

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Химические реакции в хроматографическом режиме, *Докл. АН СССР*, 1961, том 140, номер 5, 1125–1127

<https://www.mathnet.ru/dan25653>

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: 18.97.14.85

18 мая 2025 г., 18:56:15



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, М. И. ЯНОВСКИЙ  
и Г. А. ГАЗИЕВ

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

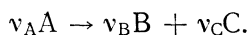
Химические реакции, проводимые в потоке в соприкосновении с поверхностью конденсированной фазы, вначале всегда сопровождаются хотя бы частичным разделением компонентов реакционной смеси. Это разделение может происходить при химических реакциях: 1) газов и жидкостей, катализируемых твердыми телами; 2) газов и жидкостей, гомогенно реагирующих в присутствии твердых тел, способных поглощать в различной степени компоненты реакционной смеси; 3) газов и паров, гомогенно реагирующих над поверхностями жидкостей, растворяющих отдельные компоненты; 4) при топохимических реакциях твердых тел в потоке и т. д.

В условиях обычного длительного динамического опыта хроматографические эффекты являются начальными искажениями, которые через некоторое время исчезают. После этого в каждом сечении, перпендикулярном направлению потока, устанавливается постоянное соотношение концентраций исходных веществ и продуктов, которое соответствует стационарному течению процесса в динамических условиях.

Используя специальные приемы аналитической хроматографии, можно создать условия, при которых разделение происходит большую часть времени прохождения веществ через реакционный прибор. При этом, как будет видно из дальнейшего, разделение может оказывать существенное влияние на характер химических процессов, и поэтому можно говорить об особых хроматографических режимах проведения химических реакций.

При анализе химических процессов в хроматографическом режиме ограничимся случаем, когда скорость химического процесса значительно меньше скорости массообмена между фазами. За основу возьмем наиболее простой и наглядный случай реакции порции вещества, вводимого в виде импульса в поток газа-носителя, поступающего в реактор. Такой метод проведения реакции начал приобретать значение в последнее время при исследовании каталитических процессов (1, 2).

Рассмотрим реакцию



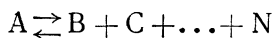
Введем в поток смесь  $A + B + C$ . Примем, что коэффициенты распределения  $b_i$  веществ между двумя фазами неодинаковы.

При  $b_A < b_B < b_C$  на некотором расстоянии от ввода в реактор должны оформиться 3 полосы (рис. 1а). При отсутствии реакции эти полосы будут перемещаться вдоль реактора, постепенно раздвигаясь. В случае реакции в зоне А непрерывно генерируются вещества В и С, которые будут образовывать своеобразные шлейфы сзади полосы реагирующего вещества А (рис. 1б). При  $b_A > b_B > b_C$  реагирующее вещество А будет посылать вперед В и С (рис. 1в). Случай  $b_B < b_A < b_C$  изображен на рис. 1г.

Таким образом, несмотря на наличие всех компонентов в исходной смеси и генерации продуктов в ходе реакции при хроматографическом режиме будет наблюдаться более или менее полное отделение продуктов от исходного реагирующего вещества. Заметим, что описываемая картина должна быть

качественно одной и той же для гомогенных и гетерогенных реакций. Образование зон индивидуальных компонентов исходной реакции и любых находящихся в системе посторонних веществ приводит к ряду специфических особенностей хроматографического режима. Рассмотрим некоторые из них:

### 1. Обратимые реакции типа



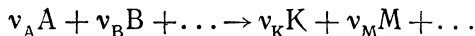
При  $b_i \neq b_N$  хотя бы для одной пары продуктов реакция идет только слева направо. Интересно отметить, что только при  $b_B = b_C = \dots b_N$  реакция в хроматографическом режиме может протекать в обоих направлениях и сохранять свою обратимость. Особенности этого случая видны уже на простейшем примере реакции изомеризации



При запуске в реактор вещества А (при  $b_A < b_B$ ) полоса А будет сопровождаться «шлейфом» из В, из которого в свою очередь будет образовываться А. Таким образом по количеству непрореагировавшего А можно определить скорость прямой реакции.

При одновременном запуске А и В картина существенно не изменится и одновременно в полосе А будет идти практически необратимо прямая реакция, а в полосе В — обратная реакция.

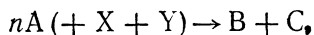
### 2. Реакция с участием 2 и более исходных веществ



При неравенстве коэффициентов распределения хотя бы для одной пары исходных веществ,  $b_i \neq b_j$ , через некоторое время, требующееся для раз-

деления соответствующих полос, реакция прекратится. Напротив, реакция, требующая участия 2 и более молекул одного вещества ( $nA \rightarrow B + C + \dots$ ), возможна \*, так как при этом не будет происходить расщепление полосы исходных веществ. До сих пор мы рассматривали общий случай протекания химических реакций в хроматографическом режиме. Остановимся подробнее на некоторых частных случаях:

а) Гомогенная реакция с участием активных примесей (ингибиторов, инициаторов и ядов):



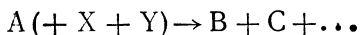
где X и Y — активные примеси.

При обратимой сорбции X и Y и  $b_A \neq b_X$ ,  $b_A \neq b_Y$  явления ингибирования и иницирования должны исчезать из-за отсутствия X и Y в зоне А. Это же справедливо в том случае, когда ускорение или торможение реакции по любому механизму вызывается продуктами реакции. Положительный и отрицательный автокатализ одинаково невозможен в хроматогра-

\* Типичным примером бимолекулярной реакции, осуществимой в хроматографическом режиме, является  $HJ + HJ \rightarrow J_2 + H_2$ .

фическом режиме. Влияние хроматографического режима на особенности цепных реакций (пределы, кинетика и т. д.) заслуживает отдельного рассмотрения.

б) Гетерогенный катализ в присутствии летучих контактных ядов



В этом случае следует отдельно рассматривать обратимую и необратимую адсорбцию X, Y. При обратимой адсорбции ни X, ни Y не будут оказывать влияния ввиду их отсутствия в зоне реакции.

При необратимой адсорбции отравляющее действие яда будет ограничено зоной, определяемой количеством вводимого яда в вводимой порции и емкостью катализатора по отношению к яду. После того как полоса A пройдет отравленную зону, действие яда прекратится. Многократный запуск пробы приведет к постепенному расширению отравленной зоны. Опыты подобного рода позволяют выяснить характер отравляющего действия яда. Вследствие отсутствия в зоне реакции продуктов кинетические закономерности гетерогенного катализа значительно упрощаются. Так, в кинетике реакций на однородных и неоднородных поверхностях в выражениях для скоростей реакции отсутствуют члены, учитывающие адсорбцию продуктов и обратимых ядов (промоторов). Благодаря этому из температурной зависимости константы скорости получается значение энергии активации, более близкое к истинной. В частности, при ленгмюровской кинетике в  $E_{\text{набл}}$  исчезают в качестве слагаемых теплоты адсорбции сильно адсорбирующихся продуктов реакции и обратимых контактных ядов. В зависимости от заполнения  $\theta_A$  возможны 2 случая:

$$\begin{aligned} E_{\text{наблхр}} &= E_{\text{ист}} - \nu_A Q_A \quad (\text{при } \theta_A \ll 1); \\ E_{\text{наблхр}} &= E_{\text{ист}} \quad (\text{при } \theta_A = 1), \end{aligned}$$

где  $Q_A$  — теплота адсорбции реагирующего компонента A.

Таким образом, проводя реакцию обычным стационарным динамическим методом и в импульсном проявительном варианте хроматографического режима, можно выявить влияние самоторможения процесса продуктами реакции.

Выше мы рассматривали хроматографический режим для случая, когда скорость каталитической реакции была значительно меньше скорости адсорбции. В ряде случаев скорость гетерогенного каталитического процесса определяется скоростью адсорбции. Такие реакции удобно изучать, проводя их в слое, в хроматографическом режиме. Для этого в колонку впрыскивается порция одного из компонентов исходной реагирующей смеси. Течение реакции будет определяться последовательностью впуска реагирующих компонентов и характером связи их с поверхностью. Меняя эту последовательность, можно установить истинный механизм процесса. Особенно перспективно комбинирование метода меченых атомов с хроматографией.

В ближайшее время предполагается опубликовать экспериментальные данные по изучению закономерностей каталитических процессов, проводимых в хроматографическом режиме.

Институт химической физики  
Академии, наук СССР

Поступило  
7 VI 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., 64, № 6, 769 (1960).  
<sup>2</sup> W. Hall, D. MacIver, H. Weber, Ind. and Eng. Chem., 52, № 5, 421 (1960).