

Т. В. АНТИПИНА, В. В. ЮЩЕНКО

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ В ИМПУЛЬСНОМ МИКРОМЕТОДЕ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 27 X 1969)

В последнее время импульсный микрокаталитический метод (и.м.к.м.) широко используется для оценки активности катализаторов и изучения кинетики гетерогенно-каталитических процессов. Для описания кинетики реакций первого порядка обычно используется уравнение (1):

$$kK = \frac{F_0}{273Rm} \ln \frac{1}{1-y}, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости,  $K$  — константа адсорбционного равновесия,  $F_0$  — скорость газа-носителя, приведенная к нормальным условиям,  $y$  — степень превращения,  $m$  — навеска катализатора. Уравнение (1) выведено для частного случая линейной изотермы адсорбции компонентов реакции, независимости  $y$  от исходного давления реагирующего вещества  $p_0$ , формы импульса на входе в каталитическую колонку и отсутствия торможения продуктами реакции. Однако экспериментальные доказательства возможности использования уравнения (1), как правило, отсутствуют.

Для реакции крекинга кумола на различных катализаторах нами было показано (2), что наблюдаемый порядок реакции при увеличении дозы кумола  $g$  изменяется от первого (независимость  $y$  от  $g$ ) к дробному. Кроме того, отсутствие эффекта торможения бензолом как продуктом реакции было установлено только для области независимости  $y$  от  $g$ . Следовательно, экспериментально было показано, что использование уравнения (1) ограничено. Поэтому целесообразно рассмотреть уравнение, описывающее кинетику каталитических реакций типа  $A_1 \rightarrow \sum_{i=2}^N \nu_i b_i$ , тормозящихся продук-

тами, протекающих в условиях и.м.к.м., причем  $\tau_0 = t_0 / t_R \gg 1$ , где  $t_0$  и  $t_R$  — длина импульса и время удерживания  $A_1$ , соответственно (3). Импульс прямоугольной формы состоит из  $A_1$ , исходное давление —  $P_0$ , общее давление в системе  $P_p = P_0 + P_{\text{газ}}$ . Каждый элементарный объем импульса движется, не обмениваясь с соседними. Если адсорбция компонентов реакции подчиняется изотерме Лэнгмюра, скорость реакции пропорциональна адсорбированному количеству  $A_1$  и объемная скорость подачи исходной смеси  $F_p P_0 / RT_p$ , где  $F_p$  — скорость газа-носителя при температуре опыта  $T_p$ , то выражение для кажущейся константы скорости:

$$\alpha = \frac{F_p}{mRT_p} \left[ \ln \frac{1}{1-y} - \beta y \right], \quad (2)$$

где  $\beta$  — коэффициент торможения, связанный с наблюдаемым порядком реакции. В условиях и.м.к.м.  $P_0 \ll P_p$  и  $P_0 / P_p \ll 1$ . Для случая сильного торможения одним из продуктов ( $A_2$ ):  $b_2 \gg b_i$  и  $b_2 \gg 1 / P_p$  и при  $\nu_2 = 1$  имеем:

$$\alpha = kb_1 / (1 + b_2 P_0), \quad \beta = (b_2 - b_1) P_0 / (1 + b_2 P_0). \quad (3)$$

При  $\beta = 0$  (торможение продуктами отсутствует) уравнение (2) и (1) совпадают.



При использовании уравнения (3)  $\alpha$  и  $\beta$  определяются как отрезок на оси ординат и угловой коэффициент в координатах  $F_0 \ln \frac{1}{1-y} - F_0 y$ , если  $P_0, T_p = \text{const}$ . Из выражения (3) видно, что с увеличением  $P_0$   $\alpha$  уменьшается, а  $\beta$  возрастает.

Энергия активации зависит от наблюдаемого порядка реакции. Для первого порядка: малые  $P_0, b_2 P_0 \ll 1$ , и  $E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - Q_1$ . При больших  $P_0$ , в условиях предельно дробного порядка,  $b_2 P_0 \gg 1$ ,  $\alpha = k b_1 / b_2 P_0$ ,

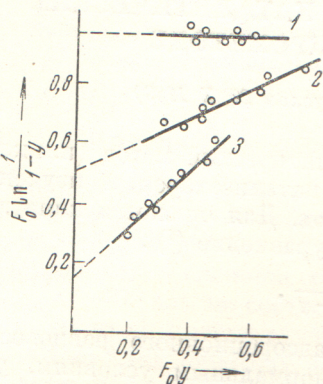


Рис. 1. Кинетика крекинга кумола на гидроксофториде алюминия 480°С для доз (μмол.): 1 — 1,75; 2 — 5,2; 3 — 26,0

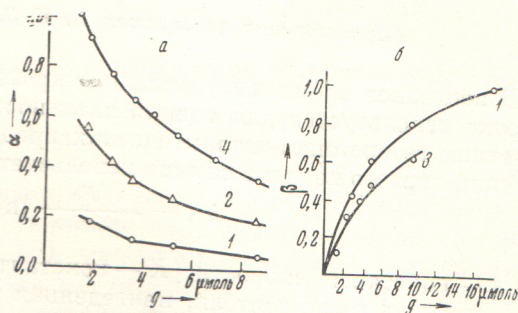


Рис. 2. Зависимости кажущейся константы скорости (ммоль/г·атм·сек) (а) и коэффициента торможения (б) от дозы кумола при различной температуре: 1 — 370°, 2 — 410°, 3 — 425°, 4 — 466°

и  $E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - Q_1 + Q_2$ . Следовательно, увеличение  $P_0$  приводит к возрастанию  $E_{\text{каж}}$  от  $E_{\text{ист}} - Q_1$  до  $E_{\text{ист}} - Q_1 + Q_2$  и разница определит теплоту адсорбции тормозящего продукта.

Экспериментальные данные кинетики крекинга кумола хорошо обрабатываются в координатах уравнения (2) для случая  $0 < \beta \leq 1$  (рис. 1, 2, 3) и  $\beta = 0$  (рис. 1, 1). Зависимость  $\alpha$  и  $\beta$  от  $P_0$  (т. е. от дозы кумола) была изучена при  $T_p = \text{const}$ . Для всех фторсодержащих катализаторов установлено уменьшение кажущейся константы скорости,  $\alpha$  с увеличением  $P_0$  ( $g_0 = 0,86 - 35$  μмол.). На рис. 2а приведена зависимость  $\alpha$  от дозы кумола. Величины коэффициента торможения  $\beta$ , связанного с наблюдаемым порядком реакции, уменьшались при уменьшении  $P_0$  (рис. 2б). Для больших

Таблица 1

Образец	Доза кумола $g$ , μмол.	Коэффициент торможения $\beta$	Энергия активации $E_{\text{каж}}$ (ккал/моль), по уравнению	
			(2)	(1)
Гидроксофторид алюминия, 62,5% F; $Q_2 = 14$ *	1,72	0,0	19,0	19,0
	17,20	0,95	32,0	19,5
	26,00	1,0	32,5	19,0
Гидроксофторид алюминия, 28,5% F; $Q_2 = 13,4$	1,72	0,0	18,5	18,0
	3,45	0,4	20,0	18,5
	8,60	0,8	27,0	18,0
	26,00	1,0	32,4	18,5
Фторированная окись алюминия, 1,6% F; $Q_2 = 13,5$	1,72	0,0	19,0	19,0
	5,20	0,4	24,5	18,5
	17,50	1,0	32,5	18,0

\* Теплота адсорбции бензола из кинетических данных  $Q_2$  (ккал/моль) =  $E_{\text{каж. } \beta = 1,0} - E_{\text{каж. } \beta = 0}$ .



$P_0$  ( $g \geq 26$   $\mu\text{мол.}$ ) значения  $\beta$  близки к единице и не зависели от температуры опыта. Для малых  $P_0$  ( $g \leq 5$   $\mu\text{мол.}$ )  $\beta$  также не зависит от температуры выше  $430^\circ$  на фторсодержащих образцах. Для промежуточного значения доз кумола наблюдалась температурная зависимость  $\beta$ .

Значения  $E_{\text{каж}}$  в условиях наблюдаемого первого порядка ( $g \leq 1,75$   $\mu\text{мол.}$ ,  $\beta = 0$ ) для фторсодержащих катализаторов равны 18—19 ккал/моль. При увеличении дозы  $\beta$  возрастает, наблюдаемый порядок реакции становится дробным,  $E_{\text{каж}}$  возрастает (табл. 1). Следовательно, использование уравнения (2) дало возможность экспериментально установить зависимость  $E_{\text{каж}}$  от степени дробности наблюдаемого порядка реакции.

Важно заметить, что уравнение (1) оказалось не чувствительным к изменению наблюдаемого порядка реакции (табл. 1). Существенно, что изменение наблюдаемого порядка от дробного к первому сопровождается не только изменением  $E_{\text{каж}}$ , но и коэффициента торможения  $\beta$ . Поэтому только при условии  $\beta = \text{const}$  изменение  $E_{\text{каж}}$  может служить критерием перехода протекания реакции из кинетической области во внутридиффузионную.

Таким образом, предложенное уравнение может быть использовано для описания кинетики каталитических реакций, тормозящихся продуктами, в широком интервале изменения давления реагирующего вещества в исходном импульсе и наблюдаемого порядка реакции. Это дает возможность изучать кинетические закономерности каталитических реакций в малоизученной промежуточной области, ограниченной значениями коэффициентов торможения  $\beta = 0$  и  $\beta = 1,0$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
8 VII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. W. Bassett, H. W. Nabgood, J. Phys. Chem., 64, 6, 769 (1960). <sup>2</sup> В. В. Ющенко, Т. В. Антипина, Вестн. Московск. ун-в., Химия, № 4 (1969); ЖФХ, 43, № 11, 2982 (1969). <sup>3</sup> T. Hattori, Y. Murakami, J. Catal., 10, 2, 114, 127 (1968).