

О. ЭЙЗЕН, А. ИВАНОВ

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПРОБЫ НА СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИОННО-ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

O. EISEN, A. IVANOV. SÜSIVESINIKE MUUNDUMISASTME OLENEVUS PROOVI SUURUSEST
REAKTSIOONI-GAASIKROMATOGRAAFILISE ANALÜSI TINGIMUSTES

O. EISEN, A. IWANOW. EINFLUß DER PROBENMENGE AUF DEN VERWANDLUNGSGRAD DER
KOHLENWASSERSTOFFE IM LAUFE DER REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHISCHEN
ANALYSE

Исследование каталитических превращений углеводородов в импульсно-режиме указывает на существование зависимости степени конверсии от величины пробы [1]. М. Бероза и Р. Сармиенто [2] объясняют уменьшение степени конверсии недостаточной активностью катализатора. О. Эйзен с сотрудниками [3] при исследовании дегидрирования метилциклогексана, а также С. З. Рогинский с сотрудниками [4] на примере дегидрирования бутенов, показали, что с повышением температуры и уменьшением скорости газа-носителя выход продуктов растет и степень конверсии перестает зависеть от величины пробы. По данным [4], экспериментальная кривая выхода дивинила (α) при дегидрировании бутенов описывается уравнением параболы $\alpha = ag^b + c$, где g — величина пробы, а a , b и c коэффициенты, которые изменяются в зависимости от температуры и скорости тока газа-носителя. При этом указывается на практически постоянное абсолютное количество выхода дивинила.

Исследование зависимости выхода бензола от величины пробы циклогексана (рис. 1) при дегидрогенизации в токе гелия, проводившееся нами в ранее описанных условиях [3] на 5%-ном платино-силикагелевом катализаторе, подтвердило влияние температуры и скорости газа-носителя на степень конверсии. Однако в этом случае наблюдалось изменение абсолютного количества выхода бензола (табл. 1).

На наш взгляд, зависимость выхода продуктов реакции от величины пробы, кроме перечисленных выше физических факторов, определяется и типом реакции, зависящим от изменения числа молей (Δn) в ходе реакции.

Из формулы расчета константы равновесия (K_p) химической реакции [5]

$$K_p = (RT)^{\Delta n} \frac{\alpha_p^{\Delta n+1}}{1 - \alpha_p} C_0^{\Delta n}$$

следует, что равновесная степень превращения (α_p) и начальная концентрация (C_0) находятся в зависимости, которую в общем виде можно выразить функцией

$$\alpha_p = \Psi \left(C_0^{-\frac{\Delta n}{\Delta n + 1}} \right).$$

Знак минус перед показателем степени в правой части функции указывает на уменьшение степени конверсии α_p с увеличением концентрации C_0 .

Некоторые типы реакций и функций зависимости степени превращения от концентрации показаны в табл. 2. Очевидно, в реакциях I типа

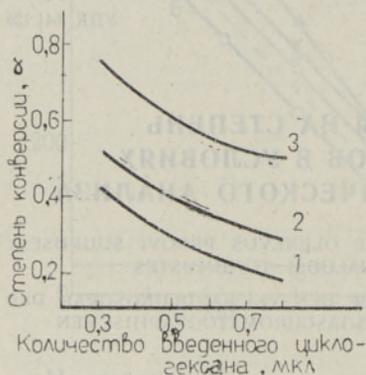


Рис. 1. Зависимость степени конверсии α от величины вводимой пробы в реакции дегидрирования циклогексана. Катализатор — 2 мл 5% Pt/силикагель; колонка 3 м — 25% полифенилового эфира на хромосорбе W, $t=100^\circ\text{C}$. Температура катализатора: 1 и 2 — 227°C ; 3 — 300°C . Скорость газ-носителя He: 1 и 3 — 50 мл/мин; 2 — 15 мл/мин.

степень превращения определяется значением величины константы равновесия и не зависит от величины пробы. Возможные отклонения могут быть обусловлены различным временем контакта реагирующего вещества с поверхностью катализатора или же изменением активности последнего.

Для реакций следующих трех типов (II, III и IV), при больших значениях константы равновесия, представленная выше функциональная зависимость становится малозаметной, так как равновесие в этом случае в значительной степени сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. Однако при температурах, соответствующих небольшим значениям K_p , эта зависимость может оказать решающее влияние на состав катализата.

На рис. 2 показана рассчитанная по данным [6] кривая зависимости $\alpha_p = \Psi(C_0^{-\frac{3}{4}})$ для реакции дегидрогенизации циклогексана при 427°C (700°K). Как видно, кривая имеет форму параболы. Значение констан-

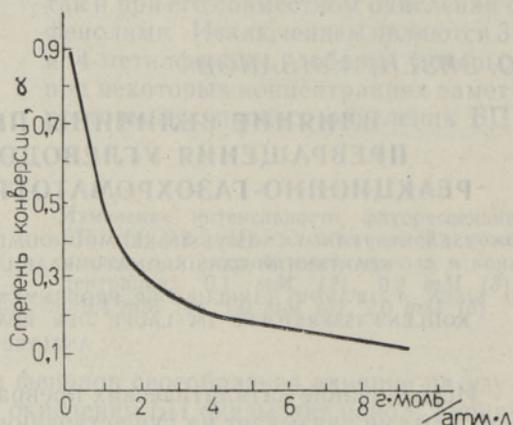


Рис. 2. Расчетная кривая зависимости степени конверсии α_p от концентрации C_0 для реакции дегидрогенизации циклогексана при 427°C (700°K).

Таблица 1

Зависимость выхода бензола от величины пробы в реакции дегидрогенизации циклогексана

(Катализатор — 2 мл 5% Pt/силикагель, 300°C ; He — 50 мл/мин)

| Количество введенного циклогексана, мл | Площадь пика бензола, мм ² | Выход бензола, вес. % |
|--|---------------------------------------|-----------------------|
| 0,3 | 140 | 77,0 |
| 0,4 | 165 | 66,8 |
| 0,5 | 189 | 59,9 |
| 0,6 | 208 | 56,5 |
| 0,7 | 223 | 52,6 |
| 0,8 | 245 | 50,4 |

ты K_p , равное при этой температуре $1,78 \cdot 10^4$, указывает на сдвиг равновесия реакции в сторону преимущественного образования бензола. Однако форма кривой подтверждает необходимость учитывать, в определенных условиях, влияние концентрации исходного реагента на выход продуктов.

Таблица 2

Типы химических реакций и функциональная зависимость степени превращения от концентрации

| Типы реакций | Δn | Константа равновесия | Зависимость степени превращения от концентрации |
|----------------------------|------------|--|---|
| I $A \rightarrow B$ | 0 | $K_p = \frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p}$ | — |
| II $A \rightarrow B + C$ | 1 | $K_p = (RT) \frac{\alpha_p^2}{1 - \alpha_p} C_0$ | $\alpha_p = \Psi(C_0^{-\frac{1}{2}})$ |
| III $A \rightarrow B + 2C$ | 2 | $K_p = (RT)^2 \frac{\alpha_p^3}{1 - \alpha_p} C_0^2$ | $\alpha_p = \Psi(C_0^{-\frac{2}{3}})$ |
| IV $A \rightarrow B + 3C$ | 3 | $K_p = (RT)^3 \frac{\alpha_p^4}{1 - \alpha_p} C_0^3$ | $\alpha_p = \Psi(C_0^{-\frac{3}{4}})$ |

В цитированных выше работах [1-5] анализ катализаторов проводили с применением насадочных колонок, требующих относительно больших величин проб. Можно предположить, что сочетание микрореакторной техники с капиллярной газовой хроматографией, требующей значительно меньших количеств пробы (десятые и сотые доли микролитра), обусловит в еще большей степени влияние указанной функциональной зависимости. Последнее обстоятельство может в значительной мере усложнить проведение капиллярного газохроматографического анализа, так как в составе катализаторов возможно будет присутствие не характерных в обычных условиях компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З., Семенко Э. И., Яновский М. И., Докл. АН СССР, **153**, 383 (1963).
2. Vegoza M., Sarmiento R., Anal. Chem., **36**, 1744 (1964).
3. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим., Геол., **17**, 217 (1968).
4. Семенко Э. И., Рогинский С. З., Яновский М. И., Кинетика и катализ, **5**, 490 (1964).
5. Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, М., 1953.
6. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. Под редакцией проф. В. М. Татевского, М., 1960, с. 316.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/XI 1972