

А. Д. БЕРМАН, М. И. ЯНОВСКИЙ

**О ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ  
В ХОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 31 VII 1970)

В большинстве работ, посвященных изучению кинетики каталитических реакций хроматографическим методом, основную информацию о характере процесса получают по зависимости степени превращения  $\alpha$  от параметров опыта (<sup>1-3</sup>). В этих работах предполагалось, что десорбция исходных веществ протекает значительно быстрее реакции. Попытки учесть кинетику адсорбции исходного вещества при теоретическом рассмотрении вопроса были сделаны в работах (<sup>4-6</sup>).

В настоящей работе, наряду с кинетикой адсорбции исходного вещества, учитывается кинетика адсорбции продуктов реакции и предлагается экспериментальный метод определения констант скоростей адсорбции и десорбции в ходе каталитического процесса.

Рассмотрим простейший случай протекания необратимой реакции типа  $A \rightarrow B + C$  на однородной в адсорбционном и каталитическом отношении поверхности. Ограничимся малыми заполнениями поверхности. При этих условиях следует ожидать линейных изотерм адсорбции исходных веществ и продуктов и линейной кинетики адсорбции. Запишем для такого случая основные уравнения материального баланса и кинетики сорбции:

$$\kappa \partial c_A / \partial t + (1 - \kappa) \partial a_A / \partial t + u \partial c_A / \partial x + (1 - \kappa) k a_A = 0; \quad (1)$$

$$\kappa \partial c_B / \partial t + (1 - \kappa) \partial a_B / \partial t + u \partial c_B / \partial x - (1 - \kappa) k a_A = 0; \quad (2)$$

$$\partial a_A / \partial t = k_A^a c_A - (k_A^d + k) a_A; \quad (3)$$

$$\partial a_B / \partial t = k_B^a c_B - k_B^d a_B + k a_A; \quad (4)$$

$$c_A(0, x) = 0, \quad c_B(0, x) = 0; \quad (5)$$

$$c_A(t, 0) = \psi(t), \quad a_B(0, x) = 0; \quad (6)$$

где  $c$  — концентрация в газовой фазе,  $a$  — концентрация в адсорбированной фазе,  $\kappa$  — пористость,  $t$  — время,  $x$  — координата положения по длине слоя,  $u$  — линейная скорость газа-носителя,  $k^a$  — константа скорости адсорбции,  $k^d$  — константа скорости десорбции,  $k$  — константа скорости гетерогенной реакции,  $\psi(t)$  — форма импульса на входе в реактор; индексы А относятся к исходному веществу, а индексы В к продукту реакции.

Для решения системы (1) — (6) мы воспользовались методом моментов, который применяют для описания газо-адсорбционной хроматографии (<sup>7, 8</sup>). Преобразовав систему (1) — (6) по Лапласу, получим

$$\kappa p \bar{c}_A + (1 - \kappa) \bar{a}_{Ap} + u d \bar{c}_A / dx + (1 - \kappa) k \bar{a}_A = 0; \quad (7)$$

$$\kappa p \bar{c}_B + (1 - \kappa) \bar{a}_{Bp} + u d \bar{c}_B / dx - (1 - \kappa) k \bar{a}_A = 0; \quad (8)$$

$$\bar{a}_{Ap} = k_A^a \bar{c}_A - (k_A^d + k) \bar{a}_A; \quad (9)$$

$$\bar{a}_{Bp} = k_B^a \bar{c}_B - k_B^d \bar{a}_B + k \bar{a}_A; \quad (10)$$

$$\tilde{c}_A(0, x) = 0, \quad \tilde{c}_B(0, x) = 0, \quad (11)$$

$$\tilde{c}_A(t, 0) = \tilde{\psi}(p), \quad \tilde{a}_B(t, 0) = 0;$$

где  $p$  — оператор Лапласа,  $\tilde{c}$  и  $\tilde{a}$  — изображения по Лапласу соответствующих концентраций.

Система уравнений (7) — (11) может быть решена аналитически. Решение записывается следующим образом:

$$\tilde{c}_B(p) = A[\exp(-\gamma_2 x) - \exp(-\gamma_1 x)], \quad (12)$$

где

$$A = \frac{k k_B^{\Pi} k_A^{\text{a}} \tilde{\psi}(p)}{(k_B^{\text{a}} - k_A^{\text{a}}) p^2 + [k_B^{\text{a}}(k + k_A^{\Pi}) - k_A^{\text{a}}(k + k_B^{\text{a}})] p - k k_A^{\Pi} k_B^{\text{a}}},$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{u} \left[ \frac{(1-\kappa) k_A^{\text{a}}(k+p)}{k + k_A^{\Pi} + p} \right], \quad \gamma_2 = \frac{1}{u} \left[ \kappa p + \frac{(1-\kappa) p k_B^{\text{a}}}{p + k_B^{\Pi}} \right].$$

Для исходного вещества аналогичное выражение имеет вид

$$\tilde{c}_A(p) = \tilde{\psi}(p) \exp\left(-\frac{x}{u} \left[ \kappa p + \frac{(1-\kappa) k_A^{\text{a}}(k+p)}{k + k_A^{\Pi} + p} \right]\right). \quad (13)$$

Преимущество метода моментов в том, что можно получить простые формулы для степени превращения  $\alpha$ , времени удерживания  $t_{\text{уд}}$ , и дисперсии пика  $\sigma^2$ , минуя обратное преобразование, из соотношений

$$t_{\text{уд}} = - \left. \frac{d\tilde{c}(p)}{dp} \frac{1}{\tilde{c}(p)} \right|_{p=0}; \quad (14)$$

$$\sigma^2 = \left. \frac{d^2\tilde{c}(p)}{dp^2} \frac{1}{\tilde{c}(p)} \right|_{p=0} - t_{\text{уд}}^2. \quad (15)$$

Полученные таким образом уравнения для исходного вещества и продукта имеют вид

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{k_A^{\text{a}} k (1-\kappa)}{(k + k_A^{\Pi})} \frac{x}{u}\right); \quad (16)$$

$$t_A = \frac{x}{u} \kappa + \frac{x}{u} \frac{(1-\kappa) k_A^{\text{a}} k_A^{\Pi}}{(k + k_A^{\Pi})^2}; \quad (17)$$

$$\sigma_A^2 = \frac{2x}{u} \frac{(1-\kappa) k_A^{\text{a}} k_A^{\Pi}}{(k + k_A^{\Pi})^3}; \quad (18)$$

$$t_B = t_A + \frac{(1-\kappa)x}{\alpha u} \left[ \Gamma_B - \frac{k_A^{\text{a}} k_A^{\Pi}}{(k + k_A^{\Pi})^2} \right] - \frac{k_B^{\text{a}}(k + k_A^{\Pi}) - k_A^{\text{a}}(k + k_B^{\Pi})}{k k_B^{\Pi} k_A^{\text{a}}}; \quad (19)$$

$$\sigma_B^2 = \sigma_A^2 + \frac{1}{\alpha} (\sigma_{B,a}^2 - \sigma_A^2) + 2 \frac{k_B^{\text{a}} - k_A^{\text{a}}}{k k_A^{\text{a}} k_B^{\Pi}} +$$

$$+ \frac{[k_B^{\text{a}}(k + k_A^{\Pi}) - k_A^{\text{a}}(k + k_B^{\Pi})]^2}{(k k_A^{\text{a}} k_B^{\Pi})^2} - \frac{x^2 (1-\kappa)^2}{u^2} \left( \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha} \right) (\Gamma_A^{\text{Ф}} - \Gamma_B)^2; \quad (20)$$

где

$$\sigma_{B,a}^2 = 2 \frac{\Gamma_B (1-\kappa)}{k_B^{\Pi}} \frac{x}{u}, \quad (21)$$

$$\Gamma_A^{\text{Ф}} = k_A^{\text{a}} k_A^{\Pi} / (k + k_A^{\Pi})^2, \quad (22)$$

$\sigma_{B,a}^2$  — дисперсия пика продукта при отсутствии реакции,  $\Gamma$  — коэффициент Генри.

Уравнения (16) — (18) были получены Розенталем (5).

Рассмотрим некоторые качественные следствия, вытекающие из уравнений (16) — (22).

Если предположить, что скорость реакции много меньше скорости десорбции исходного вещества, тогда значениями константы скорости реакции в знаменателях (16) — (18) можно пренебречь и уравнение (16) переходит в уравнение типа Бассета (1), а (17) и (18) определяют время выхода и ширину пика исходного вещества при газо-адсорбционной хроматографии. Если константы скорости реакции и десорбции соизмеримы, то из (17) и (18) следует, что реакция ускоряет выход исходного вещества и приводит к сужению пика.

Проанализируем на основании уравнений (19) — (22) поведение полосы продукта в ходе реакции. Так, например, пусть эффективный адсорбционный коэффициент исходного вещества  $\Gamma_A^{\text{эф}}$  равен коэффициенту Генри продукта реакции  $\Gamma_B$ . В этом случае относительная скорость движения пиков А и В будет равна нулю и уравнение (19) перейдет в

$$t_B = t_A + 1/k_B^{\text{д}} + 1/(k + k_A^{\text{д}}). \quad (23)$$

Из (23) видно, что при равных скоростях движения пик продукта тем не менее отстает от пика исходного вещества. Это запаздывание обусловлено двумя факторами: временем, затрачиваемым исходным веществом на акт адсорбции и реакции, и временем «сидения» образовавшегося продукта до его десорбции в газовую фазу.

Рассмотрим случай, когда скорость десорбции исходного вещества и продукта больше скорости реакции, тогда уравнения (19) и (20) упрощаются и могут быть записаны в виде

$$t_B = t_A + \frac{\Gamma_A - \Gamma_B}{k\Gamma_A} + \frac{t_A}{\alpha} \left[ \frac{\Gamma_B - \Gamma_A}{\Gamma_A} \right]; \quad (24)$$

$$\sigma_B^2 = \left( \frac{\Gamma_B - \Gamma_A}{\Gamma_A} \right)^2 \frac{1}{k^2} - \left( \frac{\Gamma_B - \Gamma_A}{\Gamma_A} \right)^2 \frac{t_A^2}{\alpha} \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right). \quad (25)$$

Из выражений (16) — (25) вытекает возможность вычисления  $k^{\text{д}}$ ,  $k^{\text{а}}$  для исходного вещества и продукта и  $k$  по экспериментально определенным значениям  $\alpha$ ,  $t_{\text{уд}}$  и  $\sigma^2$ . Предлагаемый в настоящей работе метод определения этих величин заключается в следующем. Первоначально определяется  $\sigma_{\text{сум}}^2$  и  $t_{\text{сум}}$  пиков исходного вещества или продукта, прошедших через соединенные последовательно реактор и хроматографическую колонку. Кроме того, определяют  $\sigma_{\text{кол}}^2$  и  $t_{\text{кол}}$  при прохождении пиков через разделительную колонку. Тогда искомые значения дисперсии пика и его времени выхода из реактора определяются из простых соотношений

$$\sigma_{\text{реакт}}^2 = \sigma_{\text{сум}}^2 - \sigma_{\text{кол}}^2; \quad (28)$$

$$t_{\text{реакт}} = t_{\text{сум}} - t_{\text{кол}}. \quad (27)$$

Для экспериментальной проверки точности определения  $\sigma_{\text{реакт}}^2$  и  $t_{\text{реакт}}$  была создана модельная установка. Результаты опытов на смеси бензол — толуол показали, что указанные величины определяются с точностью 10—15%.

Описанным методом была изучена кинетика крекинга кумола на алюмосиликатном катализаторе. Были рассчитаны константы скорости адсорбции и десорбции кумола и константа скорости реакции. Из опытов при разных температурах были вычислены энергии активации реакции  $E_{\text{реакт}}$  и адсорбции  $E_{\text{а}}$  кумола. Эти величины оказались равными  $E_{\text{реакт}} = 23$  ккал/моль,  $E_{\text{а}} \approx 0$ .

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы, снятые непосредственно после реактора. Первая из них получена при введении в реактор кумола, а вторая при введении в него смеси кумол — бензол. Видно, что на слое катализатора происходит частичное разделение исходных веществ от продуктов. На рис. 2, наряду с пиком бензола, образовавшегося из кумо-

ла, виден пик бензола, введенного в реактор вместе с кумолом. Этот последний пик значительно уже образовавшегося из кумола и выходит раньше. Сдвиг времен удерживания этих двух пиков бензола можно объяснить рядом причин. Например, следует учесть, что бензол образуется в течение всего времени движения полосы кумола по слою катализатора. Поэтому, поскольку молекулы кумола движутся по слою медленнее бензола, бензол-продукт должен перемещаться медленнее, чем введенный непосредственно в реактор в смеси с кумолом. Это обстоятельство и учиты-

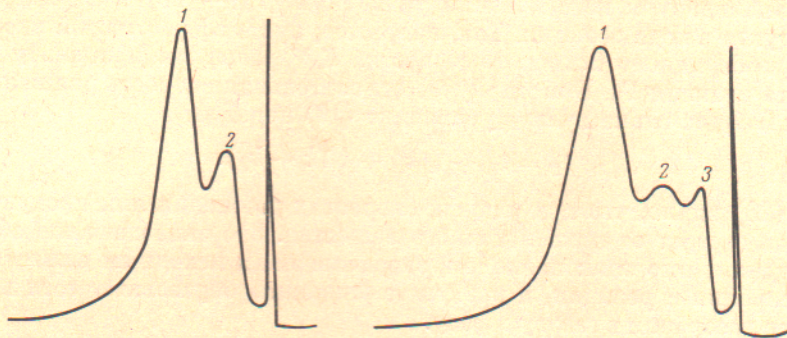


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма, полученная непосредственно после каталитического реактора при введении в него импульса кумола. Температура реактора  $260^{\circ}$ , скорость газа-носителя  $40,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ . 1 — кумол, 2 — бензол + пропилен

Рис. 2. Каталитическая хроматограмма, полученная при введении в реактор смеси кумола и бензола. 1 — кумол; 2 — бензол — продукт реакции, 3 — бензол, непосредственно введенный в каталитический реактор. Запись непосредственно после реактора

вается приведенным выше уравнением (24). Кроме того, можно предположить, что характер адсорбции бензола в ходе каталитического превращения отличается от характера адсорбции при отсутствии реакции, что, однако, требует специальных исследований.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
22 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960). <sup>2</sup> Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 4, 688 (1963). <sup>3</sup> С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, 3, 529 (1962). <sup>4</sup> С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, ДАН, 146, 152 (1962). <sup>5</sup> А. Л. Розенталь, Докторская диссертация. Инст. нефтехимич. синтеза, 1967. <sup>6</sup> Y. Murakami, T. Hattori, T. Hattori, J. Catalysis, 10, 123 (1968). <sup>7</sup> O. Grubner, E. Kučera, Gas-chromatographie vertrage des V Symposeums über Gaschromatographie in Berlin, Mai, 1965. <sup>8</sup> П. Шнейдер, Дж. М. Смит, IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, симпозиум III, Новосибирск, препринт № 13.