

Определение кинетических параметров и макрокинетической области протекания реакции разложения озона на оксидных катализаторах

Ткаченко И.С., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н.

Целью задачи является определение макрокинетических областей протекания реакции разложения озона на цементсодержащем катализаторе при температурах от -60°C до 100°C , определение энергии активации процесса в указанном интервале температур и оценка степени доступности поверхности катализатора при комнатной температуре.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

На кинетику реакций, протекающих на поверхности катализаторов, существенное влияние оказывают процессы переноса вещества – внешняя и внутренняя диффузия. Количественная оценка этих процессов важна, так как наряду с химической реакцией именно диффузия определяет распределение концентрации компонентов в зоне реакции. На протекание диффузионных процессов влияют как внешние параметры (температура, давление, скорость потока реагирующих веществ к поверхности катализатора), так и его текстурные характеристики (удельная поверхность, диаметр пор, размер зерна катализатора).

В макрокинетике рассматривают несколько областей протекания гетерогенного процесса. Для интерпретации экспериментальных данных для мезопористых катализаторов чаще всего ограничиваются тремя областями [1]:

1. Кинетическая область.
2. Внутридиффузионная область.
3. Внешнедиффузионная область.

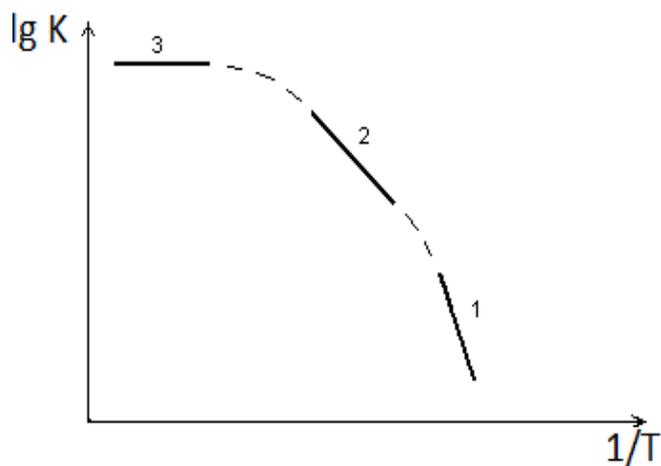


Рис.7.1. Зависимость скорости гетерогенно-каталитической реакции от температуры (схематично): 1-кинетическая область, 2-внутридиффузионная область, 3-внешидиффузионная область

Схематически указанные области представлены на рис.1 в координатах уравнения Аррениуса: логарифм константы скорости от обратной температуры ($\ln k \sim 1/T$).

В диффузионной кинетике этот график называют кривой Зельдовича. Здесь он приведен в упрощенном виде, не включающим, так называемую, внешнекинетическую область, характерную для процессов, протекающих, в основном, на макропористых катализаторах с диаметром пор \sim сотен нм.

Во **внешидиффузионной области** скорость реакции определяется скоростью доставки реагента к поверхности катализатора, при этом константа скорости химической реакции превышает константу скорости диффузии ($k \gg \beta$). Наблюдаемая скорость реакции будет зависеть от линейной скорости газового потока, и графически выражается кривой «с насыщением» (рис.7.2).

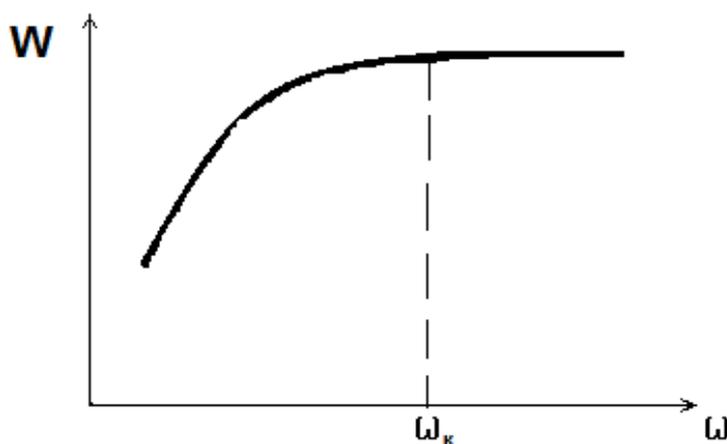


Рис.7.2. Зависимость наблюдаемой скорости реакции от линейной скорости ω газового потока.

В области насыщения при $\omega \gg \omega_k$ диффузия к внешней поверхности зерна протекает настолько быстро, что практически не влияет на наблюдаемую кинетику реакции.

Поэтому варьирование линейной скорости потока газа является как удобным методом диагностики внешнедиффузионного торможения, так и способом избавления от него. Так, при изучении кинетики разложения озона на катализаторах было показано [2], что начиная с величины скорости потока газа $\sim 20 \text{ см}^3/\text{с}$ и выше, влиянием внешнедиффузионного торможения можно пренебречь. Энергия активации для этой области протекания реакции составляет \sim несколько кДж/моль.

На катализаторах с развитой пористой структурой может происходить диффузия газа в поры катализатора и химическая реакция на стенках пор. Концентрация реагента в порах по мере удаления от внешней поверхности уменьшается, возникает градиент концентраций и соответствующий диффузионный поток (кнудсеновская диффузия). Влияние внутренней диффузии необходимо учитывать особенно для мезопористых катализаторов, в которых свободный пробег молекулы реагента ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} см) значительно больше диаметра пор ($\sim 10^{-7}$ см). В этих условиях происходит диффузия реагента в поры катализатора, и реакция может протекать во **внутридиффузионной** области. Влияние процессов переноса вещества в порах твердого тела – **внутренняя задача диффузионной кинетики** – изучена достаточно детально [1,3,4]. Энергия активации для этой области протекания реакции превышает соответствующую величину для внешнедиффузионной области минимум в 2-3 раза.

Выражение для скорости реакции 1 порядка, осложненной, так называемым, внутридиффузионным торможением, имеет вид:

$$W_D = (1/\sqrt{2L})\sqrt{r \cdot k \cdot D} \cdot th(h) \cdot C_0 \cdot S$$

где W_D – наблюдаемая скорость реакции,

L – длина поры, r – радиус поры,

k – константа скорости реакции,

D – коэффициент диффузии, характерный для молекулярного потока внутри пор (коэффициент Кнудсеновской диффузии),

h - безразмерный параметр, фактор Тиле, зависящий от структурных факторов (радиуса пор, линейного размера зерна катализатора, и от соотношения между константой скорости реакции и коэффициентом диффузии); $h = L\sqrt{2k/rD}$,

C_0 – начальная концентрация вещества у входа в поры,

S – поверхность твердого материала, пропорциональная при однородной пористости его количеству.

Отношение скорости реакции, осложненной протеканием диффузии внутри пор, то есть W_D , к скорости реакции, которая наблюдалась бы при отсутствии диффузионного торможения, называют **фактором диффузионного торможения**, глубиной проникновения реакции или степенью доступности поверхности f .

$$f = \frac{W_D}{W} \quad (7.1)$$

Для реакций первого порядка $f = \text{th}(h)/h$

При малых h ($h \leq 0,2$), $\text{th}(h) \approx h$, $f = 1$. В этом случае вся поверхность катализатора доступна для реакции.

При больших h ($h \geq 2$), $\text{th}(h) \approx 1$, $f = 1/h$. Здесь лишь часть поверхности вещества доступна для реакции. Для эффективного проведения гетерогенной каталитической реакции стремятся создать условия для максимального вовлечения всей поверхности катализатора в процесс (достичь минимального значения h).

Как показано в работах [2] фактор Тиле может быть оценен для реакции первого порядка (например, при разложении озона на катализаторах) по формуле

$$h = L / 2r\sqrt{3\gamma} \quad (7.2)$$

где γ - доля активных столкновений реагента с поверхностью катализатора, активность катализатора.

L – длина поры катализатора, $L = \sqrt{2V_3/S_2}$ [3], где V_3 и S_3 – величины объема и поверхности зерна катализатора

r - радиус поры катализатора

Известно [5,7], что число активных столкновений реагента с поверхностью может быть рассчитано по формуле:

$$\gamma = \frac{4 \cdot w \cdot \ln \frac{C_0}{C}}{u \cdot S} \quad (7.3)$$

где C_0 и C – входная и выходная концентрации, u – тепловая скорость газа, рассчитанная из молекулярно-кинетической теории по формуле $u = (\delta RT/\pi M)^{1/2}$, w – объемная скорость потока, S – внешняя, геометрическая площадь поверхности катализатора, участвующего в реакции.

Авторами работы [2] показано, что для исследованных цементсодержащих катализаторов различия между работающей и внешней поверхностью катализатора не столь велики при использовании формулы (7.3) для проведения оценки макрокинетической области протекания процесса.

Таким образом, расчет по формулам (7.1-7.3) позволяет определить макрокинетическую область протекания реакции 1 порядка.

Степень доступности поверхности может быть определена не только расчетными данными, но и экспериментальными. В работе [6] изучалась зависимость скорости протекания реакции на катализаторе от размера зерна. По отношению скоростей на крупном (при наличии диффузионного торможения) и мелком зерне (при отсутствии диффузионного торможения) определялась искомая величина.

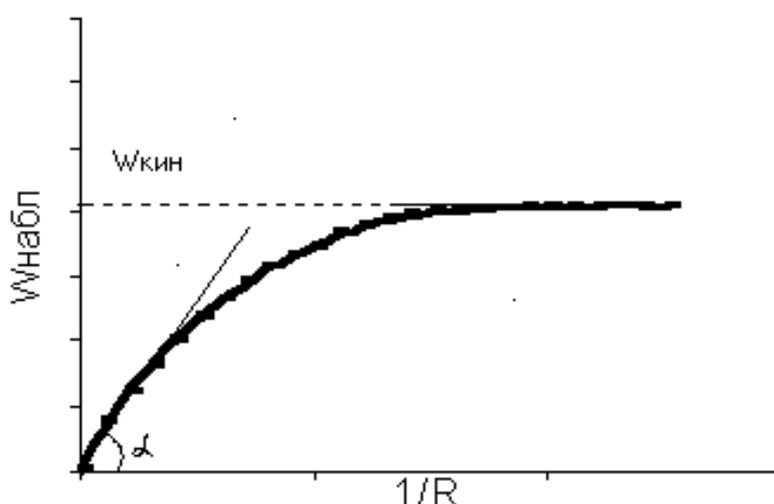


Рис. 7.3. Зависимость наблюдаемой скорости гетерогенной реакции от размера зерна катализатора.

Было показано, что для катализаторов с достаточно большим диаметром пор порядка сотен, тысяч ангстрем можно путем изменения величины зерна катализатора перевести каталитический процесс из внутридиффузионной в кинетическую область. Взяв отношение соответствующих скоростей реакции, авторы получили величину f порядка 0,4.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ.

1. Как выглядел бы график зависимости скорости гетерогенно-каталитической реакции от температуры (рис.7.1), если бы он включал внешнекинетическую область? Каково значение энергии активации в этой области?

2. Какими способами можно уменьшить влияние внешне- и внутридиффузионного торможения?

3. Почему в данной задаче при проведении кинетических экспериментов выбрана скорость потока озono-кислородной смеси 110 л/час?

4. Какую размерность имеет фактор Тиле? Что за параметр $th(h)$?

5. От каких параметров зависит степень доступности поверхности?

6. В чем преимущества выбора величины γ в качестве меры активности катализаторов?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполняется на озono-каталитической установке. Схема установки, аппаратное оснащение, проведение кинетических исследований подробно описано в задаче № 6 данного сборника.

Для выполнения работы необходимо:

1. **Освоить** работу на каталитической установке для изучения кинетики разложения озона (см. раздел III.2.1 задачи № 6 настоящего сборника)

2. **Изучить** методику получения озона в барьерном разряде (озонаторе) и пройти инструктаж по технике безопасности .

3. **Исследовать** кинетику разложения озона на катализаторе, выданном преподавателем, в указанном диапазоне температур от -60°C до 100°C (см. раздел III.2.2 задачи № 6 настоящего сборника).

4. **Определить** активность катализатора. Определение активности катализаторов в отличие от задачи № 6 проводят в широком диапазоне температур. Для этого каталитический реактор помещают в термостат марки LOIP LT-200. После достижения заданной температуры система дополнительно выдерживается при этой температуре в течение часа, отклонения от выбранной температуры не должны превышать $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Это необходимо для корректного определения энергии активации процесса. Установление температур ниже 0°C осуществляется с использованием охлаждающих смесей лёд – соль. Выбор температур для проведения эксперимента и их число определяются преподавателем. Определение активности катализаторов проводится минимум для 10-12 значений температур.

5. **Построить** на основании полученных данных график в анаморфозах уравнения Аррениуса $\ln \gamma - 1/T$.

6. **Рассчитать** энергию активации по тангенсу угла наклона прямой $\text{tg} \alpha = -E/R$.

В качестве примера подобного графика и результатов расчета приведен рис.7.4 из работы [5].

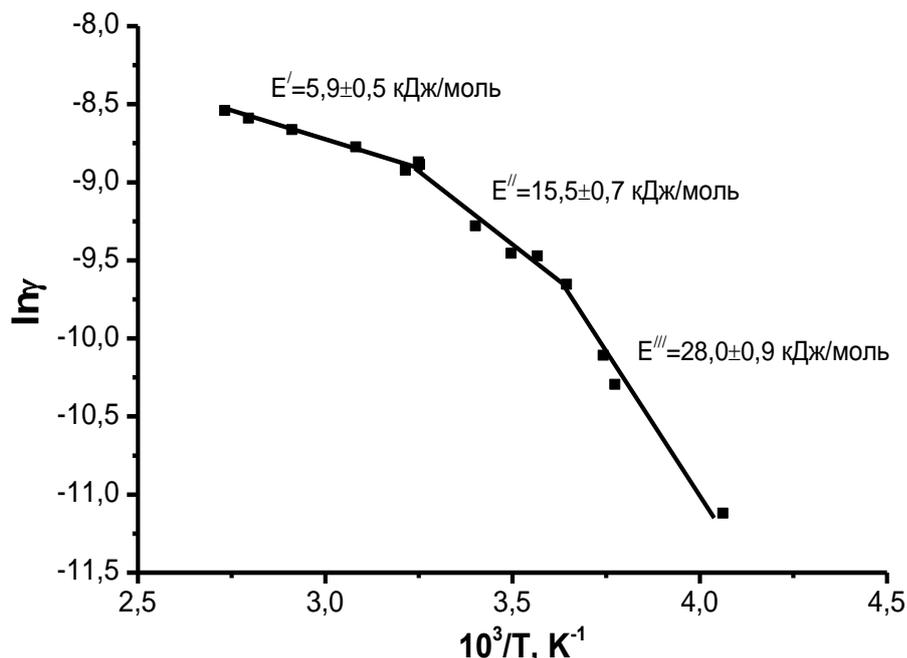


Рис.7.4. Зависимость активности железосодержащего катализатора от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Из приведенного графика следует, что реакция разложения озона для конкретного катализатора протекает в различных макрокинетических областях (внешнедиффузионной, внутридиффузионной и кинетической) с соответствующими энергиями активации.

7. **Оценить** степень доступности поверхности f катализатора при комнатной температуре, используя известные текстурные характеристики изучаемого катализатора и приведенные выше формулы 1-3.

8. **Составить** таблицу и записать в неё все измеренные и рассчитанные данные.

Таблица 7.1. Активность катализатора _____ и энергия активации процесса разложения озона _____ в диапазоне температур от _____ до _____. Фактор Тиле и степень доступности поверхности во внутридиффузионной области. Объемная скорость потока газа 110 л/час. Навеска катализатора 2 грамма.

$$S = \underline{\hspace{2cm}}$$

T, K	1/T, 1/K	Конц. озона начал. C ₀ , мг/л	Конц. озона конеч. C, мг/л	Тепловая скорость озона u, см/с	Актив-ность кат-ра, γ	$\ln \gamma$	Энергия активации, E, кДж/моль	Фактор Тиле, h	Степень доступности поверхности f
T ₁									
T ₂									
T ₃									

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Запись и обработка экспериментальных данных проводится с помощью программы OZONCONNECT. Интерфейс данной программной оболочки, обеспечивающей связь озонометра с компьютером, представлен на рис.7.5.



Рис.7.5. Интерфейс данной программной оболочки, обеспечивающей связь озонометра с компьютером

Работа с программой OZONECONNECT начинается с команды СТАРТ после включения озонатора и прогрева озонметра в течение 10 минут. Полученные данные обрабатываются в программе Microsoft Excel или аналогичной.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет по выполненной задаче включает:

1. Тема выполненной задачи

2. Цель задачи.

3. В экспериментальной части указывается состав катализатора, его навеска, измеренная геометрическая поверхность.

Должны быть приведены подробные выкладки по проведению **каждого эксперимента для каждой температуры** (напряжение на озонаторе, $C_{нач.}$, C , расчет активности.) Для каждой температуры должна быть приложена озонограмма, полученная с экрана монитора компьютера. Таким образом, количество представленных озонограмм равно числу заданных температур.

4. Представлен расчет и график по определению энергии активации.

5. Приведен подробный расчет h и f и сводная таблица .

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М.:Наука. 1980. 116 С.
2. Махов Е. А., Егорова Г. В., Ткаченко С. Н., Демидюк В.И., Попович М. П., Лунин В. В. Кинетика разложения озона на Со-Mn-Cu-цементсодержащем катализаторе // ЖФХ. 1999. Т.73. №7. С.1205-1207.
3. Уилер Э. Скорость реакций и избирательность в порах катализатора // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Под ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна. М.: Изд-во Иностран. лит. 1955. С. 479-563.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.:Академкнига. 2004. 679 С.
5. Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., Залозная Л.А., Фионов А.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Харланов А.Н., Муравьева Г.П., Ткаченко И.С., Лунин В.В. Оксидные талюмсодержащие катализаторы разложения озона и окисления метана //ЖФХ. 2012. Т.86. №11. С. 1775-1780.

6. Малиновская О.А. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах // Институт катализа. Труды. Вып. 5. М.: Наука. 1975.
7. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М. Из-во Московского университета. 1998. 466 С.