

УДК 541.124

ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

Костык С.В.¹, Алексашкин И.В.², Хлевная Е.Г.³, Першина Е.Д.⁴, Грошенко Н.А.⁵

В статье описаны стандартный и модифицированный газоволюмометрические методы, применяющиеся для изучения каталитических реакций с газовойделением, охарактеризованы их погрешности, достоинства и недостатки. Для микрокинетических исследований реакций с газовойделением предложен метод всплывающих и увеличивающихся в размере пузырьков, представлен математический аппарат метода.

Ключевые слова: пероксид водорода, катализ, газовойделение, кинетика

Многие гомогенно-каталитические реакции в природных средах протекают с газовойделением. Примерами таких реакций можно считать распад пероксида водорода [1, с.28] под действием соединений поливалентных металлов и некоторых ферментов, вытеснение пузырьков растворенных газов на границе смешения соленых и пресных, нагретых и холодных потоков, из глубинных слоев воды, оказавшихся под пониженным давлением [2, с.467].

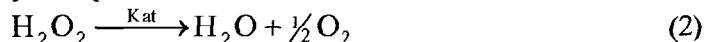
Пероксид водорода H_2O_2 образуется в поверхностных слоях воды за счет фотохимических процессов в равновесных концентрациях 10^{-6} - 10^{-4} моль/л [3], и выделение кислорода в природных водах связано преимущественно с его разложением. Изучение механизмов газовойделения позволяет судить о распределении кислорода в воде и его реакционной способности, то есть, в конечном счете, о потенциале самоочищения природного водоема.

Часто данных о макрокинетике выделения кислорода, получаемых с помощью стандартных газоволюмометрических методов (СГВМ), оказывается недостаточно. Важными сведениями, на основании которых можно проводить моделирование микрокинетике выделения кислорода, следует считать данные о зарождении, росте и движении кислородных пузырьков в водоеме.

Основной задачей при изучении гомогенных реакций типа



или в приложении к пероксиду водорода:



является нахождение константы скорости и порядка реакции, которые входят в кинетическое уравнение [4, с.378]:

¹ Кафедра физической и аналитической химии

² Кафедра физической и аналитической химии

³ Кафедра физической и аналитической химии

⁴ Кафедра физической и аналитической химии

⁵ Кафедра физической и аналитической химии

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^{n_1} \quad (3)$$

или

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1 [H_2O_2], \quad (4)$$

где k_1 — константа скорости [c^{-1}] макрореакции, n_1 — порядок реакции ($n_1=1$ по H_2O_2 согласно уравнению (2)), C_A — концентрация вещества А, $[H_2O_2]$ — концентрация пероксида водорода, t — время, Кат — катализатор.

Реальное снижение концентрации H_2O_2 считают пропорциональным накоплению кислорода в волюмометрической системе:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{dV(O_2)}{dt} = \frac{1}{2} k_2 [H_2O_2], \quad (5)$$

где $V(O_2)$ — объем кислорода, k_2 — константа скорости накопления кислорода в измерительной системе [$л^2/(моль \cdot с)$]. Константы k_1 и k_2 связаны через молярный объем кислорода, зависящий от температуры измерения.

Частный порядок макрореакции по пероксиду водорода во многих источниках признается равным единице [5,6]. Часто это мнение постулируется на основании реакции (2), однако картина иногда осложняется образованием пероксидных комплексов [7], что обычно свойственно концентрированным растворам реагента и катализатора, но для разбавленных водных растворов подавляется гидролитическими процессами. Константа скорости позволяет судить об активности катализатора, взятого в единичной концентрации и потому отсутствующего в кинетическом уравнении. В общем случае, концентрация катализатора должна входить в кинетическое уравнение, а порядки реакции (начальной стадии) по реагентам могут принимать дробные значения.

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В ГАЗОВОЛУОМОМЕТРИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

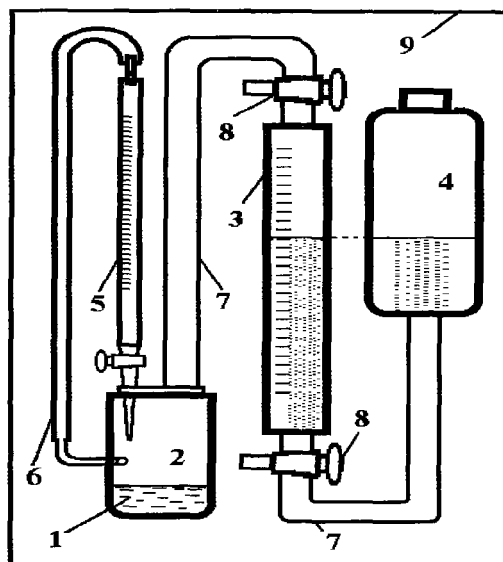
Стандартный газоволюмометрический метод (СГВМ) заключается в измерении объема выделившегося газа с течением времени. Принципиальная схема метода не претерпела изменений за последнее столетие (рис.1).

Газ, выделяющийся из реакционной смеси 1, поступает в измерительный цилиндр 3, откуда вытесняет жидкость в уравнительный баллон 4, уровень жидкости в котором во время измерения должен соответствовать таковому в цилиндре 3. Большинство конструкций позволяет измерять средние (25-200 мл) объемы газа при объеме реакционной смеси 2-25 мл. Для снижения растворимости газа в объеме вытесняемой жидкости используют воду, насыщенную хлоридом натрия, что, к примеру, на три порядка снижает растворимость кислорода в объеме вытесняемой жидкости по сравнению с дистиллированной водой. Избежать растворения газа в самой реакционной смеси 1 можно лишь частично, уменьшая ее объем, однако для большинства реакций при построении дифференциальной волюмометрической кри-

вой ошибка компенсируется наступающим равновесием между растворяющимся и выделяющимся газом.

Основными причинами погрешностей метода являются упругость газа при неточной установке уравнительного баллона 4 и сильная зависимость давления и объема газа от температуры. При высоких скоростях газовыделения (более 0,5 мл/с) возникает ошибка, проистекающая из конструктивных особенностей установки и связанная с гидравлическими сопротивлениями при перетекании вытесняемой жидкости в системе сообщающихся сосудов.

Рис. 1. Стандартная установка газоволюмометрии:
 1 - реакционная смесь,
 2 - реакционный сосуд,
 3 - измерительный цилиндр,
 4 - уравнительный баллон (перемещается в вертикальном направлении),
 5 - бюретка с реагентом (катализатором),
 6 - компенсатор объема реагента (катализатора),
 7 - шланги с постоянным диаметром,
 8 - трехходовые краны,
 9 - термостатируемое пространство



Совершенствование метода проходит в направлении обеспечения более равномерного термостатирования, более плавного перемещения уравнительного баллона, снижения поглощения газа вытесняемой жидкостью и уточнения снимаемых показаний. При этом СГВМ в приложении к растворам H_2O_2 применим обычно для концентраций H_2O_2 10^{-3} - 10^{-1} моль/л при объеме реакционной смеси 50-500 мл. Уменьшение нижнего предела по концентрации H_2O_2 возможно за счет повышения объема раствора в ячейке лишь до некоторой степени (табл.1) из-за накопления систематических и случайных ошибок вследствие некоторой негерметичности измерительной системы, растворимости кислорода не только в вытесняемой жидкости, но и в реакционной смеси. Эти факторы с трудом поддаются учету и требуют особых условий термостатирования и управления процессом.

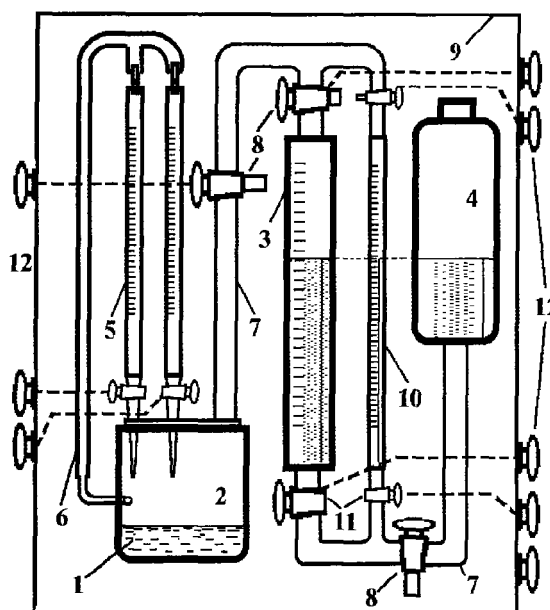
На основании анализа указанных факторов нами предложена схема усовершенствованного СГВМ [8] (рис.2). Для снижения гидравлических сопротивлений в ней применены малодеформируемые силиконовые шланги диаметра, сравнимого с диаметром цилиндра 3.

Таблица 1
Влияние различных факторов на величину относительной погрешности (%) СГВМ.
Объем измерительной системы 500 мл. Катализатор Fe^{3+} , 0,1 моль/л. $T=298\text{ K}$

Объем реакционной смеси, мл	2	6	20	100	300
	1 %	1,2 %	1,5 %	2,5 %	3,8 %
Нестабильность термостатирования, ΔT , К	0,005	0,05	0,5	2,0	5,0
Концентрация H_2O_2 , моль/л	0,001	0,05	0,5	2,0	8,0
	4,2 %	4,0 %	0,3 %	0,5 %	2,0 %
Ионная сила I, моль/л (индифферентный электролит)	0,0001	0,001	0,01	0,1	1,0
	0,6 %	0,2 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %

Рис.2. Модифицированная газоволюмометрическая установка:

- 1 - реакционная смесь,
- 2 - реакционный сосуд,
- 3 - измерительный цилиндр,
- 4 - уравнительный баллон (перемещается в вертикальном направлении),
- 5 - бюретки с реагентами (катализаторами),
- 6 - компенсатор объема реагента (катализатора),
- 7 - шланги с постоянным диаметром,
- 8 - трехходовые краны,
- 9 - термостатируемое пространство,
- 10 - измерительный капилляр,
- 11 - двухходовые краны,
- 12 - внешние регуляторы



В данной схеме предусмотрена возможность независимого добавления в реакционный объем нескольких реагентов (бюретки 5), а также измерения как обычных, так и очень малых объемов выделяющихся и поглощающихся газов (измерительный капилляр 10 малого диаметра - до 1 мл). Управляя системой с помощью кранов 8 и 11, соединенных с вынесенными за пределы термостатируемого пространства 9 ручками 12, и измерительных цилиндров 3 и 10 разного объема, можно уточнять ход волюмометрической кривой как в области больших скоростей выделения газа, так и в области малых. Измерительный капилляр 10 необходим для анализа периода индукции (начальной стадии каталитической реакции) и выделения остаточных газов вблизи области окончания реакции, а также при работе с очень разбавленными растворами реагента и катализатора. Данное устройство с капилляром применялось

нами для измерения адсорбированного кислорода на гидрозольях MnO_2 , который выделялся в газообразном состоянии при электролитной коагуляции зольей [9].

МИКРОКИНЕТИКА ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Изучение газовой выделения при разложении растворов пероксида водорода низких концентраций с низкими концентрациями катализатора не позволяет использовать СГВМ и ограничивает использование модифицированного варианта СГВМ. Кроме того, интегральный характер кривой газовой выделения снижает информативность метода для исследования флуктуаций плотности при пузырьковом зародышеобразовании и росте пузырьков во время всплытия. Реальные процессы с газовой выделением осложняются прохождением нескольких последовательно-параллельных стадий с различной степенью обратимости [10, с.112] (рис.3):

- 1) образование продукта в растворенном состоянии;
- 2) переход им границы раздела фаз жидкость-газ (зародышеобразование);
- 3) потребление образовавшегося газа в ходе сопутствующих реакций;
- 4) рост и подъем пузырьков к поверхности;
- 5) второй переход границы раздела жидкость-газ и раскрытие пузырьков.

Поскольку оба перехода разделены во времени, совершаются на разных уровнях приближения к равновесию, при разных градиентах давлений и концентраций, их нельзя считать совершенно аналогичными и следует рассматривать независимо. Кроме того, можно выделить ряд осложняющих факторов:

- а) увеличение размера пузырька при движении вверх (гидростатический и кинетический факторы);
- б) разница концентраций катализатора и других компонентов раствора на поверхности пузырька и в объеме раствора за счет адсорбции (возрастает в течение времени жизни пузырька);
- в) влияние адсорбции (б) на скорость первого фазового перехода (стадия 2);
- г) взаимовлияние растущих и всплывающих пузырьков.

Перечисленное заставляет признать данные реакции не гомогенными: газовый пузырек с адсорбированным слоем катализатора представляет собой квазичастицу катализатора сферической формы, на которой должен реализовываться внешне-диффузионный режим вследствие отсутствия пористой структуры, что подтверждается увеличением скорости суммарной реакции при перемешивании [10, с.293].

Рассмотрим модель роста пузырька за счет химической реакции. При этом учитывается лишь связь 1-й и 4-й стадий из пяти перечисленных, 3-й стадией пренебрегаем, а 2-ю считаем стационарной, линейно зависящей от 1-й. Такие приближения оказываются приемлемыми для реакции разложения 0,01 М растворов H_2O_2 в при-

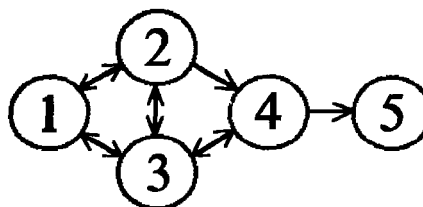


Рис.3. Стадии гомогенной реакции с газовой выделением.

сутствии 0,001 М ионов Fe³⁺: реакция протекает равномерно длительное время, 2-я стадия становится стационарной при насыщении раствора кислородом, 3-я стадия отсутствует, образование зародышей происходит по всему объему реакционной кюветы, а также реализуется режим незаслоненного (свободного) всплытия мелких пузырьков. Установлено, что всплытие пузырей диаметром D до 1 мм ламинарно, то есть при скорости всплытия $\omega_{вс}$ до 0,009 м/с, плотности жидкости $\rho_{ж}=1000 \text{ кг/м}^3$, плотности газа $\rho_{г}=1,28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, динамическом коэффициенте вязкости жидкости $\mu_{ж}=0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ — критерий Рейнольдса оказывается меньше 9 (критическое значение для всплывающего пузыря) [2, с.113]:

$$Re = \omega_{вс} \cdot D(\rho_{ж} - \rho_{г}) / \mu_{ж} \quad (6)$$

При проведении экспериментов в высоких (до 20 см) кюветах реально наблюдаются скорости всплытия пузырьков существенно ниже 0,009 м/с при средних диаметрах 0,5-1 мм, что вполне соответствует ламинарному режиму, поэтому для вычисления скорости всплытия воспользуемся законом Стокса — средняя скорость движения частиц в вязкой среде пропорциональна движущей силе (сила Архимеда $F_{дв} = V(\rho_{ж} - \rho_{г})g$, где V — объем частицы) и обратно пропорциональна коэффициенту сопротивления среды B ($B = 3\pi\mu D$) [11, с.38]:

$$\omega_{вс} = V(\rho_{ж} - \rho_{г})g / B, \quad (7)$$

При этом сила, действующая на пузырек, равна

$$F = F_{дв} - F_{сопр} = V(\rho_{ж} - \rho_{г})g - B\omega_{вс}. \quad (8)$$

Уравнение (7) реализуется при установившейся постоянной скорости движения пузырька, когда $F=0$, что наступает при равенстве движущей силы и силы трения в среде. Подставляя B в уравнение (7) и выражая объем пузырька через его диаметр, получаем:

$$\omega_{вс} = \frac{g(\rho_{ж} - \rho_{г})D^2}{18 \cdot \mu}, \quad (9)$$

а скорость всплытия отдельного пузырька можно связать с высотой кюветы:

$$\omega_{вс} = dx/dt. \quad (10)$$

В эксперименте наблюдается рост размера пузырька при всплытии. В связи с тем, что зародышеобразование энергетически менее выгодно, чем рост пузырька [12], увеличение размера объясняется непрерывным переходом газа из раствора во всплывающий пузырек, что в стационарных условиях линейно связано с протеканием химической реакции, скорость которой выражается уравнением (3) или, в общем виде, уравнением временной зависимости объема газа от концентрации реагента n-ного порядка:

$$\frac{dV(A)}{dt} = -kC_A^n, \quad (11)$$

где V(A) — объем всплывающего и увеличивающегося пузырька.

Выразим dV(A) через размер пузырька D:

$$dV(A) = \pi D^3 / 6 = \pi D^2 dD / 2, \quad (12)$$

получим выражение для скорости роста диаметра пузырька из уравнения (11) (начальные и граничные условия $D=0 \rightarrow D$ и $t=0 \rightarrow t$):

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{2kC_A^n}{\pi D^2} \quad (13)$$

и выражение для изменения координаты пузырька по времени от начала движения (начальные и граничные условия $x=0 \rightarrow x$ и $t=0 \rightarrow t$) из (9) и (10):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g(\rho_{ж} - \rho_r)D^2}{18 \cdot \mu} \quad (14)$$

Полученные дифференциальные уравнения (13) и (14) можно решать совместно, получая функции $D(t)$ и $x(t)$. При рассмотрении обратной задачи по экспериментальным данным решениями оказываются константа скорости и порядок реакции, что является целью микрокинетических исследований. Для экспериментального рассмотрения увеличения размера пузырька в процессе всплытия (на разной высоте кюветы) удобно разделить уравнение (13) на уравнение (14), удаляя dt и применяя уравнение (12):

$$\frac{dV(A)}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{dV(A)}{dx} = \frac{\pi D^2}{2} \frac{dD}{dx} = -kC_A^n \frac{18\mu}{g(\rho_{ж} - \rho_r)D^2} \quad (15)$$

Поскольку $\rho_{ж} \gg \rho_r$, плотностью газа можно пренебречь. Тогда, после преобразований, градиент размеров пузырьков по высоте кюветы dD/dx при стационарном режиме всплытия (рассматриваются только пузырьки, образующиеся в области $x=0$) становится равным:

$$\frac{dD}{dx} = -kC_A^n \frac{36\mu}{\pi g \rho_{ж} D^4} \quad (16)$$

Таким образом, при использовании размерного распределения (16) и экспериментальном (например, фотометрическом) изучении ламинарно всплывающих пузырьков по высоте сосуда появляется возможность оценить константу скорости и порядок реакции газообразования. Существенное преимущество указанного метода по сравнению с СГВМ состоит в том, что нет необходимости термостатировать измерительную систему, поскольку сама реакционная среда поддерживает температуру в движущихся пузырьках.

Список литературы

1. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. / Отв. ред. Д.Г.Батыр. — Кишинев: Штиинца, 1983. — 272 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М., Химия, 1973. — 752 с.
3. Сычев А.Я., Дука Г.Г. Механизм каталитического окисления винной кислоты в присутствии ионов железа // Ж.физ.химии. — 1986. — Т.60, № 1. — С.78-82.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М., Химия, 1985. 592 с.
5. Казарновский И.А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах // Докл. АН СССР. — 1975. — Т.221, № 2. — С.353-356.

6. Csanyi L.J., Nagy L., Galbacs Z.M., Horvath I. Alkali-Induced Generation of Superoxide and Hydroxyl Radicals from Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions // Z.Phys.Chem. (BDR). — 1983. — Bd.138. — S.107-116.

7. Луненок-Бурмакина В.А. Зависимость механизма реакции с участием неорганических перекисей от строения реагирующих веществ // В. сб. "Неорганические перекисные соединения". — М., Наука, 1975. — С.27-38.

8. Першина Е.Д., Костык С.В., Грошенко Н.А. Разложение пероксида водорода в водных золях MnO_2 в присутствии поливинилового спирта // Ученые записки Симферопольского госуд. ун-та. — 1998. — № 7(46). — С.170-174.

9. Костык С.В. Адсорбция и окисление поливинилового спирта в водных золях диоксида марганца: Автореф. ...канд. хим. наук. — М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998. — 16 с.

10. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М., Химия, 1979. — 352 с.

11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — СПб, Химия, 1995. — 400 с.

12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. — М., Химия, 1982. — 400 с.

Анотація

Костик С.В., Алексахкін І.В., Хлевна Є.Г., Першина К.Д., Грошенко М.О. Гомогенно-каталітичні реакції з газовиділенням // Учені записки ТНУ, 2000, 99, No.1, 3 — 4.

В роботі описані стандартний та модифікований газоволюмометричні методи, які застосовуються для вивчення каталітичних реакцій з газовиділенням, охарактеризовані їх помилки, достойнства та недоліки. Для мікрокінетичних досліджень реакцій з газовиділенням запропоновано метод бульбашок, що впливають та зростають у розмірі, наведено математичний апарат методу.

Ключові слова: пероксид водню, катализ, газовиділення, кінетика

Summary

Kostyk, S.V., Aleksashkin, I.V., Khlevnaja, Eu.G., Pershina, K.D. and Groshenko, N.A. Homogenous catalytic reactions with gas rejection // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3-4.

In this paper the standard and modified volumetric methods are described. These methods are used to study catalytic reactions with gas rejection and their errors, advantages and disadvantages are considered. The method of floating up bubbles that grow is offered for microkinetic investigations and the mathematic apparatus is presented.

Keywords: hydrogen peroxide, catalyse, gas rejection, kinetics