

В. В. САДОВНИКОВ, М. У. КИСЛОК

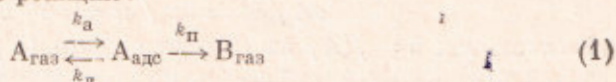
ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 12 I 1970)

В работах, посвященных теоретическому обоснованию импульсного метода (¹⁻⁶), исследователи исходили из двух существенных предпосылок: во-первых, считали, что реакция протекает только в то время, пока импульс проходит по слою катализатора, во-вторых, при выводе уравнений пренебрегали изменением во времени степени заполнения поверхности реагирующими веществами и расходом их из газовой фазы на создание необходимых поверхностных концентраций. Однако указанные предпосылки не всегда выполняются в реальных каталитических реакциях. Так, Бетт и Холл (⁷) экспериментально установили, что в реакции нулевого порядка продукты реакции продолжают десорбироваться в газовую фазу в течение продолжительного времени после прохождения импульса по слою катализатора. В работе (⁸) показано, что лимитирующая стадия реакции нулевого порядка по одному из исходных компонентов может практически целиком протекать в промежутке между импульсами. Кроме того, в работе (⁸) установлено, что если число молекул в импульсе меньше числа активных центров на поверхности катализатора, реакция нулевого порядка не может реализоваться, и нулевой порядок, определенный проточно-циркуляционным методом, изменяется до первого при изучении реакции импульсным методом.

Поэтому в настоящей работе сделана попытка получить уравнения для описания скоростей гетерогенных каталитических реакций импульсным методом без указанных выше предпосылок, а также показать, какую новую информацию может дать импульсный метод по сравнению с проточным и проточно-циркуляционным методами.

Рассмотрим простейшую реакцию:



где k_a (см³/моль·сек), k_d (сек⁻¹) и k_p (сек⁻¹) — константы скорости адсорбции, десорбции и поверхностного акта.

Введем следующие допущения: а) поверхность катализатора однородна, т. е. k_a ; k_d и k_p не зависят от θ — степени заполнения поверхности веществом А; б) объемная скорость потока газа-носителя, ω (см³/мин) равна скорости потока при прохождении импульса по слою катализатора; в) реакция протекает только гетерогенно; г) объем катализатора (V_k) значительно меньше объема импульса (V_n); д) форма импульса на входе в реактор прямоугольна, т. е.

$$A(0, t) = A_0 \text{ при } 0 \leq t \leq V_n / \omega; \quad A(0, t) = 0 \text{ при } t < 0, t > V_n / \omega. \quad (2)$$

Импульсу, как показано в работе (⁴), можно придать форму, близкую к прямоугольной. Допущения б), в) и г) почти всегда реализуются.

Поскольку концентрации исходного вещества и продукта реакции при прохождении импульса по слою катализатора являются функциями как координаты x , так и времени t , уравнения необходимо записать в частных

производных:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\omega}{S\kappa} \frac{\partial A}{\partial x} = ZS_{уд}\rho [k_d\theta - k_a A (1 - \theta)], \quad (3')$$

$$\partial\theta / \partial t = k_a A (1 - \theta) - (k_d + k_n)\theta, \quad (3'')$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\omega}{S\kappa} \frac{\partial B}{\partial x} = k_n\theta ZS_{уд}\rho, \quad (3''')$$

где A, B — концентрации вещества в газовой фазе, мол/см³; x — расстояние от начала слоя катализатора, см; t — время от момента соприкосновения фронта импульса со слоем катализатора ($x=0$), сек; S — площадь сечения реактора, см²; Z — максимальное число молей A , которое может адсорбироваться на 1 м² поверхности катализатора, мол/м²; $S_{уд}$ — удельная поверхность катализатора, м²/г; ρ — насыщенный вес катализатора, г/см³; κ — доля поперечного сечения, не занятая катализатором.

Данная система нелинейных дифференциальных уравнений является основной для импульсного метода и может быть решена численными методами, т. е. по экспериментально найденным функциям $A(l, t)$ и $B(l, t)$ (где l — длина слоя катализатора, см) можно определить k_a, k_d и k_n . Но при некоторых допущениях может быть найдено также и аналитическое решение. Введем новые функции:

$$\bar{A}(x) = \omega \int_0^\infty A(x, t) dt; \quad \bar{B}(x) = \omega \int_0^\infty B(x, t) dt; \quad \bar{\theta}(x) = \int_0^\infty \theta(x, t) dt \quad (4)$$

так, чтобы $\bar{A}(x)$ и $\bar{B}(x)$ имели физический смысл количества вещества, вышедшего за слой длиной x за бесконечное время. Тогда

$$\partial \bar{A} / \partial t = \partial \bar{B} / \partial t = \partial \bar{\theta} / \partial t = 0. \quad (5)$$

Рассмотрим случай, когда

$$\theta \ll 1. \quad (6)$$

Подставляем (4) в (3') и (3''), решая совместно (3') и (3'') при условии (6) и интегрируя по x от 0 до l получим:

$$\bar{A} = \bar{A}_0 \exp \left(- \frac{k_a k_n}{k_n + k_d} ZS_{уд}\rho \frac{V_n}{\omega} \kappa \right), \quad (7)$$

где $Sl = V_n$; $\bar{A}_0$ имеет физический смысл полного количества вещества A (в молях), вошедшего в слой катализатора за бесконечное время, т. е. $A_0 V_n$, $\bar{A}$ — полного количества вещества, вышедшего за слой катализатора объемом V_n за бесконечное время.

В проточном реакторе выполняются условия стационарности:

$$\partial A / \partial t = \partial B / \partial t = \partial \theta / \partial t = 0. \quad (5')$$

Рассчитывая $\theta = f(A)$ из (3'') при учете (5') и (6), подставляя это значение в (3) и интегрируя по x от 0 до l , получим:

$$A = A_0 \exp \left(- \frac{k_a k_n}{k_n + k_d} ZS_{уд}\rho \frac{V_n}{\omega} \kappa \right), \quad (7')$$

где A_0 и A — концентрации на входе и выходе из реактора. Уравнение (7') совпадает по форме с уравнением (7), но для его выполнимости, как видно из совместного решения (3''), (5') и (6), необходимо, чтобы

$$k_d + k_n \gg k_a A. \quad (8)$$

Основным условием выполнимости уравнения (7) является следующее:

$$A_0 V_n \ll ZS_{уд} V_n. \quad (8')$$

Причем условие (8') не предполагает соотношения между константами скоростей, налагаемых условием (8), потому что в импульсном реакторе не обязательно установление стационарных концентраций. Поскольку в левой части уравнения (8') выражено число молей в импульсе, а в правой — максимальное число молей вещества A , которое может адсорбироваться на слое катализатора объемом V_n , то очевидно, что при условии (8') будет реализоваться и условие (6). Уравнение, аналогичное (7), рассмот-

рено в работе (°), однако условия его применимости (8') не оговорены. Таким образом, при одних и тех же температурах ω и A_0 в импульсном реакторе можно получить первый порядок по A (при выполнении неравенства (8')), а в проточном (и проточно-циркуляционном) реакторах — нулевой (при обратном знаке неравенства (8)) и в уравнение для расхода исходного вещества, которое запишется в этом случае формулой

$$A = A_0 - k_n Z S_{уд} \rho \frac{V_k}{\omega} \kappa, \quad (9)$$

войдут константы, отличающиеся от тех, которые вошли в уравнение (7).

Уравнение (7) получено для интегрального замера количества непрореагировавшего вещества A на выходе из реактора. Однако возможен и дифференциальный (по времени) метод замера концентраций $A(l, t)$ и $B(l, t)$ непосредственно на выходе из реактора. Целесообразно показать допущения, при которых такие замеры дадут информацию о k_a , k_d , k_n .

Допустим вначале, что фронт импульса не прямая 1, а некоторая экспонента 2 (см. рис. 1а):

$$A(0, t) = A_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{r}\right) \right], \quad (10)$$

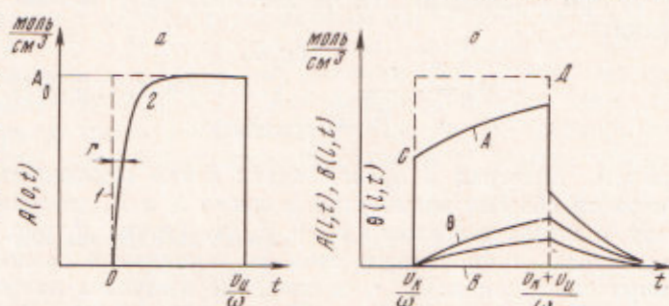


Рис. 1. Изменение $A(0, t)$ на входе в реактор (а) и $A(l, t)$, $B(l, t)$ и $\theta(l, t)$ на выходе из реактора (б)

где r — ширина фронта импульса. Передний фронт импульса проходит по чистой поверхности катализатора, поэтому скорость адсорбции значительно превышает скорость десорбции:

$$k_a A(1 - \theta) Z S_{уд} \rho \gg k_d \theta Z S_{уд} \rho \quad (11)$$

и тогда решением уравнения (3') при интегрировании его от 0 до l и при условиях (6), (10) и (11) будет

$$A = A_0 \exp\left\{-\frac{k_a Z S_{уд} \rho \kappa}{\omega} \left[1 - \exp\left(-\left(t - \frac{Sl}{\omega}\right)/r\right)\right]\right\}. \quad (12')$$

При $r \rightarrow 0$ кривая 2 перейдет в прямую 1 (см. рис. 1а), а уравнение (12') при $t > Sl/\omega$ в уравнение

$$A = A_0 \exp(-k_a Z S_{уд} \rho \kappa V_k / \omega) \quad (12)$$

и, подставляя в это равенство значение A в точке C (см. рис. 1б), найдем $k_a Z$ вне зависимости от k_n и k_d .

Через время $t = (V_k + V_n) / \omega$ (см. рис. 1б) парциальное давление A резко уменьшается до значения, характеризуемого отношением скоростей десорбции A и уноса его газом-носителем.

Если пренебречь скоростью адсорбции A после прохождения импульса по слою катализатора и производными $\partial A / \partial x$ и $\partial B / \partial x$, то интегрируя (3'') от $\theta = \theta_0$ при $t = V_k / \omega$ до $\theta = \theta$ при $t = (V_k + V_n) / \omega$, подставляя полученное значение в (3') и (3'''), интегрируя их от $A = 0$ и $B = 0$ при $t = V_k / \omega$, до $A = A$ и $B = B$ при $t = (V_k + V_n) / \omega$, разлагая полученное выражение в ряд и учитывая первые два члена, получим для точки $(l, (V_k + V_n) / \omega)$, (точка D , рис. 1б):

$$A(l, (V_k + V_n) / \omega) = k_d \theta_0 Z S_{уд} \rho V_n \kappa / \omega, \quad (13')$$

$$B(l, (V_k + V_n) / \omega) = k_n \theta_0 Z S_{уд} \rho V_n \kappa / \omega, \quad (13'')$$

где θ_0 — максимальная степень заполнения поверхности во время импульса. Поскольку в этом случае уравнения (3') и (3''') имеют одинаковый вид и концентрации A и B в точке $(l, (V_k + V_n) / \omega)$ относятся как k_d

и k_n , то можно показать, что и

$$A(l, t) / B(l, t) = k_n / k_d. \quad (14)$$

Для того чтобы пренебречь скоростью адсорбции A по сравнению со скоростью его десорбции, как видно из (3'), необходимо, чтобы выполнялось неравенство $k_n A(1 - \theta) \ll k_d \theta$. Подставляя в правую и левую часть его $A(l, (V_n + V_k) / \omega)$ и $\theta(l, (V_k + V_n) / \omega)$, получим критерий применимости уравнения (14):

$$k_n Z S_{уд} \rho \frac{V_k}{\omega} \ll 1. \quad (15)$$

Если уравнение (14) будет выполняться при различных ω , то оно будет справедливо, так же как и неравенство (15), в которое входит ω .

θ_0 при справедливости неравенства (15) можно определить из уравнения:

$$\theta_0 = \frac{1}{Z S_{уд} \rho} \int_{A(l, (V_k + V_n)/\omega)}^{A(l, \infty)} [A(l, t) + B(l, t)] dt, \quad (16)$$

причем интеграл в правой части легко определить экспериментально. Он равен общему количеству веществ A и B , десорбирующихся в газовую фазу, с момента времени $V_k + V_n / \omega$ (точка D , рис. 16). Для того чтобы рассчитать стационарную степень заполнения, можно предложить метод импульсных вакансий, т. е. введение импульса инертного газа в систему, в которой выполняются условия стационарности (5). Расчет интеграла в правой части уравнения (16) можно провести указанным выше способом.

Таким образом, для реакций, протекающих по первому порядку по A в проточном и проточно-циркуляционном реакторе (используя уравнения (12), (13), (14) и (17)), можно рассчитать k_n , k_d , $k_n Z$ и θZ . Для реакций, протекающих в проточном реакторе по нулевому порядку по A (по уравнениям (12), (13), (14), (15) и (17)), можно рассчитать k_n , k_d , k_n , θ и Z в отдельности.

Достоверность указанных констант можно проверять по дополнительным уравнениям (7) и (7'). Все конечные уравнения просты и выводились с целью доступности их для экспериментальной проверки.

Попытка расчета указанных констант по приведенным уравнениям будет предметом дальнейшего сообщения. Необходимо отметить, что из кинетических уравнений, выведенных для проточного и проточно-циркуляционного реакторов, нельзя получить такую дифференцированную информацию, и в этом одно из существенных преимуществ импульсного метода перед другими методами изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций.

Авторы выражают благодарность А. М. Когану, принимавшему активное участие в математической части данной работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. W. Bassett, N. W. Habgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960). ² Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 4, 688 (1963). ³ J. E. Germain, C.R.Ac.Sc., Paris, 262, Serie C, 27, 1966. ⁴ В. М. Белоусов, М. Я. Рубаник, А. В. Гершингорина, Укр. хим. журн., 31, 444 (1965). ⁵ С. З. Рогинский, Р. Р. Алиев, А. Д. Берман, И. К. Локтева, Э. И. Семенов, М. И. Яновский, ДАН, 176, 1114 (1967). ⁶ Н. Пецев, Хр. Димитров, Кинетика и катализ, 5, 104 (1964). ⁷ J. A. S. Bett, W. K. Hall, J. Catalysis, 10, 105 (1968). ⁸ В. В. Садовников, Кандидатская диссертация, Инст. хим. физики АН СССР, М., 1970. ⁹ С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, ДАН, 146, 152 (1962).