

В. А. Васильев, И. В. Солдатов, Н. Н. Батыршин,
Э. А. Каралин

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Ключевые слова: фенилэтанол, дегидратация, кинетический эксперимент, погрешность.

В данной работе, на примере реакции газовой каталитической внутримолекулярной дегидратации изомерных фенилэтанолов рассмотрены факторы, влияющие на погрешность кинетических экспериментов.

Key words: phenylethanol, dehydration, kinetic equation.

In this paper, on the example of a catalytic intramolecular dehydration reaction of isomeric phenylethanols the factors influencing on the error of kinetic experiments are considered.

В процессе совместного получения оксида пропиlena и стирола (PO/SM) на стадии каталитической газовой дегидратации 1-фенилэтанола (1-ФЭТ) до стирола, в составе сырья в количестве до 5 % - мас. присутствует первичный спирт – 2-фенилэтанол (2-ФЭТ) [1, 2]. Одной из задач, возникающей перед исследователем при изучении реакций этих спиртов в различных условиях, является определение параметров уравнения Аррениуса. Очевидно, что ценность конечных результатов (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) напрямую связана с правильным выбором условий эксперимента, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области и выбором вида кинетического уравнения, адекватно отображающего механизм реакции. В то же время, корректная интерпретация полученных данных, например при сравнительном анализе результатов экспериментов для серии катализаторов, требует от исследователя еще и умения объективно оценить погрешность величины энергии активации.

В данной работе, на примере реакции газовой каталитической внутримолекулярной дегидратации изомерных фенилэтанолов нами рассмотрены факторы, влияющие на погрешность кинетических экспериментов.

Для проведения экспериментов использовалась лабораторная установка на базе реактора вытеснения с неподвижным слоем катализатора. Вертикальный реактор (труба из стали 12Х18Н10Т, с внутренним диаметром – 32 мм, высотой ~ 500 мм) состоит из двух частей: испарителя и каталитической зоны.

Регулирование и измерение рабочей температуры осуществляется измерителем - регулятором ТРМ 10 (класс точности 0,5), первичным преобразователем в обоих случаях является термопара (градуировка ХК(L)). Регулирующая термопара расположена радиально в нагревательной обмотке на середине высоты аппарата, контроль температуры на выходе из слоя катализатора осуществляется коаксиально расположенной термопарой. Органическая фаза и вода подаются с постоянной объемной скоростью перистальтическим насосом в верхнюю часть реактора. Парогазовая смесь на выходе из реактора конденсируется в холодильнике и собирается в накопительной емкости. Катализатор марки АОА (ГОСТ 8136-85; производитель - ОАО «Азот», г. Днепропетровск, Украина) фазовооднородный γ - Al_2O_3 , фракция 0,5 ÷ 1,0 мм. Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся методом газо-жидкостной хроматографии (хроматограф

Кристалл 5000, программное обеспечение для обработки хроматограмм «Хроматек Аналитик», детектор по теплопроводности, колонка SolGel-Wax (L = 60 м, D = 0,32 мм, δ = 0,5 мкм).

Известным способом оценки энергии активации является расчет по двум значениям констант скорости, измеренным при разных температурах [3, 4]:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (1)$$

где T- температура эксперимента, К.

В этом случае, исходя из достаточно низких ошибок измерения температуры, рекомендуется рассчитывать абсолютную погрешность энергии активации по уравнению:

$$\Delta E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot 2 \sqrt{(\epsilon_{k_1}^2 + \epsilon_{k_2}^2)} \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); ϵ_k – относительная погрешность определения константы скорости, выраженная в долях единицы.

Исходя из того, что чаще всего кинетические закономерности реакции исследуются в широком диапазоне температур, логичным представляется использовать для расчета по уравнению (2) значения констант скорости, полученные для крайних значений температурного интервала в котором соблюдается постоянство энергии активации (линейная зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры).

Применительно к реакциям каталитической газовой каталитической внутримолекулярной дегидратации фенилэтанолов, нами показано, что исходя из условий проведения эксперимента, скорость реакции в рамках кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда выражается кинетическим уравнением псевдопервого порядка (подробный вывод уравнения приведен в работе [5]):

$$k_H \cdot \tau = -\ln \frac{P_{\text{ФЭТ}}}{P_{\text{ФЭТ},0}} = -\ln(1 - \alpha_{\text{ФЭТ}}) \quad (3)$$

где τ – время контакта, ч; $\alpha_{\text{ФЭТ}}$ – степень пре-

вращения ФЭТ; $P_{\text{ФЭТ},0}$ и $P_{\text{ФЭТ}}$ – парциальные давления ФЭТ на входе и выходе из реакционной зоны.

Выразив при выводе интегральной формы кинетического уравнения время контакта как время пребывания газового потока в зернистом слое катализатора и заменив парциальное давление ФЭТ на его концентрацию, получаем для наблюдаемой константы скорости следующее выражение:

$$k_H = -\ln\left(\frac{C_{\text{ФЭТ}}}{C_{\text{ФЭТ},0}}\right) \cdot \frac{\rho_H \cdot G_r}{m_{\text{кат}} \cdot \varepsilon} \cdot \frac{22,4}{M_{\text{ср}}} \cdot \frac{(273,15 + t) \cdot P_0}{273,15 \cdot P} \quad (4)$$

где ε – порозность слоя катализатора, $\text{м}^3/\text{м}^3$; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, кг; ρ_H – насыпная плотность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$; G_r – массовый расход подвижной газовой фазы, $\text{кг}/\text{ч}$; 22,4 – молярный объем газа, $\text{м}^3/\text{кмоль}$; $M_{\text{ср}}$ – средняя молекулярная масса смеси, $\text{кг}/\text{кмоль}$; P – рабочее давление; P_0 – нормальное давление.

В соответствии с выражением (4), погрешность наблюдаемой константы скорости определяется погрешностями определения расхода и состава потоков, характеристик зернистого слоя, массы катализатора, давления и температуры:

$$\varepsilon_{k_H} = \sqrt{\varepsilon_C^2 + \varepsilon_{C,0}^2 + \varepsilon_{G_r}^2 + \varepsilon_{m_{\text{кат}}}^2 + \varepsilon_{\rho_H}^2 + \varepsilon_\varepsilon^2 + \varepsilon_{M_{\text{ср}}}^2 + \varepsilon_t^2 + \varepsilon_P^2} \quad (5)$$

Для оценки абсолютной и относительной погрешности рабочего давления были проведены измерения гидравлического сопротивления реактора с использованием в качестве подвижной фазы воздуха. Эксперимент показал, что в области объемных расходов воздуха 0,5 – 1,0 $\text{м}^3/\text{ч}$, соответствующей расчетному объемному расходу реакционной смеси при рабочих температурах, давление на входе в реактор отличается от атмосферного в пределах 1 – 2 миллиметров ртутного столба. Обоснованно приняв, что рабочее давление в реакторе равно атмосфер-

ному, получаем, что погрешность рабочего давления определяется погрешностью измерения атмосферного давления. Значения относительных погрешностей всех переменных, входящих в уравнение (4) представлены в табл. 1. Вследствие невозможности прямого измерения порозности слоя, погрешность этой величины приравнена к погрешности насыпной плотности. Итоговая величина относительной погрешности константы скорости, рассчитанная по уравнению (5) составляет порядка 9 %.

Расчет по формуле (2) для температурного интервала 30 градусов (крайние точки температурного диапазона 245 – 275°C использованного при расчете наблюдаемой энергии активации), дает величину погрешности энергии активации ~10 кДж/моль. По результатам кинетических экспериментов выполненных на данной установке, значения наблюдаемой энергии активации для 1-ФЭТ составляет ~ 55 кДж/моль [6, 7], для 2-ФЭТ ~ 180 кДж/моль [7].

В данном примере погрешность определения энергии активации на порядок меньше разности энергий активации превращения изомерных спиртов, поэтому при интерпретации результатов погрешность можно не учитывать.

Однако, значительно чаще встречаются случаи, когда энергетические барьеры различаются на 15 – 20 кДж/моль. Тогда для адекватного сравнения реакционной способности гомологов, изомеров, а так же активности различных катализаторов, оценку погрешности следует проводить в обязательном порядке.

Таблица 1 - Относительные погрешности переменных уравнения (4)

Параметр	Относительная погрешность, %	Примечание
Концентрация во входном потоке	3	Погрешность автоматического жидкостного дозатора хроматографа
Концентрация на выходе из реактора	3	
Масса подвижной фазы	2	Двухканальный перистальтический насос
Масса катализатора	0,2	Паспортная погрешность весов 0,002 г
Средняя молекулярная масса	2	Приравнена к погрешности дозирования подвижной фазы
Температура	0,8	$\pm 2^\circ\text{C}$ для температуры 260°C
Атмосферное давление	0,3	Паспортная погрешность средства измерения ± 2 мм рт. ст. (расчет для давления 750 мм рт. ст.)
Насыпная плотность зернистого слоя	5	Оценочное значение
Порозность зернистого слоя	5	Оценочное значение

Литература

1. *А.Г. Абрамов, Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонтов, Х.Э. Харлампи* // Вестник Казанского технологического университета. - 2008. - №4. - С. 55–58.
2. *А.Г. Абрамов, Э.А. Каралин, Д. Т. Мухамадиев, И.В. Солдатов, Х.Э. Харлампи* // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 2. - С. 161-165.
3. *Денисов, Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций / М.: Высш. шк.- 1988. - С. 37.
4. *Сеттерфилд, Ч.* Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд. - Пер. с англ.- М.: Мир, 1984.- С. 148-149.
5. *А.Г. Абрамов, Д.Т. Мухамадиев, В.А. Васильев, Э.А. Каралин* // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 11. - С. 30-35.
6. *Солдатов, И.В.* Кислотные свойства и активность катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции внутримолекулярной дегидратации 1-фенилэтанола: дисс... канд. хим. наук. Казань, 2009. 111 с.
7. *Абрамов А.Г.* Каталитическая дегидратация и дегидрирование 2-фенилэтанола: Дисс... канд. хим. наук. Казань, 2011. 196 с.

© **В. А. Васильев** – асп. каф. общей химической технологии КНИТУ; **Н. Н. Батыршин** – канд. хим. наук, профессор той же кафедры; **Э. А. Каралин** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, karalin@kstu.ru; **И. В. Солдатов** – канд. хим. наук, асс. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ.