



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, Химические реакции в хроматографическом режиме,
Докл. АН СССР, 1962, том 146, номер 1, 152–155

<https://www.mathnet.ru/dan26961>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

19 мая 2025 г., 15:18:03



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, А. Л. РОЗЕНТАЛЬ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

При изучении химических превращений в потоке обычно стремятся поддерживать систему в стационарном состоянии, по возможности уменьшая градиенты концентраций реагирующих веществ (1). В этих условиях кинетика реакций в динамических условиях ближе всего к статической кинетике, но сохраняются все осложнения, характерные для последней.

В работах одного из авторов и О. М. Тодеса (2, 3) были рассмотрены особенности кинетики каталитических реакций до установления по всей шихте стационарного состояния и динамики адсорбции радиоактивных веществ, которая в кинетическом отношении может считаться моделью реакции, проводимой в условиях фронтальной хроматографии (4).

Кинетика нестационарных химических реакций с хроматографическим разделением приобрела особую актуальность в связи с появлением экспрессных методов изучения каталитических процессов с использованием импульсной проявительной хроматографии (5, 6). Как было показано в 1961 г., при движении реагирующих веществ через реактор, в котором одновременно с реакцией происходит хроматографическое разделение компонентов смеси, создаются столь необычные кинетические условия, что можно говорить об особых хроматографических режимах реакции, существенно отличающихся как от статических, так и от динамических режимов (7). Исследование дегидрирования циклогексана на нанесенном платиновом и некоторых сплавных катализаторах подтвердило осуществимость хроматографического режима и правильность выводов о своеобразных качественных особенностях химических реакций в этом режиме. В частности, была показана возможность снятия самоотравления продуктами реакции и необратимого проведения обратимых реакций (8).

При хроматографическом режиме отпадают многие осложнения, затрудняющие изучение истинной кинетики и стадийного механизма реакции. Этот режим в принципе может быть осуществлен при любом частном варианте хроматографии и для самых различных типов гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих в газовой фазе, в жидкой фазе и на поверхности твердых тел.

В настоящем сообщении излагается теория этого метода применительно к газовым процессам, проводимым в условиях проявительной хроматографии при импульсной подаче реагирующего вещества. При изучении реакции в хроматографическом режиме через колонку с неподвижной фазой длиной L с постоянной скоростью пропускают газ-носитель. Начиная с момента времени $t = 0$ к этому газу добавляют реагирующий газ и через малый промежуток времени t_0 прекращают эту добавку. Реагирующий газ увлекается газом-носителем в колонку, в которой происходит химический процесс. На выходе из колонки могут быть измерены степень превращения, форма кривой распределения концентраций исходного вещества и продуктов реакции. Особенно просто фиксируется время появления максимумов пиков t_L^{\max} . Ставится задача связать эти величины с константами химического процесса.

Из-за различия адсорбционных свойств исходных веществ и продуктов реакции молекулы последних непрерывно выводятся из зоны реакции, и в типичных случаях эффектами, связанными с присутствием в этой зоне небольшого числа молекул продукта, можно пренебречь, не делая существенной ошибки.

Ниже рассматривается гомогенная реакция первого порядка в газовом объеме и гетерогенно каталитическая реакция первого порядка по поверхностной концентрации адсорбированного реагирующего вещества. При этом поверхность предполагается однородной, степень заполнения поверхности — небольшой, а взаимодействие адсорбированных молекул в адсорбционном слое настолько слабым, что оно не изменяет адсорбционных коэффициентов и констант скоростей поверхностных реакций. В этих предположениях скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению реагирующего газа, а скорость десорбции — содержанию его на поверхности.

В теории хроматографии⁽⁹⁾ обычно пренебрегают пристеночными эффектами, краевыми эффектами, сжимаемостью газа, а также изменением скорости газа-носителя, вызванным вводом пробы. Пористость слоя и скорость газа-носителя считаются постоянными по длине колонки от $x = 0$ до $x = L$. В этой работе мы примем также, что можно не учитывать влияние диффузии газа.

Распределение концентраций газа по колонке удовлетворяет системе уравнений

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} + k_1 p + k_2 q = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_3 p - (k_2 + k_4) q, \quad (2)$$

где x — расстояние по шихте от места входа газа в колонку; p — число молекул реагирующего газа в единице объема газовой фазы (это число пропорционально парциальному давлению реагирующего газа); q — число адсорбированных молекул реагирующего газа, отнесенное к единичному объему газовой фазы, u — линейная скорость газа-носителя в колонке ($u = u_0/\varepsilon$, u_0 — линейная скорость газа-носителя до поступления в колонку, ε — пористость), k_1 , k_2 , k_3 , k_4 — соответственно константы скорости гомогенной реакции, гетерогенной каталитической реакции, адсорбции и десорбции. При адсорбции в пределах монослоя q и степень заполнения поверхности θ связаны соотношением¹

$$q = n_s \theta S \rho (1 - \varepsilon) / \varepsilon,$$

где n_s — число вакантных мест на единице поверхности; S — величина поверхности адсорбента, ρ — плотность адсорбента. Уравнение (1) является уравнением сохранения вещества с учетом химической реакции, уравнение (2) описывает кинетику сорбции.

Парциальное давление реагирующего газа до поступления в колонку является известной функцией времени $\varphi(t)$. Можно считать эту функцию равной нулю при $t = 0$ и $t \geq t_0$.

На входе в колонку должно быть выполнено условие баланса вещества $\frac{u_0}{\varepsilon} \varphi(t) = u p_{x=0}$ или, поскольку $\varepsilon u = u_0$,

$$\varphi(t) = p(x, t) \quad \text{при } x = 0. \quad (3)$$

В начальный момент времени колонка свободна от реагирующего газа. Первые молекулы реагирующего газа приходят в точку x в момент времени $t_x = ux$. Решение системы уравнений (1), (2) должно удовлетворять условию

$$p(x, t) = 0 \quad \text{при } t = t_x. \quad (4)$$

Рассмотрим прежде всего случай адсорбционного равновесия $k_3 \rightarrow \infty$, $k_4 \rightarrow \infty$, $k_3/k_4 = a$ (где a — адсорбционный коэффициент). В этом случае

$q = ap$, и уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial p}{\partial t} + u_p \frac{\partial p}{\partial x} + \gamma p = 0, \quad (5)$$

$$u_p = \frac{u}{1+a}, \quad \gamma = \frac{k_1 + ak_2}{1+a}. \quad (6)$$

Решением уравнения (5) является функция

$$p(x, t) = \varphi \left(t - \frac{x}{u_p} \right) \exp \left(-\gamma \frac{x}{u_p} \right). \quad (7)$$

При адсорбционном равновесии все молекулы исходного газа движутся по колонке с постоянной скоростью u_p . Молекулы из начала колонки приходят в точку x через время $t_x = x/u_p$. Величина u_p измеряется экспериментально, и из первого соотношения (6) возможно вычислить адсорбционный коэффициент. Из (7) следует, что уменьшение количества реагирующего вещества происходит по тому же закону, как в реакции первого порядка в статических условиях с константой γ . Зависимость логарифма доли неразложенного вещества на выходе газа из колонки от времени прохождения газа через колонку линейна. По наклону линии может быть найдена константа γ , после чего по второй из формул (6) вычисляется одна из кинетических констант k_1 или k_2 при условии, что другая константа равна нулю. В общем случае, когда $k_1 \neq 0$ и $k_2 \neq 0$, для определения этих констант следует производить измерения при различных температурах.

При изучении кинетики гетерогенных реакций в динамических условиях хроматографические эффекты, обусловленные различием скоростей движения компонентов газовой смеси через реактор, не могут быть обнаружены обычными методами (эти эффекты можно наблюдать специальными методами, например, прибавляя к газовому потоку импульс меченого газа). Из экспериментальных данных, полученных в динамических условиях, можно найти только произведение константы скорости реакции на адсорбционный коэффициент. При изучении кинетики реакции в хроматографическом режиме дополнительно к величинам, определяемым в динамическом реакторе, измеряется истинное время прохождения реагирующего вещества через колонку, а в результате можно вычислить и константу скорости реакции и адсорбционный коэффициент.

По графику зависимости $\ln \gamma$ от $1/T$ вычисляется наблюдаемая энергия активации E_n . В случае, когда реагирующее вещество сильно адсорбируется на поверхности и $a \gg 1$, $\gamma = k_1/a + k_2$; если происходит только гетерогенная реакция и $k_1 = 0$, то E_n равна истинной энергии активации $E_{ист}$; если происходит только гомогенная реакция и $k_2 = 0$, то $E_n = E_{ист} + Q_{адс}$. В случае слабой адсорбции реагирующего вещества, когда $a \ll 1$ и $\gamma = k_1 + ak_2$, измерения в хроматографическом режиме приводят к тем же результатам, что и измерения в обычных динамических условиях; для гомогенной реакции $E_n = E_{ист}$, для гетерогенной реакции $E_n = E_{ист} - Q_{адс}$.

Уравнение (5) и его решение (7) остаются справедливыми и для энергетически неоднородной поверхности при условии, что степень заполнения для любой группы участков мала, однако в этом случае усложняется связь между наблюдаемой и истинной энергией активации.

Обратимся к случаю, когда константы скорости адсорбции и десорбции соизмеримы с константами скоростей реакции. Решение уравнений (1), (2) для случая $k_1 = k_2 = 0$ приведено в (10). статье (11) учтены диффузионные эффекты при адсорбции. Решение уравнений (1), (2) с учетом химической реакции можно получить обычными методами (12).

Относительное количество непровагировавшего газа в точке x , g/g_0 определяется соотношением

$$g/g_0 = \int_{t_x}^{\infty} p(x, t) dt / \int_0^{t_0} \varphi(t) dt.$$

Из уравнений (1), (2) можно установить, что

$$g/g_0 = \exp(-\mu x/u), \quad (8)$$

где μ представляет собой следующую комбинацию кинетических констант

$$\mu = \frac{k_1 k_2 + k_1 k_4 + k_2 k_3}{k_2 + k_4}. \quad (9)$$

Если длительность ввода реагирующего газа в колонку t_0 близка к нулю, то для моментов времени t , значительно превышающих t_0 , функция $p(x, t)$, найденная решением уравнений (1), (2), записывается в виде

$$p(x, t) = \frac{2g_0 k_3 k_4 \exp[(k_2 - k_1 + k_3 - k_4)x/u - (k_2 + k_4)t] I_1(z)}{uz}, \quad (10)$$

$$z = 2 \sqrt{k_3 k_4 \frac{x}{u} \left(t - \frac{x}{u}\right)},$$

где $I_1(z)$ — функция Бесселя первого порядка первого рода от мнимого аргумента.

В области больших значений аргумента для функции Бесселя можно принять асимптотическое выражение

$$I_1(z) = \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}},$$

после чего можно установить, что для значений x , удовлетворяющих соотношению

$$\frac{x}{u} > \frac{3(k_2 + k_4)}{k_3 k_4},$$

функция $p(x, t)$ достигает максимума при значении t_x^{\max} , определяемом формулой

$$t_x^{\max} = \frac{x}{u} + \frac{k_3 k_4 x}{2(k_2 + k_4)^2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3u(k_2 + k_4)}{k_3 k_4 x}}\right). \quad (11)$$

Время выхода максимума пика из колонки можно найти экспериментально. Определяя скорость движения пика и степень превращения при варьируемой скорости газа-носителя и используя формулы (8)—(11), можно вычислить константы сорбции и химической реакции.

Во многих технически важных топахимических и каталитических процессах (например, в кипящем слое пылевидных частиц) состав газа вокруг частицы изменяется во времени; при лабораторном исследовании подобных процессов необходимо изучить кинетику реакции при быстро изменяющемся, контролируемом составе газа вокруг частицы. Такого рода возможности открывает хроматографический режим проведения реакции. В частности, как показывает настоящее рассмотрение, трудная экспериментальная задача одновременного определения кинетики сорбции и кинетики реакции может быть сравнительно просто решена при осуществлении реакции в хроматографическом режиме.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Темкин, С. Л. Киперман, П. С. Лукьянова, ДАН, 74, 763 (1950); Г. П. Корнейчук, М. Я. Рубаник, Кинетика и катализ, 3, № 4, 633 (1961). ² С. З. Рогинский, О. М. Годес, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 4, 381. ³ С. З. Рогинский, О. М. Годес, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 5, 475. ⁴ С. З. Рогинский, О. М. Годес, Радиохимия, 4, в. 1, 39 (1962). ⁵ R. J. Kokes, H. Tobin, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 77, № 22 (1955). ⁶ Г. А. Газиев, О. В. Крылов и др., ДАН, 140, № 4, 863 (1961). ⁷ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, ДАН, 140, № 5, 1125 (1961). ⁸ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, 3, № 2 (1962). ⁹ J. J. Van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956). ¹⁰ А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов, Я. Л. Забужинский, ЖФХ, 19, 253 (1945). ¹¹ L. Lapidus, N. R. Amundson, J. Phys. Chem., 56, 984 (1952). ¹² А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Дифференциальные уравнения математической физики, 1953.