

УДК 543.544

МЕТОДЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОСТАНОВКАМИ И ИЗМЕНЕНИЕМ НАПРАВЛЕНИЯ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Столяров Б. В., Карцова Л. А.

Рассмотрено применение газовой хроматографии с остановками и изменением направления потока газа-носителя для исследования кинетики медленных химических и физических процессов в хроматографических колонках-реакторах, а также для решения ряда аналитических задач. Показано, что газовую хроматографию с остановками и изменением направления потока газа-носителя следует рассматривать как разновидность парофазного анализа, осуществляемого в хроматографических колонках-реакторах или в микрореакторах, включенных в единую хроматографическую систему.

Библиография — 77 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1024
II. Метод газовой хроматографии с остановками потока газа-носителя	1025
III. Метод газовой хроматографии с изменением направления потока газа-носителя	1038

I. ВВЕДЕНИЕ

Достигнутые за последнее время успехи в исследовании химических реакций, осуществляемых в хроматографических колонках-реакторах, в значительной мере обусловлены развитием методологии и техники эксперимента. Применению хроматографических методов для изучения кинетики и механизма реакций на поверхности адсорбента-катализатора или в растворе неподвижной фазы посвящен ряд работ и глав монографий, опубликованных в последние годы [1—5]. Однако некоторые недавно предложенные методические приемы либо обсуждаются в них слишком кратко и неполно, либо вовсе не затрагиваются.

В настоящем обзоре рассмотрены приложения методов газовой хроматографии с остановками потока (ГХОП) и с изменением направления потока (ГХИП) газа-носителя для изучения ряда медленных химических и физических процессов, а также для решения ряда аналитических задач.

С нашей точки зрения, ГХОП и ГХИП следует рассматривать как разновидности метода парофазного (headspace) анализа [6—8], объединяющего многие современные хроматографические методы, основанные на газовой экстракции летучих соединений из конденсированных жидких или твердых фаз [9]. Известны две основные группы методов парофазного анализа [7, 8]: 1) статические, когда контактирующие газовая и конденсированная фазы образуют замкнутую систему; 2) динамические, когда контакт между фазами происходит в открытой системе, и газ продувается через слой или над слоем жидкости или гранулированной твердой фазы. В разнообразных аналитических и физико-химических приложениях парофазного анализа часто используют комбинацию статического и динамического вариантов, причем обычно контакт между фазами осуществляется в автономных сосудах постоянного (колба, флякон) или переменного (шприц) объемов, не являющихся элементами единой системы газовых коммуникаций хроматографа. Специфичность методов ГХОП и ГХИП заключается в том, что газовая экстракция летучих органических соединений из неподвижных твердой или жидкой

фаз происходит непосредственно в хроматографических колонках-реакторах или в микрореакторах, включенных в единую хроматографическую систему.

II. МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОСТАНОВКАМИ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Газо-хроматографический метод исследования сорбционных процессов и химических реакций с периодическими остановками потока газа-носителя был предложен в 1967 г. Филлипсом и сотр. [10—12]. Достаточно строгая теория метода, рассматривающая совокупность явлений диффузии, сорбции и десорбции, а также химических превращений на активных центрах адсорбента-катализатора и распределения реагента и продуктов между неподвижной и подвижной фазами в равновесных и неравновесных условиях ГХОП, разработана Катсаносом и сотр. [13—15]. Краткое описание метода приведено в [1—4].

Авторы [10—12] дали предложенному методу название «stopped-flow chromatography», прочно укоренившееся в англоязычной литературе (иногда встречается «stop-flow chromatography») и созвучное термину «stop-flow spectrophotometry», известному в русском переводе как «метод остановленной струи» [16]. Метод остановленной струи, однако, был разработан для спектрофотометрических исследований очень быстрых химических реакций, базируется на совершенно иных принципах, и поэтому использовать словосочетание «газохроматографический метод остановленной струи» при переводе на русский язык термина «stopped-flow chromatography» (см. русский текст резюме статьи [17]) неправомерно.

В ранней практике аналитической газовой хроматографии при использовании комбинированных методов разделения и детектирования применяли остановки потока газа-носителя еще до появления ГХОП, но с совсем иными целями. Речь идет о методе «interrupted gas chromatography», предусматривающем остановку потока газа-носителя всякий раз, когда элюируемое из разделительной колонки соединение попадает в ячейку недостаточно быстродействующего детектора или в трубку для сжигания с целью регистрации ИК- или масс-спектров, измерения радиоактивности или выполнения элементного анализа [18—23].

Отметим, что многие предложенные в [18—23] схемы газовых коммуникаций с успехом могут быть использованы и для ГХОП. Некоторые варианты этих схем будут рассмотрены ниже.

1. Принципы и области применения метода ГХОП

Традиционная элюентная газовая хроматография основана на непрерывной экстракции газом-носителем определяемых соединений из неподвижных жидкой или твердой фаз. Метод успешно применяется для решения многочисленных аналитических задач и для физико-химического исследования процессов, протекающих в хроматографических колонках-реакторах с достаточно высокими скоростями. Если в колонке протекает медленный физический или химический процесс с выделением в газовую фазу летучего соединения, то для реакционных систем, характеризующихся сильным удерживанием реагентов и слабым удерживанием продуктов реакции, в режиме традиционной элюентной газовой хроматографии выходная хроматографическая кривая имеет вид, показанный на рис. 1, а. Асимметрия пика продукта в данном случае обусловлена тем, что скорость изучаемого процесса меньше скорости экстракции:

$$k_r \ll k_e \quad (1)$$

где k_r — константа скорости реакции, k_e — константа скорости экстракции.

При остановке потока газа-носителя на фиксируемое время Δt динамический режим газовой экстракции преобразуется в статический. Вы-

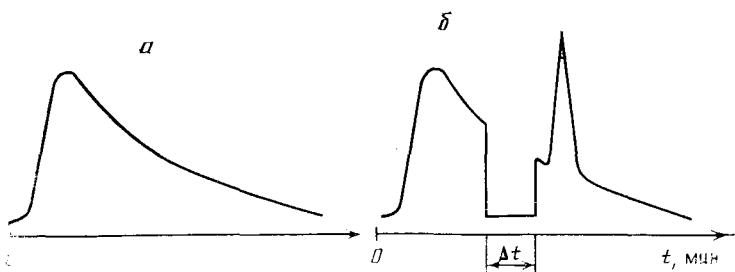


Рис. 1. Примерный вид выходных хроматографических кривых при осуществлении в колонке-реакторе превращения $A \rightarrow B$ в условиях традиционной элюентной газовой хроматографии и газовой хроматографии с однократной остановкой газа-носителя (объяснение см. в тексте)

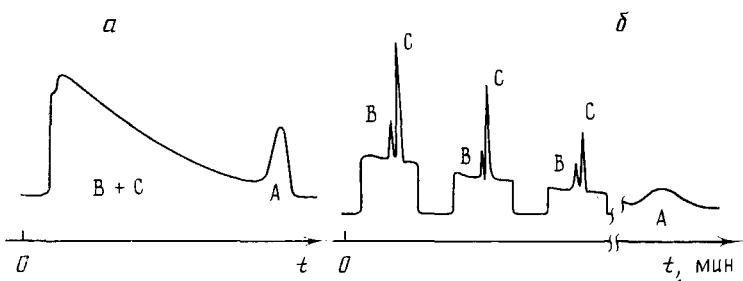


Рис. 2. Выходные хроматографические кривые при осуществлении в колонке-реакторе превращения $A \rightarrow B + C$ [11]: а — традиционная элюентная хроматография; б — ГХОП

деляемые неподвижной фазой летучие органические вещества накапливаются в ограниченном объеме подвижной фазы в количествах, достаточных для их регистрации в виде узких и симметричных пиков (рис. 1, б) при последующем возобновлении потока газа. Практически одинаковая степень размывания зон продуктов от разных остановок облегчает их идентификацию в тех случаях, когда из колонки элюируются примеси, содержащиеся в реагенте. Процедура многократного и последовательного прерывания и возобновления потока газа-носителя на строго фиксированное время (как правило, на 1–2 мин) позволяет измерить изменение концентрации вещества В во времени. Это отличает данный метод от большинства других, в которых определяют собственно концентрацию реагента или продуктов, а не ее изменение.

Важное достоинство метода заключается в возможности его использования для исследования реакций, приводящих к нескольким продуктам. Если, например, образуется не один, а два продукта, традиционная элюентная хроматография может лишь указать на их образование (на рис. 2, а — излом на выходной хроматографической кривой), тогда как с помощью ГХОП удается проследить за изменением соотношения концентраций продуктов во времени (рис. 2, б), исследовать стадийный механизм процесса и получить сведения о сравнительной активности катализаторов.

Отличительной особенностью метода ГХОП является возможность в одном эксперименте проконтролировать ход химической реакции в широком диапазоне значений конверсии реагента, начиная от очень малых и вплоть до весьма больших (99,5%) глубин превращения [11].

К настоящему времени многие медленные физические процессы и химические реакции в хроматографических колонках-реакторах стали объектами систематического изучения с помощью ГХОП: дегидратация спиртов [11, 12, 17, 24, 25], дегидрогалогенирование алкилгалогенидов [10–12, 26–29], дезаминирование алифатических и алициклических аминов [17, 30–33], гидрокрекинг парафиновых углеводородов [34], гидрогенолиз алифатических альдегидов [35], гидрирование алифатиче-

ских кетонов [36], дейтерообмен [37], изомеризация *n*-бутенов [38], адсорбция и десорбция *n*-гентана в системах газ-носитель — модифицированный Al₂O₃ или пористое стекло [39], диффузия молекул этилена, пропилена и диэтилового эфира в азоте [40].

Наряду с физико-химическими примененными выявлены интересные возможности использования ГХОП в аналитических целях (см. ниже).

2. Определение констант скорости химических и физических процессов 1-го порядка

Авторы [10] рассмотрели возможности исследования методом ГХОП кинетики четырех типов химических реакций 1-го порядка.

1) Изомеризация А в В:



2) Разложение А с образованием одного (В) или нескольких продуктов:



3) Образование из А двух (например, В и С) или большего числа продуктов по независимым параллельным направлениям:



4) Последовательное превращение А в В, затем В в С:



Первоначальный подход к интерпретации результатов эксперимента [10—12] базировался на модели линейной и идеальной хроматографии, в основе которой лежат два важных допущения: постоянство коэффициентов распределения элюируемых соединений в ходе опыта и мгновенность установления равновесия между фазами в колонке-реакторе. Принималось также, что поверхность адсорбента-катализатора содержит центры одинаковой каталитической активности, а при прерывании потока газа-носителя химическая реакция проходит в строго статических условиях. В этом случае при возобновлении газового потока регистрируется так называемый «стоп-пик», площадь которого строго пропорциональна количеству продукта, образовавшегося за время остановки.

Константу скорости необратимой реакции 1-го порядка (2) предложено находить по уравнению

$$k = [\ln(P_i \tau_i / P_i \tau_1)] / f(t_i - t_1) \quad (6)$$

где P_i , P_i — количественные параметры (значения площади или высоты) первого и i -го «стоп-пиков» соответственно; τ_i , τ_1 — продолжительность 1-й и i -й остановок соответственно; t_i , t_1 — моменты времени, отвечающие серединам 1-й и i -й остановок соответственно; f — доля молекул реаганта, сорбированных активными центрами поверхности¹.

Если произведение $k f t$ достаточно велико (превышает 0,3, что изредка наблюдается в эксперименте), константу скорости находят по уравнению:

$$k = \{\ln [P_1 \operatorname{sh}(k f \tau_i)] / P_i \operatorname{sh}(k f \tau_1)\} / f(t_i - t_1) \quad (7)$$

Для повышения точности расчета рекомендовано [10] сопоставлять площади (или высоты) наиболее удаленных «стоп-пиков», относящихся к началу и к концу реакции (рис. 3), а расчет по промежуточным па-

¹ Численные значения f определяются соотношением $[(t'_{RA}/t_M) - 1]t_M/t'_{RA}$, где t'_{RA} — исправленное время удерживания реаганта, t_M — мертвое время. В большинстве случаев f близко к 1 (0,985—0,987). При невозможности прямого экспериментального измерения t'_{RA} его можно найти косвенным путем [29].

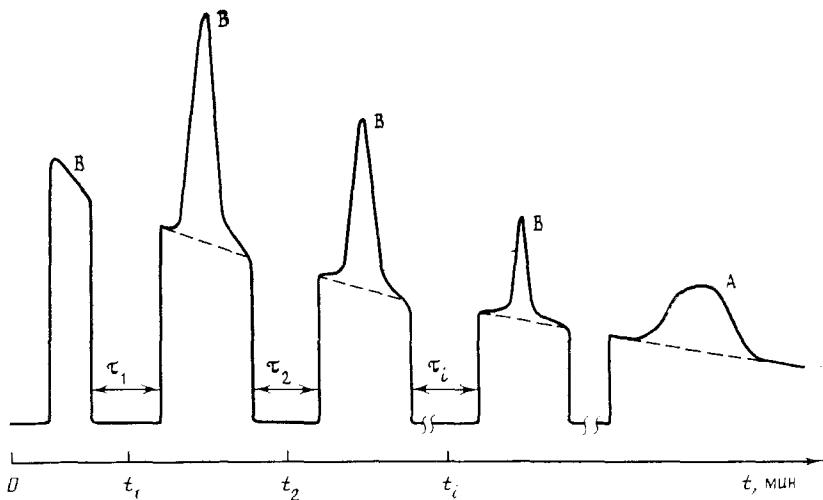


Рис. 3. Типичная хроматограмма, иллюстрирующая возможности метода ГХОП при изучении кинетики химической реакции A → B 1-го порядка в колонке-реакторе (объяснение см. в тексте)

метрам (при близких значениях T) проводить лишь для оценки стабильности работы колонки-реактора и нахождения порядка реакции.

Подчеркнем, что при выводе уравнений (6) и (7) продолжительность остановок газа-носителя не оговаривается [10] и, в принципе, может быть неодинаковой (меньшей — в начале опыта, большей — в конце). Важно лишь, чтобы время, на которое останавливают поток газа, было существенно меньше времени полупревращения реагента. Однако если задаться условием постоянства продолжительности остановок, то численное значение k можно найти графически с помощью соотношения [29]:

$$\lg P = \text{const} - \frac{k_f}{2,303} \cdot t \quad (8)$$

Для расчета k реакции (3) по уравнениям (6) или (7) измеряют площади или высоты «стоп-пиков» какого-либо одного, двух или всех образующихся соединений. Последний способ предпочтительнее, если хроматографические зоны продуктов недостаточно разделены.

Для параллельных реакций, например (4), отношение количественных параметров пиков соединений B и C после каждой остановки потока газа должно сохраняться постоянным, и наблюдаемую константу скорости расходования реагента ($k_1 + k_2$), как и в предыдущем случае, рассчитывают из суммы площадей или высот «стоп-пиков» B и C. Отношение приведенных к одинаковой чувствительности детектирования площадей пиков B и C, регистрируемых после каждой остановки газа-носителя, равно отношению констант скоростей k_B/k_C .

Наконец, при протекании последовательных реакций (5) отношение количественных параметров «стоп-пиков» продуктов B и C не будет сохраняться постоянным. Кроме того, симметричными на хроматограмме будут только «стоп-пики» B. Наложение «хвостов» пика реагента A и полосы промежуточного соединения B (непрерывно образующегося из A) затрудняет дифференциацию зон продукта C, который образуется за время остановок потока газа-носителя (т. е. «стоп-пиков» C). В результате снижается точность определения констант скорости как первой (по суммам площадей или высот «стоп-пиков» соединений B и C), так и второй стадии (по площадям или высотам «стоп-пиков» C). Точность определения k_2 можно повысить, если измерять константы скорости второй стадии в независимых опытах при дозировании в колонку-реактор индивидуального вещества B.

В 1975—78 гг. Катсанос и сотр. разработали теоретический аппарат метода ГХОП на основе более сложных моделей, учитывающих неиде-

альность и неравновесность медленных диффузионных и сорбционных процессов в колонке-реакторе [13, 14], и обсудили особенности протекания химической реакции 1-го порядка в динамическом режиме в условиях идеальной хроматографии [15] с учетом экспериментально установленного факта существования на поверхности алюмосиликатных катализаторов нескольких (по меньшей мере, двух) типов активных центров [41].

Обсуждая свою модель, авторы [13—15] исключают размывание «пробки» паров реагента или адсорбата, локализованной на начальном участке пространства колонки-реактора, и вводят допущение о линейном характере изотермы распределения адсорбированных частиц на всех активных центрах и об отсутствии продольной диффузии в газовой фазе. Для нереакционных систем принимается, что установление межфазового равновесия в колонке-реакторе тормозится лишь процессами адсорбции — десорбции [13—14]. Напротив, при описании поведения реакционной системы исключается влияние сорбционных и диффузионных процессов и предполагается мгновенное распределение реагента и продуктов между неподвижной и подвижной фазами [15].

Проанализировав материальный баланс, складывающийся в колонке-реакторе на протяжении трех искусственно выделенных отрезков времени,— до первой остановки, в период остановки и после возобновления потока, Катсанос получил довольно громоздкое выражение, связывающее площадь или высоту h «стоп-пика», время остановки потока газа-носителя t_s и скорость образования продукта R [30—33]:

$$R = \alpha \frac{h}{t_s} = \alpha m \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{k_2^{(i)} k_1^{(i)} g^{(i)}}{\bar{k}_1 - k_2^{(i)}} \cdot \exp(-k_2^{(i)} t) - \left[\sum_{i=1}^n \frac{k_2^{(i)} k_1^{(i)} g^{(i)}}{\bar{k}_1 - k_2^{(i)}} \right] \cdot \exp(-\bar{k}_1 t) \right\} \quad (9)$$

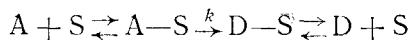
где α — константа пропорциональности; m — масса введенного реагента; $g^{(i)}$ — доля реагента А, адсорбированного на i -ом активном центре:

$$g^{(i)} = k_A^{(i)} / \left(1 + \sum_{i=1}^n k_A^{(i)} \right)$$

а \bar{k}_1 — сумма произведений $k_1^{(i)} g^{(i)}$:

$$\bar{k}_1 = \sum_{i=1}^n k_1^{(i)} g^{(i)}$$

Для простейшего случая необратимой реакции 1-го порядка A→D на активных центрах лишь одного типа без образования интермедиата B—S



выражение (9) сводится к уравнениям (6) и (8). Применимость уравнения (9) подтверждена при экспериментальном изучении методом ГХОП дезаминирования ряда алифатических и алициклических аминов на поверхности Al₂O₃ [30, 31] и силикагеля [32], а также при исследовании кинетики дегидратации циклопентанола и циклогексанола на поверхности Al₂O₃, подвергнутого облучению пейтронами в ядерном реакторе [25].

При разборе модели Катсаноса [15] логичным является предположение, что только часть реагента расходуется на образование летучих продуктов на i -ых активных центрах адсорбент-катализатора; заметная доля реагента может необратимо сорбироваться на активных центрах другого типа с образованием нелетучих соединений, что должно проявиться в пониженной конверсии (Q) исходного алкилгалогенида, спирта, амина. Так, например, применительно к дезаминированию циклогек-

силамина на двух типах активных центров на поверхности Al_2O_3 для Q будет справедливо неравенство:

$$Q = (k_1^{(1)}g^{(1)} + k_1^{(2)}g^{(2)})/\sum_{i=1}^n k_i^{(i)}g^{(i)} < 1 \quad (10)$$

Выявленная в работе [33] близость численных значений конверсии исходного циклогексиламина в циклогексен, рассчитанных по (10) и найденных независимыми прямыми измерениями, характеризует модель Катсаноса как достаточно гибкую. Тем не менее, подчеркнем, что исключение влияния сорбционных и диффузионных процессов на установление межфазового равновесия в колонке-реакторе при осуществлении химической реакции, принятное в этой модели [15], является искусственным приемом, облегчающим формальное описание системы в границах сформулированных условий. В самом деле, скорость накопления продукта в газовой фазе есть величина аддитивная, определяемая совокупностью стадий химического превращения в конденсированной фазе и распределения в системе конденсированная фаза — газ. Только при соблюдении условия (1) по результатам парофазного анализа можно получить информацию о химическом процессе. Если, наоборот, $k_r \gg k_e$, то угловой коэффициент полученной зависимости будет характеризовать скорость массообмена (скорость экстракции).

В реальных условиях проведения экспериментов, особенно при исследовании методом ГХОП химических реакций в растворе неподвижной фазы, часто возникают ситуации, когда $k_r \approx k_e$. Тогда линейная зависимость (8) преобразуется в нелинейную, поскольку имеет место наложение двух экспонент, формально аналогичное случаю двух последовательно-параллельных процессов 1-го порядка.

Таким образом, оптимизация условий использования парофазного анализа, в том числе и в варианте метода ГХОП, для изучения кинетики химического процесса в конденсированной фазе должна заключаться в поиске режима, обеспечивающего выполнение неравенства (1). Эта задача в ряде случаев легко решается при проведении химических превращений в области достаточно высоких температур на поверхности таких адсорбентов-катализаторов, как Al_2O_3 , молекулярные сита, широкопористое стекло. В жестких температурных условиях десорбция образующихся летучих продуктов не лимитирует скорость их накопления в газовой фазе, и получаемая экспериментальная зависимость (8) позволяет найти собственно константу скорости химического процесса на поверхности адсорбента-катализатора.

3. Аппаратурное оформление

Выше уже отмечалась возможность построения схем газовых коммуникаций для ГХОП на основе опыта, накопленного при разработке комбинированных методов газохроматографического анализа (*interrupted gas chromatography*). Простейшие варианты схем рассчитаны на использование колонки-реактора, прямо связанной с детектором (как правило, пламенно-ионизационным). Переключающие поток газа краны устанавливаются вне терmostатируемой зоны непосредственно перед испарителем хроматографа [10]. Для сглаживания перепадов давления в системе при отключении и последующем включении потока газа авторы работ [13, 29] использовали два последовательно расположенных запорных крана, разделенных буферной емкостью (0,5—1,0 л). Заметим, что такое усложнение газовой схемы прибора необязательно, так как изменение давления в колонке при чередовании остановок и движения газа само по себе мало влияет как на эффективность, так и на степень разделения. Так, по данным [22] три последовательных остановки потока газа-носителя продолжительностью 0,5 мин каждая вызывали такое же незначительное уменьшение эффективности работы колонки и

степени разделения модельных углеводородных смесей, как и одна остановка продолжительностью 1,5 мин.

Гораздо большее влияние на размывание полосы в колонке, работающей в режиме ГХОП, оказывает продолжительность остановки потока газа-носителя. Проведя сравнительные испытания трех вариантов газовых схем, авторы [22] установили, что при использовании любого из вариантов как с насадочными, так и с капиллярными колонками, не-продолжительное прерывание потока газа (на 1—2 мин) приводит к незначительному уменьшению эффективности и степени разделения, которые существенно понижаются, однако, при увеличении продолжительности остановки до десятков минут. Аналогичный вывод об обратно пропорциональной зависимости между продолжительностью остановки и эффективностью колонки сделан в работе [23].

Газовые схемы, подобные использованным в [20, 22, 23, 33], обладают заметной инерционностью. Так, по данным [20], задержка во времени с момента переключения крана до полной остановки газа-носителя составляла 20 с, а по данным [33] разница между задаваемой и реализуемой длительностью остановки достигала 40 с. В подавляющем большинстве исследований, выполненных с использованием ГХОП, задавались одинаковые по продолжительности остановки потока газа (1—10 мин), и поэтому поправки в результаты опытов, связанные с отмеченной инерционностью газовых схем, не вносились.

Однако изменение продолжительности остановок потока газа-носителя является полезным приемом при появлении вторичных процессов, сопутствующих изучаемой химической реакции, например автокатализа выделяющейся водой или полимеризации олефинов, образующихся при дегидратации спиртов [24]. В тех случаях, когда время удерживания реаганта невелико, возможна постановка серии экспериментов с единичными, но изменяющимися по продолжительности остановками газа-носителя [34, 42, 43]. Обнаружено [44], что при задании очень малых по длительности остановок потока газа-носителя (до 30 с, 5 с или даже 1,5 с) каждое включение потока газа сопровождается регистрацией отрицательного сигнала.

В большинстве исследованных методов ГХОП реакционных систем ожидаемый состав образующихся продуктов был довольно простым и трудностей с их идентификацией не возникало. В сомнительных случаях прибегали к улавливанию фракции элосата на выходе колонки-реактора с последующим ее хроматографированием на аналитической колонке повышенной эффективности в режиме традиционной элюентной хроматографии. При прямом соединении выхода колонки реактора с детектором можно получить кинетические данные об изменении суммарного состава продуктов. Для изучения кинетики образования отдельных соединений удобны апробированные в нашей лаборатории [45, 46] комбинированные схемы, которые включают колонку-реактор и аналитическую колонку, располагаемые в автономных терmostатах газовых хроматографов (например, серии «Цвет-100»).

4. Основные результаты кинетических исследований методом ГХОП

Существует принципиальная возможность использования ГХОП для изучения как гетерогенных каталитических процессов, так и гомогенных реакций, осуществляемых в растворе неподвижной жидкой фазы (см. например, работы [11, 12, 47]). Однако на практике чаще всего используют газо-адсорбционный вариант хроматографии. Колонки-реакторы диаметром 3—4 мм и длиной 30—150 см заполняли адсорбентами (Al_2O_3 , модифицированным галогенидами щелочных металлов, силикагелем или широкопористым стеклом), обеспечивающими прочное удерживание реагентов (спиртов, алкилгалогенидов, аминов, карбонильных соединений) и быстрое элюирование продуктов реакций дегидратации, дегидрогалогенирования, дезаминирования, гидрокрекинга.

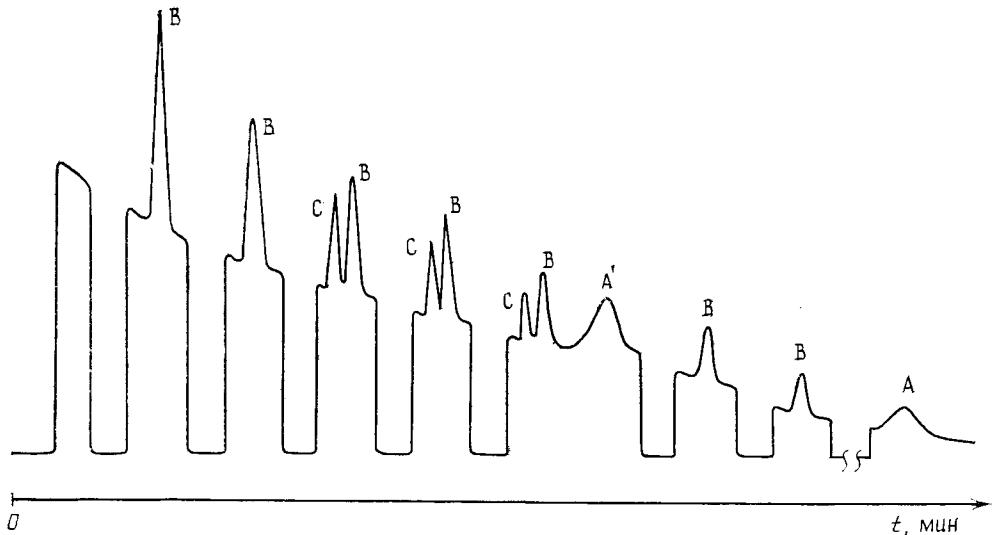


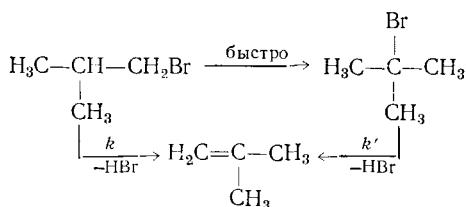
Рис. 4. Хроматограмма, получаемая при изучении методом ГХОП дегидробромирования изобутилбромида на поверхности Al_2O_3 с 10 масс.% LiCl [27]: А — изобутилбромид, А' — трет-бутилбромид, В — изобутилен (из изобутилбромида), С — изобутилен (из трет-бутилбромида)

Для каждого типа реакционных систем подбирали условия эксперимента, при которых время удерживания реагентов измерялось десятками минут, часами или даже сутками, а время удерживания продукта составляло 1—5 мин, что при длительности остановок газа-носителя от 30 до 120 с позволяло регистрировать в одном аналитическом цикле десятки, а иногда и сотни «стоп-ников» [11, 24]. Обработка экспериментальных данных сводилась к построению кинетических кривых, отвечающих уравнению вида (8). Из числа исследованных систем наиболее простые закономерности выявлены для реакции дегидрогалогенирования. В качестве реагентов использовали циклогексилбромид, циклогексилхлорид, цикlopентилбромид [10], а также *н*-, *втор*-, *изо*- и *трет*-бутилбромиды [33, 34]. Катализатором служил $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированный (10 масс.%) солями KCl , NaCl , CsCl , LiCl , KBr , NaBr , KI , NaI . Реакцию проводили при разных температурах в диапазоне от 50 до 150°С. В зависимости от конкретной реакционной системы и температуры опыта численные значения k изменялись от 20—30 s^{-1} до 30 мин^{-1} , а E_a — от 50 до 130 кДж/моль. Простота и наглядность эксперимента позволила рекомендовать изучение кинетики дегидрогалогенирования изобутилбромида на поверхности Al_2O_3 (с 10 масс.% NaBr) методом ГХОП в качестве лабораторной работы в университете практикуме по физической химии [29]².

Методом ГХОП удалось установить [27], что большое влияние на кинетику и механизм дегидрогалогенирования оказывает природа аниона солевого модификатора. В частности, в экспериментах с изобутилбромидом и Al_2O_3 , модифицированным хлоридами щелочных металлов, на хроматограммах после нескольких единичных «стоп-ников» ожидаемого продукта (изобутилена) начинали регистрироваться по два пика после каждой остановки газа-носителя (рис. 4). Исследование кинетических зависимостей для каждой серии «стоп-ников» показало, что в колонке-реакторе протекают две параллельные реакции, одна из которых описывается кинетическим уравнением 1-го порядка, а другая — нулевого или первого, но с очень малой константой скорости. Основываясь на доказательствах, что оба наблюдавшихся пика принадлежат изобутилену, авторы [27] высказали предположение, что на поверхности

² Подобная работа в течение нескольких лет успешно выполняется студентами IV курса в лаборатории газовой хроматографии химического факультета Ленинградского университета.

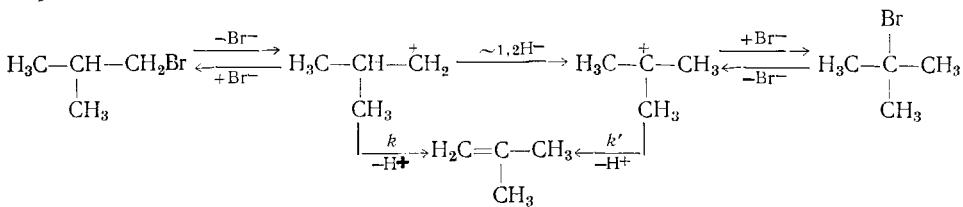
катализаторов исходный изобутилбромид претерпевает наряду с отщеплением HBr изомеризацию в *трет*-бутилбромид, который впоследствии также теряет HBr с образованием изобутилена:



Сдвоенные «стоп-пики» продолжали регистрироваться вплоть до элюирования из колонки широкой полосы *трет*-бутилбромида, после чего (до выхода из колонки исходного изобутилбромида), как и в начале опыта, на хроматограмме регистрировались единичные «стоп-пики».

При использовании Al_2O_3 , модифицированного иодистым калием (10 масс. %), также наблюдали [28] сдвоенные «стоп-пики», которые (в отличие от опытов с Al_2O_3 , обработанным хлоридами щелочных металлов) продолжали регистрироваться даже после выхода из колонки исходного реагента. Отсюда был сделан вывод, что в данном случае исходный изобутилбромид через промежуточное образование карбениевых ионов превращается в спирт, который дегидратируется при выбранных температурах (~ 80 — 100°C) с очень малой скоростью иочно удерживается активными центрами адсорбента.

Однако если с учетом рассмотренных в [27] и [28] схем представить постадийный механизм дегидрогалогенирования изобутилбромида под действием Al_2O_3 , модифицированного хлоридами металлов, следующим образом:



то возникает вопрос, насколько строгим является отнесение резко отличающихся численных значений k и k' к различной реакционной способности *изо*- и *трет*-бутилбромида соответственно. Скорее всего, это обусловлено различиями в устойчивости и реакционной способности промежуточных *изо*- и *трет*-бутильных катионов.

Отметим, что реакции дегидрогалогенирования на поверхности названных выше катализаторов — единственные среди изученных методом ГХОП, для которых принимается карбениево-ионный механизм. Для родственных гетерофазных реакций дегидратации и дезаминирования надежно доказан согласованный механизм процессов (*транс*-элиминирование).

Другим важным результатом применения метода ГХОП для изучения реакций отщепления является вывод о возможности осуществления каждой из них параллельно на нескольких (двух-трех) типах активных центров алюмосиликатных катализаторов. Впервые на это обстоятельство обращено внимание в [12]. Экспериментальные кинетические кривые дегидратации первичных, вторичных и третичных спиртов C_2 — C_8 [24] на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 10% KCl были весьма близки к кинетическим кривым процесса одновременного распада двух радиоактивных изотопов. Вытекающий отсюда вывод о существовании двух типов активных центров на поверхности катализатора подкрепляются известными сведениями [41] о наличии в составе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ двух типов ионов алюминия (в тетра- и октаэдрическом координационном состоянии). Авторы [24] не исключали присутствия на поверхности немодифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и третьего типа каталитических центров, отличающихся

повышенной активностью, и предполагали, что роль используемого модификатора (KCl) состоит в пассивации этих центров.

Впоследствии предположение о возможности параллельной дегидратации на трех типах активных центров было подтверждено экспериментально [25], причем наблюдались сходные закономерности и при изучении реакции дезаминирования [32].

Обращает на себя внимание установленные единые закономерности кинетики реакции дезаминирования и дегидратации, осуществляемых на поверхности алюмосиликатных катализаторов. Экспериментальные кинетические кривые для обоих процессов при использовании в качестве катализаторов различных образцов Al_2O_3 , широкопористого стекла, силикагеля при относительно низких температурах проходят через максимум и затем круто снижаются. Повышение температуры приводит к исчезновению восходящего участка кривой и приближению остающейся нисходящей ветви к виду простой экспоненциальной зависимости.

Математический анализ полученных кинетических кривых показал, что они адекватно описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$R = a_1 \exp(-b_1 t) + a_2 \exp(-b_2 t) + a_3 \exp(-b_3 t) \quad (11)$$

$$R = \sum_{i=1}^3 [a_i \exp(-b_i t)] - a_4 \exp(-b_4 t) \quad (12)$$

где R — скорость образования продукта, a_i , b_i — положительные константы, зависящие от катализатора, исследуемой реакции и температуры. Уравнение (11) справедливо для процессов, идущих с участием двух типов активных центров на поверхности катализатора (дезаминирование аминов на поверхности Al_2O_3 [30, 31]), а уравнение (12) характеризует реакции, протекающие на активных центрах трех типов (дезаминирование аминов на поверхности широкопористого стекла и силикагеля [32], дегидратация спиртов на поверхности Al_2O_3 , облученного нейтронами [25]).

Оба эмпирических уравнения (11) и (12) полностью согласуются с выражением (9), предложенным ранее [15]. Константы скорости k_1 , $k_2^{(1)}$, $k_2^{(2)}$, $k_2^{(3)}$ находили из графических зависимостей типа (13) или с использованием нелинейного регрессионного анализа с привлечением ЭВМ [25].

Поскольку абсолютные численные значения k (так же, как и абсолютные параметры удерживания в газовой хроматографии) подвержены влиянию различных экспериментальных факторов (особенности приготовления и кондиционирования той или иной колонки-реактора, ее размеры и т. п.), еще в 1970 г. было предложено [24] оценивать относительную реакционную способность субстратов с помощью метода конкурентных реакций, одновременно дозируя в колонку-реактор смесь двух спиртов — исследуемого и выбранного в качестве стандарта. К сожалению, этот прием не получил развития в последующей практике ГХОП. Между тем ошибка измерения абсолютных величин k , полученных в опытах на разных приборах и колонках, может достигать 400%, тогда как воспроизводимость относительной величины k_1/k_2 составляет 10—15% [24].

Вследствие очень сильной сорбции спиртов на поверхности Al_2O_3 реагенты практически не передвигаются в колонке-реакторе по слою катализатора, и это дает возможность при изучении кинетики дегидратации методом ГХОП выполнять в каждом отдельном опыте очень большое число (десятки и сотни) измерений. На протяжении столь длительного цикла можно проводить ступенчатое изменение температуры колонки-реактора и получать необходимые данные для определения энергии активации E_a , не прибегая к дополнительному дозированию реагента. Авторы [24] справедливо отмечают, что недостаточная точность измерения численных значений E_a ($\pm 1,5$ ккал/моль) не позволяет прийти к каким-либо надежным заключениям о характере изменения E_a в

зависимости от структуры в пределах однотипной серии (например, в ряду нормальных первичных или нормальных вторичных спиртов), что, по их мнению, было бы возможно при снижении погрешности до $\pm 0,5$ ккал/моль. Тем не менее, полученные в [24] результаты позволяют выявить заметную разницу в энергиях активации дегидратации первичных спиртов, с одной стороны, и вторичных и третичных — с другой. Следует отметить пропорциональное изменение численных значений E_a и $\ln A$ (предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса), что указывает на проявление так называемого компенсационного эффекта.

Большая часть полученных в [24] результатов относится к изучению кинетики реакции дегидратации на «медленных» активных центрах модифицированного Al_2O_3 . Авторы работ [25, 32] определили и сопоставили численные значения E_a и $\ln A$ для каждого типа «медленных» и «быстрых» активных центров использованных катализаторов в реакциях дезаминирования и дегидратации. Подтвердив существование компенсационного эффекта во всех случаях, они пришли к заключению, что каждый тип объединяет группу центров, которые характеризуются одинаковыми значениями $\ln A$, но разными E_a [25].

Применение метода ГХОП к изучению кинетических закономерностей реакции гидрокрекинга углеводородов на поверхности Ni—SiO_2 при температурах 160–220°С позволило установить необычно высокие значения E_a (300–550 кДж/моль); при этом значения E_a так сильно зависят от структурных особенностей соединений того или иного гомологического ряда (*n*-алканы, изоалканы, циклоалканы), что это может быть использовано при групповом анализе [34].

В дальнейшем было исследовано поведение алифатических альдегидов [35] и кетонов [36] на поверхности Ni—SiO_2 при температурах 130–200°С. Установлено, что в данных условиях доминирующими являются реакции гидрогенолиза альдегидов и гидрирования кетонов соответственно. Сопутствующими процессами, роль которых возрастает при повышении температуры, являются гидрирование альдегидов и гидрокрекинг образующихся алканов. При температуре 300–350°С единственными продуктами реакции являются метан и вода, что согласуется с данными, полученными в нашей лаборатории³ при использовании никель-алюминиевого катализатора, приготавливаемого по рекомендациям авторов работы [48].

Авторы [35] полагают, что гидрогенолиз альдегидов лимитируется двумя кинетически независимыми последовательными стадиями: сначала сорбированные на поверхности молекулы RCH_2CHO медленно расщепляются до алкана RCH_3 , который десорбируется в газовую фазу, и фрагмента CHO , который остается в адсорбированном состоянии и, в свою очередь, медленно восстанавливается до CH_4 .

Гидрирование кетонов проходит в одну стадию, причем важным экспериментальным фактом является установленная в [36] близость кинетики восстановления интермедиата HCO в случае альдегидов и адсорбированных молекул кетонов $\text{RR}'\text{CO}$.

5. Применение дискретной газовой экстракции в единой хроматографической системе для решения аналитических задач

Как уже отмечалось выше, помимо строго стехиометрического превращения в хроматографической колонке-реакторе по схемам (2)–(5), часть молекул реагентта может необратимо сорбироваться поверхностью адсорбента-катализатора с образованием нелетучих соединений, а также превращаться в побочные продукты (главным образом, малолетучие полимеры); иногда, что особенно характерно для реакций, осуществляемых в растворе неподвижной жидкой фазы, наблюдается «прискок» реагента через реактор. Знание количества (доли) реагента,

³ См. Столлярев Б. В., Галев Э. Е. Тезисы докл. IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии. Куйбышев, 1987, в печати.

вступившего в реакцию, важно для оценки степени конверсии по интересующему направлению.

В случае количественного превращения реагента по схемам (2)–(5) определение его начального содержания в сложных по составу анализируемых пробах является важной задачей аналитической реакционной газовой хроматографии. Впервые способ определения исходной концентрации реагирующего соединения, основанный на знании кинетических параметров протекающей реакции, был предложен в [49], где использовался импульсный хроматографический метод для измерения константы скорости реакции k и текущей концентрации реагирующего вещества c_i в момент времени t_i с последующим расчетом начальной концентрации c_0 по известному уравнению

$$k = \frac{1}{t_i} \ln \frac{c_0}{c_i}$$

Способ проверен на примере взаимодействия бутадиена с малеиновым ангидридом. Хроматографический реактор помещали после разделятельной колонки. Время контакта реагирующих веществ определяли, проводя опыты при разных скоростях потока газа-носителя, в предположении, что время контакта обратно пропорционально расходу газа. Для определения c_i в исходный образец вводили нереагирующее соединение — внутренний стандарт. Недостатками этого способа являются его длительность, необходимость осуществления нескольких аналитических циклов с отключенным и присоединенным реактором при разных скоростях газа-носителя и затруднения при выборе подходящего стандартного соединения.

Недавно разработан хроматокинетический способ [46] определения начального содержания реагирующего вещества, основанный на дискретной экстракции газом-носителем летучих продуктов из реакционной зоны хроматографического реактора. К достоинствам этого способа следует отнести объединение в одном аналитическом цикле стадий измерения константы скорости реакции k и определения количества продукта m_i , образовавшегося за фиксированный период времени t_i . Измерение k проводили методом ГХОП, используя соотношения (6) и (8). Количество продуктов, образовавшихся за определенное время, находили методом абсолютной градуировки хроматографа. Способ апробирован на примерах дегидратации циклогексанола, а также втор- и трет-бутиловых спиртов до соответствующих олефинов в хроматографической колонке-реакторе на поверхности диатомитового носителя, покрытого слоем фосфорной кислоты. Начальное содержание спирта m_0 находили по преобразованному кинетическому уравнению 1-го порядка:

$$m_0 = m_i / (1 - e^{-kt}) \quad (13)$$

Относительная погрешность определения не превышала в среднем 10%.

Уравнениями, аналогичными (13), можно пользоваться и для определения содержания вещества, вступившего в реакцию, при количественном парофазном анализе реакционных систем в автономных внешхроматографических реакторах [50, 51].

Аналогичная методу ГХОП по экспериментальному оформлению процедура дискретной газовой экстракции использована в работах [52, 53] для изучения динамики десорбции и определения общего содержания летучих примесей в полимерных материалах. Мелкодиспергированный полимерный материал помещали в стеклянном вкладыше в один из двух параллельных испарителей хроматографа, соединенных через тройник с аналитической колонкой. Газ-носитель периодически пропускали либо через полый испаритель, либо через камеру с образцом, направляя в колонку все выделившиеся в газовую фазу за предшествующий период времени летучие продукты. Так как скорость поступления летучих примесей из твердого полимера в газовую фазу пропорциональна их концентрации и формально подчиняется кинетическому уравне-

нию 1-го порядка, то суммарное содержание летучих компонентов, согласно [52, 53], можно найти уже по результатам двух первых экстракций.

В более общем виде задачу определения суммарного содержания летучих примесей, диффундирующих из полимерных материалов, решили Иоффе и сотр.; они предложили обрабатывать результаты дискретной газовой экстракции в открытых системах посредством измерения и последующего учета величины так называемого буферного коэффициента B , который характеризует долю неизвлеченного вещества и равен отношению площадей S или высот h пиков на хроматограммах паровой фазы, полученных при двух последовательных экстракциях [54]:

$$B = \frac{m_{n+1}}{m_n} = \frac{c_{G(n+1)}}{c_{G(n)}} = \frac{S_{n+1}}{S_n} = \frac{h_{n+1}}{h_n} \quad (14)$$

где m — масса экстрагируемого вещества, c_G — концентрация экстрагируемого вещества в газовой фазе, n — номер экстракции.

В общем случае величина B может изменяться в ходе экстракции, но для аналитических целей наиболее подходят системы, которые характеризуются постоянными буферными коэффициентами. При $B = \text{const}$ содержащиеся в экстрактах количества вещества образуют геометрическую прогрессию со знаменателем B и, следовательно, общее количество экстрагируемого вещества M_0 может быть определено без осуществления исчерпывающей экстракции:

$$M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} m_n = \frac{m_1}{1-B} \quad (15)$$

Число последовательных экстракций, необходимых для точной оценки буферного коэффициента по формуле (14), должно быть минимальным из-за опасности проявления искажающего влияния «памяти» аппаратуры и ухудшения условий достижения фазового равновесия при многократном повторении циклов продувки газом-экстрагентом камеры с образцом [55].

Авторы всех опубликованных работ по практическому использованию методов ГХОП не отмечали мешающего влияния названных факторов, хотя по данным работы [55] нельзя исключить нежелательного проявления «памяти» хроматографической системы, особенно при большом числе циклов остановок и движения газа-носителя. Вследствие этого необходимо обеспечивать достаточно высокие концентрации экстрагируемых соединений в газовой фазе и ограничиваться минимально необходимым для решения данной конкретной задачи количеством экстракций.

Для ряда реакционных систем, устойчивых к жесткому температурному воздействию и характеризуемых низкими значениями коэффициентов распределения образующихся продуктов, даже однократная остановка потока газа, а иногда в сочетании с резким повышением температуры колонки-реактора в период остановки, может обеспечить количественное превращение А в В и исчерпывающую экстракцию образующихся продуктов из конденсированной фазы. Точно так же можно обеспечить эффективное концентрирование примесей при их десорбции с поверхности сорбента в отсутствие химической реакции [56].

Первым примером использования метода ГХОП не для кинетических, а для сугубо аналитических целей, является предложенное в [11, 12] концентрирование микропримесей алифатических спиртов из воздуха или органических растворителей на Al_2O_3 с дальнейшей их дегидратацией при однократной остановке потока (на 7 мин) и с одновременным повышением температуры от 150 до 450°С. Последующее охлаждение колонки-реактора до начальной температуры и возобновление движения потока газа-носителя приводит к регистрации на хроматограмме четких, легко поддающихся интегрированию пиков олефинов.

Второй пример успешного использования однократной остановки потока газа в аналитических целях содержится в работе, выполненной недавно в нашей лаборатории⁴. Было показано, что для проведения исчерпывающего гидрогенолиза органических соединений разных классов на поверхности никель-алюминиевого катализатора в атмосфере водорода при 350–400° С достаточно однократной остановки потока газа продолжительностью 1 мин. Развитый в указанной работе новый простой метод определения общего органического углерода в воде и в водных растворах основан на исчерпывающей конверсии углеродсодержащих соединений в метан, однократно экстрагируемый с поверхности катализатора подвижной фазой — водородом. Относительная погрешность не превышала 10%, а порог чувствительности составлял 5 мгС/л.

Следует отметить недостатки и ограничения парофазного анализа в варианте ГХОП при решении как кинетических, так и аналитических задач. Прежде всего, метод применим только для изучения процессов, кинетика которых описывается уравнением 1-го порядка. Вторым недостатком является снижение точности измерения под влиянием диффузии экстрагируемого вещества в подвижной фазе в период остановки ее движения, усугубляемое инерционностью обычно используемых схем газовых коммуникаций. Важным ограничением применения метода ГХОП для исследования реакционных систем является необходимость обеспечения более сильного удерживания неподвижной фазой реагентта по сравнению с удерживанием продуктов.

III. МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ НАПРАВЛЕНИЯ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

1. Принципы, аппаратурное оформление и области применения ГХИП

Родственный методу ГХОП, но свободный от основных его ограничений, метод газовой хроматографии с периодическим изменением (обращением) потока газа-носителя (ГХИП) предложен в 1980 г. Катсаносом [57, 58]. Первоначальные варианты ГХИП предназначались для измерения кинетических параметров химических реакций на поверхности адсорбента-катализатора в хроматографических колонках-реакторах (простой одностадийной реакции 1-го порядка и процессов, включающих две последовательные стадии) [57, 58]. Однако впоследствии область применения метода была значительно расширена, и ГХИП была использована для исследования динамики адсорбции и десорбции, измерения коэффициентов диффузии летучих соединений в различных газах, определения коэффициентов активности компонентов растворов [59]. Недавно с помощью метода ГХИП были измерены относительные молярные отклики детектора теплопроводности и отсюда диаметры молекул и критические объемы различных газов; параметры Леннарда-Джонса и коэффициенты массопереноса *n*-алканов с поверхности порапака Р в подвижную газовую фазу (см. ниже).

Принципиальные возможности метода ГХИП иллюстрирует рис. 5. В отличие от ГХОП, в методе ГХИП отбор проб продуктов, сконцентрированных в ограниченном объеме подвижной фазы в фиксированные моменты времени, осуществляется не за счет периодических остановок потока газа-носителя, а путем многократного изменения направления движения подвижной фазы. Рассмотрим один из возможных вариантов аппаратурного оформления метода. Реактор имеет форму тройника, два плеча которого (*l* и *l'*) попаременно продувают газом-носителем, в противоположных направлениях *F* и *R* при повороте втулки переключающего шестиходового крана ПК (рис. 5, *a*, *b*). Третье плечо *L* примыкает к первым двум под прямым углом и используется либо для испарения реагента, либо для импульсного дозирования его непосредственно в слой адсорбента или катализатора. Катализатор или адсорбент разме-

⁴ См. Столяров Б. В., Галев Э. Е. Химия и технология воды, в печати.

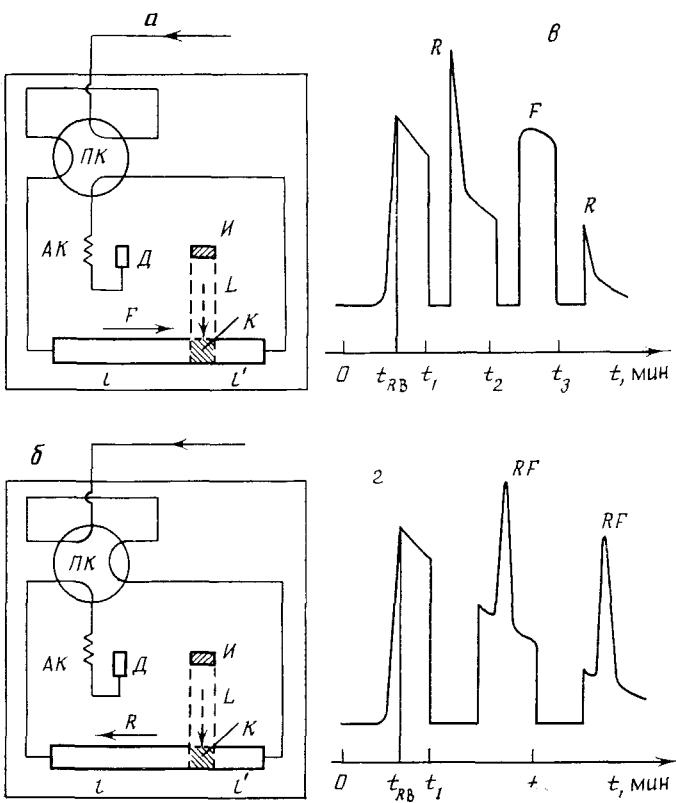


Рис. 5. Принципиальная схема аппаратурного оформления ГХИП и образцы хроматограмм (объяснение см. в тексте)

щают в секциях l и l' на пути движения газа-носителя. Схема газовых коммуникаций включает также разделительную аналитическую колонку АК, вместо которой может быть установлен постоянный дроссель. Если после дозирования реагента положение втулки переключающего крана ПК периодически изменяют (через промежутки времени, превышающие время удерживания t_{RB} продукта в секциях l и l' соответственно), то получают серию так называемых F - и R -пиков, связанных с движением газа в прямом (F) и обратном (R) направлениях. При этом каждое изменение направления потока газа на противоположное приводит к эффективному сжатию и симметризации полосы продукта, непрерывно извлекаемого из реакционной зоны движущимся газом (рис. 5, в).

Эффективность концентрирования продукта в газовой пробке, направляемой в детектор, может быть повышена при использовании двойного обращения потока, что вполне аналогично замене однократной газовой экстракции двумя последовательными при использовании одного и того же объема газа-экстрагента. В этом случае, изменив в момент времени $t_1 > t_{RB}$ первоначальное направление движения газа (F) на противоположное (R), не дожидаются регистрации на хроматограмме пика экстрагированного вещества, а спустя промежуток времени Δt (несколько секунд), меньший времени удерживания продукта t_{RB} в секциях реактора l и l' , вновь переключают кран, возвращая поток к направлению F . После регистрации пиков продуктов цикл повторяют, сохраняя постоянный выбранный интервал времени обращения потока Δt . Вид получаемых хроматограмм представлен на рис. 5, г. При необходимости увеличения продолжительности экстракции в течение одного цикла количество пробегов газа-носителя по секциям реактора l и l' в прямом и обратном направлениях можно увеличить в четное число раз.

Для реакционных систем с небольшими и близкими по величине коэффициентами распределения реагентов и продуктов между непод-

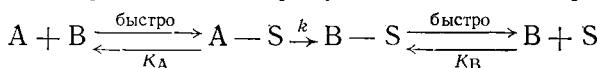
вижной и подвижной фазами и в тех случаях, когда используют два газообразных реагенты, ни один из которых не является газом-носителем, слой катализатора помещают в непротивляемой газом-носителем ветви реактора L . Реагенты (один или два) вводят через узел ввода пробы И; иногда торец секции соединяют с U -образной трубкой, содержащей 1—0,5 мл жидкого реагента; тем самым обеспечивается постоянное натекание паров реагента к поверхности катализатора [59].

Эти приемы позволяют исследовать кинетику медленных химических превращений не только по продуктам реакции, но и по реагентам, если и те, и другие элюируются со слоя катализатора совместно и разделяются либо в секциях l и l' реактора, либо в аналитической хроматографической колонке, установленной перед детектором. В тех случаях, когда летучие продукты и реагенты поступают из реакционной зоны в поток газа-носителя (т. е. в плечи реактора l и l') вследствие диффузионного натекания, это необходимо учитывать при интерпретации результатов эксперимента. Диффузия реагентов и продуктов в газе-носителе может быть изучена в независимых опытах при использовании незаполненных сорбентом реакторов [60—63].

2. Определение констант скорости химических реакций, коэффициентов диффузии и адсорбции

Аналитические математические выражения, позволяющие находить константу равновесия медленного химического или физического процесса по результатам ГХИП, определяются принятой моделью процесса и хроматографическими характеристиками реагента и продуктов.

Рассмотрим, например, один из наиболее простых случаев, относящихся к реакциям первого порядка $A \rightarrow B$, когда реагент A быстро адсорбируется на поверхности катализатора, содержащей только однотипные активные центры S . При этом образуется соединение $A-S$, которое затем медленно переходит в адсорбированный продукт $B-S$, а он быстро приходит в равновесие с продуктом B в газовой фазе:



где K_A и K_B — коэффициенты распределения реагента A и продукта B соответственно, причем $K_A \gg 1$; k — константа скорости реакции.

Кинетический эксперимент предусматривает измерение количества продукта, накапливающегося в объеме газовой фазы колонки-реактора за интервалы времени между последовательными изменениями направления потока газа-носителя, т. е. за первый R -интервал — от момента времени t_1 (когда F -направление изменяется на R) до момента времени t_2 (когда устанавливается первоначальное направление движения газа-носителя); последующий F -интервал — от момента времени t_2 до соответствующего момента переключения направления потока t_3 (рис. 5, в) и т. д. По продолжительности эти интервалы должны быть меньше времени удерживания реагента при движении газа-носителя в прямом и обратном направлениях.

Анализ уравнения материального баланса складывающегося в системе в названные временные интервалы, позволяет связать количественные параметры F - и R -пиков (их площади или высоты — P_F и P_R соответственно) с массой реагента (m), долей его молекул, сорбированных активными центрами поверхности (f), параметрами удерживания продукта при его элюировании в прямом (t_R^F — для F -пиков) или обратном (t_R^R — для R -пиков) направлениях и общим временем ($t_{общ}$), прошедшим от момента дозирования реагента до последнего переключения потока газа:

$$P_R = mf [\exp(kt_R^F) - 1] \exp(-kt_{общ}) \quad (16)$$

$$P_F = mf [\exp(kt_R^R) - 1] \exp(-kt_{общ}) \quad (17)$$

Для рассматриваемого случая одностадийной химической реакции 1-го порядка типа А→В графически зависимость $\ln P_R$ и $\ln P_F$ от времени $t_{общ}$ выражается прямой линией, из наклона которой находят константы скорости k .

Физический смысл уравнений (16) и (17) становится понятнее, если переписать их в следующем виде:

$$P_R = m_f \exp [-k(t_{общ} - t_R^f)] = m_f \cdot \exp (-kt_{общ}) \quad (18)$$

$$P_F = m_f \exp [-k(t_{общ} - t_R^R)] = m_f \cdot \exp (-kt_{общ}) \quad (19)$$

Из (18) и (19) видно, что площади пиков прямо пропорциональны временам удерживания продукта при движении газа-носителя в прямом и в обратном направлениях, так что при строго одинаковой длине секций колонки-реактора ($l = l'$, рис. 5, а, б), все экспериментальные точки должны оказаться на одной прямой. При неравной длине секций колонки-реактора, например при $l' < l$, R -пики должны быть меньше F -пиков (и наоборот). В этом случае одинаковый наклон прямых (18) и (19) может рассматриваться как доказательство отсутствия вторичных эффектов (например, автокатализа выделяющейся водой или полимеризации олефинов, образующихся при дегидратации спиртов) в ходе превращения реагентана А в продукт В при различных временах контакта с активными центрами катализатора.

Нелинейный характер зависимостей $\ln P_R$ и $\ln P_F$ от времени $t_{общ}$ свидетельствует о более сложном механизме процесса и о наличии не одной, а нескольких лимитирующих стадий. Некоторые из них могут быть чисто физическими, например, обусловливаться медленной диффузией реагента из газовой фазы на поверхность катализатора или медленным массообменом продуктов между подвижной и неподвижной фазами. В частности, при изучении методом ГХИП дезаминирования аминоциклогексана на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 247°C [69] получены кинетические зависимости, типичные для случая двух последовательных реакций 1-го порядка. Применение ГХИП для исследования процессов с несколькими последовательно-параллельными стадиями 1-го порядка рассмотрено в [64], а для изучения одностадийных реакций дробного порядка — в [65].

Особый интерес представляет случай, когда продукт и реагент практически не сорбируются поверхностью катализатора и элюируются одновременно. Этот вариант рассмотрен на примерах окисления СО до CO_2 кислородом [66], гидрирования пропилена [65], гидродесульфурирования тиофена до бутана и бутенов [67]. При решении такого типа задач необходимо учитывать осложнения, связанные с диффузионным натеканием реагента на поверхность катализатора. Концентрацию продуктов или реагентов в фиксированный момент времени получают, измеряя высоту соответствующих хроматографических пиков. Концентрация реагентов зависит от времени, коэффициентов диффузии, массы катализатора, объемной скорости газа-носителя и скорости химической реакции. В свою очередь, концентрация продуктов зависит от скорости химической реакции, массы катализатора и объемной скорости газа-носителя. Выражение для константы скорости реакции выглядит следующим образом [67]:

$$k = \frac{v}{m_k} \ln \frac{1}{(1-x)}$$

где v — объемная скорость газа-носителя, m_k — масса катализатора, x — доля реагента, превращенного в продукт.

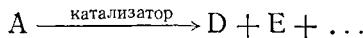
В частности, при изучении кинетики реакции по расходованию реагента получаем выражение [67]:

$$x = \frac{h_0^{(r)} - h^{(r)}}{h_0^{(r)}}$$

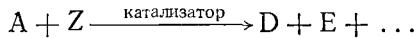
где $h_0^{(r)}$ — высота сигнала детектора, отвечающего исходной концентрации реагентов, $h^{(r)}$ — высота сигнала детектора, который отвечает концентрации реагента, прошедшего через слой катализатора.

3. Основные результаты использования метода ГХИП в кинетических исследованиях

Исследованные методом ГХИП реакционные системы относятся к двум типам:



где A — реагент, прочно сорбирующийся на поверхности катализатора и подвергающийся медленному разложению: D, E — детектируемые летучие продукты разложения реагента, и



где A, Z — реагенты, слабо сорбирующиеся на поверхности катализатора (один из них может быть газом-носителем, например, водородом); D, E — детектируемые летучие продукты реакции.

В первую группу входят реакции дегидратации низших спиртов (пропилового, изопропилового и *n*-бутилового [68]), дезаминации пропил-, изопропил- и циклогексиламинов [68, 69] на поверхности цеолита 13X и Al_2O_3 , а также катализитический крекинг кумола на цеолитах LaY и HY [64]. Вторая группа объединяет реакции окисления CO газообразным кислородом под действием Co_3O_4 , нанесенного на Al_2O_3 , модифицированный Ca^{2+} [66], гидрирование пропилена на платине (5% Pt на Al_2O_3) [65] и гидросульфурирования тиофена на поверхности катализаторов сложного состава, содержащих MoO_3 и Co_3O_4 [67].

Кинетика дегидратации спиртов изучена в области температур 179—385° С, подтвержден 1-ый порядок реакции, приведены доказательства отсутствия вторичных процессов на поверхности катализатора [68]. Найденные константы скорости и энергий активации довольно хорошо согласуются с литературными данными, полученными при использовании близких по составу катализаторов другими методами, в частности, методом ГХОП [24]. К сожалению, авторы работы [68], ранее активно использовавшие метод ГХОП, в том числе и для изучения кинетики дегидратации спиртов [25], не провели прямых экспериментов с одними и теми же реагентами и катализаторами с целью сравнительной оценки значений k и E_a , получаемых методами ГХОП и ГХИП. Единственный пример подобного сопоставления относится к реакции дезаминации на Al_2O_3 , при изучении которой методами ГХОП и ГХИП получены хорошо согласующиеся результаты [33].

Применение обращения потока газа-носителя позволило установить, что на цеолите 13X в области температур 297—424° С процессы дезаминации пропил-, изопропил- и циклогексиламинов описывается уравнением 1-го порядка с одной лимитирующей стадией, тогда как на активных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ циклогексиламин дезаминируется по схеме, включающей две последовательные реакции 1-го порядка. С помощью ГХИП можно легко определить численные значения констант скорости лимитирующих стадий, однако метод не позволяет решить, к какой именно стадии относится каждая из найденных констант [69].

Наиболее сложным процессом, исследованным методом ГХИП, является катализируемый цеолитами при 252—338° С крекинг кумола, изучению кинетики которого посвящена обширная литература (см. [64]). Установлено, что в зависимости от природы катализатора предложенная ранее кинетическая схема процесса [70] включает либо одну, либо две лимитирующих стадии, но, как и в рассмотренных ранее более простых случаях, метод ГХИП не позволяет определить, какие именно стадии являются лимитирующими.

Следует отметить, что сжатие полосы продуктов в свободном объеме реактора за счет изменения направления газа-носителя на противопо-

ложное приводит к потере информации о числе типов активных центров на поверхности катализаторов. При интерпретации результатов ГХИП такой вопрос даже не ставится, тогда как в работах по теории [15] и практическому использованию [10, 24, 25, 32] метода ГХОП большое внимание уделяется именно выявлению роли так называемых «быстрых» и «медленных» активных центров катализаторов.

В то же время положенный в основу ГХИП принцип обращения потока газа-носителя позволил расширить область применения парофазного газо-хроматографического анализа в кинетических исследованиях и включить в нее реакционные системы с реагентами, не удерживающими на слое адсорбента-катализатора, в том числе системы с двумя газообразными реагентами, ни один из которых не является газом-носителем. Показательна в этом отношении работа [66], посвященная изучению кинетики окисления CO молекулярным кислородом, катализируемого Co_3O_4 , который нанесен на цеолитный носитель, модифицированный Ca^{2+} . В этой работе экспериментально доказан 1-ый порядок реакции по CO, определены константы скорости реакции в области температур 168—279°C и установлено, что по мере увеличения содержания ионов кальция в составе катализатора (от ~0,4 до ~2,5 ммоль/г) энергия активации окисления CO пропорционально снижается (от ~33 до ~14 кДж/моль), а затем также линейно возрастает (до ~44 кДж/моль). Эти наблюдения наглядно иллюстрируют возможности использования ГХОП для оценки сравнительной активности катализаторов различного состава.

Возможности метода ГХИП отнюдь не ограничиваются исследованием кинетики процессов только 1-го порядка. Так, в работе [65] детально изучена реакция гидрирования пропилена водородом на катализаторе 5% платины на Al_2O_3 (газ-носитель — азот) при 136—166°C. Путем обработки экспериментальных данных численными методами установлен дробный порядок реакции по водороду, изменяющийся от 1,6 до 2,5 в зависимости от степени заполнения водородом поверхности катализатора.

Среди исследованных методом ГХИП химических реакций особый интерес представляет важное в промышленном отношении гидродесульфурирование тиофена до бутана и бутенов в токе водорода на алюмосиликатных катализаторах [67].

Существенно, что кинетические параметры диффузионных и адсорбционных процессов, не осложненных сопутствующими химическими реакциями, могут быть изучены и в независимых экспериментах с использованием метода ГХИП. Так, в [60—62] измерены коэффициенты диффузии в различных газах-носителях (H_2 , He , N_2) для ряда низших газообразных алканов и алкенов (как индивидуальных соединений, так и бинарных смесей) и найдена температурная зависимость коэффициентов диффузии. Применению метода ГХИП для измерения скоростей испарения жидких n -алканов C_5 — C_8 и спиртов C_1 — C_5 при 20—101°C и одновременному измерению коэффициентов диффузии их паров в гелии посвящена работа [63]. Адсорбция низших алканов и алкенов на Al_2O_3 изучена в [71], а десорбция органических растворителей (пентана, гексана, ацетона и уксусной кислоты) с поверхности Al_2O_3 исследована в работе [72].

Незначительные изменения в описанной выше методике проведения эксперимента позволили одновременно с измерением коэффициентов диффузии воздуха, кислорода, азота, аргона, CO_2 , а также низших газообразных алканов и алкенов в газе-носителе (гелии) определить также относительную молярную чувствительность детектора теплопроводности к названным соединениям, охарактеризовать критические объемы, диаметры молекул [73], параметры Леннарда-Джонса [74]. Методом ГХИП измерены коэффициенты активности метанола, этанола и n -пропанола в водных растворах различных концентраций при 50, 60 и 65°C соответственно [75]. В работе [76] обсуждается применение ГХИП для нахождения коэффициентов массопереноса, а также вихревой и про-

дольной диффузии гексана, гептана и октана в колонках, заполненных порапаком Р (газ-носитель — гелий).

Отметим, что для кинетического изучения достаточно быстрых процессов может оказаться полезным объединение принципов ГХИП и циркуляционного метода, предложенного в [77].

* * *

Изложенный в обзоре материал позволяет прийти к заключению, что газовая хроматография с остановками и изменением направления потока газа-носителя обладает большими и не раскрытыми еще до конца возможностями исследования кинетики химических реакций и медленных физических процессов (диффузия, испарение, сорбция) в хроматографических колонках-реакторах, а также перспективна для решения некоторых важных аналитических задач (определение примесей летучих соединений и общего содержания химических элементов в различных объектах, определение начального содержания реагирующего вещества).

Для дальнейшего развития и эффективного использования методов ГХОП и ГХИП необходима их оптимизация с использованием аппарата математического планирования эксперимента. Однако уже сейчас можно сказать, что оба рассмотренных метода являются удобным инструментом быстро развивающегося парофазного газо-хроматографического анализа реакционных систем [46, 50, 51].

ЛИТЕРАТУРА

1. Яновский М. И., Берман А. Д. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 87.
2. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980, с. 55.
3. Conder J. R., Young C. L. Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. Chichester: Wiley, 1979, p. 551.
4. Яновский М. И., Берман А. Д. В кн.: Итоги науки и техники. Серия «Хроматография». М.: Изд. ВИНТИ, 1978, т. 2, с. 123.
5. Laub R. J., Pecsok R. L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography. Chichester: Wiley, 1978, p. 237.
6. Хаухенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. М.: Мир, 1979.
7. Витенберг А. Г., Ноффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982.
8. Joffe B. V., Vutenberg A. G. Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography. N. Y.: Wiley, 1984.
9. Ноффе Б. В. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1663.
10. Phillips C. S. G., Hart-Davis A. J., Saul R. G. L., Wormald J. J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, p. 424.
11. Phillips C. S. G. In: Gas Chromatographia, Proc. Int. Symp. (Europe) 1970 (Publ. 1971), p. 1.
12. Phillips C. S. G., Walker M. J., McIlwrick C. R., Rasser P. A. J. Chromatogr. Sci., 1970, v. 8, p. 401.
13. Katsanos N. A., Hadzistelios I. J. Chromatogr., 1975, v. 105, p. 13.
14. Katsanos N. A., Karauskakis G., Karabasis I. Z. Ibid., 1977, v. 130, p. 3.
15. Katsanos N. A. Ibid., 1978, v. 152, p. 301.
16. Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Эмануэля Н. М., Сергеева Г. Б. М.: Наука, 1980, с. 27.
17. Lycurghiotis A. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 5, p. 453.
18. Scott R. P. W., Fowlis I. A., Welti D., Wilkins T. In: Gas Chromatography/Ed. by Littlewood A. B. London: The Institute of Petroleum, 1967, p. 318.
19. Cacace R., Perez G. Analyt. Chem., 1969, v. 41, p. 368.
20. Liebman S. A., Ahlstrom D. H., Nauman C. D., Pruder G. D., Averitt R., Levy E. J. Res. Develop., 1972, v. 23, № 12, p. 24.
21. Liebman S. A., Ahlstrom D. H., Creighton T. C., Pruder G. D., Averitt R., Levy E. J. Analyt. Chem., 1972, v. 44, p. 1411.
22. Walker J. Q., Wolf C. J. Ibid., 1973, v. 45, p. 2263.
23. Rossiter V. J. Chromatogr. Sci., 1978, v. 16, p. 462.
24. Lane R. M., Lane B. C., Phillips C. S. G. J. Catalysis, 1970, v. 18, p. 281.
25. Tseremegli A., Katsanos N. A., Hadzistelios I. Z. phys. Chem., 1982, B, 129, S. 21.
26. Hadzistelios I., Sideri-Katsanou H. J., Katsanos N. A. J. Catalysis, 1972, v. 27, p. 16.
27. Lycurghiotis A., Katsanos N. A., Hadzistelios I. Ibid., 1975, v. 36, p. 385.
28. Lycurghiotis A., Katsanos N. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 4, p. 221.

29. Katsanos N. A., Lycourghiotis A. Chim. Chronika, New Ser., 1976, v. 5, p. 137.
30. Lycourghiotis A., Katsanos N. A., Vattis D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 1979 v. 75, p. 2481.
31. Karaiskakis G., Lycourghiotis A., Vattis D., Katsanos N. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 15, p. 413.
32. Lycourghiotis A., Vattis D., Katsanos N. A. Z. phys. Chem. (Neue Folge), 1981, B, 126, S. 259.
33. Vattis D., Katsanos N. A., Karaiskakis G., Lycourghiotis A., Kotinopoulos M. J. Chromatogr., 1981, v. 214, p. 171.
34. Scott K. F., Phillips C. S. G. Ibid., 1975, v. 112, p. 61.
35. Scott K. F., Abdulla M. A. Hussein F. H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 1978, v. 74, p. 2873.
36. Abdulah M. A., Sulaiman S. T. J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, p. 381.
37. Scott K. F., Phillips C. S. G. J. Catalysis, 1978, v. 51, p. 131.
38. Katsanos N. A., Tsatsios A. J. Chromatogr., 1981, v. 213, p. 15.
39. Karaiskakis G., Katsanos N. A. Ibid., 1978, v. 151, p. 291.
40. Katsanos N. A., Karaiskakis G., Lycourghiotis A. Chromatographia, 1981, v. 14, p. 695.
41. Бремер Г., Венделандт К. П. Введение в гетерогенный катализ. М.: Мир, 1981, с. 83.
42. Shushunova A. F., Prokhorova L. Yu. J. Chromatogr., 1984, v. 283, p. 365.
43. Шушунова А. Ф., Прохорова Л. Ю. Нефтехимия, 1980, т. 20, № 1, с. 142.
44. Phillips C. S. G., McIlwrick C. R. Analyt. Chem., 1973, v. 45, p. 782.
45. Столяров Б. В. В сб.: Применение хроматографии в химии и химической промышленности. Тезисы докл. Всесоюз. конф. Пермь, 1981, с. 59.
46. Столяров Б. В., Коковина Л. А., Каццова Л. А. Журн. аналит. химии, 1985, т. 40, с. 535.
47. Березкин В. Г. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1348.
48. Grumbuller P., Maier W. F., Schleyer P. v. R., McKervey M. A., Rooney J. J. Chem. Ber., 1980, B, 113, S. 1989.
49. Березкин В. Г., Кругликова В. С., Ширяева В. Е. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 630.
50. Коковина Л. А., Столяров Б. В., Каццова Л. А., Мариничев А. Н. В сб.: Теория и практика хроматографии. Подготовка кадров. Тезисы докл. областной научной межвузовской конф. Куйбышев, 1984, с. 76.
51. Иоффе Б. В., Коковина Л. А., Столяров Б. В. Докл. АН СССР, 1986, т. 286, № 1, с. 117.
52. Kolb B., Pospisil P. Chromatographia, 1977, v. 10, p. 705.
53. Kolb B., Pospisil P., Jaklin M., Boege D. Chromatogr. Newsletter, 1979, v. 7, № 1, p. 1.
54. Иоффе Б. В., Резник Т. Л. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 2191.
55. Иоффе Б. В., Витенберг А. Г., Резник Т. Л. Там же, 1982, т. 37, с. 902.
56. Волков С. А., Сакодынский К. И. А. с. СССР 428761 (1974); Б. И., 1974, № 19, с. 14.
57. Katsanos N. A., Georgiadou I. Chem. Commun., 1980, p. 242, 640.
58. Katsanos N. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982, v. 78, p. 1051.
59. Katsanos N. A., Karaiskakis G. In: Advances in Chromatography, v. 24/Ed. by Giddings J. C., Grushka A., Cazes J., Brown R. P. New York: M. Dekker, 1984, p. 125.
60. Katsanos N. A., Karaiskakis G. J. Chromatogr., 1982, v. 237, p. 1.
61. Karaiskakis G., Katsanos N. A., Niotis A. Chromatographia, 1983, v. 17, p. 310.
62. Katsanos N. A., Karaiskakis G. J. Chromatogr., 1983, v. 254, p. 15.
63. Karaiskakis G., Katsanos N. A. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 3674.
64. Katsanos N. A., Kotinopoulos M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1985, v. 81, p. 951.
65. Katsanos N. A., Karaiskakis G., Niotis A. VIII Int. Congress on Catalysis, West Berlin, 1984, v. 3, p. 143.
66. Karaiskakis G., Katsanos N. A., Lycourghiotis A. Canad. J. Chem., 1983, v. 61, p. 1853.
67. Katsanos N. A., Karaiskakis G., Niotis A. J. Catalysis, 1985, v. 94, p. 376.
68. Karaiskakis G., Katsanos N. A., Georgiadou I., Lycourghiotis A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1982, v. 78, p. 2017.
69. Kotinopoulos M., Karaiskakis G., Katsanos N. A. Ibid., 1982, v. 78, p. 3379.
70. Campbell D. R., Wojciechowski B. W. J. Catalysis, 1971, v. 20, p. 217.
71. Karaiskakis G., Katsanos N. A., Niotis A. J. Chromatogr., 1982, v. 245, p. 21.
72. Karaiskakis G., Lycourghiotis A., Katsanos N. A. Chromatographia, 1982, v. 15, p. 351.
73. Karaiskakis G., Niotis A., Katsanos N. A. J. Chromatogr. Sci., 1984, v. 22, p. 554.
74. Karaiskakis G. Ibid., 1985, v. 23, p. 360.
75. Katsanos N. A., Karaiskakis G., Agathonos P. J. Chromatogr., 1986, v. 349, p. 369.
76. Dalas E., Karaiskakis G., Katsanos N. A., Gounaris A. Ibid., 1985, v. 348, p. 339.
77. Berezhkin V. G., Shiryaeva V. E. Ibid., 1972, v. 69, p. 25.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова