

Министерство образования и науки РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

Практикум по физической химии

Новосибирск
2017

УДК 544(075)
ББК Г544.3я73-5

Составители
А. С. Бесов, Н. Н. Бобров, А. Г. Грибовский,
М. Н. Люлюкин, В. А. Рогов

Рецензент
канд. хим. наук О. В. Нецкина

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

Кинетика реакции каталитического окисления метана : практикум по физической химии / сост. А. С. Бесов, Н. Н. Бобров, А. Г. Грибовский и др.; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2017. – 21 с.

Пособие содержит описание лабораторной работы, выполняемой в практикуме по химической кинетике. Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

© Новосибирский государственный университет, 2017

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ К-22. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА. УСТАНОВКА ОКСИ-1

1.1. Каталитическая реакция в открытой системе

Катализ – это изменение скорости химической реакции под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. Если система состоит из нескольких фаз, а реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, мы имеем дело с *гетерогенным катализом*. Катализаторы могут увеличивать скорости химических реакций и направлять химические превращения в сторону образования одного из термодинамически возможных продуктов за счёт того, что скорости различных реакций ускоряются катализаторами в различной степени. Например, разложение изопропанола в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию пропилена и воды, а в присутствии меднохромового катализатора – к образованию ацетона и водорода. Катализаторы не смещают положения химического равновесия, позволяя быстрее достигать состояния равновесия системы.

Система называется *открытой*, если возможен обмен с окружающей средой, как веществом, так и энергией. Примером является проточный химический реактор. На вход проточного реактора непрерывно подаётся исходная реакционная смесь (ИРС), с выхода выводятся продукты реакции. Химическое превращение идёт в реакционной зоне, где имеется область повышенной температуры и находится катализатор. Если реакция проводится в стационарных условиях, состав реакционной смеси на выходе реактора не зависит от времени. При этом состав смеси внутри реактора, вообще говоря, различен в разных точках. Удобно проводить процесс в режиме *идеального вытеснения* или в *режиме идеального смешения*. В первом случае пренебрегают перемешиванием реакционной смеси на макроскопических масштабах, во втором – состав смеси в пределах всего объёма реактора полагают равным составу смеси на выходе. В лабораторной практике проточные реакторы часто используют при изучении гетерогенных каталитических реакций.

Реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что можно пренебречь изменением состава реакционной смеси, проходящей через реактор, за счёт перемешивания. Можно полагать, что в режиме идеального вытеснения каждая порция реакционной смеси проходит через реактор, не перемешиваясь с соседними. По этой причине можно рассматривать каждую порцию газовой смеси, протекающей через реактор, как закрытую систему. Эта система в течение некоторого времени (*времени контакта τ*) находится в области повышенной температуры в контакте с катализатором. Время контакта рассчитывается как отношение объёма катализатора V (мл) к скорости потока реакционной смеси u (мл/с):

$$\tau = V/u.$$

Его можно увеличивать, уменьшая скорость потока реакционной смеси или увеличивая навеску катализатора.

Кинетика гетерогенной каталитической реакции

Гетерогенная каталитическая реакция с точки зрения её кинетики всегда является сложной и состоит из нескольких стадий: диффузии реагентов и продуктов, адсорбции/десорбции реагентов и продуктов, а также самого химического превращения.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда реагенты и продукты находятся в газовой фазе, процесс протекает в закрытой системе при постоянном объёме по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда. Лимитирующей стадией является поверхностная реакция, адсорбция реагентов описывается изотермой Ленгмюра. При этом скорость W мономолекулярной реакции $A \rightarrow B + C$ равна

$$W = k' \Theta_A = k' \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}.$$

Здесь k' – константа скорости поверхностной реакции, Θ_A – степень заполнения поверхности, K_i – константы равновесия адсорбции. Если продукты реакции адсорбируются слабо, то

$$W = k' \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}.$$

Видно, что наблюдаемый порядок реакции может изменяться от нулевого до первого. В последнем случае

$$W = k'K_A P_A = kP_A = kP_A^0(1-x) \text{ или } W = kC_A^0(1-x),$$

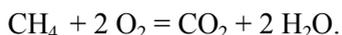
где P_A^0 и C_A^0 – начальное давление и концентрация реагента, x – степень превращения, k – наблюдаемая константа скорости.

Если процесс происходит в проточном реакторе, связь скорости реакции и степени превращения может быть более сложной.

1.2. Работа К-22. Кинетика реакции каталитического окисления метана. (Хроматография)

Глубокое окисление метана до CO_2 и воды является одним из стандартных способов тестирования активности катализаторов при их аттестации. Одной из причин выбора этой реакции для испытаний оксидных катализаторов является относительная простота и дешевизна необходимого оборудования. В данной лабораторной работе используется компактная установка, в которой реализованы новые принципы дозирования газов и применена миниатюрная хроматографическая система количественного анализа.

Реакция полного окисления метана является необратимой, порядок реакции на применяемых катализаторах при выбранных условиях близок к первому, не происходит образования продуктов парциального окисления.



Цель работы:

- измерить при трёх температурах степень превращения метана как функцию времени контакта;
- проверить предположение, что порядок реакции близок к 1;
- найти при трёх температурах константы скорости реакции и рассчитать энергию активации.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

В работе используется современная каталитическая установка, которая может работать в ручном и автоматическом режимах.

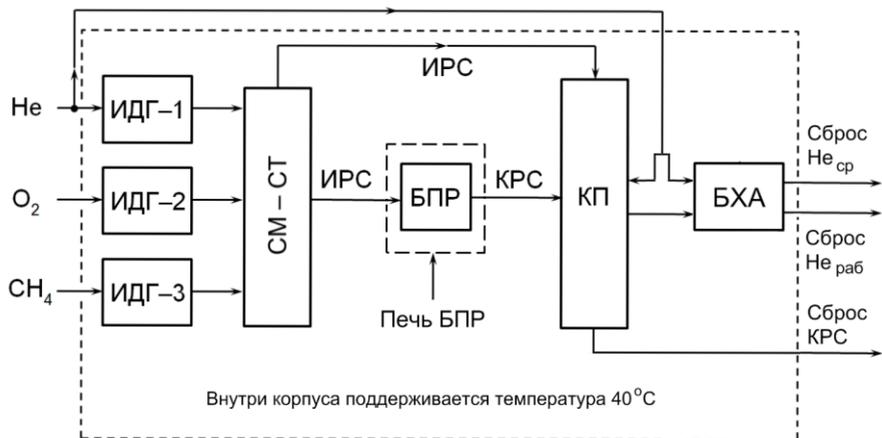


Рис. 1.1. Схема установки ОКСИ-1. ИДГ-1,2,3 – импульсные дозаторы газов; СМ-СТ – смеситель/стабилизатор потока ИРС; ИРС – исходная реакционная смесь; КРС – конечная реакционная смесь; БПР – блок проточного реактора с печью; КП – коммутатор потоков; БХА – блок хроматографического анализа

Основные узлы и системы установки, показанные на рис. 1.1, это:

- система дозировки газа;
- блок проточного реактора;
- коммутатор потоков;
- блок хроматографического анализа.

Система дозировки газов, состоит из баллонов с гелием, кислородом и метаном и других элементов показанных на рис. 1.1. По соображениям безопасности вместо чистого метана используется смесь 5 % метана в гелии.

Для дозировки газов используются импульсные дозаторы ИДГ

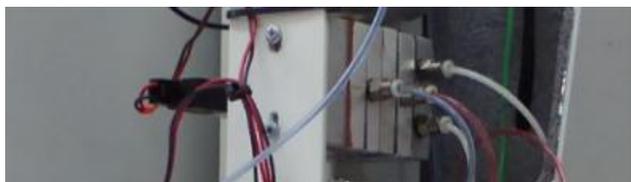


Рис. 2. Импульсный дозатор газа ИДГ

Подробное описание импульсного дозатора газа ИДГ будет дано в расширенном варианте описания лабораторной работы. Дозатор работает с использованием принципа ШИМ – широтно-импульсной модуляции, который часто применяется в электротехнических устройствах и состоит в том, что мощность, подводимая к нагрузке, подаётся в виде коротких импульсов. Реализация этого принципа для управления газовыми потоками наталкивается на ряд трудностей, преодолеть которые удалось в самое последнее время. Дозаторы ИДГ подают газы короткими импульсами, которые формируют поток исходной реакционной смеси (ИРС). Пульсации потока устраниаются в блоке СМ–СТ.



Рис. 3. Смеситель/стабилизатор потока СМ–СТ

Смеситель/стабилизатор потока СМ–СТ формирует два потока газовой исходной реакционной смеси ИРС. Вспомогательный поток ИРС с очень небольшим расходом и основной поток ИРС, который поступает на вход проточного реактора.

Коммутатор потоков КП обеспечивает выбор одного из двух газовых потоков (ИРС или КРС) для последующего анализа, а также отбор дозы выбранного газа и ввод его в хроматограф.

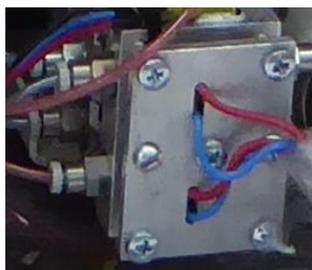


Рис. 4. Коммутатор потоков КП

Блок хроматографического анализа БХА представляет собой компактный газовый хроматограф (линейные размеры всего несколько сантиметров) и состоит из насадочной колонки, детектора по теплопроводности и электронного блока управления.

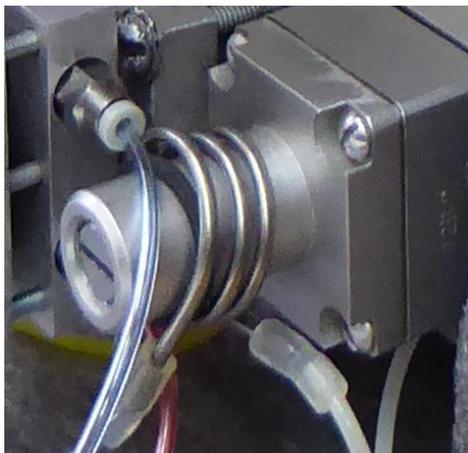


Рис. 5. Блок хроматографического анализа БХА. Капилляр диаметром 2 мм, свёрнутый в виде спирали, – это хроматографическая колонка

Метод газовой хроматографии, кратко описан в первой части Практикума [1].

Блок проточного реактора БПР содержит кварцевую трубку с инертной насадкой, в средней части которой находится исследуемый образец катализатора. Трубка помещена в электрическую печь управляемую электронным регулятором.

Запись хроматограмм может происходить в ручном режиме, когда отбор и ввод пробы ИРС или КРС, начало и окончание анализа, расчёт площадей пиков и другие действия производятся оператором, или в автоматическом режиме под управления заранее составленной программы.

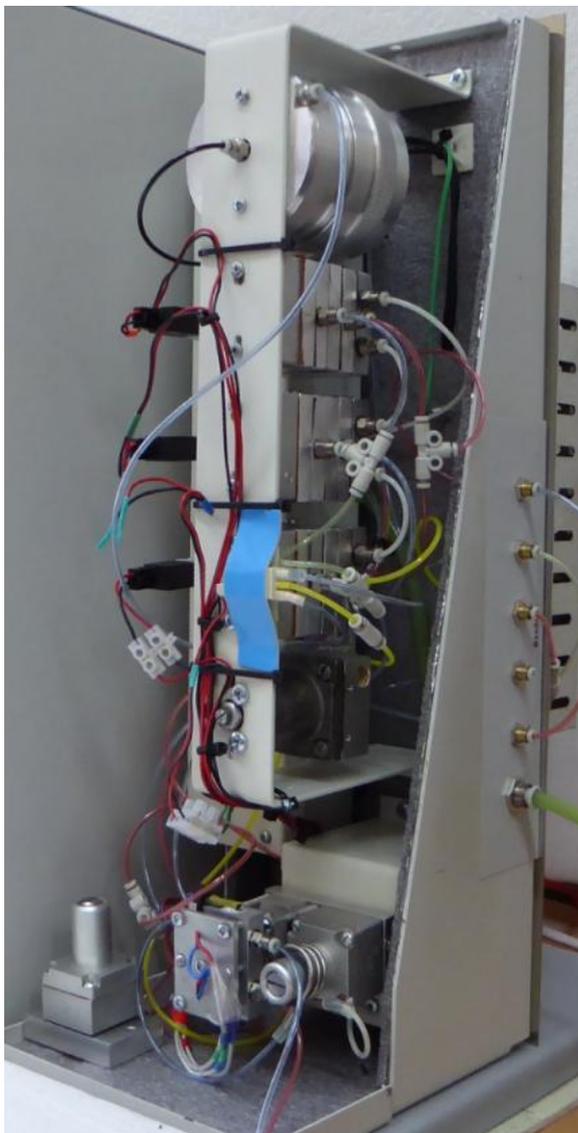


Рис. 6. Вид на элементы установки, расположенные под кожухом с тыльной стороны в термостатируемом объёме



Рис. 7. Вид установки с лицевой стороны. Слева под защитным кожухом находится проточный реактор. Виден регулятор температуры, ниже его расположены две водяные ловушки, которые стоят на выходе газовых потоков

Внешний вид установки показан на рис. 7. На передней панели в левой части находится электрическая печь блока БПР.

Избегать прикосновения, повышенная температура!

Справа сверху находится регулятор/измеритель температуры печи. В средней части находятся две водяные ловушки, правая ловушка

служит индикатором процесса отбора пробы, через левую ловушку происходит сброс КРС.

На левой панели находятся гнёзда для подключения линий, по которым подаются используемые газы, на правой панели – гнёзда для подключения линий отходящих газов и сетевой выключатель.

Подготовка к работе

Для знакомства с установкой следует изучить её схему и посмотреть видеofilm к работе К-22. Выполнение данной лабораторной работы занимает значительное время, поэтому порядок выполнения работы и обработки данных следует уяснить заранее.

Катализатор загружается в реактор персоналом кафедры, объём катализатора в реакторе равен 1 см^3 .

Установку включает персонал кафедры. Студенты начинают работу, когда установка уже включена.

В типичном случае в работе используется медно-хромовый катализатор ($V = 1 \text{ мл}$), температура реактора $410 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость подачи ИРС от 25 до 150 мл/мин, время хроматографического анализа ИРС равно 35 с, КРС – 70 с.

Состав ИРС: 1 % метана, 10 % кислорода, 89 % гелия (*задаётся персоналом и не изменяется в ходе работы*).

Работа с установкой возможна через 30 мин после прогрева её внутреннего объёма до $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Предельно допустимые параметры: температура реактора – $530 \text{ }^\circ\text{C}$, максимальный / минимальный расход ИРС – 150 / 15 мл/мин.

Порядок включения и выключения (указания для персонала)

Для включения установки:

- включить компьютер;
- подать на установку сжатый воздух или азот (4 атм), кислород, гелий и смесь 5 % метана в гелии (2–3 атм);
- открыть программу ОХИ-1;
- восстановить газовые соединения, разомкнутые при выключении установки;
- проконтролировать наличие потоков газа-носителя через хроматограф ($\text{He}_{\text{ср}}$ и $\text{He}_{\text{раб}}$) и потока рабочей смеси;
- задать поток ИРС – 50 мл/мин в окне «Поток, мл/мин» и температуру реактора – $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в окне «Уставка Т реактора»;
- дождаться пока в окне «Текущая Т детектора» установится зна-

чение 40 °С, и цвет индикатора сменится на зелёный;

– через 30 мин выполнить (в автоматическом режиме) тестовый опыт.

Для выключения установки:

– выбрать в меню окно «Включение и выключение». Нажать на появившуюся широкую красную кнопку;

– на передней панели выдернуть из гнезд газовые линии, ведущие к ловушкам;

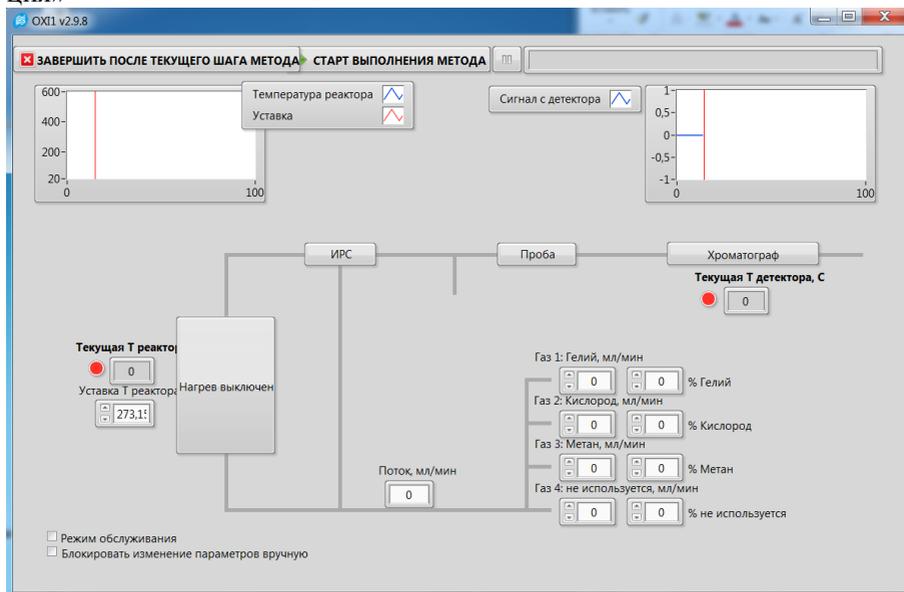
– дождаться снижения температуры печи БПР до 100 °С;

– закрыть газовые баллоны, выкрутить редукторы на баллонах и компрессоре;

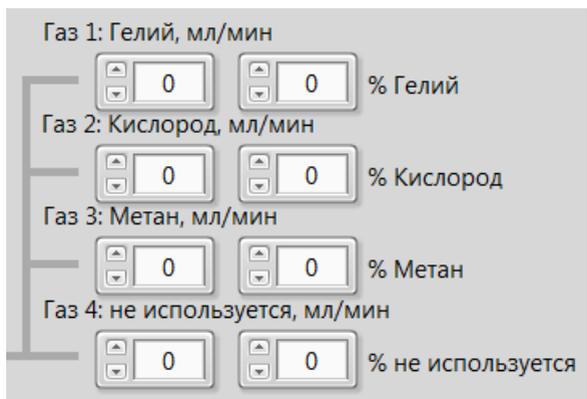
– закрыть программу ОХИ-1, выключить компьютер и сетевой выключатель на установке.

Проведение измерений

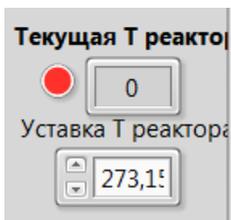
Открыть программу ОХИ-1. Открывается окно «Общая информация»



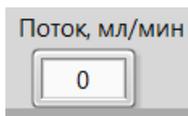
– В окне «Общая информация» проконтролировать состав ИРС:
(89 % гелий, 10 % кислород, 1 % метан),



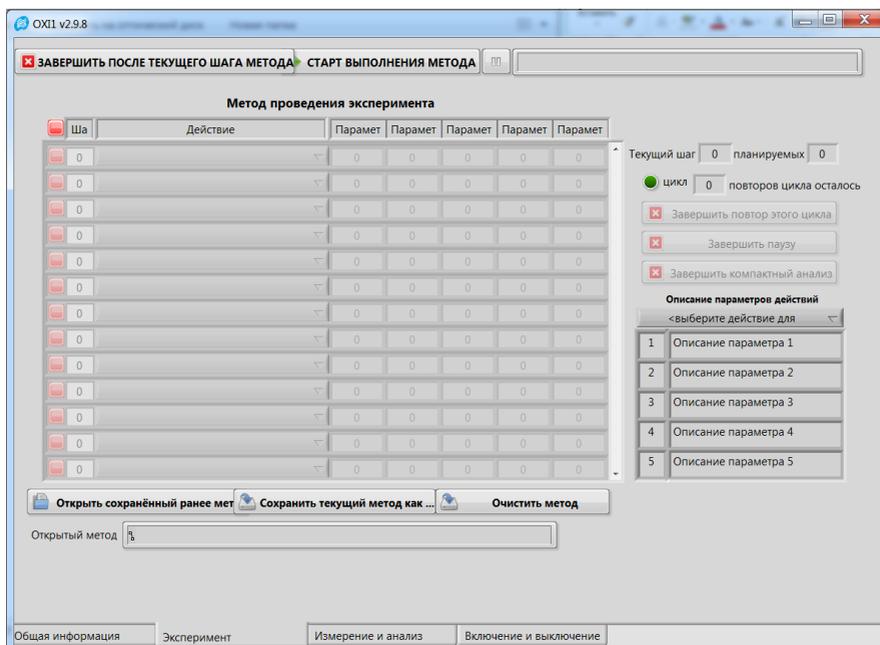
вести «Уставку T реактора» (например, $T = 450$ °C)



и «Поток, мл/мин» (например, $u = 150$ мл/мин);



– Перейти в окно «Эксперимент»



– В окне «Эксперимент» нажать «Открыть сохранённый ранее метод» и выбрать метод записи хроматограммы «Работа К-22»;

Данные метод измерения состоит из следующей последовательности действий:

ШАГ 1.

Записать хроматограмму ИРС, применяя параметры:

- 1) – выбрать для анализа поток ИРС;
- 2) – отбирать пробу в течение 15 с;
- 3) – ввести пробу и установить время записи хроматограммы 35 с;
- 4) – повторить 5 раз и перейти дальше.

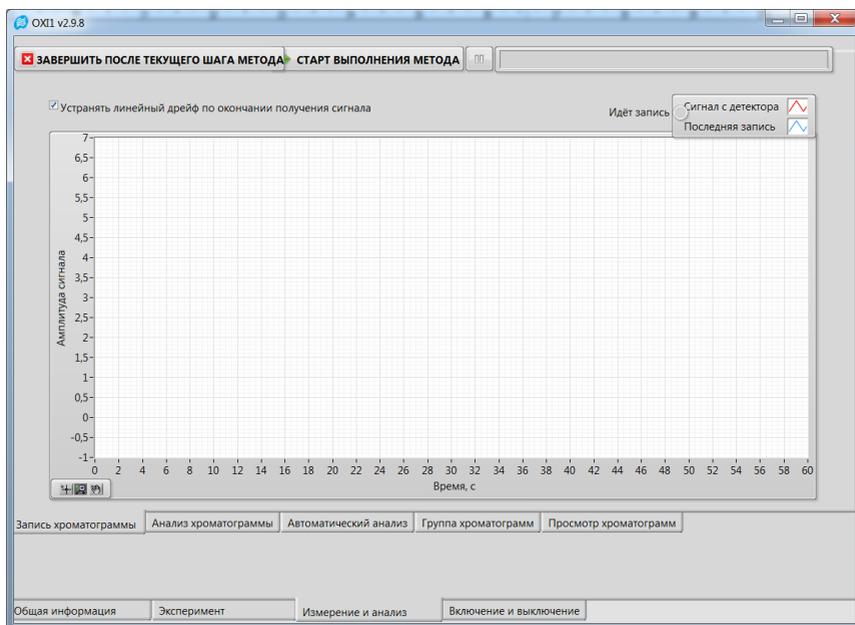
ШАГ 2.

Записать хроматограмму КРС, применяя параметры:

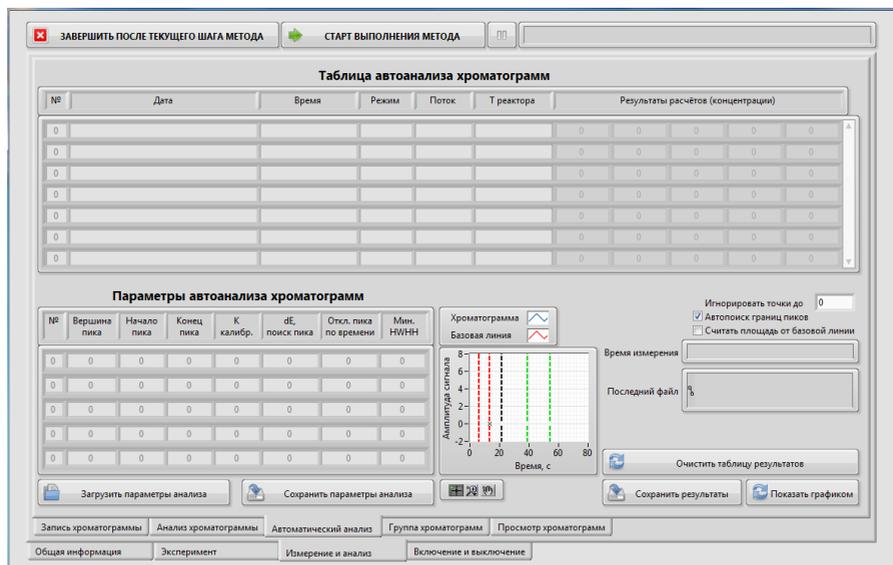
- 1) – выбрать для анализа поток КРС;
- 2) – отбирать пробу в течение 15 с;
- 3) – ввести пробу и установить время записи хроматограммы 70 с;
- 5) – повторить 5 раз и закончить выполнение метода.

Описание параметров действий	
Компактный анализ с повтором	
1	0 - ИРС / 1 - КРС
2	Время отбора пробы, с
3	Время измерения, с
4	Количество выполнений
5	< не используется >

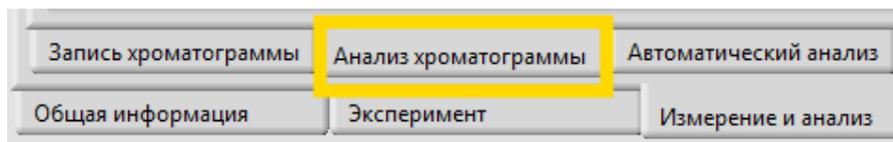
- После нажатия «Старт выполнения метода» будут выполнены пять анализов ИРС и пять анализов КРС.
- Для наблюдения за ходом анализа в окне «Измерение и анализ» выбрать вкладку «Запись хроматограммы»;



– результаты обработки хроматограмм можно посмотреть, если в окне «Измерение и анализ» выбрать «Автоматический анализ». Должна быть поставлена галочка в окошке «Автопоиск границ пиков» и снята галочка «Считать площадь от базовой линии».

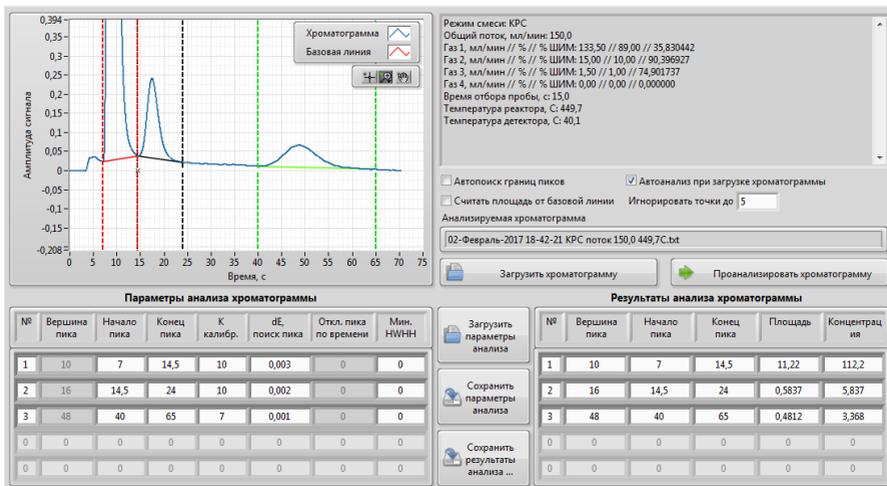


Процедура автоматического анализа CO_2 иногда может давать менее точные результаты, чем те, которые получаются при ручном выборе пределов интегрирования. Для анализа отдельной хроматограммы нужно нажать кнопку «Анализ хроматограммы»



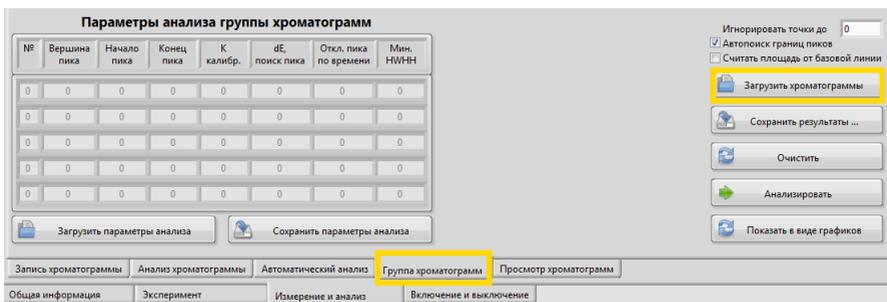
Затем загрузить хроматограмму. Если в настройках задан «Автоанализ при загрузке хроматограммы» и «Автопоиск границ пиков», то произойдёт расчёт площадей пиков. Если заданы также калибровочные коэффициенты будут рассчитаны концентраций веществ.

Для самостоятельного выбора пределов интегрирования нужно снять галочку «Автопоиск границ пиков». После этого вид таблицы слева внизу изменится и в ней можно указать желаемые пределы интегрирования.



При выполнении работы К-22 можно ограничиться автоматическим расчётом площадей пиков метана в ИРС и КРС.

Для этого нужно загрузить группу хроматограмм. В окне «Измерение и анализ» выбрать вкладку «Группа хроматограмм» и нажать кнопку «Загрузить хроматограммы».



После того как хроматограммы будут выбраны и загружены нужно нажать на кнопку «Анализировать». Результаты появятся в таблице справа вверху. Наиболее важные данные для выполнения лабораторной работы К-22 – площади пиков метана – выделены рамкой.

При выполнении лаб. работы необходимо измерить концентрацию метана в ИРС и КРС при трёх температурах (450, 430 и 410 °С или иных по указанию преподавателя). При каждой температуре нужно выполнить измерения при 3–4 значениях объёмной скорости ИРС (u), выбирая её в пределах 20 – 150 мл/мин таким образом, чтобы степень превращения метана менялась приблизительно от 20 до 70 % (см. табл. 1.1б). Всего будут записаны $3 \cdot 4 \cdot 10 = 120$ хроматограмм. Поскольку каждая хроматограмма записывается от 35 с (ИРС) до 70 с (КРС), то выполнение экспериментальной части работы К-22 занимает около 2 часов. По этой причине желательно проводить обработку получаемых данных, не дожидаясь окончания всех опытов.

Первичная обработка данных

На хроматограммах присутствуют пики, относящиеся к кислороду, метану и CO_2 . Поскольку кислород берётся в достаточно большом избытке и предполагается первый порядок реакции по метану, то для достижения поставленных целей работы достаточно измерить площади пиков метана в ИРС и КРС в зависимости от скорости потока ИРС и температуры реактора. Пересчитывать их в концентрацию метана нет необходимости. Результаты нужно занести в табл. 1.1а и 1.1б.

Таблица 1.1а

Площади пиков метана, исходные данные. $T = \text{_____}^{\circ}\text{C}$

$u = \text{_____}$ мл/мин	$C_0 =$					$\langle C_0 \rangle =$	
	$C =$					$\langle C \rangle =$	

$u = \text{_____}$ мл/мин	$C_0 =$					$\langle C_0 \rangle =$	
	$C =$					$\langle C \rangle =$	

$u = \text{_____}$ мл/мин	$C_0 =$					$\langle C_0 \rangle =$	
	$C =$					$\langle C \rangle =$	

$u = \text{_____}$ мл/мин	$C_0 =$					$\langle C_0 \rangle =$	
	$C =$					$\langle C \rangle =$	

Таблица 1.1б

Результаты опыта при температуре $\text{_____}^{\circ}\text{C}$

Результаты опыта при температуре $\text{_____}^{\circ}\text{C}$. $V_{\text{кат-ра}} = 1$ мл. Значения скорости u указаны ориентировочно. C_0 и C – площади пиков метана на хроматограммах ИРС и КРС

u , мл/мин <i>например</i>	$\tau = V/u$, с <i>например</i>	C_0	C	$\ln(C_0/C)$
150	0,4			
100	0,6			
75	0,8			
50	1,2			
25	2,4			

Расчёт констант скорости и энергии активации

Кинетические данные, полученные в реакторе идеального вытеснения, в случае, когда в ходе реакции не меняется число частиц, обрабатываются по тем же формулам, что и данные, полученные в закрытой системе. Например, для реакции первого порядка справедливо соотношение

$$\ln(C_0 / C) = kt.$$

Различие в том, что время t нужно заменить временем контакта τ . Время контакта по определению равно отношению объёма катализатора (мл) к объёмной скорости подачи смеси (мл/с). Реакция полного окисления метана кислородом протекает без изменения числа частиц.

Для нахождения константы скорости первого порядка интегральным методом необходимо построить зависимость $\ln(C_0/C)$ от времени контакта. Одновременно можно сделать суждение о порядке реакции. Поскольку предполагается первый порядок, то для расчёта константы скорости нет необходимости пересчитывать площади пиков метана в концентрацию.

Расчёт энергии активации по трём значениям константы скорости реакции, измеренной при трёх температурах, несложен.

Нужно заполнить таблицу 1.2 и построить график зависимости $\ln(k)$ от $1000/T$.

Таблица 1.2

Таблица для расчёта энергии активации реакции

T	$1000/T$	k	$\ln(k)$

Отчет о работе К-22 должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- полученные данные в виде табл. 1.1а, 1.1б и 1.2;
- графики, по которым определяли константы скорости;
- график, по которому определяли энергию активации и найденное значение энергии активации.

Контрольные вопросы к работе К-22

1. Проточные реакторы полного смешения и идеального вытеснения. Время контакта.
2. Реакция без изменения числа частиц в реакторе полного смешения.
3. Реакция без изменения числа частиц в реакторе идеального вытеснения.
4. Схема установки, используемой в работе.

5. Кинетика гетерогенно-каталитической реакции, протекающей по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда в закрытой системе при постоянном объёме.

6. Связь наблюдаемой энергии активации с энергией активации поверхностной реакции и теплотой адсорбции, если наблюдаемый порядок реакции равен единице.

Библиографический список к работе К-22

1. *Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Учеб.-метод. пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов и др. Новосибирск: НГУ, 2013. Ч. 1. Химическая термодинамика. С. 210–225.*