

УДК 543.544

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МИКРОРЕАКТОРА

М. И. Яновский и А. Д. Берман

В обзоре систематизирован литературный материал по применению импульсного хроматографического микрореактора в каталитических исследованиях. Теоретический анализ процессов, протекающих в импульсном микрореакторе, показал возможность использования нестационарных импульсных методов для определения констант скоростей адсорбции и десорбции исходных веществ и продуктов в ходе каталитического превращения, изучения влияния на процесс продольной и внутренней диффузии, выявления основных и побочных маршрутов сложных каталитических процессов и т. д. На основании анализа опубликованных данных делается вывод о необходимости более широкого внедрения хроматографических методов для решения сложных кинетических задач в области гетерогенного катализа.

Библиография — 90 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	147
II. Необратимые реакции	148
III. Обратимые реакции типа $A \rightleftharpoons B$	157
IV. Теория реакций в хроматографическом режиме	158
V. Реакции, протекающие в микрореакторе в случае изотермы адсорбции Ленгмюра	163
VI. Кинетика реакций, протекающих в микрореакторе на неоднородных поверхностях	165
VII. Применение микрореактора для определения констант скоростей отдельных маршрутов сложных реакций	166
VIII. Применение микрореактора и радиохроматографии для изучения сложных каталитических превращений	168
IX. Импульсный метод изучения отравления катализаторов	171

I. ВВЕДЕНИЕ

Создание в 1955 г. Коксом, Тобином и Эмметом¹ микрокаталитического реактора (МКР), буквально через 3 года после того, как Мартин сформулировал принципы газожидкостной хроматографии², позволило существенно раздвинуть границы применения хроматографии в катализе. Суть метода МКР чрезвычайно проста и заключается в том, что в газовую схему обычного газового хроматографа перед хроматографической колонкой включают МКР, заполненный исследуемым катализатором. МКР помещают в печь, обеспечивающую заданную температуру в слое катализатора, и непрерывно продувают потоком инертного газа-носителя. Периодически в МКР импульсно вводят заданное количество реагирующего вещества. Продукты реакции и остатки непрореагировавшего вещества потоком газа-носителя вносятся в хроматографическую колонку.

В настоящее время описан ряд модификаций импульсного метода, однако общей чертой всех вариантов является быстрота, возможность работы с весьма малым количеством реагирующих веществ и катализаторов, а также большая чувствительность³.

Используя МКР, удалось за короткий срок по ряду важных систем получить огромную по объему и важную информацию как о процессах, так и о катализаторах⁴⁻⁶. Применение в МКР высокочувствительных детекторов и эффективных разделительных колонок позволяет следить не только за основным направлением реакции, но и фиксировать любое побочное направление, которое в обычных методах исследования может остаться незамеченным. В ряде случаев благодаря этому начинают приобретать достаточную определенность основные черты стадийного механизма некоторых сложных реакций. Теперь уже трудно себе представить современную каталитическую лабораторию, в которой, наряду с обычными каталитическими установками, широко не применяли бы МКР, в особенности в работах по подбору новых катализаторов⁷⁻¹⁰.

В настоящей статье мы предполагаем рассмотреть кинетику каталитических реакций, протекающих при импульсном вводе реагентов в МКР. В общем случае кинетика процесса в МКР может существенно отличаться от кинетики в традиционных для катализа проточных и проточно-циркуляционных установках. Следует выделить несколько групп факторов, вызывающих эти различия.

Первая группа связана с различием в состоянии каталитической поверхности. В МКР катализатор непрерывно обдувается при температуре реакции потоком чистого инертного газа-носителя.

Поскольку в МКР с импульсом обычно вводится очень небольшое количество реагирующего вещества, часто можно считать, что результаты, относящиеся к первым импульсам, характеризуют каталитические свойства поверхности, которая еще не испытывала влияния реагирующей системы. Вводя в МКР импульс за импульсом реагирующее вещество можно проследить за постепенным изменением каталитической активности в ходе каталитического процесса; это открывает возможности изучения кинетики на нестационарно работающих катализаторах. Указанной проблеме удалено большое внимание в серии работ Белоусова¹¹⁻¹³, изучавшего реакцию мягкого окисления пропилена на большом количестве окисных катализаторов. При испытании в стационарных условиях катализатор длительное время находится в контакте с реакционной смесью, вследствие чего его поверхность успевает претерпеть существенные изменения. Во многих работах показано, что каталитическая активность катализатора, измеренная методом МКР по первым импульсам, иногда на несколько порядков выше активности, определенной в стационарных условиях.

Вторая группа причин, обуславливающих своеобразие процессов, протекающих в МКР, связана с характером движения полос исходных веществ и продуктов по слою катализатора, а также с изменением концентрационного профиля и заполнения поверхности в результате диффузии, адсорбции и десорбции и т. д. Ниже будет рассмотрено влияние именно этих процессов на кинетику каталитических реакций в МКР.

II. НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

1. Реакции типа А→В при линейной изотерме адсорбции А, быстром установлении адсорбционного равновесия и отсутствии диффузионных процессов

Изложение теории процессов, протекающих в МКР, целесообразно начать с наиболее простого случая, когда адсорбция реагирующего вещества А на катализаторе протекает быстро и описывается линейным уравнением Генри:

$$a_A = \Gamma_A c_A \quad (1)$$

и влиянием диффузии на размытие полосы можно пренебречь.

Здесь c_A и a_A — концентрация А в газовой и адсорбированной средах соответственно, а Γ_A — коэффициент Генри.

Если записать для элементарного слоя МКР уравнение непрерывности потока вещества А, то, учитывая (1) и соответствующие граничные условия, получим линейное уравнение в частных производных¹⁴. Решение указанного уравнения позволяет определить концентрацию $c_A(x, t)$ реагирующего вещества А в любом сечении x колонны в заданное время t :

$$c_A(x, t) = \psi(t - t_{\text{уд.}}) \exp(-t_{\text{уд. испр.}}^{\text{испр.}} k) \quad (2)$$

Здесь $\psi(t)$ — функция, описывающая форму импульса, подаваемого в МКР, t — время от момента ввода импульса в МКР, $t_{\text{уд.}}$ и $t_{\text{уд. испр.}}$ — обычные характеристики хроматографического опыта — время удерживания и «исправленное» время удерживания (см. например¹⁵) соответственно, а k — константа скорости гетерогенно-катализитической реакции первого порядка.

Из (2) видно, что импульс реагирующего вещества А перемещается по слою катализатора с постоянной скоростью и постепенно уменьшается в высоте, не изменяя своей первоначальной ширины. Можно показать, что в этом простейшем случае константу скорости реакции легко определить по уравнению, аналогичному выражению для проточного реактора:

$$k\Gamma = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (3)$$

где $\tau = \frac{v_{\text{кат.}}}{u_{\text{об.}}}$; здесь $v_{\text{кат.}}$ — объем катализатора в МКР, $u_{\text{об.}}$ — объемная

скорость потока газа-носителя через МКР, а α — степень превращения, обычно определяемая как отношение площади пика вещества А на выходе из МКР, к площади пика этого вещества на входе в МКР.

Для реакции первого порядка α не зависит от распределения исходного вещества А по слою реактора, т. е. от формы импульса. Это позволило Хэбгуту и Бассету¹⁶, не составляя дифференциальных уравнений, связывающих форму импульса со временем и координатой положения, вывести уравнение (3), которое нашло широкое применение при обработке экспериментальных данных, полученных с использованием МКР^{17, 18}. Отметим, кстати, что независимость α от формы входного импульса для реакции первого порядка проверяли экспериментально в ряде работ^{19, 20}.

Рогинский и Розенталь²¹ рассмотрели одновременное протекание гетерогенной и гомогенной реакции в МКР. Полученное при этом решение имеет вид, аналогичный (2), если константу k в этом уравнении, заменить некоторой эффективной константой

$$k_{\text{эфф.}} = \frac{(1 - \kappa) k\Gamma_A + \kappa k^{\text{гом.}}}{\kappa + (1 - \kappa) \Gamma_A} \quad (4)$$

где k и $k^{\text{гом.}}$ — константы скорости гетерогенной и гомогенной реакции, соответственно, κ — величина свободного объема шихты. По температурному ходу $k_{\text{эфф.}}$ можно определить наблюдаемую энергию активации реакции $E_{\text{п.}}$. Если в МКР протекает только гетерогенная реакция, тогда

$$E_{\text{п.}} = E_{\text{ист.}} - Q_{\text{адс.}} \quad (5)$$

Когда в МКР протекает только гомогенная реакция, то

$$E_h = E_{\text{ист.}}. \quad (6)$$

В работах²²⁻²⁵ показано, что богатую информацию о кинетике реакции типа $A \rightarrow B$ в МКР можно получить по форме пика продукта B , снимаемого непосредственно после МКР.

Для описания фермы пика продукта B решалась система дифференциальных уравнений материального баланса веществ A и B при линейных изотермах адсорбции.

В^{24, 25} полагали, что в первоначально пустой МКР вводится узкая полоса исходного вещества A шириной δ . Из результатов этих работ вытекает следующая картина движения полос A и B вдоль слоя катализатора (см. рис. 1).

Справа на рис. 1 заштрихована полоса реагирующего вещества A , которая, не меняя исходной ширины δ , перемещается со скоростью обратно пропорциональной Γ_A , постепенно уменьшаясь по высоте [см., например, уравнение (2)]. Правая граница полосы B примыкает к полосе A и движется с ее скоростью. Левая граница полосы B движется со скоростью, определяемой коэффициентом Γ_B . Таким образом, ширина полосы B определяется разностью $\Gamma_A - \Gamma_B$, а форма — константой скорости k . Время удерживания полосы B целесообразно определять по времени выхода $t_{\text{ц}}^B$ центра тяжести полосы B ²⁵ для $t_{\text{ц}}^B$ получена следующая зависимость

$$t_{\text{ц}} = t_A^{\text{уд.}} + \frac{\Gamma_A - \Gamma_B}{\Gamma_A k} + \frac{t_A^{\text{уд.}}}{\alpha} \left[\frac{\Gamma_B}{\Gamma_A} - 1 \right] \quad (7)$$

Из (7) следует, что для быстрых реакций ($k \rightarrow \infty, \alpha \rightarrow 1$)

$$t_{\text{ц}}^B = t_A^{\text{уд.}} \frac{\Gamma_A}{\Gamma_B} \quad (8)$$

Для малых $\alpha \approx 1 - \exp(-k t_{\text{уд.}}) \approx k t_{\text{уд.}}$

$$t_{\text{ц}}^B \approx \frac{1}{2} t_A^{\text{уд.}} \cdot \left(1 + \frac{\Gamma_B}{\Gamma_A} \right) \quad (9)$$

Показано также, что размытие полосы продуктов B пропорционально квадрату относительной разности коэффициентов Генри для A и B и зависит от k и α :

$$\sigma_B^2 = \left(\frac{\Gamma_A - \Gamma_B}{\Gamma_A} \right)^2 \left[\frac{1}{k^2} - \frac{t_A^{\text{уд.}}}{\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right] \quad (10)$$

Выражения (7) и (10) можно использовать для экспериментального определения k и Γ_B .

В работах^{22, 23} рассчитана форма полосы водорода, образующегося по реакции дегидрирования при запуске в МКР, заполненный катализатором $\text{Pt} + \text{Al}_2\text{O}_3$, широкого прямоугольного импульса циклогексана. После МКР была установлена колонка с активированным углем, нацело поглощавшая непрореагировавший циклогексан и образовавшийся бен-

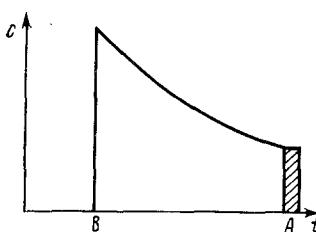


Рис. 1. Схема хроматограммы, получаемой непосредственно после реактора, для реакции $A \rightarrow B$.

зол, и пропускавшая водород. По форме полосы водорода удалось рассчитать константу скорости реакции k и вычислить энергию активации дегидрирования циклогексана в бензол.

2. Реакция типа $n A \rightarrow B$ при линейной изотерме адсорбции А и быстром установлении адсорбционного равновесия

Протекание необратимой реакции n -ого порядка при линейной изотерме адсорбции исходного вещества А и быстром установлении адсорбционного равновесия рассмотрено в уже цитированной выше работе¹⁴. Решение уравнения материального баланса совместно с линейным уравнением изотермы адсорбции получено в следующем виде:

$$c_A(l, t) = \frac{\psi(t - t_{\text{уд.}}^A)}{\sqrt{1 + (n-1) k_A^{\text{испр.}} \Gamma_A^{n-1} \psi^{n-1} (t - t_{\text{уд.}}^A)}} \quad (11)$$

где n — порядок реакции, $\psi(t)$ — форма входного импульса, l — длина слоя катализатора.

Величина α связана с размером и формой импульса А на входе МКР следующим очевидным соотношением

$$1 - \alpha = \frac{\int_{t_{\text{уд.}}^A}^{T+l_{\text{уд.}}^A} c_A(l, t) dt}{\int_0^T \psi(t) dt} \quad (12)$$

В работе¹⁴ на основании (11) и (12) получены уравнения для расчета констант k по определенным экспериментально значениям α при $n=0$; 1 и 2 для прямоугольных и треугольных импульсов А на входе МКР.

В²⁶ показано, что, проводя реакцию в МКР при малых α , удается определить n и k . В самом деле, выражение для скорости w катализитической реакции в МКР можно записать так

$$w = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot v_{\text{кат.}}} \quad (13)$$

Здесь Δm — количество превращенного вещества, Δt — время пребывания полосы реагирующего вещества на слое катализатора объемом $v_{\text{кат.}}$. Мы уже указывали, что α при $n \neq 1$ зависит от формы импульса. Однако, как было показано в²⁷, если сравнивать импульсы с одинаковой средней концентрацией $c_{\text{ср.}}$, то различия не превышают 10—15 %. Поэтому можно отнести скорость реакции в МКР к средней концентрации в импульсе, после чего ввести поправку, учитывающую форму импульса:

$$w = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot v_{\text{кат.}}} = k_{\text{эф.}} \Gamma^n c_{\text{ср.}}^n \quad (14)$$

где $k_{\text{эф.}}$ — эффективная константа скорости, отнесенная к $c_{\text{ср.}}$. Из (14) следует, что порядок реакции определяется по наклону прямой $\lg w$ от $\lg c_{\text{ср.}}$, а $k_{\text{эф.}}$ по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Для определения истинной константы скорости k следует ввести поправку, учитывающую форму импульса:

$$k = k_{\text{эфф.}} \cdot \frac{\left[\frac{1}{T} \int_0^T \psi(t) dt \right]^n}{\frac{1}{T} \left[\int_0^T \psi^n(t) dt \right]} \quad (15)$$

Уравнение (15) получено путем разложения в ряд Тейлора выражения для выходной кривой (11) и подстановки приближенного значения $c_A(l, t)$ в (12). Аналогичное выражение несколько другим методом получил Жермен²⁸.

Из (15) следует, что при $n=1$ и $n=0$ поправка, рассчитываемая из отношения интегралов в правой части уравнения, равна единице, т. е. для нулевого и первого порядков $k_{\text{эфф.}}=k$, независимо от формы импульса. Можно показать, также, что в случае прямоугольных импульсов эта поправка также равна единице для любых n .

В работе²⁹ описанным выше методом изучена реакция окислительного дегидрирования изоамиленов в изопрен на катализаторе, представлявшем собой смесь окислов железа, хрома и цинка.

Если определить порядок реакции по (14) и подставить в (11) вместо входной функции среднюю концентрацию $c_{\text{ср.}}$ в импульсе, можно получить следующее приближенное выражение, из которого вытекает еще один простой способ определения кажущейся константы скорости²⁷:

$$(1 - \alpha)^{1-n} = (n - 1) c_{\text{ср.}}^{n-1} k \Gamma_A^n \tau \quad (16)$$

Тангенс угла наклона зависимости $(1 - \alpha)^{1-n}$ от τ равен $(n - 1) \cdot k \Gamma_A^n c_{\text{ср.}}^{n-1}$.

Определив $c_{\text{ср.}}$ по форме импульса на входе в МКР, можно вычислить приближенное значение $k \Gamma_A^n$, разделив тангенс угла наклона прямой на $(n - 1) c_{\text{ср.}}^{n-1}$.

3. Влияние диффузии на реакции n -го порядка типа $n A \rightarrow B$

В работе³⁰ рассмотрены особенности кинетики реакций n -го порядка с учетом продольной диффузии при быстром установлении адсорбционного равновесия. Поскольку диффузионные уравнения оказываются в этом случае нелинейными, то получить аналитическое решение невозможно. Поэтому мы предположили, что реакция не влияет существенно на размытие полосы исходного вещества. Аналитически это можно выразить, если написать, что

$$c_A(x, t) = c_A^0(x, t) N(t)$$

где $c_A^0(x, t)$ — решение соответствующей задачи для газоадсорбционной хроматографии без реакции; $N(t)$ — функция времени.

Если в каждой точке слоя выполнено соотношение:

$$\frac{dc_A}{dt} = k \Gamma^n c_A^n(x, t),$$

то после интегрирования по x и подстановки предыдущего выражения для $c_A(x, t)$ можно получить для $N(t)$ обыкновенное дифференциальное уравнение, решение которого не представляет трудностей.

Это вполне аналогично подходу, примененному Франк-Каменецким³¹.

Основные качественные результаты, полученные в³⁰, сводятся к следующему. Для реакций первого порядка ($n=1$) диффузия почти не влияет на степень превращения. При $n>1$ продольная диффузия замедляет реакцию тем больше, чем больше порядок реакции. Для реакций второго порядка скорость реакции убывает пропорционально квадратному корню из времени. Это происходит из-за уменьшения концентрации в зоне реакции вследствие размытия полосы. Этот эффект усиливается при увеличении длины слоя реактора и уменьшении скорости потока.

4. Реакция типа А→В при медленном установлении адсорбционного равновесия

Протекание реакции первого порядка в МКР с учетом кинетики адсорбции было рассмотрено в²¹. Для этого обычное уравнение материального баланса решалось совместно с дифференциальным уравнением кинетики сорбции

$$\frac{\partial a_A}{\partial t} = k_A^a c_A - (k + k_A^d) a_A \quad (17)$$

Здесь k_A^a и k_A^d — константы скорости адсорбции и десорбции вещества А.

В работе²¹ было получено выражение, описывающее форму выходной кривой исходного вещества А, включающее Бесселевы функции.

По нашему мнению, для экспериментального определения констант скоростей k , k_A^a и k_A^d удобнее использовать выражения для основных характеристик пиков исходных веществ и продуктов, которые можно получить известным из статистики методом моментов³²:

$$1 - a = \exp \left\{ - \frac{x}{u} \left[\frac{(1 - \alpha) k_A^a k}{(k + k_A^d)} \right] \right\} \quad (18)$$

$$t_A^{\text{уд.}} = \frac{x}{u} \left[\alpha + \frac{(1 - \alpha) k_A^a k_A^d}{(k + k_A^d)^2} \right] \quad (19)$$

$$\sigma_A^2 = \frac{2x}{u} \frac{(1 - \alpha) k_A^a k_A^d}{(k + k_A^d)^3} \quad (20)$$

где u — линейная скорость потока, σ_A^2 — дисперсия распределения концентраций на выходе из реактора.

Рассмотрим физический смысл полученных результатов. Если реакция протекает в кинетической области ($k \ll k_A^d$), то (18) переходит в известное уравнение (3) Бассета. Таким образом, уравнение (3) справедливо (как это обычно считают), не только при мгновенном установлении адсорбционного равновесия, но и в более общем случае кинетики при $k \ll k_A^d$. При этом условии ($k \ll k_A^d$) из (19) и (20) следует, что и протекание гетерогенной реакции не оказывает влияния на время удерживания и размытие полосы реагирующего вещества А. Если k и k_A^d соизмеримы, то наличие реакции ускоряет движение полосы А и уменьшает размытие. В том случае, когда лимитирует десорбция $k \gg k_A^d$, исправленное время удерживания $t_A^{\text{уд. испр.}}$ обратно пропорционально k^2 , а σ_A^2 обратно пропорционально k^3 .

Если предположить, что исходное вещество А и продукт В сорбируются независимо и что для обоих веществ А и В справедливо линейное уравнение кинетики адсорбции, то появляется возможность по фор-

ме полосы В изучать кинетику катализитической реакции. В этом случае²⁵ система уравнений для А должна быть дополнена уравнением материального баланса и линейным уравнением кинетики, описывающими движение полосы В. Указанная система уравнений была недавно решена операционным методом²⁵, причем удалось получить выражения для времени удерживания t_B и дисперсии полосы σ² продукта В, аналогичные (18—20) для А. Так, для времени удерживания это выражение имеет вид:

$$t_B = t_A + \frac{x(1-x)}{\alpha u} [\Gamma_B - \Gamma_A^{\text{адф.}}] - \frac{k_B^a (k + k_A^{\text{д}}) - k_A^a (k + k_B^{\text{д}})}{k \cdot k_B^{\text{д}} \cdot k_A^a} \quad (21)$$

где $\Gamma_A = \frac{k_A^a k_A^{\text{д}}}{(k + k_A^{\text{д}})^2}$ — эффективный коэффициент Генри для исходного вещества.

Из (21) следует, что время выхода продукта реакции должно отличаться от времени удерживания того же вещества при газоадсорбционной хроматографии, что было подтверждено в²⁵ экспериментально. При изучении реакции крекинга кумола на алюмосиликатном катализаторе в реактор вводили смесь бензола и кумола. На рис. 2 показана

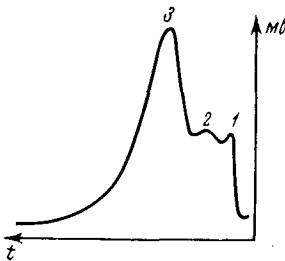


Рис. 2. Хроматограмма, полученная после МКР для крекинга кумола на алюмосиликатном катализаторе. В реактор вводили смесь бензола и кумола: 1 — бензол, введенный в реактор, 2 — бензол — продукт крекинга пропилен, 3 — кумол

хроматограмма, снятая непосредственно после реактора. Видно, что пик бензола, введенного в реактор отделяется от пика бензола — продукта реакции.

Рассмотрим случай, когда $\Gamma_B = \Gamma_A^{\text{адф.}}$, т. е. когда адсорбционные коэффициенты исходного вещества и продукта совпадают. В этом случае из (21) следует, что

$$t_B = t_A + \frac{1}{k_B^{\text{д}}} + \frac{1}{k + k_A^{\text{д}}} \quad (22)$$

Таким образом, даже при $\Gamma_B = \Gamma_A^{\text{адф.}}$ пик продукта отстает от пика исходного вещества на постоянную величину, зависящую от константы скорости гетерогенной реакции и констант скоростей десорбции исходного вещества и продукта реакции.

В работе²⁵ также предложен экспериментальный метод изучения кинетики адсорбции в ходе катализитической реакции, основанный на использовании соотношений (18—21) и им аналогичных для более сложных случаев. Основная трудность, которую нужно было преодолеть, заключалась в том, что для расчета в этом случае нужны характеристики пиков индивидуальных веществ на выходе из реактора. На слое катализатора в обычных условиях редко происходит разделение компонентов, достаточное для того, чтобы произвести непосредственные измерения. Поэтому предложено использовать соотношения аддитивности, справедливые для системы реактор + колонка³:

$$t_c^{\text{уд.}} = t_p^{\text{уд.}} + t_k^{\text{уд.}} \quad (23)$$

$$\sigma_c^2 = \sigma_p^2 + \sigma_k^2$$

где $t_c^{\text{уд.}}$, σ_c^2 — время удерживания и дисперсия пика вещества, прошед-

шего последовательно реактор и колонку; t_p , σ_p^2 — время удерживания и дисперсия пика вещества, прошедшего через реактор; $t_{k\text{уд}}$ и σ_k^2 — время удерживания и дисперсия пика вещества, прошедшего через колонку.

Величины $t_{c\text{уд}}$ и σ_c^2 определялись по хроматограммам на выходе из системы разделения, а $t_{k\text{уд}}$ и σ_k^2 — в отдельной серии опытов, когда некоторое количество исходных веществ или продуктов вводили непосредственно в разделительную колонку. После этого t_p и σ_p^2 определяли из (23). Таким методом рассчитаны константы скорости адсорбции и десорбции кумола в ходе каталитического крекинга на алюмосиликатном катализаторе.

5. Реакции типа А→В во внутридиффузационной области

Метод моментов был использован Розенталем³³ для анализа сложного случая движения по слою МКР полосы вещества А, сопровождающегося реакцией первого порядка, протекающей во внутридиффузационной области. В работе учитывалась также кинетика адсорбции А на внутренней поверхности катализатора. Эффектами продольной диффузии в этой работе пренебрегали. Для указанной модели решалась система трех уравнений: 1) кинетики адсорбции и реакции первого порядка, 2) диффузии в поры, 3) материального баланса в объеме между частицами катализатора. Преобразуя указанную систему по Лапласу, автор получил выражения для a , $t_A\text{уд}$ и σ_A^2 через некоторые функции $f_0(z)$, $f_1(z)$ и $f_2(z)$ безразмерного параметра $z = \frac{k\Gamma R^2}{D_r}$, где R — размер частицы катализатора и D_r — коэффициент внутренней диффузии.

Безразмерный параметр z определяет совместное влияние адсорбции, внутренней диффузии и реакции на форму элюционной кривой, а $f_0(z)$, $f_1(z)$ и $f_2(z)$ отражают эффекты изменения a , $t_A\text{уд}$ и σ_A^2 в результате диффузии в порах при реакции. Каждая из этих функций убывает одновременно с z и обращается в единицу при $z=0$. Этот случай соответствует отсутствию реакции, либо быстрому протеканию внутренней диффузии.

Функция $f_0(z)$ носит название доли доступной поверхности³³; она растет с уменьшением Γ , k , R и убывает с уменьшением D_r . С увеличением $f_0(z)$ растет a .

Величина $\Gamma f_1(z)$ имеет смысл эффективного адсорбционного коэффициента. Диффузия в сочетании с реакцией уменьшает время выхода пика А. В работе³³ также проанализирован вклад в дисперсию, связанный с медленностью адсорбции. Оказывается простекание реакции приводит к уменьшению размытия, связанного с диффузией в поры.

6. Реакции типа А→В с учетом продольной диффузии и кинетики сорбции

Совместное влияние кинетики адсорбции и продольной диффузии на обратимую реакцию первого порядка рассмотрел Кочирик³⁴. Уравнение материального баланса и кинетики адсорбции А запишется так:

$$\begin{aligned} \kappa \frac{\partial c_A}{\partial t} + (1 - \kappa) \frac{\partial a_A}{\partial t} + u \frac{\partial c_A}{\partial x} + k(1 - \kappa) a_A &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ \frac{\partial a_A}{\partial t} &= k_A^a c_A - (k_A^r + k) a_A \end{aligned}$$

где D — коэффициент продольной диффузии.

Полученные методом моментов выражения для α и $t_A^{уд.}$ имеют следующий вид:

$$\alpha = 1 - \exp \left[\frac{u}{2D} - \frac{u}{2D} \sqrt{1 + \frac{4D(1-\kappa)k \cdot k_A^a}{u^2(k+k_A^a)}} \right] \quad (a)$$

(24)

$$t_A^{уд.} = \frac{\kappa}{u} \left[\kappa + \frac{(1-\kappa)k_A^a \cdot k_A^d}{(k+k_A^d)^2} \right] \frac{1}{r} \quad (b)$$

где r обозначает радикал в (24a). Если коэффициент продольной диффузии D мал, то (24a) переходит в (18). Вообще же диффузия в сочетании с реакцией ускоряет движение А. Поскольку r содержит в знаменателе u^2 , то влияние диффузии будет заметно при малых скоростях потока.

В³⁴ было также получено выражение для размытия полосы А. Для определения r и D следует проводить опыты при малых u , а по результатам опытов при больших u можно рассчитать k_A^a и k_A^d .

7. Тарелочная теория гетерогенных каталитических процессов, протекающих в микрореакторе

Из материала, изложенного выше, видно, что одновременный учет влияния кинетики адсорбции, внутренней и внешней диффузии на $t_{уд.}$ и σ^2 приводит к значительным математическим трудностям. Поэтому ряд исследователей попытался подойти к решению этой проблемы на основе известной в хроматографии «теории тарелок», которая хотя не позволяет вскрыть механизм всех процессов, протекающих в колонке, однако дает возможность установить влияние параметров опыта на размытие полос.

Впервые теорию тарелок для анализа процесса в МКР, использовали Каллен и Хайльброннер³⁵. С учетом реакции А→В, протекающей на каждой тарелке, были записаны дифференциальные уравнения материального баланса по А и В, которые, после решения с помощью преобразований Лапласа, позволили получить выражение для удерживаемого объема А:

$$v_{A, \text{реакц.}}^{\text{уд. испр.}} = \frac{v_A^{\text{уд. испр.}}}{1 + \frac{kv_A^{\text{экв.}}}{u_{\text{об.}}}} \quad (25)$$

Здесь $v_{\text{уд. испр.}}$ — исправленный удерживаемый объем А при отсутствии реакции; $v_A^{\text{экв.}}$ — объем проявителя, необходимый для полного переноса А с n -ой на $n+1$ -ую тарелку.

Формула (25) качественно передает те же зависимости, которые были получены в предыдущих разделах, в которых при анализе процесса в МКР, учитывалась кинетика адсорбции и диффузии. В самом деле, из (25) следует, что реагирующее вещество А движется быстрее, чем при отсутствии реакции, что находится в соответствии с выводами, полученными ранее для неравновесной адсорбции. Изменение удерживаемого объема за счет реакции увеличивается с ростом k . Удерживаемый объем уменьшается также с увеличением $v_A^{\text{экв.}}$, т. е. с увеличением времени установления адсорбционного равновесия.

Можно оценить также влияние реакции на ширину b_A реагирующего вещества A. На основании теории хроматографии³⁵ эта величина определяется из соотношения:

$$b_A = \frac{4 v_A^{\text{уд.}}}{\sqrt{N}} \quad (26)$$

где N — число тарелок.

Согласно (25), $v_A^{\text{уд. реакц.}} < v_A^{\text{уд.}}$; поэтому ширина пика реагирующего вещества A меньше его ширины в отсутствие реакции.

Для расчета k по данным, полученным при разных скоростях потока газа-носителя, было получено следующее уравнение:

$$k = \frac{N(1 - \sqrt{1 - \alpha})}{v_A^{\text{уд.реакц.}}} u_{\text{об.}} \quad (27)$$

Таким образом, определяя α , $v_A^{\text{уд. реакц.}}$ и N при разных скоростях потока, можно рассчитать константу скорости реакции. Используя (27), Накагаки и Нисино³⁶ рассчитали k каталитической реакции изомеризации циклопропана в пропилен на молекулярном сите 13X, часть катионов которого заменена на Ni^{2+} , по каталитической хроматограмме, приведенной в работе Бассета и Хэбгуда¹⁶.

Полученные с помощью теории тарелок уравнения для профиля полос А и В позволили³⁶ рассчитать ряд зависимостей для основных характеристик пиков от глубины протекания реакции, которые качественно находятся в соответствии с результатами, полученными ранее, при анализе процессов в МКР, с учетом кинетики и диффузии.

III. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ТИПА $A \rightleftharpoons B$

Теоретический анализ обратимых процессов для реакций 1-го порядка, протекающих в МКР, проводили в ряде работ с двух различных позиций. В одних работах решались уравнения материального баланса и кинетики, а в других — давалась статистическая трактовка явления, основанная на вероятностном изучении поведения молекул.

В работе³⁷ рассматривалась реакция $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ при условии мгновенного установления адсорбционного равновесия и отсутствии диффузионных осложнений. Развитая статистическая теория позволяет вычислить концентрационный профиль А и В внутри МКР для различных серий параметров. Из приведенного в работах анализа вытекает, что если в МКР ввести смесь А и В, то первоначально образуется широкая полоса с двумя пиками по краям, соответствующим отдельным А и В. Через некоторое время полоса деформируется в один более узкий пик, содержащий оба вещества А и В в равновесных концентрациях.

С нескольких других позиций рассмотрел протекание в МКР обратимых реакций Клинкенберг³⁸. Для случая линейной адсорбции, при мгновенном установлении адсорбционного равновесия в отсутствие диффузионных осложнений уравнение материального баланса запишется так:

$$\mu \frac{dc_A}{dx} + \kappa \frac{dc_A}{dt} + (1 - \kappa) \frac{da_A}{dt} = k_2 a_B - k_1 a_A = \left[\mu \frac{dc_B}{dx} + \kappa \frac{dc_B}{dt} + (1 - \kappa) \frac{da_B}{dt} \right] \quad (28)$$

Сопоставление результата, полученного Клинкенбергом при решении (28), с результатом статистического метода Гиддингса приводит к одной

и той же качественной картине. При вводе в МКР смеси молекул А и В, пики этих компонентов, по мере приближения к равновесию, должны исчезать, а промежуточная полоса, содержащая молекулы А и В в равновесных концентрациях, будет непрерывно сужаться, приближаясь к ширине равновесной полосы. Время удерживания равновесной смеси запишется так:

$$t_{AB}^{\text{равн.}} = \frac{x}{u} \frac{\frac{k_1}{\Gamma_B} [\chi + (1 - \chi) \Gamma_B] + \frac{k_2}{\Gamma_A} [\chi + (1 - \chi) \Gamma_A]}{\frac{k_1}{\Gamma_B} + \frac{k_2}{\Gamma_A}} \quad (29)$$

Если в МКР ввести смесь равновесного состава, то, двигаясь с некоторой усредненной скоростью, она выйдет в виде одного пика, через время $t_{AB}^{\text{равн.}}$. Таким образом, когда в аналитической хроматографической колонке по каким-либо причинам не удается избежать протекания обратимого превращения, то будет наблюдаться картина своеобразной «хроматографической азеотропии», когда А и В, несмотря на существенные различия в Γ_A и Γ_B , в данных условиях разделяться не будут.

IV. ТЕОРИЯ РЕАКЦИЙ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Разделение продуктов и исходных веществ на слое МКР оказывает значительное влияние на характер протекания катализитического процесса. Ниже будет показано, например, что для обратимых реакций наличие пространственного разделения продуктов или реагентов существенно изменяет степень превращения из-за частичного или полного подавления обратных реакций. В случае консективных реакций разделение веществ на слое катализатора иногда коренным образом изменяет селективность процесса.

По другому в условиях разделения оказывается и действие ядов. Благодаря различию в адсорбционных коэффициентах яда и реагирующего вещества полоса яда может совсем не попасть в зону реакции и поэтому не вызвать отравления катализитического процесса. Аналогичные явления иногда будут наблюдаться и при самоотравлении реакции продуктами.

Заметим, наконец, что для реакций не первого порядка на кинетику катализитического процесса влияет также форма концентрационного профиля в зоне реакции, обусловленная, как было отмечено выше, кинетикой адсорбции и десорбции, внешней и внутренней диффузией и т. д.

Указанные особенности заставили нас объединить в один раздел случаи, когда на выход или селективность реакции оказывают влияние различные хроматографические эффекты. Такой режим осуществления реакции в МКР был назван в ³⁹ «хроматографическим».

Из теории хроматографии (см., например, ³⁷) следует, что характер хроматографического процесса определяется методом воздействия на хроматографическую полосу для перемещения ее по слою неподвижной фазы. Поэтому конкретные формы осуществления хроматографического режима могут быть различны. Ниже мы рассмотрим главным образом элюционный вариант хроматографического режима, который был подвергнут в последнее время наиболее полному теоретическому анализу. Отметим, однако, что этим отнюдь не исчерпываются возможности метода.

1. Реакция типа $A \rightleftharpoons B + C$

Уравнения, описывающие процессы, протекающие в МКР для такого типа реакций, оказываются нелинейными. Поэтому для простоты в этом разделе мы ограничимся случаем линейной изотермы адсорбции и мгновенным установлением адсорбционного равновесия.

Вначале рассмотрим некоторые общие соображения³⁹. На рис. 3 представлены три возможных случая взаимного расположения полос A, B и C на слое катализатора, соответствующие трем соотношениям величин адсорбционных коэффициентов $a - \Gamma_C > \Gamma_B > \Gamma_A$; $\delta - \Gamma_A > \Gamma_B > \Gamma_C$; $\beta - \Gamma_C > \Gamma_A > \Gamma_B$.

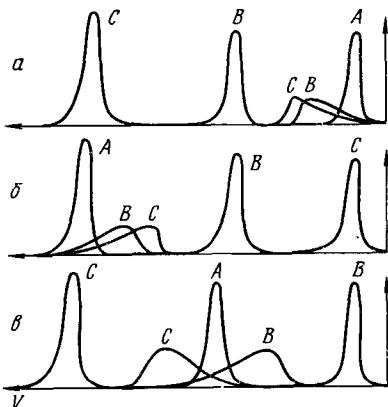


Рис. 3

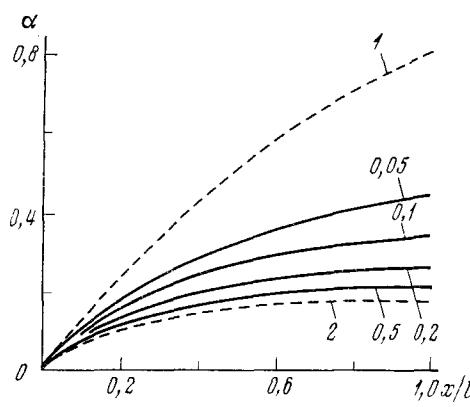


Рис. 4

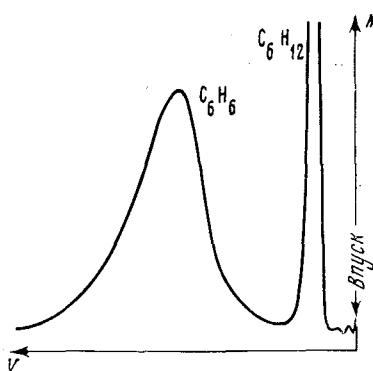


Рис. 5

Рис. 3. Схема, поясняющая возникновение хроматографического режима

Рис. 4. Зависимость степени превращения α от безразмерной длины слоя катализатора x/l для реакции типа $A \rightleftharpoons B + C$, протекающей в хроматографических условиях для различной ширины пика t_0 (цифры у сплошных кривых): 1 — необратимая реакция, 2 — проточный реактор

Рис. 5. Хроматограмма, полученная при дегидрировании циклогексана в бензол на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

В случае β (рис. 3) введение узкой полосы A должно привести к тому, что реакция справа налево должна практически прекратиться. В случае α и δ обратная реакция будет тормозиться в тем большей степени, чем больше абсолютное значение разности $\Gamma_B - \Gamma_C$. Эта возможность проведения обратимых реакций в условиях хроматографического режима в одном направлении была подчеркнута в³⁹ и затем подтверждена экспериментально в ряде работ^{40, 41}.

Реакция типа $A \rightleftharpoons B + C$ в условиях, когда ее протекание лимитируется только константой равновесия $K = \frac{c_B \cdot c_C}{c_A}$ была рассмотрена Меджи⁴². Для этого случая автор записал уравнение материального баланса, которое решилось для соответствующего условия равновесия на

аналоговой машине. Показано, что на колонке длиной 1 м при $K=1 \cdot 10^{-7}$ реакция может завершиться полностью уже через 17 сек. Здесь следует подчеркнуть, что такие большие хроматографические эффекты, даже при столь малых значениях константы равновесия K , связаны с идеальностью рассмотренной модели, не учитывающей кинетических и диффузионных эффектов. Реально наблюдаемое смещение равновесия будет всегда меньше расчетного.

Учет кинетики гетерогенного процесса для реакции указанного типа в условиях хроматографического режима, осуществляемого в импульсном МКР, рассмотрен в²⁷. Для простоты вычислений принято, что $\Gamma_A = \Gamma_C \neq \Gamma_B$. На рис. 4 показана зависимость α от длины слоя, рассчитанная на ВМ. Видно, что в условиях хроматографического режима α существенно выше, чем в динамических условиях, но несколько ниже, чем для необратимой реакции.

До сих пор мы рассматривали случай однократного введения А в МКР. Если, однако, попытаться в какой-то мере использовать описанные хроматографические эффекты для создания в будущем нового технологического процесса, то, естественно, должен встать вопрос о возможности многократного введения таких импульсов в реактор и о характере взаимодействия полос от разных импульсов друг с другом на слое катализатора. Попытка учета этих эффектов сделана в работе Рогинского и Розенталя⁴³. С помощью ЭВМ были получены расчетные кривые, показывающие зависимость α от длины слоя для различных значений длительности импульсов и интервалов их ввода. Во всех случаях α в таком циклическом процессе достигает максимального значения в реакторе с некоторой оптимальной длиной слоя $l_{\text{опт}}$. Была показана возможность увеличения выхода продуктов реакции за счет хроматографических эффектов при заданной подаче сырья в динамический реактор и МКР.

При сопоставлении расчетных данных с экспериментальными следует, однако, иметь в виду, что в приведенном выше теоретическом анализе реакций типа $A \rightleftharpoons B + C$ авторы пренебрегали кинетикой адсорбции и диффузии. В ряде случаев эти эффекты могут оказаться существенными.

Реальность существования хроматографических эффектов подтверждена в ряде работ. Так, например, в^{40, 44} методом МКР изучена реакция дегидрирования циклогексана $C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + H_2$ на катализаторе $Pt + Al_2O_3$. На рис. 5 приведена типичная хроматограмма, полученная непосредственно после МКР. Видно отчетливое отделение пика C_6H_{12} от пика C_6H_6 . Поскольку в работе применялся аргоновый ионизационный детектор³, чувствительность которого к H_2 была очень низкой, последний не детектировался на хроматограмме. Сопоставление кривых дегидрирования циклогексана в хроматографическом режиме с равновесной кривой и кривой, полученной в динамическом реакторе, показали, что при хроматографическом режиме удается существенно повысить выход бензола по сравнению с равновесным. Позднее возможность осуществления хроматографического режима на той же системе показана Матсеном с сотр.⁴¹. Видимо, наличие хроматографических эффектов было зафиксировано также в ряде других экспериментальных исследований^{45, 46}, где авторы не ставили перед собой специальных задач изучения кинетики процессов.

2. Реакция типа $A \rightleftharpoons 2B$

В последнее время⁴⁷ удалось показать, что на протекание реакций подобного типа также могут оказывать влияние хроматографические эффекты, хотя в данном случае это уже не может быть связано с про-

странным разделением молекул продуктов на слое МКР, о которых мы говорили выше.

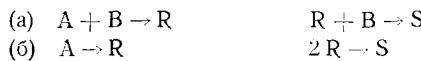
Расчеты, проведенные численным методом, вновь подтвердили повышение выходов в МКР по сравнению с динамическим реактором, причем это различие постепенно уменьшается по мере увеличения ширины импульса.

Повышение выхода рассматриваемого класса гетерогенных реакций обусловлено тем, что вследствие различия в адсорбционных коэффициентах исходного вещества А и продукта реакции В, полоса продукта размывается. Это происходит вполне аналогично размытию полосы продукта для реакции первого порядка, описанному выше. Природа изменения выхода реакции, протекающей в нестационарных условиях в рассматриваемом случае все же кроется в различиях адсорбционных коэффициентов Γ_A и Γ_B . При $\Gamma_A = \Gamma_B$ эффект должен исчезать.

В работе³⁰ рассмотрен случай, когда и при равенстве адсорбционных коэффициентов $\Gamma_A = \Gamma_B$ выход продукта может оказаться более высоким, чем в стационарных условиях. Это может произойти под влиянием диффузии. В самом деле, мы уже говорили о том, что при порядке реакции $n=1$ диффузия не влияет на скорость реакции, а при $n > 1$ уменьшает ее. В нашем случае скорость прямой реакции останется неизменной, а скорость обратной ($n=2$) уменьшится. Поэтому выход продукта В окажется более высоким, чем при равновесии.

3. Консективные реакции

Впервые кинетический анализ ряда моделей консективных реакций осуществлен в работе⁴⁷. Основным результатом явился вывод, что в случае консективных превращений хроматографические эффекты могут существенно изменить селективность каталитического процесса по сравнению с динамическим режимом. Так, например, были рассмотрены реакции двух типов:



В обоих случаях удалось показать, что выход u_R промежуточного продукта R может в условиях МКР в десятки раз превосходить выход R в динамическом реакторе. u_R растет с уменьшением ширины входного импульса, поскольку уменьшение ширины импульса приводит к усилинию хроматографических эффектов. Некоторые экспериментальные результаты исследования крекинга кумола методом МКР на алюмосиликатном катализаторе, качественно подтверждающие выводы, полученные в⁴⁷, приведены в работе Муруками и Хатори⁴⁸. Эти авторы показали, что при достаточно узком входном пике кумола выходы бензола превосходят равновесные. Увеличение выхода отмечено также в случае удлинения слоя МКР. Путем экстраполяции к нулю зависимости a от ширины импульса можно пренебречь обратной реакцией алкилирования и вычислить константу скорости прямой реакции крекинга.

Наряду с крекингом кумола авторы⁴⁸ наблюдали его диспропорционирование с образованием дизопропилбензола. При этом рассматриваются два возможных пути образования дизопропилбензола:

- (а) кумол + пропилен = дизопропилбензол
- (б) 2 кумол = дизопропилбензол + бензол.

В случае схемы (а) уменьшение ширины импульса должно приводить к уменьшению выхода дизопропилбензола, поскольку кумол и про-

пилен должны при этом более эффективно разделяться. Поскольку увеличение ширины пробы не оказывает влияния на выход дизопропиленола, авторы делают вывод о протекании каталитического диспропорционирования по схеме (б).

4. Реакции типа $A \rightleftharpoons B + C$ в хроматомографическом режиме

Выше мы рассмотрели возможное влияние хроматографических эффектов в условиях импульсной изотермической газоадсорбционной проявительной хроматографии. Известно³, однако, значительное количество вариантов осуществления хроматографического разделения, например, тепловытеснительный с постоянным температурным полем⁴⁹, хроматомографический¹⁵, с подъемом температуры по заданной программе³ и т. д.

Рассмотрим, например, некоторые особенности протекания реакции $A \rightleftharpoons B + C$ в условиях стационарной хроматомографии⁵⁰, предложенной еще в 1950—1951 гг. Жуховицким и Туркельтаубом⁵¹. Суть метода заключается в том, что движение полосы вещества вдоль слоя неподвижной фазы осуществляется не только потоком газа-носителя (как в проявительном варианте), но также одновременно воздействием на полосу движущегося температурного поля. Обычно этот метод осуществляют перемещением вдоль слоя в направлении потока газа-носителя печи с отрицательным градиентом температуры (т. е. на слой будет с некоторой скоростью w_n надвигаться печь с постепенно возрастающей температурой). Введенное первоначально в МКР вещество А будет перемещаться по шихте с некоторой скоростью w_A , обратно пропорциональной Γ_A , при начальной (низкой) температуре МКР. При этом никакая реакция еще протекать не будет. В этот начальный период $w_n > w_A$, вследствие чего полоса А будет постепенно смещаться в область все более высоких температур и ускорять при этом свое движение, ввиду падения величины Γ_A с ростом температуры.

При некоторой «характеристической» температуре $T_{\text{хар.}}$ полоса А будет двигаться по слою со скоростью печи. Как показали Жуховицкий и Туркельтауб, в условиях стационарной хроматомографии, $T_{\text{хар.}}$ следующим образом зависит от теплоты адсорбции Q_A и линейной скорости u потока газа-носителя:

$$T_{\text{хар.}} = \frac{Q_A}{R \ln \frac{w_n}{u}} \quad (30)$$

Может оказаться, что при данном соотношении w_n/u величина $T_{\text{хар.}}$ не велика и реакция $A \rightleftharpoons B + C$ не имеет места. При некотором отношении w_n/u может оказаться, что $T_{\text{хар.}}$ больше температуры начала реакции $T_{\text{нач. реакции}}$. Тогда перемещение полосы А будет сопровождаться образованием веществ В и С, которые будут стремиться в зоны, соответствующие своим характеристическим температурам $T_{\text{хар.в}}$ и $T_{\text{хар.с}}$. Указанные особенности делают хроматомографию весьма перспективной для достижения значительных хроматографических эффектов. Подчеркнем, что обратная реакция $C + B \rightarrow A$ может быть полностью подавлена не только в результате пространственного разделения веществ В и С на слое МКР, как это имело место в случае импульсного изотермического варианта, но и вследствие локализации хотя бы одного из веществ В или С (или их смеси) в зоне с пониженной температурой. Таким образом, даже реакция типа $A \rightleftharpoons B$ может быть приведена в хроматомографическом МКР в одном направлении.

Применение хроматермографического МКР иногда целесообразно еще и потому, что при этом всегда происходит сжатие полос. Ввиду наличия отрицательного градиента температуры фронтальная часть полосы, находясь в более холодной области, движется медленнее, чем замыкающая, расположенная в более нагретой части слоя. Поскольку сжатие полосы означает повышение концентрации в зоне реакции, следует ожидать, что реакции выше первого порядка будут протекать при повышенных скоростях, по сравнению со скоростями в изотермическом режиме. В частности, в таком режиме выгодно осуществлять реакции, когда адсорбционные коэффициенты продуктов меньше, чем у исходного вещества, например, в случае большинства реакций крекинга.

При отсутствии поддува инертным газом-носителем может быть реализован также «тепловытеснительный» вариант⁴⁹. Теоретический анализ⁵⁰ показал, что перемещение печи вдоль реактора приводит к тому, что исходные вещества и продукты располагаются вдоль слоя катализатора в виде отдельных полос в порядке убывания адсорбционных коэффициентов, т. е. ближе всего к краю печи будет «прижиматься» полоса наиболее сорбирующегося вещества, затем менее сорбирующегося и т. д. Если, например, проводить реакцию $A \rightleftharpoons B + C$, при условии, что $\Gamma_A > \Gamma_B > \Gamma_C$, тогда вещество A будет в зоне реакции, примыкающей к печи, превращаться в вещества B и C, которые будут непрерывно удаляться в холодную зону, располагаясь в виде примыкающих друг к другу полос чистых веществ. Таким образом, обратимая реакция может быть проведена в одном направлении.

Изложенные представления показывают, что мы находимся в самом начале изучения и использования хроматографических эффектов в катализе. Есть основания думать, что дальнейшие работы в этом направлении откроют новые перспективы.

V. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В МИКРОРЕАКТОРЕ В СЛУЧАЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА

Выше мы ограничивали анализ рассмотрением реакций в линейной области Генри. Японскими исследователями Хаттори и Мураками⁵² разобрана кинетика некоторых модельных реакций, протекающих в МКР в случае изотерм адсорбции Ленгмюра.

Уравнение материального баланса для *i*-ого компонента запишется так

$$\frac{dc_i}{dt} + q_{\max} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} + u \frac{dc_i}{dt} + w_i = 0 \quad (31)$$

где q_{\max} — количество адсорбированного вещества при полном покрытии поверхности, θ_i — доля поверхности, занятая *i*-м компонентом, w_i — скорость образования *i*-ого компонента.

В случае быстрого установления равновесия выражение для θ_i имеет обычный вид:

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^n \Gamma_i c_i} \quad (32)$$

где Γ_i — адсорбционный коэффициент *i*-ого вещества.

Если адсорбционное равновесие достигается медленно, тогда уравнения типа (31) должны решаться с уравнением кинетики:

$$q_{\max} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = w_{ai} + w_i \quad (33)$$

здесь

$$w_{ai} = k_i^a \left\{ \left(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i \right) c_i - \frac{\theta_i}{\Gamma_i} \right\} \quad (34)$$

начальные и граничные условия не отличаются от условий рассмотренных выше для линейной изотермы.

После введения безразмерных переменных, полученная система уравнений решалась численными методами для некоторых конкретных схем.

1. Реакция $A \rightarrow R$, адсорбционное равновесие устанавливается быстро

Для этого случая была вычислена зависимость степени превращения α от длины слоя для различных значений параметра $\tau_0 = T/t_{уд}$, так как T — время ввода импульса, а $t_{уд}$ — время удерживания исходного вещества, то τ_0 представляет собой безразмерную ширину пробы.

Оказалось, что α падает с ростом τ_0 и достигает минимального значения при $\tau_0 \rightarrow \infty$, что соответствует проточному реактору. Этот результат легко объяснить эффектами торможения, которые, естественно, уменьшаются с уменьшением концентрации в зоне реакции. Чем меньше τ_0 , тем сильнее размытие, обусловленное нелинейностью изотермы адсорбции и тем выше α . Различие между импульсной и проточной методиками связано главным образом с понижением концентрации в зоне реакции.

2. Реакция $A \rightleftharpoons R$, адсорбционное равновесие устанавливается быстро

И в этом случае α для МКР выше, чем α для динамического реактора, за счет понижения концентрации в результате размытия полосы. Однако α при этом не может превзойти равновесной степени превращения, поскольку размытие одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакцию.

3. Реакция $A \rightleftharpoons R + S$, адсорбционное равновесие достигается быстро

В⁵² для простоты был рассмотрен случай, когда $\Gamma_A = \Gamma_S$, а $\Gamma_R = 0$. Показано, что α в МКР ниже, чем в случае необратимой реакции $A \rightarrow R + S$, но значительно выше, чем α для обратимой реакции $A \rightleftharpoons R + S$ в проточном реакторе. α увеличивается не только за счет уменьшения концентрации веществ в импульсе, но и в результате хроматографического разделения. Поэтому α в МКР увеличивается с уменьшением шириной входного импульса.

4. Реакция $A \rightarrow R$, адсорбционное равновесие устанавливается медленно

В этом случае различия между процессами, протекающими в МКР и процессом, протекающим в динамическом реакторе, проявляются еще отчетливее, вследствие понижения концентраций из-за размытия пика, а также из-за различия в начальной степени покрытия. В МКР до ввода реагирующего вещества в реактор поверхность катализатора не занята, поэтому скорость адсорбции в переднем крае полосы велика, поскольку знаменатель в уравнении Ленгмюра близок к единице.

В работе⁵² указано также, что, поскольку заполнение в первом сечении слоя катализатора экспоненциально растет с длиной импульса, то можно подобрать такие условия, когда различия в заполнении поверхности в импульсном методе и в стационарных условиях станут незначи-

тельными. Однако для «тонких» импульсов различия оказываются весьма существенными.

В работе Садовникова и Кислюка⁵³ отмечено, что условия, при которых катализическая реакция протекает в области малых заполнений $\theta \ll 1$, оказываются в импульсном методе и в стационарных условиях различными. В стационарных условиях для этого требуется, чтобы $k^a < k^d$, а в импульсном режиме малые θ возникают из-за того, что обычно в реактор вводится столь малое количество исходного вещества, что оно даже при полной адсорбции может заполнить лишь небольшую часть поверхности катализатора. Поэтому в импульсном методе может наблюдаться первый порядок, а в проточных условиях дробный или даже нулевой.

В импульсных условиях заполнение части слоя катализатора, на котором находится импульс зависит еще и от величины k^a и k^d . Можно представить себе, что, когда k^a и k^d велики (но равновесие еще может и не достигаться), весь импульс сгруппируется на очень маленькой части слоя, где заполнение окажется большим. Однако и ситуация, описанная в⁵³ вполне возможна. К сожалению, количественно учесть все эти факторы достаточно сложно, так как аналитического решения задачи (даже приближенного) не получено, а проделанные численные расчеты недостаточно подробны. По-видимому, характерной особенностью рассматриваемого случая должно быть изменение порядка реакции в зависимости от объема пробы при постоянной исходной концентрации.

VI. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В МИКРОРЕАКТОРЕ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Анализ процессов в МКР, протекающих на неоднородных по адсорбционным и катализическим свойствам поверхностях, приведен Рогинским и Розенталем⁵⁴. Для группы участков с одинаковыми адсорбционными и катализическими свойствами справедливо следующее уравнение:

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t} = k_A^a c_A (1 - \theta_A) - (k + k_A^d) \theta_A \quad (35)$$

где θ — степень заполнения активных центров.

Применяя методы теории катализических процессов на неоднородных поверхностях⁵⁵, авторы получили выражения для количества адсорбированного вещества и скорости гетерогенной реакции, которые позволяют, в принципе, по известной функции распределения участков по константам скоростей адсорбции и десорбции $\rho(k_A^a, k_A^d)$ вывести уравнения для формы выходной кривой реагирующего вещества А. Аналогичные зависимости могут быть найдены и для продукта В. Поскольку решение этих уравнений в общем виде представляет значительные математические трудности, авторы ограничились рассмотрением некоторых частных случаев, для которых получаются достаточно простые выражения.

Так, например, при малых парциальных давлениях (когда $\theta_A \ll 1$) для любой функции распределения $\rho(k_A^a, k_A^d)$ влияние неоднородности сводится лишь к введению эффективной константы скорости реакции, вычисляемой по уравнению:

$$k_{\text{эфф.}} = N_0 \iint \frac{k k_A^a}{k_A^d + k} \rho(k_A, k_A^d) dk_A^a dk_A^d \quad (36)$$

где N_0 — константа, зависящая от числа активных центров на единицу поверхности, удельной поверхности, плотности и пористости катализатора. В работе⁵⁴ получено уравнение, которое позволяет вычислить $k_{\text{эфф}}$ по измеренному количеству непревращенного вещества $G(l)$, если коэффициент диффузии D определен независимым методом. При малых значениях D получается обычное выражение для реакции первого порядка с константой скорости $k_{\text{эфф}}$, учитывающей неоднородность поверхности

$$G(l) = G_0 \exp \left(- \frac{k_{\text{эфф}} l}{u} \right) \quad (37)$$

В работе⁵⁴ рассмотрены и некоторые другие предельные случаи. Например, когда на каждом из адсорбционных мест устанавливается адсорбционное равновесие, полученные уравнения по форме совпадают с уравнениями, полученными для однородных поверхностей. Все различия сводятся к замене коэффициента Генри и константы скорости гетерогенной реакции некоторыми средненеинтегральными значениями для неоднородной поверхности. Таким образом, при известной функции распределения и заданной функциональной связи $k = k(\Gamma)$, соотношения, полученные для однородной поверхности легко обобщаются на случай неоднородной поверхности. Рассмотренные случаи далеко не полностью описывают процессы, протекающие в МКР на неоднородных поверхностях. Развитие теории позволит, вероятно, в дальнейшем определять характер неоднородности поверхности по адсорбционным и катализитическим свойствам, используя для этого форму пиков исходного вещества или продукта, измеренных в различных условиях проведения эксперимента.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОРЕАКТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ МАРШРУТОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

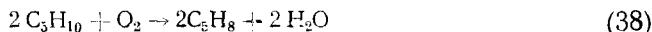
Выше мы рассматривали кинетические закономерности, характерные для импульсного метода изучения катализитических реакций.

Из изложенного видно, что количественный анализ возможен в настоящее время лишь для сравнительно простых реакций. Подробное рассмотрение кинетики сложных систем является пока еще нерешенной задачей. Тем не менее и в этом случае, применяя МКР, можно получить ценную информацию об отдельных маршрутах сложного процесса. В настоящем разделе мы ограничимся анализом простейших случаев реакций первого порядка при быстром установлении адсорбционного равновесия при линейной изотерме адсорбции. Кинетику можно приблизенно описать системой уравнений, характерной для стационарного режима работы реактора.

Прежде чем перейти к описанию ряда примеров использования МКР при исследовании сложных катализитических реакций, коротко рассмотрим некоторые общие вопросы расшифровки формальной кинетики по экспериментальным данным. До сих пор^{56–62} нет полной ясности в том, при каких условиях можно достаточно точно определить все маршруты сложной реакции и рассчитать константы отдельных переходов на основании данных, полученных при одновременном протекании в системе всей совокупности процессов. Этот вопрос рассмотрен, например, в работе⁵⁸, где подчеркивается, что основная трудность, возникающая при выборе наиболее вероятного механизма сложного превращения, связана с тем, что ошибки эксперимента не дают возможности разграничить между собой модели, результаты расчета по которым отличаются не очень существенно. Положение значительно облегчается, если в исследованиях применяются статистические методы планирования эксперимента⁶³, од-

нако и в этом случае не всегда можно ожидать однозначного ответа на вопрос об адекватности модели.

В работе⁶⁴ с помощью МКР изучали окислительное дегидрирование изоамиленов в изопрен на окисном железоцинхромовом катализаторе:



На основании предварительных опытов и литературных данных были сделаны следующие предположения:

1. Реакция (38) необратима и протекает по первому порядку по олефинам и, при некотором избытке O_2 , по нулевому порядку по кислороду.

2. В условиях опыта отсутствует глубокое окисление до CO и CO_2 .

3. Изомеризация олефинов описывается уравнением первого порядка.

Указанным предположениям удовлетворяет схема на рис. 6, которую можно описать линейной системой уравнений.

Начальные скорости w_A , w_B , w_C и w_D в⁶⁴ определяли графически дифференцированием начальных участков кинетических кривых, полученных для каждого набора составов. Составы исходных смесей готовили в соответствии с матрицей планирования полного факторного эксперимента⁶³. Используя константы, полученные путем планирования эксперимента в качестве первого приближения, уточненные значения констант находили из условия минимума отклонений расчетных значений парциальных давлений от экспериментальных.

Уточнения проводили методом «оврагов»⁶⁵ по экспериментальным кинетическим кривым.

В результате были получены следующие значения констант скоростей (1/сек.):

$$\begin{aligned} k_5 &= 12,8 \pm 0,4; & k_6 &= 5,5 \pm 0,2; \\ k_7 &= 0,7 \pm 0,2; & k_8 &= 3,7 \pm 0,2; \\ k_9 &= 1,1 \pm 0,1. \end{aligned}$$

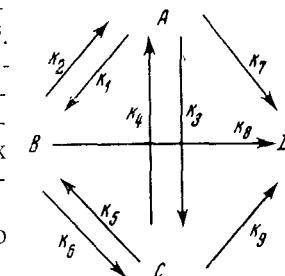


Рис. 6. Схема превращений при окислительном дегидрировании изоамиленов

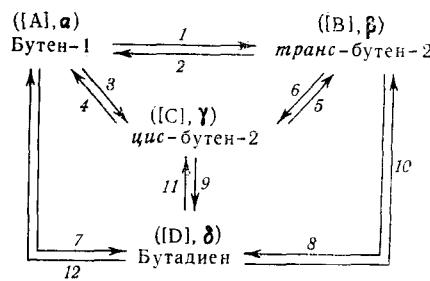
A — 3-метил-бутен-1; B — 2-метил-бутен-1; C — 2-метил-бутен-2; D — изопрен

Значения k_1 , k_2 , k_3 и k_4 оказались в⁶⁴ малыми, причем, поскольку привнинание нулю каждой из констант приводило к незначительному изменению вычисляемых концентраций, оказалось невозможным определять их точные значения. Удалось, однако, установить, что $k_3 > k_1 > k_2 > k_4$. Чтобы определить эту последовательность, потребовалась постановка дополнительных кинетических экспериментов с чистыми изомерами.

В⁶⁶ МКР также был использован для изучения окислительного дегидрирования амиленов в условиях, когда, наряду с окислительным дегидрированием, протекали реакции глубокого окисления амиленов и изопрена. При сделанных выше предположениях о протекании всех реакций по первому порядку была записана система дифференциальных уравнений, которая решалась двумя методами: методом приближенного интегрирования по формуле Симпсона⁶⁷ и методом численного интегрирования на вычислительной машине М20. При этом, путем подбора констант скоростей добивались того, чтобы вычисленные на ЭВМ концентрации как можно лучше приближались к экспериментальным значениям. Сопоставление данных, полученных приближенным интегрированием по формуле Симпсона, с результатами численного интегрирования на ЭВМ, показало хорошее соответствие.

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОРЕАКТОРА И РАДИОХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Мы уже отмечали выше, что математическое моделирование не всегда дает четкий и надежный критерий для дискриминации той или иной схемы сложного процесса. Весьма полезной бывает дополнительная информация, которую обычно используют для отсеивания некоторых гипотетических схем. Для выбора наиболее вероятной схемы превращений надо исследовать соответствие между выбранной моделью и экспериментом при широком варьировании параметров опыта. В этом отношении широкие возможности открываются при сочетании метода МКР с радиохроматографией. Как известно, первая попытка сочетания МКР с радиохроматографом была осуществлена еще в основополагающей работе Эммета с сотр.¹. В этой работе, однако, не удалось сделать каких-либо количественных оценок скоростей. Существенные успехи могут быть достигнуты при комбинированном МКР с кинетическим изотопным методом (КИМ), которые предложил свыше 15 лет назад Нейман⁶⁸⁻²⁰. Первые работы по применению КИМ в сочетании с МКР опубликовали Рогинский с сотр.⁷¹⁻⁷⁵ при изучении окислительного дегидрирования бутиленов в дивизии. Возможные превращения могут быть представлены следующей схемой:



Здесь $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ концентрации, а α , β , γ и δ — удельные радиоактивности бутена-1, *транс*-бутена-2, *цис*-бутена-2 и бутадиена, соответственно.

Были проведены три серии опытов, когда в МКР импульсно вводили смеси двух компонентов: серия I: бутадиен + *цис*-бутен-2- ^{14}C ; серия II: бутен-1 + *цис*-бутен-2- ^{14}C ; серия III: бутен-1 + *транс*-бутен-2- ^{14}C .

Смесь заданного химического и радиохимического состава вводили в МКР, используя метод сталкивающихся импульсов, описанный в⁷⁵; концентрация А, В, С и D и удельные радиоактивности α , β , γ и δ определяли по данным радиохроматографического анализа⁷⁶⁻⁷⁸.

Если бы все стадии схемы были обратимы, то для удельной радиоактивности *транс*-бутена-2 было бы справедливо следующее соотношение⁷⁰:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{\delta - \beta}{[B]} w_{D-B} + \frac{(\gamma - \beta)}{[B]} w_{C-B} \frac{(\alpha - \beta)}{[B]} w_{A-B} \quad (39)$$

где w_{D-B} , w_{C-B} , w_{A-B} — скорости соответствующих переходов дивинила, *цис*-бутена-2 и бутена-1 в *транс*-бутен-2. Опыт показал, что

$$\frac{d\beta}{d\tau} \approx 0$$

Далее, с известной долей приближения, можно принять, что $\gamma - \beta \approx 0$; $\alpha - \beta \approx 0$. Поскольку $\delta - \beta \neq 0$, то уравнение (44) справедливо только, когда

$$w_{D-B} = 0; w_{D-A} = 0; w_{D-C} = 0$$

Т. е. в условиях описанных опытов бутены из бутадиена практически не образовывались. Опыт показал, что $w_{C-D} > w_{C-A}$. Изменения удельных радиоактивностей, полученные экспериментально, свидетельствуют о том, что *транс*-бутен-2 и бутадиен, получающиеся из *цис*-бутена-2- ^{14}C , разбавляются бутеном-2 и бутадиеном, образовавшимся из бутена-1:

$$\frac{d\beta}{d\tau} < 0 \quad (40) \quad \frac{d\delta}{d\tau} < 0 \quad (41)$$

При этом показано, что бутадиен разбавляется значительно сильнее. Отсюда следует, что

$$w_{A-D} > w_{A-B}$$

Анализ кривых, полученных для серии III, позволил заключить, что превращение *цис* \rightarrow *транс* происходит быстрее обратного процесса, т. е.

$$w_{C-B} > w_{B-C} \quad (42)$$

а также, что

$$w_{C-D} > w_{B-D} \quad (43)$$

Для определения непосредственных предшественников бутадиена были проведены опыты с трехкомпонентными системами (бутен-1 + *цис*-бутен-2- ^{14}C + бутадиен). Показано, что удельная радиоактивность бутадиена имеет максимум, причем для времени $\tau_{\text{макс.}}$ максимальная удельная активность бутадиена ниже удельной активности *цис*-бутена-2- ^{14}C , т. е.

$$\delta_{\tau_{\text{макс.}}} < \gamma_{\tau_{\text{макс.}}} \quad (44)$$

Это означает, что в системе *цис*-бутен-2 не единственный предшественник бутадиена. Соотношение $\gamma_{\tau_{\text{макс.}}} / \delta_{\tau_{\text{макс.}}}$ позволило утверждать, что скорость образования бутадиена из бутена-1 примерно в 2 раза выше скорости его образования из *цис*-бутена-2:

$$w_{A-D} \approx 2w_{C-D} \quad (45)$$

Пример сочетания МКР и радиохроматографии для оценки шести констант взаимных переходов бутена-1, *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 на алюмосиликатном катализаторе приведен в работе⁷⁹.

В работе⁸⁰ МКР был использован в сочетании с радиохроматографией, для изучения окислительного дегидрирования бутенов на катализаторе $\text{Bi} - \text{Mo}$, причем обработка данных была осуществлена с применением ЭВМ. Нахождение кинетических констант, так же, как и при изучении окислительного дегидрирования изоамиленов, было связано со значительными трудностями из-за одновременного протекания в условиях эксперимента 9 отдельных реакций изомеризации и мягкого окисления (см. схему стр. 167). Кинетику процесса окислительного дегидрирования оказалось возможным представить системой дифференциальных уравнений. При этом были также использованы статистические методы планирования эксперимента⁶³ и нелинейное программирование⁸¹. Вычисленные этим методом предварительные значения констант уточнялись затем в⁸⁰ с использованием КИМ Неймана с применением МКР.

Как известно, в методе КИМ для определения констант скоростей перехода одних устойчивых соединений в другие совместно решаются

уравнения материального баланса реагирующих веществ по концентрации и радиоактивности. При правильно выбранной схеме всех превращений найденные константы скорости должны правильно описывать ход изменения удельных активностей продуктов реакции во времени.

Если, согласно схеме (стр. 168) обозначить через α , β , γ и δ удельные радиоактивности бутена-1, *транс*-бутена-2, *цис*-бутена-2 и бутадиена, то, пользуясь методом Неймана, можно показать, что изменение удельных радиоактивностей указанных углеводородов описывается следующими уравнениями:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{[A]} \{k_4[C](\gamma - \alpha) + k_2[B](\beta - \alpha)\} \quad (46)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{[B]} \{k_1[A](\alpha - \beta) + k_3[C](\gamma - \beta)\} \quad (47)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{[C]} \{k_3[A](\alpha - \gamma) + k_6[B](\beta - \gamma)\} \quad (48)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1}{[D]} \{k_7[A](\alpha - \delta) + k_8[B](\beta - \delta) + k_9[C](\gamma - \delta)\} \quad (49)$$

Систему уравнений (46—49) решали совместно с уравнениями материального баланса, и с помощью ЭВМ рассчитывали константы из условия близости расчетных кривых изменения концентраций и удельных активностей от времени к экспериментальным. В таблице приведено сравнение опытных и рассчитанных значений удельных активностей компонентов для различных времен контакта.

Сравнение опытных и рассчитанных значений удельных радиоактивностей продуктов окислительного дегидрирования (для серии бутен-1—*цис*-бутен-2- ^{14}C)
 $T = 396^\circ$

Время контакта, сек.	Бутен-1		<i>транс</i> -Бутен-2		<i>цис</i> -Бутен-2		Бутадиен	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
0,0065	9,4	9,4	92,0	92,0	155	155	20,0	20,0
0,0090	11,0	12,7	93,0	93,0	151	152	30,0	32,8
0,0118	15,0	16,3	94,0	95,2	149	149	39,0	42,8
0,0144	17,5	19,5	94,5	97,0	145	146	48,0	50
0,0190	23,0	25,0	96,0	98,0	140	141	58,5	59,6

Видно, что расчетные и экспериментальные значения концентраций согласуются между собой.

В работе⁸⁰ приведены константы скоростей отдельных маршрутов реакций при окислительном дегидрировании бутиленов в дивинил, определенные методом МКР в сочетании с КИМ Неймана. Там же показано, что быстрее всего (в особенности при низких температурах) происходит окислительное дегидрирование бутена-1. При высоких температурах становятся заметными также реакции окислительного дегидрирования *цис*- и *транс*-бутенов-2.

Работа⁸⁰ показала перспективность сочетания машинной обработки кинетических кривых, полученных с помощью МКР, с непрерывным контролем данных методом радиохроматографии. Это делает, с одной сто-

роны, менее формальным расчет констант и, с другой стороны, — позволяет существенно сократить объем трудоемких и сложных изотопных экспериментов.

IX. ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ОТРАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отравление катализаторов различными ядами обычно изучают с целью получения информации о числе и природе активных центров. В последнее время для изучения отравления контактов начали применять импульсные методы^{82, 83}. Обычно в этом случае в поток инертного газоносителя, поступающего в реактор при температуре реакции, вводят фиксированную дозу яда, который адсорбируется на поверхности катализатора. После этого, также импульсным методом, изучается активность отравленного катализатора. По-видимому, впервые этот метод был применен при изучении дегидрирования бутена в бутилены и дивинил⁷. Туркевич с сотр.⁸² при изучении зависимости активности катализатора от дозы яда вводили в реактор последовательно несколько доз яда. Однако затем выяснилось⁸³, что в импульсных условиях отравление катализаторов протекает нестационарно и поэтому такой метод может дать неверные результаты.

В дальнейшем метод был развит в серии работ Романовского и Топчиевой с сотр.⁸³⁻⁸⁵.

Необходимо отметить, что до недавнего времени теоретически процесс отравления в импульсном реакторе фактически не был рассмотрен. В работе Романовского⁸⁶ указано, что для нелинейных законов отравления существенно не только количество яда, поглощаемого поверхностью катализатора, но и его распределение по слою.

Недавно в работах^{87, 88} была развита количественная теория импульсного отравления катализаторов с учетом адсорбционных характеристик ядра. Принято, что на поверхности катализатора имеются два типа центров. На первой группе центров происходит гетерогенная катализическая реакция первого порядка, на центрах второй группы исходное вещество может обратимо адсорбироваться, но реакции при этом не происходит. Принято также, что яд адсорбируется значительно болееочно, чем исходное вещество, и адсорбция яда описывается уравнением Лэнгмюра.

Исходя из указанной модели были получены уравнения, описывающие изменение катализической активности во времени после введения яда. При обратимой адсорбции яда активность катализатора сначала падает, затем после достижения минимального значения постепенно возвращается к исходному уровню. Падение катализической активности в первые моменты времени связано с тем, что весь яд находится на слое катализатора. При этом происходит размытие хроматографической полосы яда и перераспределение молекул яда между катализитическими и адсорбционными центрами. Когда полоса яда достигает выхода из реактора, активность катализатора возрастает и достигает исходной, когда последние молекулы яда покидают реактор.

Для экспоненциального закона отравления спадающие ветви кривых можно описать уравнением:

$$\frac{A_g}{A_0} = y + 1 - (V\bar{\mu} + V\bar{y})^2 + \int_y^{(V\bar{\mu} + V\bar{y})^2} \exp -v_k \frac{\beta \left(\sqrt{\frac{z}{y}} - 1 \right)}{1 + \beta \left(\sqrt{\frac{z}{y}} - 1 \right)} dz \quad (50)$$

а для восходящих ветвей кривых справедливо выражение:

$$\frac{A_g}{A_0} = y + \int_y^1 \exp -v_k = \frac{\beta \left(\sqrt{\frac{z}{y}} - 1 \right)}{1 + \beta \left(\sqrt{\frac{z}{y}} - 1 \right)} dz \quad (51)$$

где $A_0 = \lg \frac{1}{1 - \alpha_0}$ — исходная активность катализатора; α_0 — степень превращения реагирующего вещества до введения яда; A_g — активность отравленного катализатора, $y = t/t_{\max}$ — безразмерное время; t — время; t_{\max} — время полной регенерации катализатора; $\mu = \frac{m_0}{q_{\max}}$ — приведенная доза яда; m_0 — количество яда, введенное в реактор; q_{\max} — количество яда, необходимое для мономолекулярного покрытия поверхности; b_k — адсорбционный коэффициент яда на активных центрах; b — средний адсорбционный коэффициент яда на катализитических и адсорбционных центрах; v_k — число молекул яда, которые могут адсорбироваться на одном активном центре поверхности катализатора.

По положению минимума экспериментальной кривой зависимости относительной активности катализатора от безразмерного времени y_{\min} можно определить q_{\max} :

$$q_{\max} = \frac{m_0}{(1 - \sqrt{y_{\min}})^2} \quad (52)$$

Средний адсорбционный коэффициент яда b определяется по времени полной регенерации катализатора:

$$b = \frac{v \cdot t_{\max}}{q_{\max}} \quad (53)$$

где v — объемная скорость газа-носителя.

Кроме того из сравнения расчетных и опытных данных можно выбрать наиболее вероятный закон отравления и определить отношение адсорбционных коэффициентов β . Адсорбционный коэффициент яда на активных центрах определяется затем из простого соотношения:

$$b_k = b\beta \quad (54)$$

В работе⁸⁸ развитая выше теория импульсного отравления проверялась при изучении отравления алюмосиликатного катализатора крекинга кумола пиридином. Рассчитанные из данных по изменению активности со временем в процессе отравления величины b и q_{\max} сопоставлены с результатами прямых измерений адсорбции яда на катализаторе в тех же условиях. Получено удовлетворительное совпадение.

* * *

Из изложенного выше материала вытекает, что импульсный хроматографический метод может быть успешно применен для решения многих задач в области катализа. Область применения метода будет непрерывно расширяться по мере совершенствования теории метода. Однако следует учесть, что поскольку метод нестационарен, то неизбежны трудности, связанные с обработкой результатов измерений, в особенности в случае нелинейных изотерм адсорбции.

Попытка обойти эти затруднения привела к созданию второго варианта импульсного метода. Согласно этому методу в реактор относитель-

но небольших размеров вводится широкий, прямоугольный импульс с резкими, по возможности, передними и задними фронтами⁸⁹.

Идея метода заключается в том, что при введении в реактор «широкого» импульса можно предположить, что устанавливается адсорбционно-химическое равновесие и рассматривать процесс как стационарный, микродинамический.

Результаты в этом случае обрабатываются методами, принятыми при работе с проточным реактором. В тех случаях, когда свойства катализатора медленно изменяются со временем, таким образом удается исследовать влияние реакционной среды на свойства активной поверхности. Слабым местом метода является некоторый произвол в выборе ширины импульса, которую необходимо выбирать в соответствии со скоростью установления адсорбционно-химического равновесия. Скорость же адсорбции и десорбции в ходе катализа не всегда просто оценить. В частности такой метод может привести к ошибкам в случае медленной обратимой хемосорбции на слое катализатора. Следует учесть, что метод широких импульсов пригоден, в основном, при работе только с малыми концентрациями исходного вещества, поскольку при вводе в микрореактор широкого импульса с большим парциальным давлением исходного вещества уже не всегда можно принять, что свойства катализитической поверхности не изменяются в процессе прохождения импульса по слою катализатора.

Существенным шагом вперед в развитии импульсных методов является предложенный недавно⁹⁰ безградиентный импульсный метод, при котором импульс реагирующего вещества вводится в микрореактор с псевдосожженным слоем катализатора. Преимущество этого метода, по сравнению с предыдущим, заключается в том, что благодаря отсутствию градиентов можно непосредственно измерять скорость реакции в заданных условиях эксперимента.

Однако и последний метод также не свободен от недостатков, присущих описанному выше «микродинамическому методу», в отношении выбора величины пробы и необходимости работы с малыми концентрациями исходного вещества.

В настоящей статье нам хотелось показать, что теория нестационарных процессов, протекающих в импульсных условиях в последнее время интенсивно развивается. Стимулом для такого развития являются большие возможности импульсных методов при изучении кинетики и механизма нестационарных процессов.

Хроматографическая методика позволяет получить информацию, которую традиционными методами иногда невозможно получить. По нашему мнению, не нужно стремиться к замене стационарных методов на импульсные. Эти методы должны применяться для решения различных задач, дополняя друг друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Kokes, H. Tobin, P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5860 (1955).
2. A. T. Yames, A. J. Martin, *Analyst*, **77**, (1952), 915.
3. E. Leibnitz, H. G. Struppe. *Handbuch der Gaschromatographie*, Akad. Verlagsgesellschaft. Leipzig, 1966.
4. М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, **166**, 619 (1966).
5. H. Yamamoto, M. O'haga, T. Kwan, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 6724 (1965).
6. H. Kubicka, *J. Catalysis*, **12**, 223 (1968).
7. Лю-Чжун-хуэй, Кандид. диссерт., ИХФАН, Москва, 1963.
8. K. S. Stein, J. J. Felnak, G. P. Thompson, J. F. Shultz, L. J. E. Hofger, R. B. Anderson, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 671 (1960).
9. L. J. E. Hofger, R. Geesen, R. B. Anderson, *J. Catalysis*, **3**, 45 (1964).

10. А. В. Гершингорина. Канд. диссерт., Ин. физ. химии АН УССР, Киев, 1968.
11. В. М. Белоусов, А. В. Гершингорина. Основы предвидения каталитического действия, Тр. IV Междунар. конгр. по катализу, «Наука», М., т. 1, 1970, стр. 260.
12. А. В. Гершингорина, В. М. Белоусов, М. Я. Рубаник, в кн. Катализ и катализаторы «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 41.
13. В. М. Белоусов, А. В. Гершингорина, Укр. хим. ж., 33, 1066 (1967).
14. Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 4, 688 (1963).
15. А. А. Жуковицкий, Н. М. Туркельтуб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
16. D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960).
17. Хо Ши Тхоанг, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Кинетика и катализ, 7, 129 (1966).
18. А. А. Спожакина, И. Ф. Московская, К. В. Топчиева, Вестник МГУ, 1967, № 3, серия II, Химия, стр. 13.
19. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Н. А. Беликова, ДАН, 158, 182 (1964).
20. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, В. Е. Сергеева, Кинетика и катализ, 6, 758 (1965).
21. С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, ДАН, 146, 152 (1962).
22. В. Ю. Филиновский, Г. А. Газиев, М. И. Яновский, Сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, 1965, стр. 313.
23. В. Ю. Филиновский, Г. А. Газиев, М. И. Яновский, ДАН, 167, 143 (1966).
24. Чжан-Су, Лоу Нань-цзюань, Чжан Да-юй, Кэсюэ Тукбао, 1964, 548.
25. А. Д. Берман, М. И. Яновский, ДАН, 197, 126 (1971).
26. С. З. Рогинский, Р. А. Алиев, А. Д. Берман, Н. К. Локтева, Э. И. Семененко, М. И. Яновский, Там же, 176, 1114 (1967).
27. Т. Hattori, J. Mirkamati, J. Catalysis, 10, 2 (1968).
28. J. E. Gergain, C. r., (c), 263, 27 (1969).
29. Р. Р. Алиев, А. Д. Берман, А. К. Локтева, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 9, 610 (1968).
30. А. Д. Берман, М. И. Яновский, С. З. Рогинский, ДАН, 190, 864 (1970).
31. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
32. А. Л. Розенталь, Докт. диссерт., ИНХС им. А. В. Топчиева, М., 1967.
33. Т. А. Денисова, А. Л. Розенталь, Кинетика и катализ, 8, 2 (1967).
34. М. Коёгик, J. Chromatogr., 30, 459 (1967).
35. J. Kallen, E. Heilbom, Helv. chim. acta, 43, 489 (1960).
36. М. Накагаки, М. Нисино, Яхугаки Циши, 85, 305 (1965).
37. J. C. Giddings, J. Chem. Phys., 26, 169 (1957).
38. A. Klinkeberg, Chem. Eng. Sci., 15, 255 (1961).
39. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, ДАН, 140, 1125 (1961).
40. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, 3, 529 (1962).
41. J. M. Matsen, J. M. Harding, E. M. Magee, J. Phys. Chem., 59, 522 (1965).
42. E. M. Magee, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, 32 (1963).
43. С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, Тр. Всес. конф. по химическим реакторам, Новосибирск, 1965, т. I, стр. 100.
44. Г. А. Газиев, Канд. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1965.
45. Л. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, ДАН, 156, 1114 (1964).
46. S. H. Langer, J. Y. Yougchak, J. E. Ratson, Ind. Eng. Chem., 61, 11 (1969).
47. H. Hattori, J. Mirkamati, J. Catalysis, 10, 114 (1968).
48. J. Mirkamati, Tat. Hattori, Tad. Hattori, J. Catalysis, 10, 123 (1968).
49. М. И. Яновский, С. И. Озиранер, Лу-Пей-чжан, ЖФХ, 33, 1084 (1960).
50. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Газовая хроматография, Тр. III Всес. конф. по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 56.
51. А. А. Жуковицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов, Н. М. Туркельтуб, ДАН, 77, 435 (1951).
52. Т. Hattori, J. Mirkamati, J. Catalysis, 12, 166 (1968).
53. В. В. Садовников, М. У. Кислюк, ДАН, 193, 1107 (1970).
54. С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, Кинетика и катализ, 5, 104, (1964).
55. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1948.
56. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1962.
57. Сб. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Ред. Л. С. Полак, «Наука», М., 1969.
58. И. С. Фукс, И. И. Иоффе. Симпозиум и кинетика сложных каталитических реакций. IV Междунар. конгр. по катализу, М., препринт, 1968.
59. J. K. Kittel, R. Metzaki, C. C. Watson, Ind. Eng. Chem., 57, 12 (1965).

60. J. K. Kittel, W. G. Hunter, C. C. Watson, Am. Instr. Chem. Ingng. J., 11, 1051 (1965).
61. G. D. Jones, D. C. MacWilliams, N. A. Braxton, J. Org. Chem., 30, 1994 (1965).
62. J. Higgings, Investigation of rates and mechanisms of reactions, Techn. of org. Chemistry. N. Y. Invesé. Pabl. Inc., 1961.
63. В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», М., 1965.
64. Р. Р. Алиев, С. Г. Гагарин, Н. И. Ходяков, М. И. Яновский, Нефтехимия, 8, 687 (1968).
65. И. М. Гельфанд, М. Л. Цетлин, ДАН, 137, 2 (1961).
66. Р. Р. Алиев, С. Г. Гагарин, М. И. Яновский, А. К. Жомов, Нефтехимия, 8, 851 (1967).
67. Я. Б. Зельдович, А. Д. Мышкин, Элементы прикладной математики, «Наука», М., 1965.
68. М. Б. Нейман, ЖФХ, 28, 1235 (1954).
69. М. В. Neiman, Int. J. Appl. Isot., 3, 20 (1958).
70. М. Б. Нейман, Д. Гал, Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике, «Наука», М., 1970.
71. С. З. Рогинский, Э. И. Семененко, М. И. Яновский, ДАН, 153, 383, (1963).
72. Э. И. Семененко, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 5, 480 (1964).
73. Э. И. Семененко, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Там же, 6, 320 (1965).
74. Э. И. Семененко, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Газовая хроматография. Тр. III Всес. конф. по газовой хроматографии, «Наука», М., 1965, стр. 433.
75. Э. И. Семененко, М. И. Яновский, С. З. Рогинский. Сб. Методы исследования катализаторов и катализических реакций, Новосибирск, 1965, т. II, стр. 290.
76. М. И. Яновский, Д. С. Капустин, В. А. Ноготков - Рютина, Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1957, стр. 391.
77. М. И. Яновский, Г. А. Газиев, В. С. Корняков, В. И. Гаврилов, Н. Я. Титова, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 309.
78. М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Вестник АН СССР, 1960, № 5, 27.
79. J. W. Hightower, H. R. Gerberich, W. K. Hall, J. Catalysis. 7, 57 (1967).
80. Р. А. Зимин, С. Г. Гагарин, А. Д. Берман, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 9, 118 (1968).
81. Г. М. Островский, Хим. промышленность, 1965, № 1, 31.
82. J. Tirkovich, T. Nozaki, D. Stamiers, Proc. III Intern. Congr. on Catalysis, Amsterdam, 1965, стр. 586.
83. Хо Ши Тхоанг, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Вестник, МГУ, 1967, № 3, серия II, стр. 17.
84. А. А. Спожакина, И. Д. Московская, К. В. Топчиева, Там же, стр. 13.
85. Хо Ши Тхоанг, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Кинетика и катализ, 7, 122 (1966).
86. Б. В. Романовский, Там же, 7, 129 (1966).
87. М. И. Яновский, А. Д. Берман, Тезисы I Всесоюз. конфер. по кинетике катализических реакций, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1971.
88. А. Д. Берман, Автореф. кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1972.
89. В. М. Белоусов, М. И. Рубаник, А. В. Гершингорина, Укр. хим. ж., 31, 444 (1965).
90. В. П. Щукин, С. А. Веньяминов, Кинетика и катализ, 12, 333 (1971).