

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. ТЕМКИН, С. Л. КИПЕРМАН и Л. И. ЛУКЬЯНОВА

**ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 VII 1950)*

Экспериментальное изучение кинетики газовых гетерогенных катализических реакций дает зависимость степени превращения от времени контакта газовой смеси с катализатором, от давления и состава исходной смеси и от температуры. Обычно стремятся установить кинетическое уравнение, которому удовлетворяют опытные данные. Кинетические уравнения в дифференциальной форме, т. е. уравнения, выражающие скорость реакции как функцию концентраций, описывают течение реакции на бесконечно тонком слое катализатора, на котором степень превращения меняется на бесконечно малую величину. Пропуская исходную смесь сквозь катализатор, получают данные, относящиеся к слою катализатора конечной толщины, на котором степень превращения меняется от нуля до конечной величины, отвечающей составу отходящей газовой смеси. Для сопоставления кинетического уравнения с опытом необходимо предварительно проинтегрировать это уравнение. Формы дифференциальных уравнений кинетики гетерогенных катализических реакций весьма разнообразны — уравнения могут содержать концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции, концентрации входят в уравнения в отрицательных и дробных степенях и т. п. Интегрирование этих уравнений часто затруднительно, особенно, если реакция сопровождается изменением объема.

С. Я. Пшежецким и Р. Н. Рубинштейном был предложен метод дифференцирования опытных данных, полученных проточным методом, для проверки кинетических уравнений в дифференциальной форме<sup>(1)</sup>. Этот метод, однако, предъявляет высокие требования к степени точности опытных данных. Обычно случайные погрешности опытных данных, вызванные колебаниями активности катализатора и другими причинами, делают невозможным численное или графическое дифференцирование.

Описанный ниже метод позволяет получить данные по кинетике реакции, которые могут быть применены непосредственно для установления уравнения скорости реакции в дифференциальной форме. Метод использует идею, высказанную ранее Денбаем<sup>(2)</sup> при рассмотрении условий протекания гомогенных реакций в растворах и изучения их кинетики. Предложенный им метод непрерывно перемешиваемого проточного реактора развит Гамметом с сотрудниками<sup>(3, 4)</sup> и применен для изучения кинетики реакции бромирования ацетона<sup>(5)</sup>.

Для изучения кинетики гетерогенной катализической реакции по методу, который мы предлагаем называть проточно-циркуляционным, необходимо осуществить циркуляцию газовой смеси в замкнутой

системе, содержащей катализатор, с одновременным вводом реагирующих газов в эту систему и выпуском равного объема газовой смеси. Скорость подвода и выпуска газов должна быть мала по сравнению со скоростью циркуляции. Величина последней не существенна, лишь бы она была достаточно велика, чтобы при однократном прохождении газовой смеси над катализатором степень превращения была мала, т. е. состав смеси изменялся незначительно. При этом условии можно считать, что катализатор по всей длине слоя соприкасается с газовой смесью одинакового состава. Благодаря циркуляции газовой смеси, многократно соприкасающейся с катализатором, устанавливается стационарное состояние, отвечающее определенному содержанию исходных веществ и продуктов реакции в газовой смеси. Чтобы убедиться, что

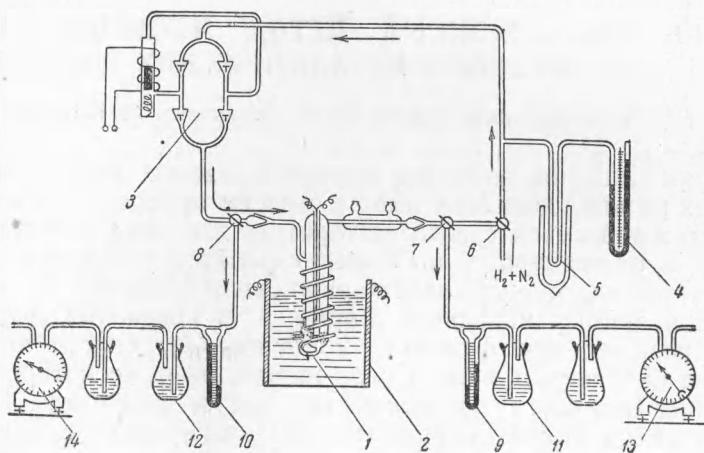


Рис. 1

скорость циркуляции достаточна, нужно проанализировать газовую смесь, отобранную до и после прохождения над катализатором. Состав должен отличаться незначительно. Анализ выпускаемой газовой смеси дает непосредственно скорость реакции. Пусть  $c$  — концентрация продукта,  $U$  — объем газовой смеси, выпускаемый за единицу времени,  $W$  — объем катализатора и  $\phi$  — доля свободного объема катализатора. Скорость реакции  $\omega$  определяется уравнением

$$\omega = \frac{cU}{\phi W}. \quad (1)$$

Эта скорость реакции отвечает составу газовой смеси, полученному при анализе. Меняя скорость ввода и выпуска газов, можно получить различные стационарные степени превращения и таким образом судить о зависимости скорости реакции от степени превращения.

Очевидно, что может меняться также состав исходной газовой смеси, давление и температура.

Проточно-циркуляционный метод устраняет указанные выше трудности, связанные с интегрированием уравнения кинетики (или с дифференцированием опытных данных).

Для проверки метода была использована реакция синтеза аммиака (при атмосферном давлении), кинетика которой была подробно изучена ранее проточным методом (<sup>6, 7</sup>). Опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Прибор содержал реакционный сосуд 1 из тугоплавкого стекла, снабженный змеевиком и впаем для термопары и

погруженный в расплавленную смесь  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ , находившуюся в печи 2, и стеклянный электромагнитный циркуляционный насос 3 системы ГИАП. В реакционный сосуд помещался 1 см<sup>3</sup> катализатора синтеза аммиака, подобного тому, на котором была изучена кинетика реакции ранее (6). Азото-водородная смесь получалась разложением синтетического аммиака, проходила через реометр, очистительное устройство и ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, после чего поступала через кран 6 в реакционную систему. В системе осуществлялась непрерывная циркуляция газовой смеси в направлении, указанном на рисунке стрелками; скорость циркуляции равнялась 360—500 л/час.

Давление в системе измерялось манометром 4. Для предотвращения попадания паров ртути на катализатор ловушка 5 охлаждалась жидким воздухом. Через краны 7 и 8 до и после реакционного сосуда производился беспрерывный отбор смеси  $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$ , с суммарной скоростью, равной скорости поступления смеси  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  в систему, так чтобы давление, измеряемое манометром, не менялось. Скорость отбора регулировалась кранами 7 и 8 и измерялась реометрами 9 и 10. Смесь проходила через склянки 11 и 12 с титрованным раствором серной кислоты для определения аммиака и через газовые часы 13 и 14. Содержание аммиака в газовой смеси, отбираемой до и после реакционного сосуда, было близко. Таким образом, скорость циркуляции была достаточно высокой. Постоянство содержания аммиака указывало на достижение стационарного состояния.

Опыты были проведены при 451°. Для контроля постоянства активности катализатора после каждого измерения возвращались к скорости газового потока 20 л/час, принятой за стандартную. В табл. 1 приведены содержания аммиака в газе, выраженные в объемных процентах. В предпоследней графе таблицы помещены величины относительного выхода  $x$ , вычисленные как отношение среднего содержания аммиака к равновесному содержанию, которое было равно 0,210%.

Таблица 1

| $\frac{U_0}{W}$ | % $\text{NH}_3$ в отходящем газовом потоке |                    | Относительный выход $x$ | $k \cdot 10^{-3}$ |
|-----------------|--|--------------------|-------------------------|-------------------|
|                 | до катализатора                            | после катализатора |                         |                   |
| 8 960           | 0,151                                      | 0,154              | 0,726                   | 10,52             |
| 20 000          | 0,127                                      | 0,127              | 0,603                   | 12,05             |
| 20 700          | 0,124                                      | 0,127              | 0,596                   | 11,96             |
| 20 800          | 0,119                                      | 0,116              | 0,562                   | 10,38             |
| 46 900          | 0,099                                      | 0,095              | 0,461                   | 13,29             |
| 47 000          | 0,099                                      | 0,095              | 0,462                   | 13,40             |
| 67 700          | 0,085                                      | 0,081              | 0,394                   | 13,17             |
| 69 800          | 0,084                                      | 0,079              | 0,388                   | 13,04             |
| 85 300          | 0,081                                      | 0,069              | 0,357                   | 13,05             |
| 86 200          | 0,079                                      | 0,070              | 0,355                   | 13,07             |
| 104 000         | 0,068                                      | 0,056              | 0,295                   | 10,52             |
| 110 000         | 0,070                                      | 0,057              | 0,302                   | 11,33             |

Для облегчения сравнения результатов с полученными ранее (6, 7) выразим скорость реакции через парциальное давление аммиака  $P'_{\text{NH}_3}$ , приведенное к исходному объему азото-водородной смеси:

$$\omega = \frac{P'_{\text{NH}_3} U}{\varphi W}. \quad (2)$$

Так как в наших опытах изменение объема при реакции весьма мало,  $P'_{\text{NH}_3}$  может быть заменено на  $P_{\text{NH}_3}$  — парциальное давление аммиака на выходе.

Кинетика синтеза аммиака выражается уравнением (6, 7):

$$\omega = k_1 P_{\text{N}_2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (3)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\alpha$  — константы, причем для катализатора, использованного в описываемых опытах,  $\alpha = 0,5$ .

Для проточно-циркуляционной системы это уравнение может быть переписано следующим образом:

$$\frac{P_{\text{NH}_3} U}{\varphi W} = k_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}}. \quad (4)$$

Преобразование уравнения (4) приводит к выражению:

$$k = \gamma^{1,5} P^{0,5} \frac{U_0}{W} \frac{x^2}{1-x^2}, \quad (5)$$

где  $P$  — общее давление в системе;  $U_0$  — величина  $U$ , приведенная к 0°C и 1 атм.;  $\gamma = \frac{P_{\text{H}_2}}{0,75 P}$ ; при этом  $k = \frac{273 \varphi k_2}{0,751,5 P_0 T} (P_0 = 1 \text{ атм.})$ .

В табл. 1 приведены значения  $k$ , вычисленные по уравнению (5). Как видно из таблицы, эти величины сохраняют удовлетворительное постоянство в большом интервале изменения расхода газа.

М. И. Темкин и В. М. Пыжев получили проточным методом при 450°  $k = 7,8 \cdot 10^3$  (6), что близко к нашему результату.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
19 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн, ЖФХ, **21**, 449 (1947).
- <sup>2</sup> K. G. Denbigh, Trans. Farad. Soc., **40**, 352 (1944). <sup>3</sup> J. Saldick and L. P. Hammett, Journ. Am. Chem. Soc., **72**, 283 (1950). <sup>4</sup> M. J. Rand and L. P. Hammett, ibid., **72**, 287 (1950). <sup>5</sup> H. H. Young and L. P. Hammett, ibid., **72**, 280 (1950).
- <sup>6</sup> М. Темкин и В. Пыжев, ЖФХ, **13**, 851 (1939). <sup>7</sup> М. Темкин и С. Киперман, ЖФХ, **21**, 927 (1947).