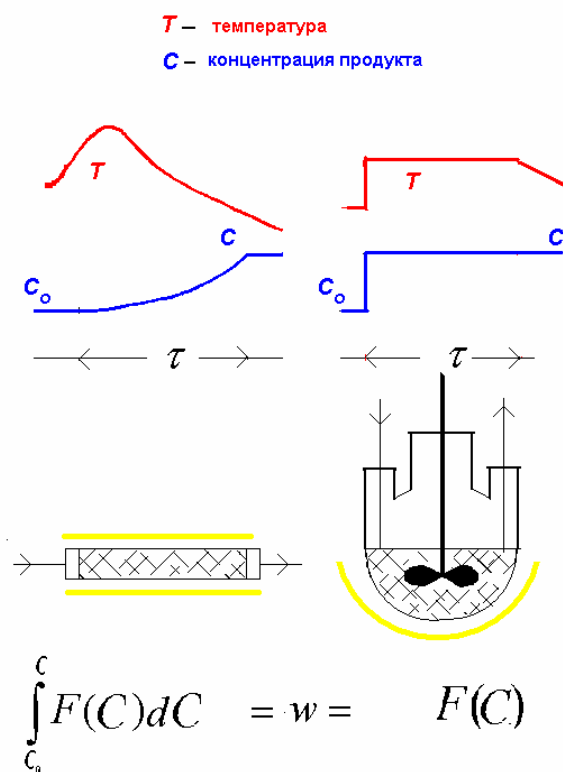


Реакторы градиентные и без

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций к середине прошлого столетия уже была сформировавшимся разделом физической химии. Было развито несколько более или менее формализованных подходов к составлению кинетических моделей. Сама же техника измерения кинетики была примитивная, в принцип такая же, как и при зарождении катализа, столетие назад. Для проведения реакции через обогреваемую трубку с катализатором пропускали реагенты, на выходе продукты собирали и анализировали. Систему реактор плюс необходимое оборудование называли проточной установкой. Менее распространенной была статическая система, используемая по большей части для измерения адсорбции.



Скорость реакции, измеряемая в проточной системе, является интегральной величиной. При изучении кинетики приходилось, как раз, и распознавать (подбирать) вид модели, находящийся под интегралом (см. рисунок). Существовало два подхода. Разными приемами проводили либо дифференцирование экспериментальных кривых, либо последние сопоставляли с несколькими вариантами моделей, допускающих решение в явном виде. Чтобы далеко не ходить за примерами укажем, что несколько

таких вариантов до сих пор фигурируют в «методичках» химфака МГУ под названием «уравнений Фроста».

Словесно передать рабочую обстановку обработки результатов с помощью механического арифмометра «Феликс» просто невозможно. Читатель сам должен попытаться представить трудности, посмотрев на уравнения и позабыв на мгновение о существовании калькуляторов и компьютеров. Поэтому вернемся к уже знакомому примеру изотопного обмена водород-вода. Для проточного реактора приведенное ранее кинетическое уравнение запишем в следующем виде:

$$\frac{dP_{HDO}}{d\tau} = k_1 P_{HDO} \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^m - k_2 P_{HD} \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{1-m} \quad (1)$$

Здесь τ – время контакта, т.е. отношение объема катализатора и объема подаваемого газа в единицу времени.

Уравнение (1) можно проинтегрировать и получить, допустим, выражение для расчета константы скорости

$$k_1 = \frac{\ln \frac{[D]_{H_2O} / [D]_{H_2} + P_{H_2} / P_{H_2O}}{[D]_{H_2O} / [D]_{H_2} - K^{-1}}}{\tau (P_{H_2} / P_{H_2O} + K^{-1}) \cdot (P_{H_2} / P_{H_2O})^{m-1}} \quad , \quad (2)$$

Где $[D]_{H_2O} / [D]_{H_2}$ - отношение концентраций дейтерия в воде и водороде на выходе из реактора, $K = k_1/k_2$ константа равновесия реакции.

Дробно-рациональные модели, если вообще поддаются интегрированию, приводят к еще более громоздким выражениям. Выбрать, скажем, для нескольких десятков опытов по постоянству значения k_1 более предпочтительную модель можно, но на фоне погрешностей измерений это малоубедительно. Если реакция сильно экзотермична, то в зоне повышенного тепловыделения возникает перегрев катализатора, а неизотермичность внесет дополнительные искажения.

Суждения о механизме реакции, основанные на любых методах его исследования, не могут быть исчерпывающими без согласования с кинетическими характеристиками. В этом причина неизменной значимости исследования кинетики. Техника кинетического эксперимента долгое время явно не соответствовала такому статусу. После опубликования работы М.И. Темкина, С.Л. Кипермана и Л.И. Лукьяновой в ДАН СССР лед, как говорится, тронулся – 1950г. Статья называлась «ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ» и была представлена академиком Н.Н.Семеновым. Идеи К. Денбига и Л. Гамета, относящиеся к проточному

реактору идеального перемешивания для изучения кинетики гомогенных реакций, были приложены к случаю гетерогенного катализа. Для реактора с мешалкой наблюдаемая скорость реакции w соответствует одинаковым во всем реакционном объеме условиям – концентрациям веществ и температуре (см. схему). Роль мешалки в проточно-циркуляционной установке играет насос. Если кратность циркуляции, т.е. отношение производительности насоса к количеству подаваемых реагентов, достаточно велика, скажем, 100 и более, то в большинстве случаев градиенты концентраций и температур по слою катализатора будут пренебрежимо малы.

Впервые метод применен для проверки модели синтеза аммиака. Сказать по правде, и здесь не обошлось без немецкого следа. В указанной статье патриотично написано, что использован стеклянный

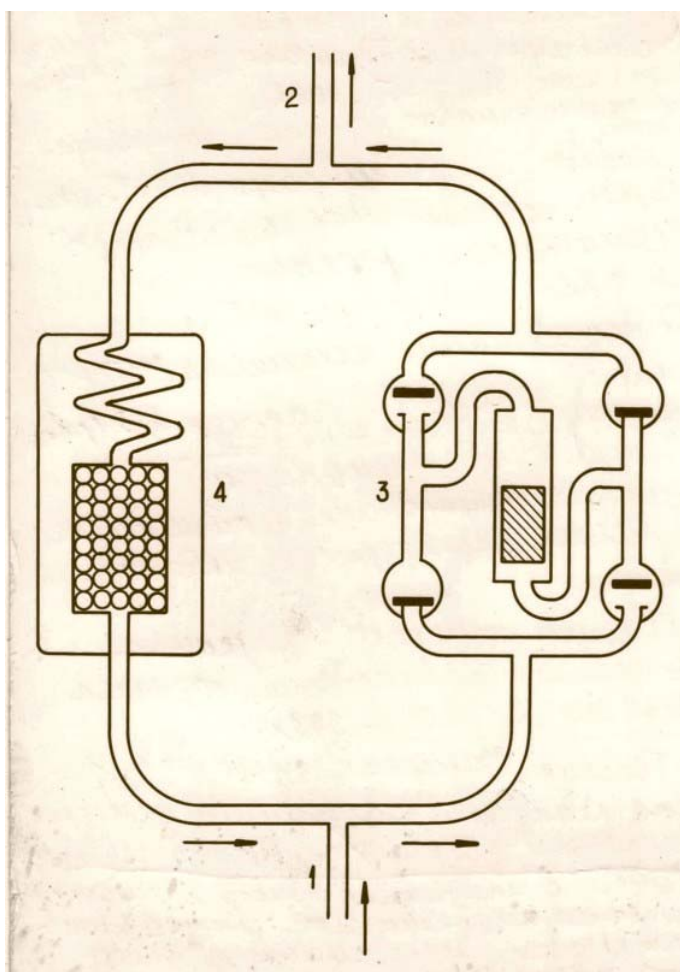


Схема проточно-циркуляционной системы из рукописи М.И.Темкина:
1,2 – вход и выход из цикла, 3 – насос с клапанной коробкой (лепестковые клапана),
4 – печь с реактором.

электромагнитный насос системы ГИАП. Скорее это относилось к электрической части, самое главное – стекло, оно было трофейным немецким. Насос – это большой шприц примерно на 0.5л, в притертый поршень которого впаян железный сердечник. Такой шприц помещался в катушку электромагнита, на которую подавался ток с регулируемыми интервалами. К насосу припаивалась клапанная коробочка для организации направленного потока газа. Коробочки были простыми – с лепестковыми клапанами, открываемыми потоком смеси, или с тяжелыми, шаровидными. Притертые к седлу клапана имели сердечник и открывались принудительно своими электромагнитными катушками. Такие коробочки требовались при работе с парогазовыми смесями, насос тогда целиком помещали в термошкаф. Как попали трофейные насосы в Карповский институт, старожилы уже забыли. Их мог отправить И.В. Петрянов из командировки в Германию, или они поступили вместе с оборудованием из Лейна. До 1965г. в обиходе еще можно было встретить насосы из толстостенных трубок иенского стекла с впаянной фабричной ниткой желтого цвета («дюран»), с красной или черной – стекло типа «пирекс». В стеклодувной Карповского института научились сами делать насосы. Описание технологии можно прочесть в книге С.В.Зиминой «Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента».

Идея быстро овладела массами. Вскоре кинетические измерения, «выполненные в безградиентных условиях проточно-циркуляционной установки М.И. Темкина», стали нормой для хороших диссертационных работ по катализу. Разными каналами насосы стали уходить из Карповского института. Стеклодувы не поспевали. Множились и варианты конструкций: с одной, двумя или тремя катушками; из обычного провода или с термостойкой изоляцией; с лепестковыми или принудительными электромагнитными клапанами и прочая.

В ФХИ АН УССР им. Л. В. Писаржеского пошли на рационализацию и упрощение. В реакторе Г. П. Корнейчука отсутствовала клапанная коробочка, а перемешивание газа достигалось за счет возвратно-поступательного движения непритираемого поршня-турбулизатора. Тут уже потребовалось экспериментальное, а не расчетное доказательство постоянства состава газа по обе стороны катализатора. После создания Института катализа, носящего теперь имя Г.К. Борескова, изящные комплектные насосы стал выпускать опытный завод Сибирского отделения АН СССР.

Возникновение самой концепции безградиентного реактора в гетерогенном катализе и ее быстрая реализация произвели на Западе такое же изумление как запуск спутника, в своем, конечно, масштабе. Американцы поняли, что и тут они просели, и принялись устранять разрыв. Дж. Карберри придумал реактор, в котором корзинки катализатора вращались как мешалка. Более удобной оказалась конструкция Дж. Берти, в его безградиентном реакторе встроенный вентилятор обеспечивает внутреннюю циркуляцию газа (жидкости). Реакторы Берти стали выпускаться как самостоятельное изделие для оснащения лабораторий. Они могли работать и под давлением. Теперь

уже нам пришлось догонять Запад и не только по этой позиции, а в целом по экспериментальному уровню исследований (анализ, дозировка, компьютеризация и пр.). Проблеме стала фигурировать как государственная в планах Госкомитета по науке и технике. Унифицированные установки были разработаны под эгидой Института катализа СО АН СССР в Академгородке. По линии Минхимпрома в ОКБА или НПО «Химавтоматика», где директором тогда был Ю.М. Лужков, стали готовить к производству комплекты оборудования АСИ «Сигма». Карповский институт был заказчиком-разработчиком АСИ «Сигма». На остатки от этой автоматизированной системы еще можно наткнуться в каталитических лабораториях института, а вот проточно-циркуляционную установку современного дизайна и оформления для тестов катализаторов и исследования кинетики можно купить в Академгородке и сейчас, были бы деньги.

Всего наберется более десятка различных типов и конструкций безградиентных реакторов, на эту тему написаны специальные обзоры, отдельные главы и монографии. Некоторые конструкции защищены патентами. Положившая всему начало проточно-циркуляционная установка оказалась самым успешным детищем М.И. Темкина. Отрадно, что патриарх безградиентного реакторостроения был признан на мировом уровне. Теме из-за границы прислали приглашение быть почетным гостем Первого международного симпозиума по безградиентным реакторам.

Сделать проточно-циркуляционные установки на давление по типу и подобию стеклянных, т.е. в металле, оказалось архисложно. Они были громоздкими и капризными. Говорят, что настоящий электрохимик не тот, кто все время работает с бидистиллятом, а тот, кто знает, когда можно работать и с дистиллятом. Примерно так получилось с установкой испытания серебряных катализаторов для окисления этилена в окись этилена. М.И. наблюдал за творчеством на Станции установок высокого давления и как-то деликатно сказал, что не сомневается, мы доведем до кондиций установку окисления этилена. Однако оправдывает ли цель такие затраты? Для теста катализаторов он предложил «однорядный» или реактор «в одно зерно». Это трубка диаметром несколько большим, чем зерно катализатора. Загрузку таблеток катализатора надо чередовать с загрузкой инертных зерен так, чтобы выделившееся тепло успело рассеяться на участке между таблетками. Такой принцип близок к изотермичному реактору идеального вытеснения. Трубку поместили в печку с псевдооживленным песком, обеспечивающим хороший теплосъем. В таком «однорядном» реакторе уже лет 25 тестируют серебряные катализаторы.



Современная автоматизированная установка на давление 20 ати для тестов промышленных катализаторов окиси этилена с «однорядным» реактором.
ООО «Оксит», у «кнопок» А.Н.Парфенов и Г.А.Козлова