \quad (23)$$

где S_{cn} - площадь соответствующего хроматографического пика спирта (величина пропорциональна количеству вещества), мВ·с.

Для определения общей степени превращения необходимо определить величину хроматографического пика, соответствующего количеству спирта S_{ni}^0 , пропуская поток через реактор в отсутствие катализатора в условиях рабочего опыта (T, F_k) Или при относительно низкой температуре (~160 °С) реактора, при которой реакция практически не идет. По формуле (19а) для каждой температуры рассчитывается значение эффективной константы скорости, которое и заносится в таблицу экспериментальных и расчетных данных.

Таблица. Данные для определения эффективной константы скорости реакции
Навеска катализатора: m (г)

Температура барботера $T_k = t + 273,15$ (К).

Площадь хроматографического пика, соответствующего исходному количеству спирта: S_{cn}^0 (мВ·с).

№ пробы	T опыта	$\frac{1}{\bar{\theta}},$ К ⁻¹	$S_{cn},$ мВ*с	$S_{cn}^0,$ мВ*с	α	$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\frac{F_0}{\bar{\alpha} \cdot \bar{\theta}}$	$F_0 \ln \frac{1}{1-\alpha}$	$F_0 \alpha$	$\frac{k}{\bar{\alpha} \cdot \bar{\theta}}$	$\ln k$
1											
2											
и т.д.											

На основании экспериментальных данных строят график (рис. 9) зависимости $\ln k$ от $1/T$ (Аррениусовские координаты). И находят тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Полученное значение тангенса наклона используют для вычисления энергии активации по уравнению:

$$E_{экс} = R \cdot \text{tg} \alpha \quad (24)$$

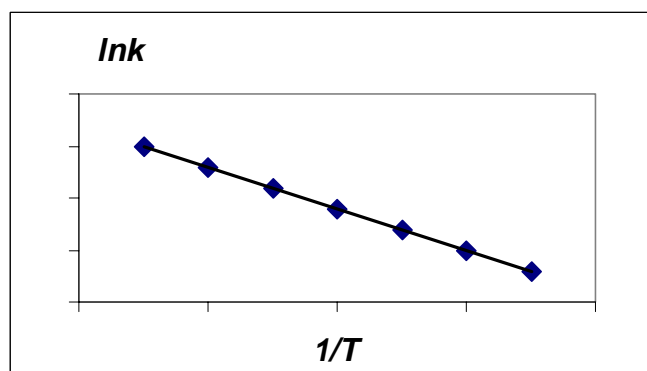


Рис. 9. Графическое решение уравнения Аррениуса

Список сокращений

- ρ – площадь сечения потока;
- u – линейная скорость движения веществ;
- C_{A_i} – концентрацию вещества A_i ;
- dv – элемент объема;
- dl – бесконечно малый элемент длины реактора;
- \mathcal{G} – скорость химической реакции, определенная по веществу A_i (количество вещества A_i , реагирующее в единицу времени в единице объема);
- l – расстояние от начала реакционной зоны;
- n_{0,A_i} – число молей вещества A_i , поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны;
- x – количество (выраженное в долях от исходного количества) прореагировавшего вещества A_i на расстоянии l от начала реакционной зоны
- S – поверхность катализатора;
- W – скорость мономолекулярной реакции;
- k_I – истинная константа скорости;
- b_i – адсорбционные коэффициенты;
- P_i – парциальные давления компонентов;
- α – общая конверсия (степень превращения) исходного вещества;
- F_0 – объемная скорость подачи исходного вещества, (мл/мин.);
- F_k – объемная скорость газа-носителя, измеренная при комнатной температуре, (мл/мин.);
- $\Delta \nu$ – изменение числа молей в результате протекания реакции ($\Delta \nu = \sum \nu_i - 1$);
- δ – разбавления исходного вещества инертным газом;
- β – коэффициент торможения скорости реакции за счет адсорбции ее продуктов ($-\infty < \beta \leq 1$);
- P_{cn} – парциальное давление (атм) спирта при температуре T_k ;
- m – навеска катализатора (г);
- T_k – температура барботера (К);
- R – универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л·атм/моль·К;
- S_{cn} – площадь хроматографического пика спирта (величина пропорциональная количеству вещества), мВ·с;
- S_{ni}^0 – площадь хроматографического пика, соответствующего исходному количеству спирта при пропускании потока через реактор в отсутствие катализатора в условиях рабочего опыта (T, F_k), мВ·с;

Литература

- Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия. 1973. Т. 2. С. 623 (45).
- Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд. МГУ. 1961. С. 550 (46).
- Фрост А.В. // Вест. МГУ. 1946. № 3-4. С.11-115.
- Рогинский С.З. Основы применения хроматографии в катализе. М. Наука. 1972. XXX с.
- Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Кн. 1. М.: Химия. 1969. с. 105-120.