

## Импульсный микрокаталитический метод определения активности катализаторов

*Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н.*

Основным свойством катализатора является его каталитическая активность. Существует целый ряд методов, позволяющих определять каталитическую активность; среди них достаточно быстрый и простой – это импульсный микрокаталитический метод. Продукты катализа в этом методе определяются хроматографически. Хроматограф является основной частью установки для этого метода, где ввод пробы осуществляется не непосредственно в колонку, а в каталитический реактор, который соединен с хроматографической колонкой. В хроматографическую колонку током газ-носителя попадает как сам реагент, так и продукты его каталитического превращения. Проба субстрата вводится в реактор в виде короткого импульса. Достоинством такого метода является возможность быстро установить, в какой степени и обладает ли вообще каталитической активностью тот или иной катализатор. Имеется возможность один и тот же образец катализатора испытать не только для различных субстратов, но и в различных процессах. Недостатком метода является его нестационарность, т.е. не соблюдается принцип постоянства концентрации во времени и пространстве.

### I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрим небольшой участок каталитического реактора, содержащего  $\delta\omega$  грамм катализатора в тот момент, когда через реактор проходит реагент.

$n$  молей реагента, содержащиеся на этом участке, распределены между газовой фазой объемом ( $v_g \delta\omega$ ), где  $v_g$  - объем газового пространства той части реактора, которая содержит 1 г катализатора, и адсорбированной фазой, где имеет место реакция. Если парциальное давление реагента в газовой фазе –  $p_A$  и константа равновесия адсорбции  $K$  моль·атм<sup>-1</sup> на грамм катализатора, то, предполагая линейность изотермы:

$$n = \frac{p_A \cdot v_g \cdot \delta\omega}{RT} + K \cdot p_A \cdot \delta\omega$$

Константа равновесия адсорбции  $K$  относится к хроматографическому удерживаемому объему 1 г катализатора  $v_R$ , измеренному при температуре реактора, по уравнению:

$$K = \frac{v_R}{RT} \quad (8.1)$$

Отсюда:

$$n = \frac{p_A \cdot (v_g + v_R) \cdot \delta\omega}{RT}$$

Если реакция на поверхности является лимитирующей стадией и  $k$  (сек<sup>-1</sup>) – константа скорости поверхностной реакции первого порядка, мгновенная скорость адсорбированного реагента на рассматриваемом участке запишется:

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot K \cdot p_A \cdot \delta\omega = \frac{k \cdot K \cdot n \cdot RT}{(v_g + v_R)} \quad (8.2)$$

Степень превращения  $dn/n$  не зависит от давления и уравнение (8.2) может быть распространено на весь каталитический реактор с заменой  $n$  на  $N$ , где  $N$  – общее число молей реагента в импульсе.

Интегральная форма уравнения (8.2) имеет вид:

$$\ln \left[ \frac{1}{(1-x)} \right] = t \cdot \left[ \frac{k \cdot K \cdot RT}{(v_g + v_R)} \right]$$

где  $x$  – степень превращения и  $t$  – продолжительность импульса.

Если скорость потока газа-носителя в реакторе  $F$  мл/сек при заданной температуре колонки и заданном давлении, то истинная продолжительность импульса реагента в каталитическом реакторе:

$$\frac{(v_g + v_R) \cdot W}{F}$$

где  $W$  – общий вес катализатора.

Подставляя  $t$  и  $k$  из уравнения (8.1), получаем:

$$\ln \left[ \frac{1}{(1-x)} \right] = k \cdot K \cdot \left[ \frac{RT \cdot W}{F} \right] = k \cdot \left( \frac{V_R}{F} \right) \quad (8.3)$$

где  $V_R = v_R \cdot W$  – хроматографический удерживаемый объем реагента.

Это уравнение –аналог уравнения для проточного реактора при стационарных условиях и пригодно для реактора любой длины.

Скорость потока газа-носителя измеряется при комнатной температуре и фиксированном давлении в реакторе и приводится к стандартному значению температуры (обычно 0°C):

$$F^0 = \left(\frac{273}{T}\right) F$$

Уравнение (8.3) примет вид:

$$k \cdot K = \left[ \frac{F^0}{273 \cdot R \cdot W} \right] \ln \left[ \frac{1}{(1-x)} \right] \quad (8.4)$$

где  $k \cdot K = K_{\text{эфф}}$  – эффективная константа скорости реакции.

Уравнение (8.4) было выведено Бассетом и Хабгудом.

Из наклона прямой графика:  $\ln K_{\text{эфф}} - 1/T$  может быть получено эффективное значение энергии активации .

## II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. Какие факторы влияют на величину константы скорости каталитической реакции? Размерность констант скорости 1 и 2 порядка.

2. Каков физический смысл понятий «эффективная константа скорости» и «эффективная энергия активации»? Размерность величины энергии активации.

3. Кинетическая и диффузионная области протекания каталитических реакций. Как по значению эффективной энергии активации можно судить об области протекания каталитической реакции?

4. На чём основан принцип хроматографического разделения продуктов каталитической реакции? Какие типы детекторов используются для разделения продуктов? Какова роль газа-носителя? Какими свойствами должен обладать газ-носитель?

## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучается каталитическая активность катализаторов в реакции конверсии спиртов и в реакции гидродегидрохлорирования хлорсодержащих углеводородов.

## **А. Каталитическая конверсия спиртов.**

В зависимости от типа катализатора конверсия спиртов происходит либо с образованием олефинов и эфиров (реакция дегидратации), либо с образованием кетонов или альдегидов (реакция дегидрогенизации), либо реализуются оба канала. Целью работы является исследование каталитического превращения соответствующего спирта в зависимости от температуры, определение продуктов его превращения, определение селективности образования того или иного продукта, расчет эффективных констант скорости и эффективных значений энергии активации.

## **Б. Реакция гидродеchlorирования.**

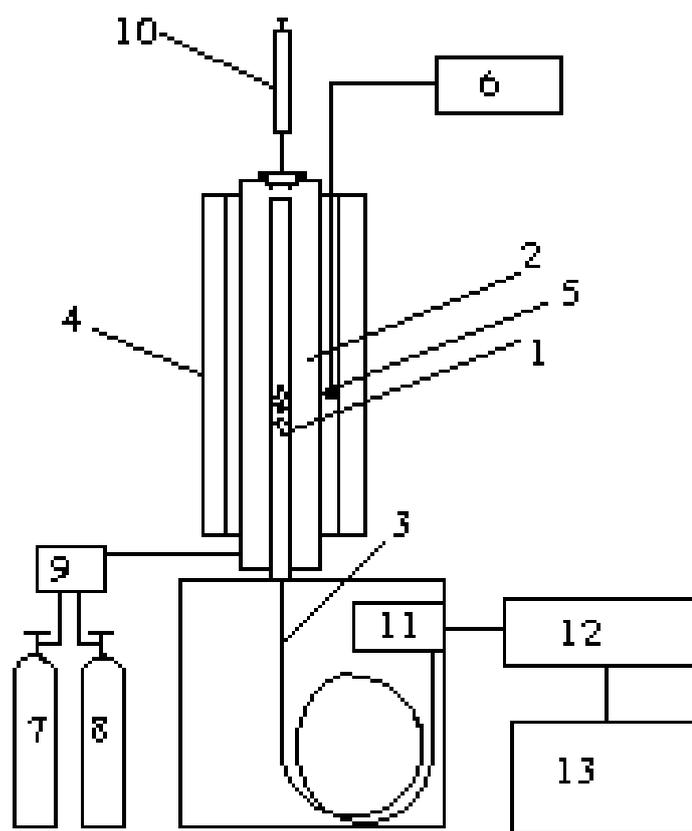
Импульсный микрокаталитический метод используется, как правило, для исследования односубстратных реакций. Возможно также исследование и двухсубстратных реакций, если вторым субстратом является газ-носитель, например, водород в реакциях гидрирования или гидродеchlorирования.

Целью данного исследования является определение выхода продуктов гидродеchlorирования хлорбензола в зависимости от температуры, определение селективности реакции, расчет эффективных констант скорости и эффективного значения энергии активации.

### **1. Аппаратура**

#### **Схема каталитической установки.**

На рис.8.1 представлена схема каталитической установки. В кварцевую трубку (микрокаталитический реактор) (1) длиной 15 см и диаметром 5 мм между двумя слоями стекловолна помещается определенная навеска катализатора (0,01 – 0,1 г). С помощью уплотнительной прокладки реактор помещается в металлический кожух (2) с двумя отверстиями: для входа газа-носителя и для ввода пробы субстрата, которая вводится либо микрошприцем, если она жидкая, либо шприцем для ввода газообразной пробы. Кожух (2) навинчивается на входную часть хроматографической колонки (3) Кожух вместе с реактором помещается в печь (4), температура которой измеряется с помощью термопары (5) и регулируется измерителем-регулятором температуры (6). Газ-носитель из баллона (7) (азот) или баллона (8) (водород) через распределительный кран (9) с постоянной скоростью пропускается через каталитический реактор и хроматографическую колонку (3).



*Рис. 8.1. Схема импульсной каталитической установки.*

Вводимая с помощью шприца (10) проба субстрата с потоком газа-носителя проходит через слой катализатора, подвергается каталитическому превращению и вместе с продуктами превращения попадает в хроматографическую колонку (3), где происходит разделение компонентов реакционной смеси. Пламенно-ионизационный детектор (9) позволяет определить с помощью самописца (10) и интегратора (11) качественный и количественный состав исследуемой смеси.

### **Анализ продуктов каталитической реакции**

Анализ продуктов каталитического превращения осуществляется хроматографически. Хроматографическая колонка длиной 1,3 м и диаметром 0,5 см наполнена Porapak-N. Детектор – пламенно-ионизационный. Площади пиков определяются с помощью автоматического цифрового преобразователя. Скорость газа-носителя 30 мл/мин. Температура колонки 110°C и детектора 130°C для анализа продуктов превращения спиртов. Анализ продуктов гидрохлорирования хлорбензола проводится при температуре колонки 150°C и температуре детектора 170°C.

## Подготовка катализатора

В каталитический реактор, представляющий собой кварцевую трубку длиной 15 см и диаметром 5 мм, между двумя слоями стекловолосна помещается определенное количество катализатора (от 0,01 до 0,1 г). На нижнюю часть трубки надевается специальная тефлоновая прокладка, и трубка помещается в стальной кожух, который соединяется с колонкой хроматографа. Кожух соединяется с током газа-носителя, после чего на него надевается кварцевая печка. На верхнюю часть кожуха навинчивается имеющая отверстие крышка с вставленной в нее эластичной мембраной для ввода пробы исследуемого субстрата. Между внутренней стенкой печки и внешней стенкой кожуха помещается термопара. Температура катализатора регулируется и поддерживается с помощью измерителя-регулятора температуры. Перед опытом катализатор прогревается при необходимой температуре (обычно 150 – 200°C) в течение 1,5 часов в токе газа-носителя.

## Включение установки

Установка включается тогда, когда каталитический реактор поставлен и подсоединены все коммуникации.

1. Открыть баллон с газом-носителем.

2. Проверить, чтобы рычаг распределительного крана был опущен **вниз**, если газом-носителем является азот, и **вверх** – если в качестве газа-носителя используется водород.

3. Снять головку детектора и с помощью пенного манометра установить необходимую скорость газа-носителя (30 мл/мин). Головку детектора поставить на место.

4. Включить измеритель-регулятор температуры и установить температуру, необходимую для прогрева катализатора в течение 1,5 часов.

5. Включить хроматограф нажатием кнопок «**power on**» на передней панели хроматографа и «**mains on**» на панели температурного контроля.

6. Регулятором температуры на панели температурного контроля установить нужные значения температур хроматографической колонки и детектора.

7. Включить электрометр нажатием кнопки «**mains on**» на панели электрометра.

8. Открыть баллон с воздухом. Установить скорость подачи воздуха 30 мл/мин.

9. Открыть баллон с водородом. Установить скорость подачи водорода сначала 90 мл/мин, поджечь водородное пламя, затем уменьшить скорость подачи до 30 мл/мин.

10. Включить самописец нажатием кнопок «**power on**» и «**lineA**» на панели самописца.

11. Установить нулевую линию самописца. Для этого регулятор «**range**» на панели электрометра поставить в положении «1». Регулятором «**coarse**» добиться наименьшего отклонения стрелки электрометра от нуля при нажатой кнопке «**A**», а затем осторожным вращением регулятора «**compensation fine**» довести стрелку электрометра до нулевого значения.

12. Регулятором «**range**» установить значение чувствительности, необходимое для работы. Как правило, это 1000/2, т.е. регулятором «**range**» устанавливается значение «1000», а регулятором «**attenuator**» - «2».

13. Включить автоматический цифровой преобразователь (АЦП)

Выключение хроматографа производится в следующем порядке:

Если в качестве газа-носителя использовался азот, то:

1. Закрыть баллон с водородом.
2. Когда водородное пламя погаснет, закрыть баллон с воздухом.
3. Выключить самописец : «**power off**».
4. Выключить электрометр : «**mains off**».
5. Выключить температурный контроль «**mains off**».
6. Выключить хроматограф: «**power off**».
7. Закрыть баллон с азотом.
8. Выключить АЦП.

Если газ-носитель – водород, то:

1. Регулятором «Н<sub>2</sub>» линии А на передней панели хроматографа перекрыть ток водорода.
2. Когда погаснет водородное пламя, закрыть баллон с воздухом.
3. Выключить самописец: «**power off**».
4. Выключить электрометр: «**mains off**».
5. Выключить температурный контроль: «**mains off**».
6. Выключить хроматограф: «**power off**».
7. Регулятором «Н<sub>2</sub>» линии «В» перекрыть ток водорода.
8. Закрыть баллон с водородом.
9. Выключить АЦП

### **Работа с измерителем-регулятором температуры**

Прежде, чем включать измеритель-регулятор температуры, убедиться, что термопара вставлена в кожух реактора!

1. Включить в сеть измеритель-регулятор температуры.
2. Нажатием кнопок «**прог**», < и ^ установить нужную температуру.

### **Работа с автоматическим цифровым преобразователем**

1. Включить АЦП, выбрать программу «**МультиХром**» и щёлкнуть по кнопке «**вход**»

2. Выбрать «**метод**» **01BOARD1.MTW**. Нажать кнопку **ОК**. Появится окно хроматограммы.

3. Ввести название или номер опыта и установить продолжительность хроматограммы.

4. Щёлкнуть по кнопке «**запуск**». Система перейдёт в состояние ожидания сигнала «**внешнего запуска**».

5. После введения хроматографической пробы нажать кнопку «**внешнего запуска**».

6. По истечении указанного времени хроматографического эксперимента программа закончит приём данных. Принудительное окончание

хроматограммы осуществляется нажатием кнопки «измерение/завершить хроматограмму».

7. Для получения количественных результатов хроматографического анализа нажать кнопку «обработка результатов/выдать отчёт».

## 2. Проведение эксперимента

1. Установить на измерителе-регуляторе температур нужное значение температуры.

2. Приготовить самописец к работе: нажать кнопки: «start» и «pen».

3. Приготовить к работе АЦП.

4. Отобрать необходимое количество субстрата: 2 – 5 мл паров или 1 – 2 мкл жидкой пробы.

5. Ввести шприц с исследуемым субстратом в верхнее отверстие кожуха каталитического реактора, снабженное эластичной мембраной. Сразу же нажать кнопку «внешнего запуска», что соответствует началу работы АЦП.

## IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

### А. Конверсия спиртов

Установить температуру реактора с катализатором 100°C, температуру колонки 110°C, а температуру детектора 130°C. Самописец и интегратор ввести в режим готовности. В газовый шприц объемом 3 мл отобрать пробу спирта (пропанол-2 или бутанол-2) и ввести во входное отверстие реактора.

Интегратор регистрирует количественный состав реакционной смеси. Подобную операцию повторять, повышая температуру на 20°. Когда будет достигнута температура 300°C, начать снижение температуры на 20° для каждого опыта. Данные по конверсии спирта для каждого значения температуры свести в таблицу:

№ опыта	Температура	Состав реакционной смеси (%)			Название хроматограммы
		продукты дегидратации	продукты дегидрогенизации	непрореагир. спирт	

На основании полученных данных построить зависимость относительного содержания каждого компонента смеси от температуры.

Определить селективность (S) конверсии спирта по отношению к основному продукту. В зависимости от типа катализатора это могут быть олефины, эфиры, кетоны или альдегиды. Селективность рассчитывается как отношение содержания основного продукта к суммарному содержанию всех продуктов реакции.

По формуле уравнения Бассета-Хабгуда рассчитать значения эффективной константы скорости для каждого значения температуры в исследуемом температурном интервале.

$$K_{\text{эфф}} = \frac{F_0}{W} \ln \left[ \frac{1}{(1-x)} \right]$$

где  $K_{\text{эфф}}$  – эффективная константа скорости реакции (моль/(г·сек)),  $F_0$  – скорость газа-носителя, приведенная к нормальным условиям, (мкмоль/сек),  $x$  – степень превращения спирта,  $W$  – навеска катализатора (г)

Скорость газа-носителя, приведенная к нормальным условиям, рассчитывается по формуле:

$$F_0 = \frac{F \cdot P \cdot T_0}{P_0 \cdot V_0 \cdot T}$$

где  $F$  – скорость газа –носителя (мл/сек), определенная при температуре  $T$ ,  $P$  – давление газа-носителя (Па),  $(P_0 \cdot V_0)/T_0$  – выражение универсальной постоянной  $R$  для 1 моля идеального газа.  $V_0$  – объем 1 моля идеального газа (22400 мл) при нормальных условиях:  $P_0 = 1,013 \times 10^5$  Па и  $T_0 = 273$  К.

Например, если скорость газа-носителя, определенная при  $T = 298$ К, равна 30 мл/мин, то  $F_0$  (н/сек) будет равняться:

$$V \cdot P \cdot T_0 / P_0 \cdot V_0 \cdot T = 16,27 \text{ мкМ/сек}$$

Полученные данные записать в таблицу:

№	T, °C	1/T, K <sup>-1</sup>	x	ln[1/(1-x)]	K <sub>эфф</sub>	lnK <sub>эфф</sub>

Построить зависимость:  $\ln K_{\text{эфф}} - 1/T$ . Рассчитать эффективную величину энергии активации реакции превращения спирта.

### **Б. Реакция гидрохлорирования хлорбензола**

Для исследования реакции гидрохлорирования импульсным микрокаталитическим методом в качестве газа-носителя используется водород. Ручку распределительного крана (9) следует поднять вверх и еще до включения хроматографа открыть баллон с водородом. С помощью регулятора «Н<sub>2</sub>» линии «В» на панели хроматографа отрегулировать скорость газа-носителя (водорода).

Далее действовать по схеме, описанной в разделе «Включение установки».

Установить температуру каталитического реактора 120°C, температуру хроматографической колонки 150°C, температуру детектора 170°C. Самописец и детектор привести в готовность, т.е. нажать кнопки «start» и «pen» на самописце и кнопку «внешнего запуска» АЦП.

Газовый шприц объемом 3 мл наполнить парами хлорбензола. Ввести набранную пробу в каталитический реактор и запустить хроматограмму нажатием кнопки «внешнего запуска». АЦП даст количественный состав смеси, полученной в результате реакции.

Подобную операцию с интервалом в 20° повторять до температуры 300°C, затем с тем же интервалом снижать температуру. Полученные данные поместить в таблицу:

№ опыта	Т, °С	состав реакционной смеси (%)		
		бензол	хлорбензол	другие продукты

Построить зависимость состава реакционной смеси от температуры.

Рассчитать селективность выхода бензола (S) как отношение содержания бензола к суммарному содержанию всех продуктов реакции для каждой температуры. Построить график зависимости селективности образования бензола от температуры.

По формуле Бассета-Хабгуда рассчитать эффективные значения константы скорости реакции гидродехлорирования хлорбензола для каждой температуры в исследуемом интервале температур. Данные поместить в таблицу:

№	T, °C	1/T, K <sup>-1</sup>	x	ln[1/(1-x)]	K <sub>эфф</sub>	ln K <sub>эфф</sub>

Построить график зависимости:  $\ln K_{эфф} - 1/T$ . Рассчитать эффективное значение энергии активации реакции гидродехлорирования хлорбензола.

## V. Литература

1. О.В. Крылов. Гетерогенный катализ. М.ИКЦ «Академкнига», 2004 г.
2. Б.В.Столяров, И.М.Савинов, А.Г.Витенберг. D Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л. «Химия», 1988 г.
3. D.W.Bassett , H.W.Habgood J.Phys.Chem. 64, №6, 769 (1960)