

## MOŽNOSTI VYUŽITÍ MIKROKATALYTICKÝCH PULZNÍCH REAKTORŮ K TESTOVÁNÍ KATALYZÁTORŮ

PETR ZÁMOSTNÝ, ZDENĚK BĚLOHLAV  
a PETR CHLÁDEK

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
petr.zamostny@vscht.cz

Došlo 12.12.03, přepracováno 16.6.04, přijato 24.6.04.

Klíčová slova: pulzní reaktor, dehydrogenace, kinetika, matematické modelování

### Obsah

1. Úvod
2. Využití aparatury pyrolýzní plynové chromatografie jako pulzního katalytického reaktoru
  - 2.1. Součásti aparatury
  - 2.2. Analytické metody
  - 2.3. Dávkování vzorku
3. Model homogenního pulzu unášeného nosným plynem v režimu pístového toku
  - 3.1. Uzanční postupy hodnocení aktivity katalyzátoru
  - 3.2. Uzanční postupy hodnocení selektivity katalyzátoru
  - 3.3. Vyhodnocení rychlostní rovnice reakce z údajů naměřených v pulzním reaktoru
  - 3.4. Test obecné platnosti výsledku
4. Příklad aplikace
5. Závěr

### 1. Úvod

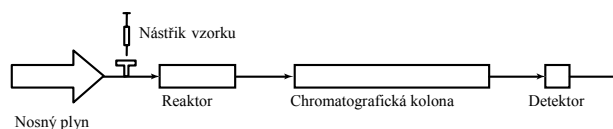
Jednou z technik použitelných k studiu heterogenních katalytických reakcí je technika označovaná jako pulzní. Katalytický pulzní reaktor je průtočný trubkový katalytický reaktor, ve kterém je uložena vrstva katalyzátoru. Reaktor je uložen v termostatu, který zajišťuje řízení teploty v reaktoru. Reaktorem protéká proud nosného plynu, do kterého je vstříknut „pulz“ reagujících látek. Látky ve styku s katalyzátorem reagují, produkty jsou unášeny nosným plynem a vstupují do analytického čidla, v němž je vyhodnoceno složení výstupní směsi. Velmi často je analyzován celý pulz. Koncepce pulzních katalytických reaktorů byla publikována již v 50. letech minulého století<sup>1</sup>, ale v širší míře byly tyto reaktory využívány až v době, kdy byly dostupné analytické přístroje, zejména plynové chromatografy a plynové chromatografy spojené s hmotnostním spektrometrem, které umožňují analyzovat složení pulzu

na výstupu z reaktoru v režimu on-line. Měření je pak velmi produktivní. Pulzní katalytické reaktory jsou někdy označovány názvem mikrokatalytické pulzní reaktory, což odráží skutečnost, že k měření postačuje jen velmi malé množství surovin, v porovnání s jinými typy laboratorních reaktorů. Schéma pulzního reaktoru je uvedeno v obr. 1. Ve vylepšených variantách pulzních reaktorů jsou k analýze reakční směsi využívány multidimenzionální analytické metody a pokročilé analytické způsoby detekce plyných složek, např. metoda FTIR v režimu on-line. Pulzní reaktor s pevným ložem katalyzátoru může sloužit zároveň jako chromatografická kolona. Takové uspořádání se nazývá plynový chromatografický pulzní reaktor<sup>2</sup>.

Systémy, v nichž je reaktor oddělen od chromatografické kolony se označují názvem mikrokatalytický pulzní reaktor. Mezi hlavní výhody pulzních reaktorů patří snadná obsluha, krátká doba stanovení a velmi malá spotřeba katalyzátoru i reagujících látek. Reaktory tedy umožňují provést velký počet měření v krátkém čase s malou spotřebou reagujících látek.

Mikrokatalytické pulzní reaktory se s úspěchem používají k testování katalyzátorů. Jejich hlavní aplikace (viz tab. I) zahrnuje rychlé vyhodnocení selektivity a aktivity katalyzátorů na základě konverze a zastoupení jednotlivých složek ve směsi. V teoretickém výzkumu umožňují rychlý a předběžný odhad chemismu reakce. Výpočtem detailní bilance hmotnosti pro každou složku v nástřiku lze sledovat závislost složení produktu na zanášení povrchu katalyzátoru. Z podrobného matematického modelu, který zahrnuje vliv přenosových jevů na kinetiku a diferenciální hmotnostní bilanci, lze určit kinetické parametry sledované reakce.

Charakteristickým rysem použití mikropulzní techniky je velmi krátká doba kontaktu vzorku a katalyzátoru a zanedbatelná deaktivace katalyzátoru. Vzorek je dopraven do reaktoru podobnými nosnými plyny, které potom unáší vzniklou reakční směs do plynového chromatografu. Průtokem nosného plynu je současně měněno zatížení katalyzátoru. Toho lze dosáhnout dvěma způsoby: změnou navážky katalyzátoru nebo změnou průtoku nosného plynu. Měnit navážku katalyzátoru pro každý experiment je však podstatně složitější než měnit průtok nosného plynu. Ve většině publikovaných prací se používá jako nástřik kapalný vzorek, který se nastříkuje do proudu nosného plynu. Množství vzorku se pohybuje od 0,1 ml až do 5 ml. Vlastní mikroreaktor bývá vyroben ze dvou typů materiálů: skla či křemene a kovových slitin. Jeho vnitřní průměr nebývá větší než 10 mm, což souvisí s přestupem tepla přes stěnu reaktoru a teplotním profilem v loži katalyzáto-



Obr. 1. Schematické znázornění mikrokatalytického pulzního reaktoru

Tabulka I

Přehled použití mikropulzních katalytických reaktorů pro studium katalyzovaných reakcí

Typ reaktoru	Studovaná reakce	Studovaný jev	Forma nástřiku	Lit.
Křemen, $d = 8$ mm	syntéza amoniaku a methanolu	aktivita katalyzátoru	plynný, dávkovací smyčka	3
Křemen, $d = 8$ mm	zplyňování uhlí	aktivita katalyzátoru	–	3
Křemen, $d = 8$ mm	hydratace ethylenu	aktivita katalyzátoru	plynný, dávkovací smyčka	3
Křemen, $d = 4$ mm	hydrokonverze n-dodekanu	charakterizace katalyzátoru	kapalný, 0,5–5 $\mu$ l	6
Nerez ocel, $d = 4$ mm	reformace n-heptanu	vliv nosného plynu na průběh reakce	kapalný, 1 $\mu$ l	7
Nerez ocel, $d = 4$ mm	dehydrogenace a hydrogenolýza methylcyklohexanu	vliv nosného plynu na průběh reakce	kapalný, 1 $\mu$ l	8
Nerez ocel, $d = 4$ mm	aromatizace a hydrogenolýza 3-methylhexanu	vliv nosného plynu na průběh reakce	kapalný, 1 $\mu$ l	8
Nerez ocel, $d = 4$ mm	aromatizace hept-2-enu	vliv nosného plynu na průběh reakce	kapalný, 1 $\mu$ l	9
Nerez ocel, $d = 6,4$ mm	izomerizace ethylbenzenu	výtěžek a kinetika reakce	kapalný, 0,1–2 $\mu$ l	10
Křemen, $d > 0,8$ mm	různé štěpné reakce	testování mikropulzní aparatury	kapalný, 1 $\mu$ l	11
Nerez ocel, $d = 6,4$ mm	dehydrocyklizace n-oktanu	srovnání aktivity a selektivity dvou katalyzátorů	kapalný, 0,1–2 $\mu$ l	12
Iconel 600	katalytický krak n-hexadekanu	kinetika reakce	odpařený v dávkovací smyčce	13
Sklo, $d = 2,4$ mm	izomerizace a štěpení n-hexanu	kinetika reakce	kapalný, 0,3 $\mu$ l	14
Nerez ocel, $d = 6,1$ mm	dehydrogenace cyklohexanu	kinetika a mechanismus reakce	kapalný	15
Nerez ocel, $d = 6,1$ mm	hydrogenace benzenu	kinetika a mechanismus reakce	kapalný	15
Nerez ocel, $d = 6,1$ mm	hydrogenace / dehydrogenace cyklohexenu	kinetika a mechanismus reakce	kapalný	15
Sklo Pyrex, $d = 4$ mm	hydrogenace benzenu	kinetika reakce	plynný (kalibrace dávkovací smyčka), kapalný, 1–10 $\mu$ l	16

ru. Nejčastěji bývá reaktor zahříván elektrickou pákou. Teplota katalyzátoru se zjišťuje termočlánkem zavedeným přímo do lože katalyzátoru nebo připevněným zvenčí ke stěně reaktoru.

V naprosté většině prací se autoři zabývali eliminačními či štěpnými reakcemi jednoho reaktantu, a mohli tedy použít kapalný nástřik. Právě pro studium takového typu reakcí, které jsou zpravidla velmi rychlé a nevyžadují práci za zvýšeného tlaku, jsou pulzní reaktory ideální. Pulzní reaktory nejsou principiálně vhodné pro reakce, které vyžadují výrazně zvýšený tlak nebo dlouhou dobu zdržení. Výjimečně se objevují práce<sup>3</sup> studující adiční reakce, ve kterých musel být vzorek zplyněn a promíchán a poté dávkován s použitím dávkovací smyčky.

Cílem této práce je popsat konstrukci pulzního katalytického reaktoru s využitím komerčně dostupných aparatur, dále pak osvětlit použití reaktoru k rychlému testování katalyzátorů a reakčních směsí. Závěrem je diskutována spolehlivost vyhodnocení rychlostní rovnice reakce z pulzních měření. Použití pulzního reaktoru je ilustrováno na příkladu dehydrogenace cyklohexanu.

## 2. Využití aparatury pyrolýzní plynové chromatografie jako pulzního katalytického reaktoru

### 2.1. Součásti aparatury

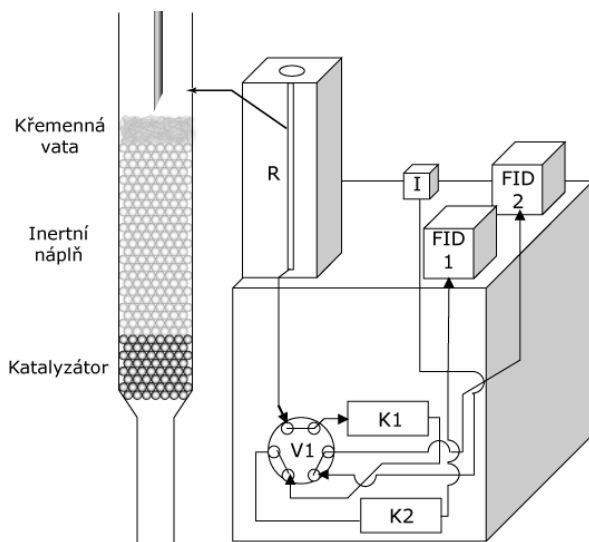
Na výzkum možností využití mikropulzní techniky ke studiu heterogenně katalyzovaných reakcí byla adaptována komerční aparatura pro pyrolýzní chromatografii (Pyr-GC), schematicky znázorněná na obr. 2. Reaktorová část je tvořena pyrolýzním nástavcem Shimadzu PYR-4A a je on-line propojená s analytickou částí založenou na plynovém chromatografu Shimadzu GC-17A.

V pyrolýzním nástavci je umístěn mikropulzní reaktor tvořený zúženou křemennou trubicí, dlouhou 195 mm a vnitřními průměry 3 a 1 mm, která je uložena v elektrické pínce umožňující regulovaný ohřev reaktoru na požadovanou teplotu stěny reaktoru. Uložení katalyzátoru je zřejmé z detailu na obr. 2. Ve zúžení byla umístěna ucpávka

z křemenné vaty a na ní byla nasypána vrstva katalyzátoru, překryta vrstvou inertního materiálu – karbidu křemíku. Inertní vrstva je určena k zajištění rychlého odpaření a ohřátí vzorku a uniformní distribuce toku. Nad inertní vrstvou byla umístěna další ucpávka z křemenné vaty. Průtok nosného plynu byl měřen hmotnostním průtokoměrem. Protože konstrukce přístroje umožňuje nastavení regulované hodnoty teploty pouze na vnější stěně reaktoru, byla přesným měřením získána kalibrační závislost teploty v katalytickém loži v závislosti na teplotě stěny reaktoru a průtoku nosného plynu.

## 2.2. Analytické metody

V termostatu plynového chromatografu tvořícího analytickou část aparatury byly umístěny dvě kapilární kolony – ochranná a analytická. Jako analytická kolona byla použita 60 m kolona DB-1 s 1  $\mu\text{m}$  filmem o vnitřním průměru 0,32 mm. Analytické koloně byla předřazena ochranná kolona o vnitřním průměru 0,53 mm a délce 10 m připojená přes šesticečný přepínací kohout (viz obr. 2). Funkce ochranné kolony byla založená na režimu analýzy se zpětným výplachem, kdy po uplynutí nastavené doby od počátku analýzy došlo k přetočení kohoutu V1 k vyjmutí ochranné kolony z původní analytické cesty. Zároveň je na ochrannou kolonu připojen zdroj nosného plynu tak, aby směr toku byl opačný proti původnímu zapojení a druhý konec kolony je vyveden do detektoru. Potenciální produkty reakce, které do doby otočení nestihnou projít ochrannou kolonou se při jejím použití nemohou dostat na analytickou kolonu, kde by vykazovaly velmi dlouhé retenční časy, jejich píky by se kvůli axiálnímu promíchávání v koloně nepřesně odečítaly a tím by se



Obr. 2. Schéma experimentálního zařízení; R – pyrolyzní nástavec s reaktorem, V1 – přepínací kohout, K1 – ochranná protisměrně vymývaná kapilární kolona na záchyt těžkých frakcí, K2 – analytická kapilární kolona, I – zdroj nosného plynu, FID1, 2 – plamenionizační detektory

Tabulka II  
Rozmezí hodnot parametrů pro použitelnost aparatury

Parametr	Hodnota
Teplota v reaktoru, °C	max. 800
Tlak v reaktoru, kPa	150–500
Průtok nosného plynu, ml·min <sup>-1</sup>	10–400
Nosný plyn	1 plyn či směs 2 plynů
Vzorek	kapalný, plyný

zhoršila přesnost stanovení hlavních komponent reakční směsi. Detekce vystupujících látek se na každé koloně prováděla zvláštním plameno-ionizačním detektorem.

## 2.3. Dávkování vzorku

Vzorek byl nastříkovan chromatografickou stříkačkou skrz septum do proudu nosného plynu. Plyný nástřik byl realizován vložením odpovídajícího množství kapalného vzorku do vzorkovacího sáčku naplněného nosným plynem a nástřikem par látky chromatografickou stříkačkou určenou pro plyné vzorky. V obou případech byla stříkačka upravena tak, aby konec jehly dosahoval až k nejsvrchnější vrstvě křemenné vaty. Bez uvedené úpravy by hrozilo ulpění nastříkovaného vzorku v chladnější části reaktoru, což by se následně negativně projevilo na tvaru pulzu.

## 3. Model homogenního pulzu unášeného nosným plynem v režimu pístového toku

K vyhodnocování naměřených hodnot je nutné vytvořit model procesu. Uvedený model je založen na těchto předpokladech:

- dávkovací zařízení vloží do proudu nosného plynu segment (pulz), který je homogenní, tj., v němž je koncentrace složek nezávislá na poloze v segmentu,
- segment je homogenní i v průběhu reakce průchodem vrstvou katalyzátoru,
- tento segment je unášen nosným plynem v režimu pístového toku, tj.
- neprobíhá výměna složek mezi segmentem a nosným plynem podélným promícháváním nebo podélnou difuzí.

Při splnění uvedených požadavků probíhá v segmentu (pulzu) reakce za stejných podmínek, za jakých by probíhala v kontinuálním trubkovém katalytickém reaktoru s pístovým tokem. Na základě uvedených předpokladů je možné určit ekvivalentní rychlost nástřiku reakční směsi v kontinuálním reaktoru odpovídající reaktoru pulznímu. Je to rychlost nástřiku, při níž by objemová rychlost reakční směsi ( $F_{pe}$ ) byla stejná jako objemová rychlost nástřiku

nosného plynu ( $F_n$ )

$$F_{pe} = F_n \quad (1)$$

Z rovnice (1) plyne ekvivalentní zatížení katalyzátoru ( $Z_e$ ) definované vztahem

$$Z_e = \frac{F_{pe}}{w} = \frac{F_n}{w} \quad (2)$$

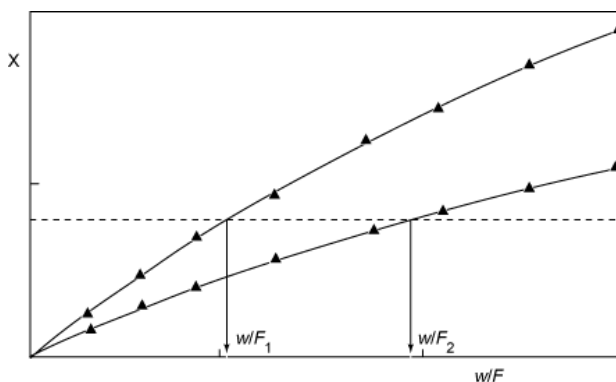
kde  $w$  je celkové množství katalyzátoru v reaktoru. Protože se předpokládá, že se pulz pohybuje reaktorem jako izolovaný segment, není ekvivalentní zatížení katalyzátoru závislé na hmotnosti nastříkovaného pulzu, ale je určeno rychlostí nástřiku nosného plynu. Zatížení katalyzátoru je proto možné průtokem nosného plynu měnit.

### 3.1. Uzanění postupy hodnocení aktivity katalyzátoru

Při měření v pulzním reaktoru je výsledkem měření složení vystupujícího pulzu pro známé složení pulzu vstupního. Z údajů o koncentracích složek je možné vyhodnotit stupeň přeměny klíčové složky. Při použití uzančnických postupů je z naměřených údajů určována relativní aktivita katalyzátoru, aniž je vyhodnocována rychlostní rovnice procesu a hodnota rychlostní konstanty. Porovnání aktivity katalyzátoru je založeno na porovnání zatížení porovnávaných katalyzátorů, při nichž je dosaženo stejného stupně přeměny klíčové složky. Na porovnávaných katalyzátorech jsou určeny experimentálně závislosti stupně přeměny na průtoku nosného plynu při stejném složení pulzu (obr. 3), z nichž je pak určen poměr aktivity podle vztahu:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Z_{e1}}{Z_{e2}} = \frac{F_{n1}}{F_{n2}}, \quad x_1 = x_2 \quad (3)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta a  $x$  konverze klíčové složky.



Obr. 3. Ilustrační schéma porovnání aktivity dvou různých katalyzátorů;  $x$  – konverze,  $w$  – hmotnost katalyzátoru,  $F$  – průtok reakční směsi

### 3.2. Uzanění postupy hodnocení selektivity katalyzátoru

Podstatou hodnocení selektivity je porovnání obsahu vedlejších nežádoucích produktů při použití různých katalyzátorů. Protože selektivita procesu je závislá na stupni přeměny hlavní složky, je nutné porovnávat obsah vedlejších produktů při stejném stupni přeměny klíčové složky (obr. 4).

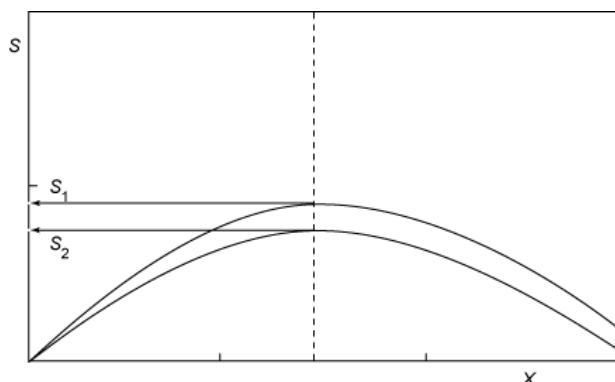
Aby bylo uzanění stanovení spolehlivé, musí být splněny podmínky modelu homogenního pulzu unášeného nosným plynem v režimu pístového toku. Dále pak musí být splněna podmínka, že je koncentrační struktura pulzu neměnná, nezávislá na rychlosti nástřiku nosného plynu. To je splněno, když pulz tedy není ředěn nosným plynem a dávkovací zařízení je schopné vložit do proudu nosného plynu segment, jehož stav není ovlivněn rychlostí nástřiku nosného plynu. Dále je to splněno, když je pulz ředěn, ale je ředěn vždy stejným způsobem.

Pokud by byl pulz ředěn nosným plynem a míra ředění by byla závislá na rychlosti nástřiku nosného plynu, pak se při změně rychlosti nástřiku nosného plynu překrývají dva efekty: efekt změny zatížení katalyzátoru a efekt ředění reakční směsi. Ředění nemá vliv na výsledek pouze u reakce prvního řádu. U reakcí nižšího řádu zvyšuje stupeň přeměny, u reakcí vyššího řádu snižuje stupeň přeměny.

Zdrojem nejistoty porovnávání katalyzátorů určených pro použití v kontinuálním trubkovém reaktoru je i skutečnost, že v pulzním reaktoru katalyzátor nepracuje, nebo nemusí pracovat v stacionárním stavu. Stav povrchu katalyzátoru z hlediska adsorpční rovnováhy je tedy odlišný od stavu v průtočném trubkovém reaktoru.

### 3.3. Vyhodnocení rychlostní rovnice reakce z údajů naměřených v pulzním reaktoru

Pro sestavení matematického modelu je účelné zavést model ekvivalentního kontinuálního průtočného trubkového reaktoru v stacionárním stavu. Je to trubkový katalytic-



Obr. 4. Ilustrační schéma porovnání selektivit ( $S_1$  a  $S_2$ ) dvou různých katalyzátorů;  $x$  – konverze

ký reaktor s pístovým tokem, který pracuje při ekvivalentním zařízení odvozeném z režimu reaktoru pulzního, při stejné teplotě a tlaku. K popisu je pak možné použít rutinní postupy používané pro průtočný trubkový reaktor. Odvození rovnic je založeno na bilanci složky pro diferenční úsek reaktoru obsahující množství katalyzátoru  $dw$  ve stacionárním stavu. Bilanční rovnice složky  $i$  má tyto položky: rychlost vnášení složky + rychlost vzniku v elementu = rychlost vynášení složky, které lze vyjádřit rovnicí (4).

$$F_e c_{is} + r_i dw = F_e (c_{is} + (dc_{is}/dw)dw) \quad (4)$$

ve které  $c_i$  představuje koncentraci  $i$ -té složky a  $r_i$  rychlost vzniku této složky. Výsledkem je soustava diferenciálních rovnic, kde je počet rovnic roven počtu reagujících složek

$$\frac{dc_{is}}{d(w/F_e)} = r_i \quad (5)$$

Pro výpočet koncentrace se zpravidla využívá stavová rovnice ideálního plynu

$$c_i = X_i \frac{p}{RT} \quad (6)$$

kde  $X_i$  je molární zlomek  $i$ -té složky ve směsi,  $p$  tlak,  $R$  molární plynová konstanta a  $T$  teplota. Do modelu pak je nutné vložit stechiometrické vztahy plynoucí ze stechiometrických rovnic.

### 3.4. Test obecné platnosti výsledku

Má-li mít získaný výsledek obecnou platnost, tj. nemá-li být specifický jen pro dané uspořádání aparatury, musí být nezávislý na množství použitého katalyzátoru. To znamená, že při opakovaném měření s různým množstvím katalyzátoru musí být výsledek stejný pro stejnou hodnotu zatížení  $Z_e$ , nezávisle na použitém množství katalyzátoru.

## 4. Příklad aplikace

Jako jednoduchá modelová reakce byla zvolena dehydrogenace cyklohexanu na benzen. Tato reakce byla katalyzována komerčním palladiovým katalyzátorem Cherox 40-00 (Chemopetrol a.s.) o velikosti zrn 0,4–0,8 mm, aktivovaným zahříváním na 350 °C v proudu vodíku po dobu 2 h. Série měření byla provedena s navázkou katalyzátoru 0,0330 g. Tlak v systému byl udržován na hodnotě 184 kPa a při poslední sérii experimentů byl zvýšen na 300 kPa. Teplota na termoregulátoru  $T_{reg}$  byla postupně nastavena na 300, 350 a 400 °C. Skutečná teplota v loži katalyzátoru byla určena z kalibrační závislosti popsané v části 2.1. Jako nosný plyn byla použita směs vodíku a dusíku v poměru 1:10 (obj.) a do reaktoru bylo nastříkáváno 0,1 ml kapalného cyklohexanu. Byl sledován vliv zatížení katalyzátoru na konverzi reakce. Nastavení různých hodnot zatížení bylo prováděno změnou průtoku

nosného plynu reaktorem.

Při vyhodnocování experimentálních dat bylo předpokládáno, že nedochází v průběhu měření k významnější deaktivaci katalyzátoru. Tento předpoklad byl potvrzen pokusem, při němž byl do reaktoru opakovaně nastříknut větší počet vzorků za stejných podmínek. Jeden vzorek katalyzátoru mohl proto být používán vždy pro celou sérii měření.

Pro identifikaci matematického modelu bylo důležité posoudit význam zpětné reakce ve zvoleném rozsahu reakčních podmínek. Proto byla do reaktoru při teplotě 350 °C nastříknuta směs benzenu s vodíkem. Průtok nosného plynu byl volen tak, aby byla doba zdržení vzorku v reaktoru co nejdelší. Ani za těchto podmínek nedosahovala konverze reakce 1 %. Proto lze v návrhu kinetického modelu zanedbat zpětnou reakci. Kromě obecných předpokladů o chování reaktoru uvedených v části 3 byly matematické modely postaveny na následujících předpokladech:

- v systému probíhá jediná katalyzovaná reakce – dehydrogenace cyklohexanu,
- v systému je udržována konstantní hodnota tlaku,
- vzorek vstupuje do lože katalyzátoru jako přibližně obdélníkový pulz a šíří se reaktorem v podobě homogenního válcového segmentu unášeného nosným plynem,
- tepelné zabarvení reakce je zanedbatelné. Tepelná kapacita inertní vrstvy je mnohem větší než tepelná kapacita nosného plynu i zplyněného vzorku a tlumí jakékoli výkyvy v teplotě způsobené odpařením vzorku či vlastní endotermní reakcí,
- zvýšení rychlosti proudění reakční směsi v důsledku expanze vzorku při odpaření je zanedbatelné. Objem nastříkovaného vzorku je velmi malý a navíc i v tomto případě působí inertní vrstva jako tlumič expanze a zajišťuje rovnoměrné rozložení toku.

Matematický model byl odvozen na základě chemické rovnice:



a bilančního vztahu (5), ve kterém byla pro popis reakční rychlosti použita mocninová kinetika (viz rovnice (7)).

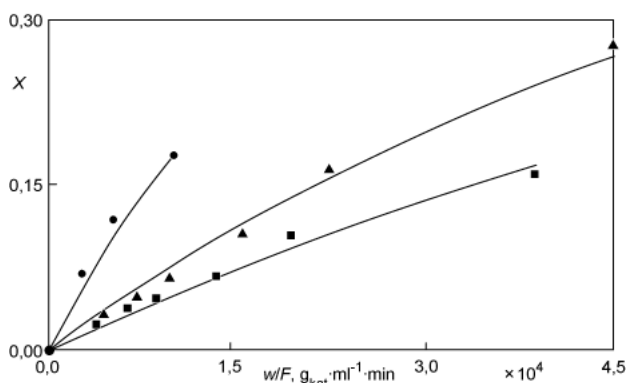
$$\frac{dc_{As}}{d(w/F_e)} = kp_A^n v_A = -k (X_A p)^n = -k \left( \frac{1-x}{1+3x} p \right)^n \quad (7)$$

kde  $x$  představuje konverzi cyklohexanu a  $X_A$  molární zlomek cyklohexanu v nástřiku. Po převedení levé strany rovnice na konverzi přejde vztah na rovnici (8), která byla použita pro zpracování regresní analýzou.

$$\frac{dx}{d(w/F_e)} = -k \left( \frac{1-x}{1+3x} p \right)^n \frac{(1+3x)^2}{4} \frac{RT}{p} \quad (8)$$

Závislost rychlostní konstanty  $k$  na teplotě je vyjádřena Arrheniovou rovnicí (9):

$$k = k_{ref} \exp\left(\frac{E(T - T_{ref})}{RTT_{ref}}\right) \quad (9)$$



Obr. 5. Srovnání dat naměřených při dehydrogenaci cyklohexanu a dat simulovaných modelem mocninové kinetiky; ■ 250 °C, ▲ 300 °C, ● 350 °C

Tabulka III

Kinetické parametry modelu mocninové kinetiky pro hydrogenaci cyklohexanu na Pd katalyzátoru získané regresní analýzou

Parametr	Hodnota	Konfidenční meze 95 %
$k_m, 348 \text{ °C}, \text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-n}$	0,44	0,2–0,8
$E, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	22	15–30
$n$	2,2	1,9–2,5

kde  $E$  je zdánlivá aktivační energie a  $T_{\text{ref}}$  je referenční hodnota teploty zvolená jako vážený průměr teplot jednotlivých měření.

Rovnice (8) a (9) tvoří kinetický model popisující závislost změny konverze podle zatížení reaktoru při různých teplotách a tlacích. Kinetické parametry tohoto modelu byly vyhodnoceny v programu ERA 3.0 (cit.<sup>4</sup>) a jsou shrnuty v tabulce III. Na obr. 5 je vynesena závislost konverze na době zdržení reakční směsi v reaktoru. Jednotlivé křivky představují různé hodnoty teploty termoregulátoru 300, 350 a 400 °C. Pro názornost byly v obrázku (nikoliv však pro vlastní vyhodnocení) použity teploty na termoregulátoru namísto teplot v reaktoru, které se pro jednotlivé hodnoty průtoku mírně liší, což zdánlivě zvyšuje rozptýl naměřených hodnot. Z grafu je patrné, jak konverze vychází látky roste s dobou zdržení a teplotou.

Model mocninové kinetiky tedy na základě experimentálních dat popisuje probíhající hydrogenaci jako reakci přibližně druhého řádu vzhledem k cyklohexanu. Odhadnutá hodnota aktivační energie je nicméně v souladu s publikovanými pracemi z jiných typů reaktorů. Pro popis systému byl rovněž testován Langmuir-Hinshelwoodův model, jehož aplikace přinesla podobné výsledky.

## 5. Závěr

Výsledky práce potvrdily, že mikropulzní technika představuje efektivní nástroj pro studium kinetiky heterogenně katalyzovaných reakcí v plynné fázi. Umožňuje za použití malého množství testovaného katalyzátoru i reakční směsi rychlé provedení velkého množství experimentů, a tím i získání obsáhlého souboru experimentálních dat. Naměřená data mohou pomoci při volbě nevhodnějšího katalyzátoru pro danou reakci, při optimalizaci podmínek, při kterých reakce probíhá nebo při sestavení kinetického modelu a návrhu mechanismu reakce.

*Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (grant č. 104/01/P040).*

## LITERATURA

- Christoffel E. G., v knize: *Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Processes, Studies in Surface Science and Catalysis* (Delmon B. a Yates J. T., ed.), kap. 42. Elsevier, Amsterdam 1989.
- Mills P. L., Lerou J. J.: *Rev. Chem. Eng.* 9, 1 (1993).
- Igarashi A., Ogino Y.: *Appl. Catal.* 2, 339 (1982).
- Zámotný P., Bělohav Z.: *Comput. Chem.* 23, 479 (1999).
- Webster C. E., Drago R.S., Zerner M. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 5509 (1998).
- Campelo J. M., Lafont F., Marinas J. M.: *Appl. Catal., A* 170, 139 (1998).
- Aberuagba F., Susu A. A.: *Chem. Eng. Process.* 38, 179 (1999).
- Aberuagba F., Susu A. A.: *Petroleum Sci. Technol.* 20, 741 (2002).
- Aberuagba F.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 70, 243 (2000).
- Susu A. A., Ako C. T.: *Appl. Catal.* 16, 179 (1985).
- Lipiäinen K., Hagelberg P., Aittamaa J., Eilos I., Hiltunen J., Niemi V. M., Krause A. O. I.: *Appl. Catal., A* 183, 411 (1999).
- Ako C. T., Susu A. A.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 36, 519 (1986).
- Collyer R., Larocca M., de Lasa H.: *Can. J. Chem. Eng.* 67, 955 (1989).
- Christoffel E. G., Surjo I. T., Robschlagel K. H.: *Can. J. Chem. Eng.* 58, 513 (1980).
- Ayo D. B., Susu A. A.: *Appl. Catal.* 40, 1 (1988).
- Sica A. M., Valles E. M., Gigola C. E.: *J. Catal.* 51, 115 (1978).

## Seznam symbolů

$c$	molární koncentrace, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$E$	zdánlivá aktivační energie, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$F$	objemová rychlost nástřiku, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$k$	rychlostní konstanta, $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n}$
$n$	řád reakce
$p$	tlak v reaktoru, Pa
$r$	rychlost reakce, $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$S$	selektivita
$T_r$	teplota v reaktoru, K
$T_w$	měřená teplota stěny reaktoru, K
$w$	celková hmotnost katalyzátoru, $\text{g}_{\text{kat}}$
$x$	konverze
$X_i$	molární zlomek látky $i$
$Z$	zatížení katalyzátoru, $\text{m}^3 \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**P. Zámstný, Z. Bělohav, and P. Chládek**  
*(Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): Utilization of Microcatalytic Pulse Reactors for Testing Catalysts*

The article focuses on some aspects of using microcatalytic pulse reactors for studying kinetics of heterogeneously catalyzed reactions. A number of literature data regarding application of the reactors in heterogeneous catalysis and for estimation of kinetic parameters are summarized. In the experimental part, adaptation of a pyrolysis chromatograph to a microcatalytic reactor is described. The results of its testing on a model reaction using two types of mathematical models with non-linear regression are discussed.

## Indexy

e	ekvivalentní hodnota
n	pro nosný plyn
p	pulz
s	střední hodnota



## Nabídka zaměstnání

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.

přijme

### Vedoucího výzkumného projektu

#### Požadavky:

- VŠ chemické vzdělání nejlépe s analytickým zaměřením,
- komunikační a koordinační schopnosti, samostatnost,
- ochota učit se, tvůrčí řešení problémů.

#### Nabízíme:

- zaměstnání v rozvíjející se české firmě,
- zajímavou a různorodou práci,
- moderní přístrojové zázemí v oblasti výzkumu,
- zaměstnanecké výhody.

### Analytického chemika do laboratoře HPLC

#### Požadavky:

- VŠ chemické vzdělání s analytickým zaměřením,
- praxe v oblasti chromatografické separace výhodou,
- ochota učit se, tvůrčí řešení problémů.

#### Nabízíme:

- zaměstnání v rozvíjející se české firmě,
- zajímavou a různorodou práci,
- moderní přístrojové zázemí v oblasti výzkumu,
- zaměstnanecké výhody.

#### Kontakt:

VÚOS a.s., Rybitví 296, 532 18 Pardubice 20, www.vuos.cz  
 Ing. Michal Bartoš, tel.: 466822501, 736505671, e-mail: michal.bartos@vuos.cz