

# Катализатор

## Активность и кинетика

Каталитическая активность

Кинетические параметры

(*порядок реакции, константа скорости, энергия активации*)

## Исследование состава

Размер частиц

Распределение компонентов

Химический состав

## Деактивация и регенерация

Причины деактивации

Методы регенерации



---

# Анализ кинетических данных

Кинетические параметры

Характеристики каталитического  
процесса

# Скорость реакции

---

## Экспериментальные методы определения скорости реакции

### Интегральные способы

Определение  
величины,  
отражающей  
концентрацию

m  
P  
C  
V

### Дифференциальные способы

Определение скорости

DSC

# Исходные кинетические данные

Интегральные способы    Дифференциальные способы

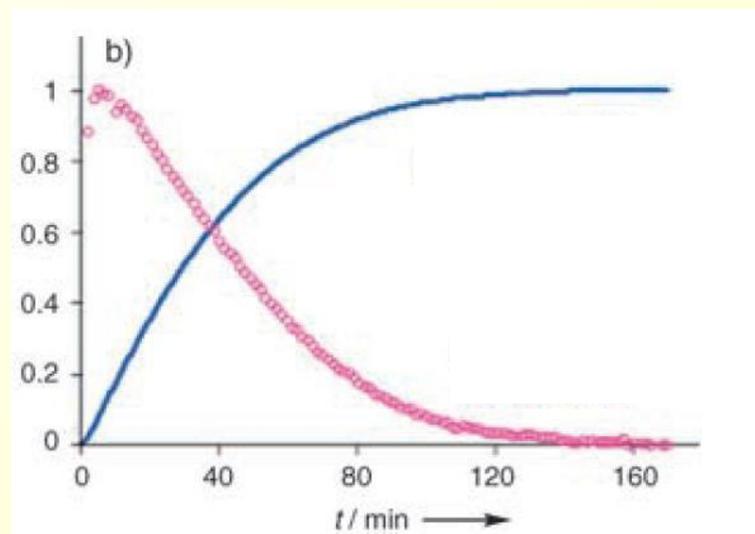
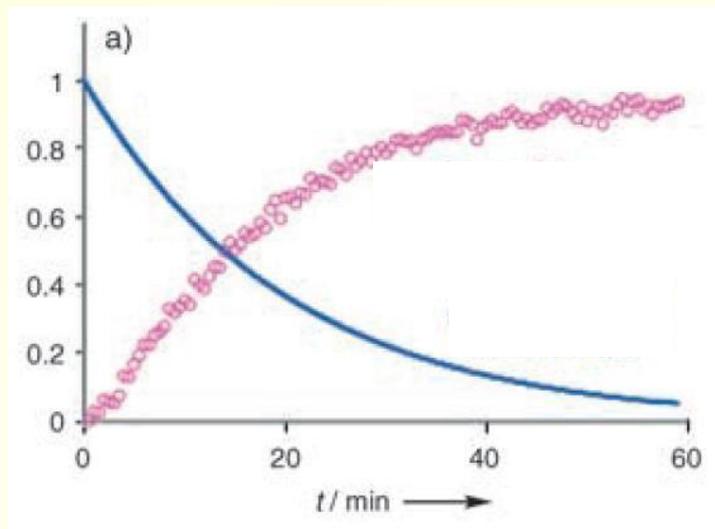
Первичные данные

Кинетическая кривая    Значения скорости

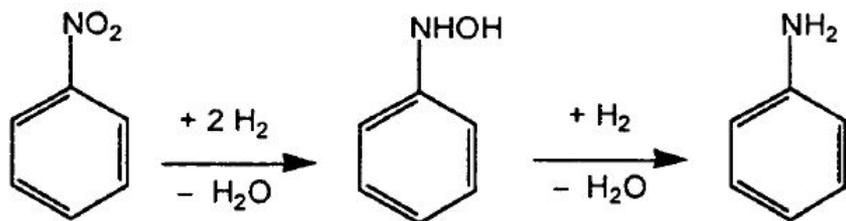
Вторичные данные

Скорость реакции

Изменение концентрации



# Использование различных методов



Гидрирование нитробензола при комнатной температуре в присутствии Pd/C

О чем говорит совпадение данных трех методов?

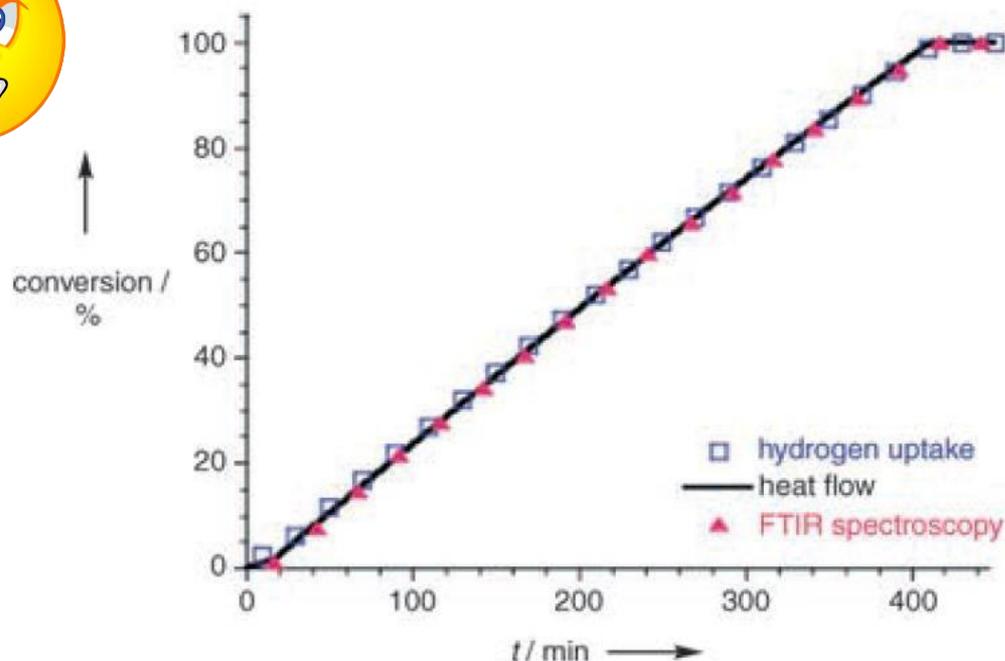


Не важно, каким методом определять скорость реакции



Совпадение ТПВ с DSC и ИК: промежуточный продукт не накапливается в ходе реакции

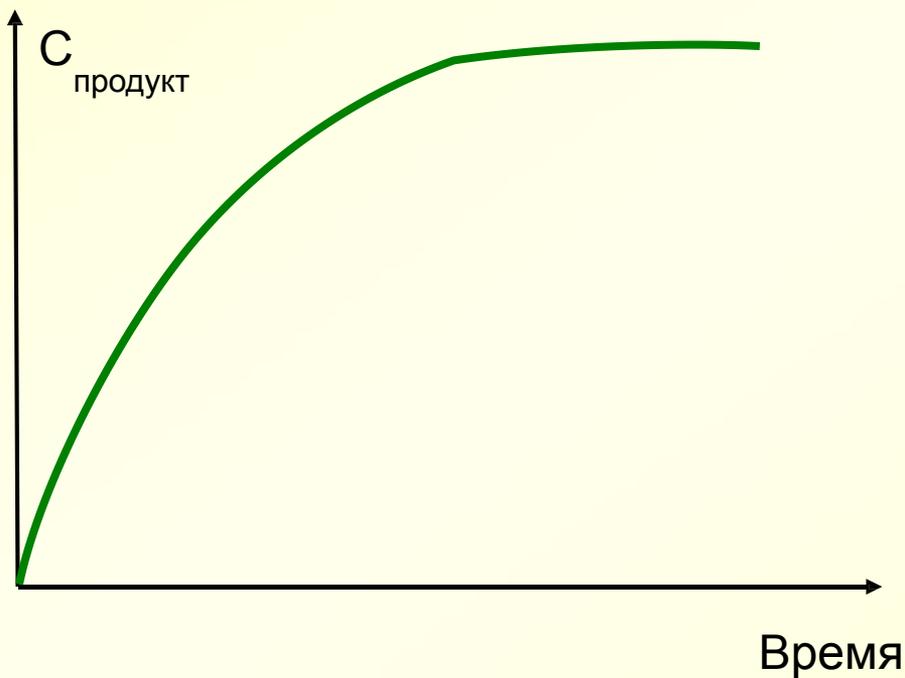
Кинетические данные, полученные тремя различными методами



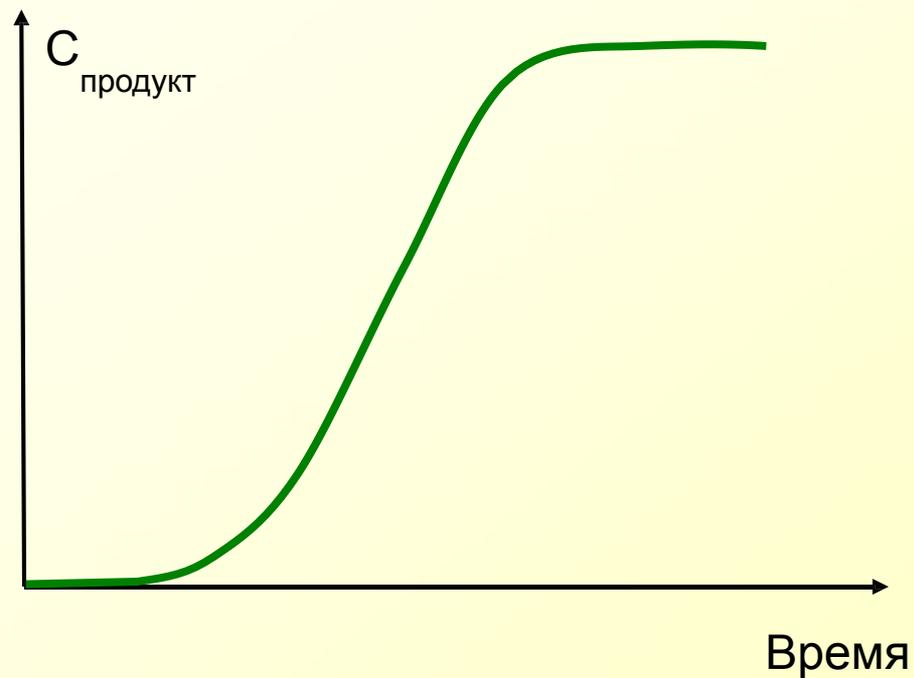
# Типы кинетических кривых



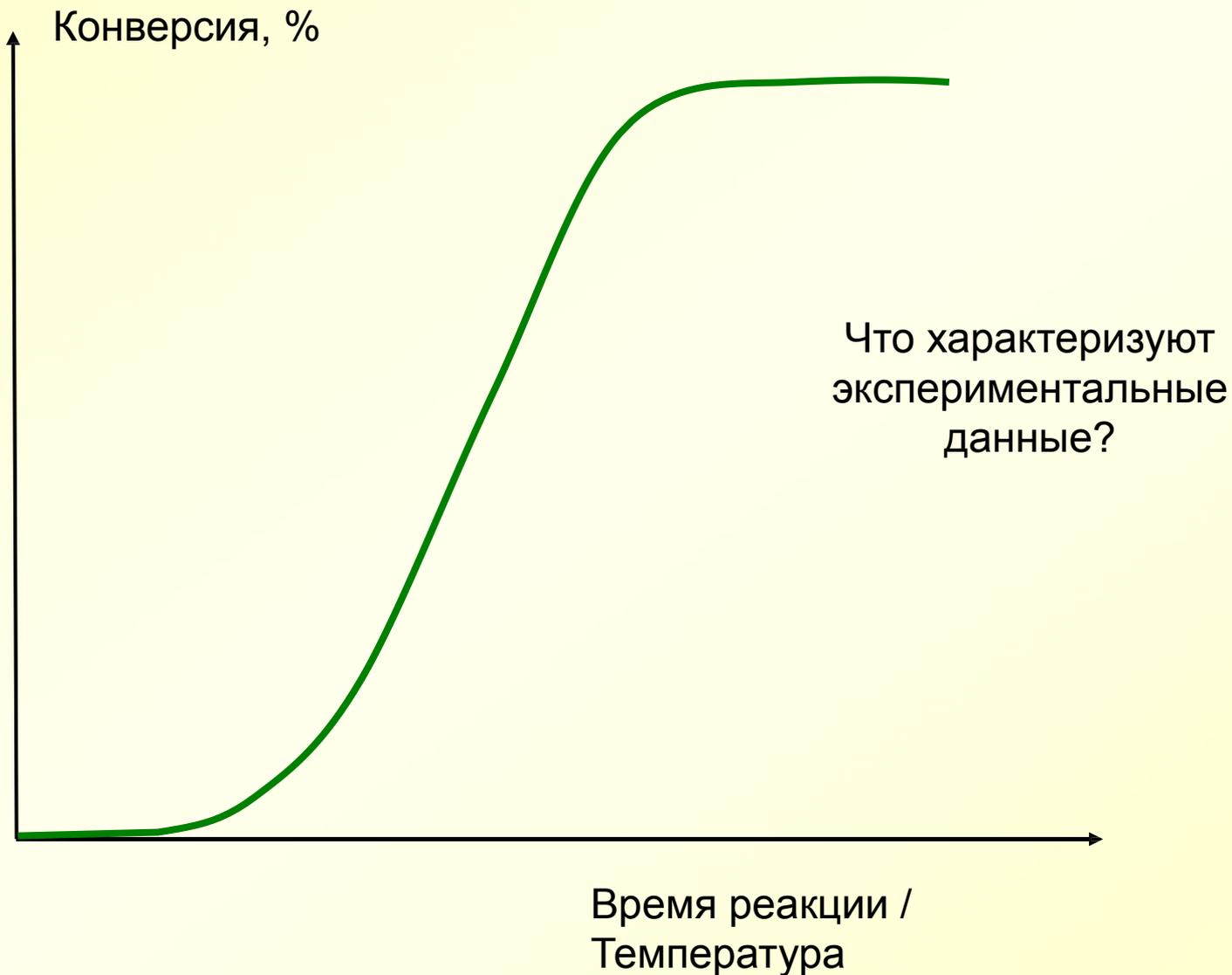
Реакции с максимальной начальной скоростью



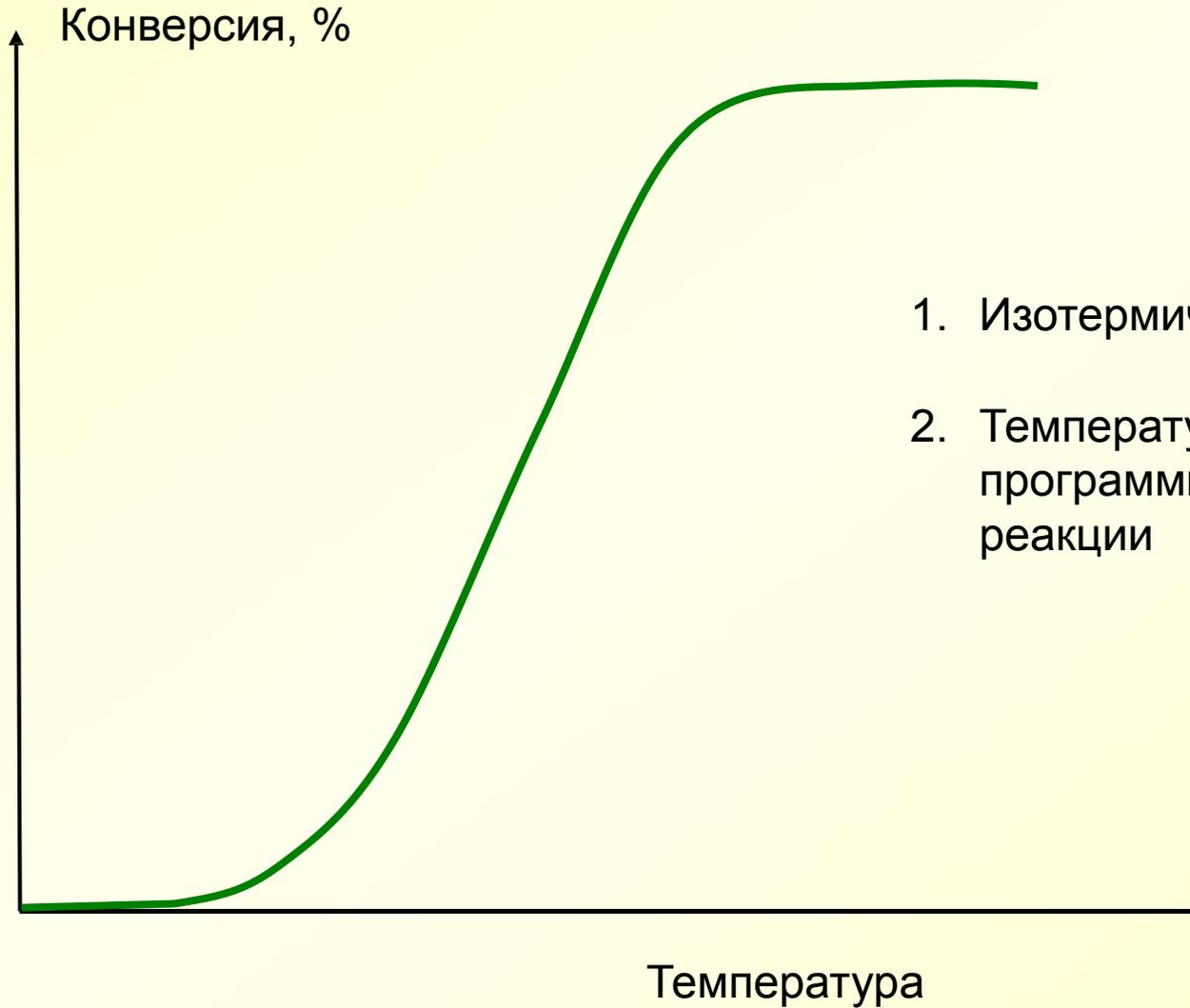
Реакции с нулевой начальной скоростью



# S-образные кинетические кривые

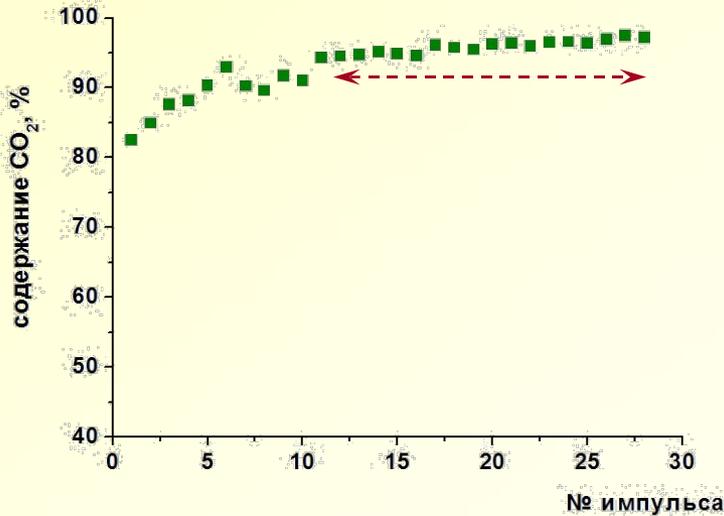


# S-образные кинетические кривые

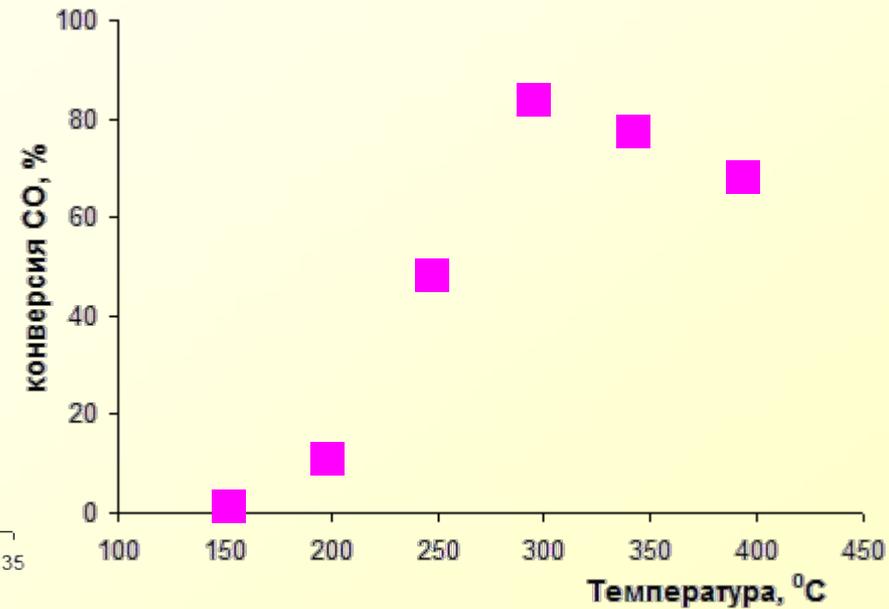
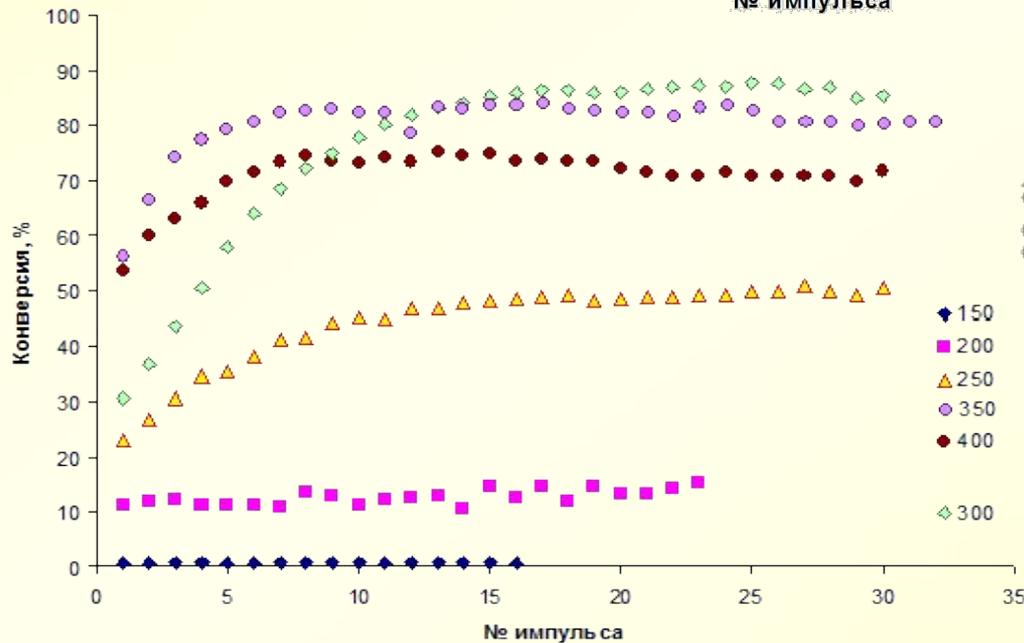


1. Изотермический режим
2. Температурно-программированные реакции

# Объединение данных, полученных в изотермическом режиме



Выделение значения стационарной конверсии в изотермическом режиме



# Реакции с нулевой начальной скоростью



# Скорость химической реакции



$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt}$$

$$r = k \cdot C_A^\alpha C_B^\beta$$

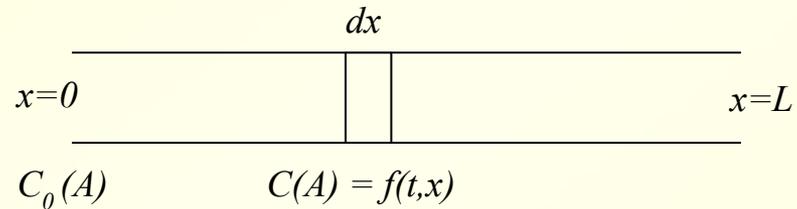
Большинство аналитических методов измеряет концентрацию

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{n_A}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt}$$

# Общее уравнение динамики химических реакций



$$c_A = f(t, x, y, z)$$



$$dc_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} dt + \frac{\partial c_A}{\partial x} dx \quad (1)$$

$$(1)/dt : \quad \frac{dc_A}{dt} = \frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial x} \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

$$r = - \frac{dc_A}{dt} \quad \text{Скорость реакции}$$

(в единичном объеме)

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{Изменение}$$

концентрации по длине реактора

$$u = \frac{dx}{dt} \quad \text{Скорость}$$

потока веществ

# Типы реакционных систем

$$\square \frac{\partial c}{\partial t} = r - u \cdot \text{grad}(c_A)$$

## Статическая система

$$u = 0$$

(закрытая система)

$$r = - \frac{dc_A}{dt} = r(t)$$

## Динамическая система

$$u \neq 0$$

(открытая система)

$$\square \frac{\partial c}{\partial t} = r - u \cdot \text{grad}(c_A)$$

# Пределные условия в реакционных системах

Параметр	Пределные состояния	
Массоперенос	Реактор периодического действия	Проточный реактор
Тепловой поток	Изотермический	Адиабатический
Технические параметры	$V = \text{Const}$	$P = \text{Const}$
Время пребывания	Одинаковое для всех молекул	Разное
Пространственно-временной параметр	Переходный режим	Стационарный режим

# Типы химических реакторов

- ✓ Статические (реакторы периодического действия)

- ✓ Проточные

- ✓ Импульсные

## Статическая система

$$u = 0$$

(закрытая система)

$$r = - \frac{dc_A}{dt} = r(t)$$

## Динамическая система

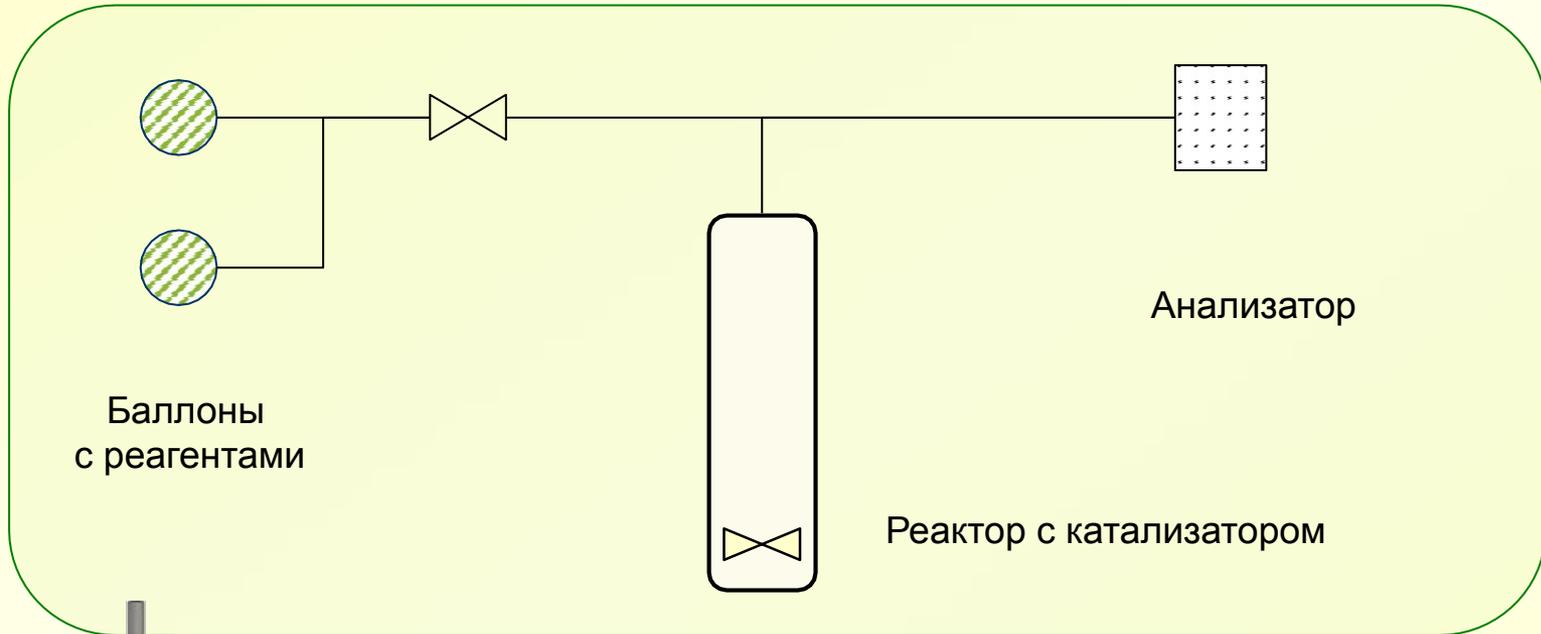
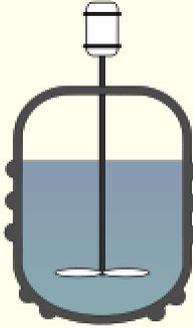
$$u \neq 0$$

(открытая система)

$$\square \frac{\partial c}{\partial t} = r - u \cdot \text{grad}(c_A)$$

# Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)

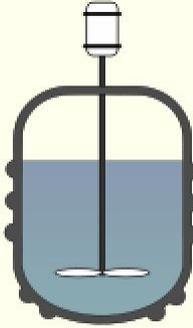
Реакция протекает в закрытой системе



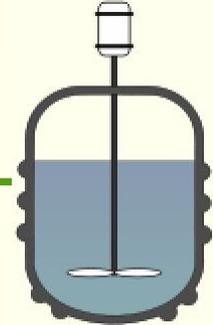
**Условия проведения  
реакции:**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial l} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

# Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)



# Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)



$$V = \text{Const}$$

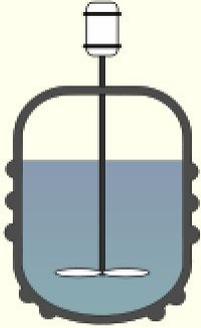
$$r = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dc_i}{dt}$$

Степень превращения:

$$x = \frac{n_0 - n}{n_0} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

$$r = \pm \frac{dc_i}{dt} = \pm c^0 \cdot \frac{dx}{dt}$$

# Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)



## Определение скорости реакции:

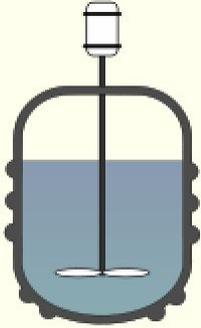
- Анализ состава реакционной смеси
- Регистрация изменения давления:

реакции с изменением объема  
образование жидкого продукта

## Условия проведения:

- Исключить неоднородность состава по объему:  $\Delta c < 1\%$
- Постоянство температуры по объему и на протяжении всего опыта

# Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)



- Простота аппаратного выполнения
- Возможность использования катализатора в любом виде (порошок, гранулы)
- Исследование кинетики во всем интервале степеней превращения
- Исследование кинетики в широком интервале давлений
  
- Возможность непосредственного измерения теплового эффекта



- Диффузионные осложнения
  - перемешивание
  - статический реактор в циркуляцией
- Невозможно накопить достаточного количества продуктов
- Сложности при использовании жидких реагентов

# Расчет кинетических параметров реакции в статическом реакторе



Определить порядок реакции и константу скорости

$[R]_0, \text{M}$	Начальная скорость моль/(л*с)
0.1	$2.7 \times 10^{-5}$
0.2	$5.4 \times 10^{-5}$
0.4	$1.1 \times 10^{-4}$

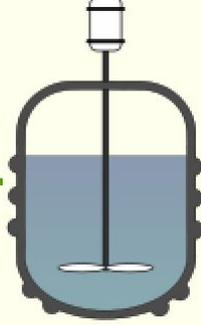
$$r = k[R]$$

Эксперимент 1:

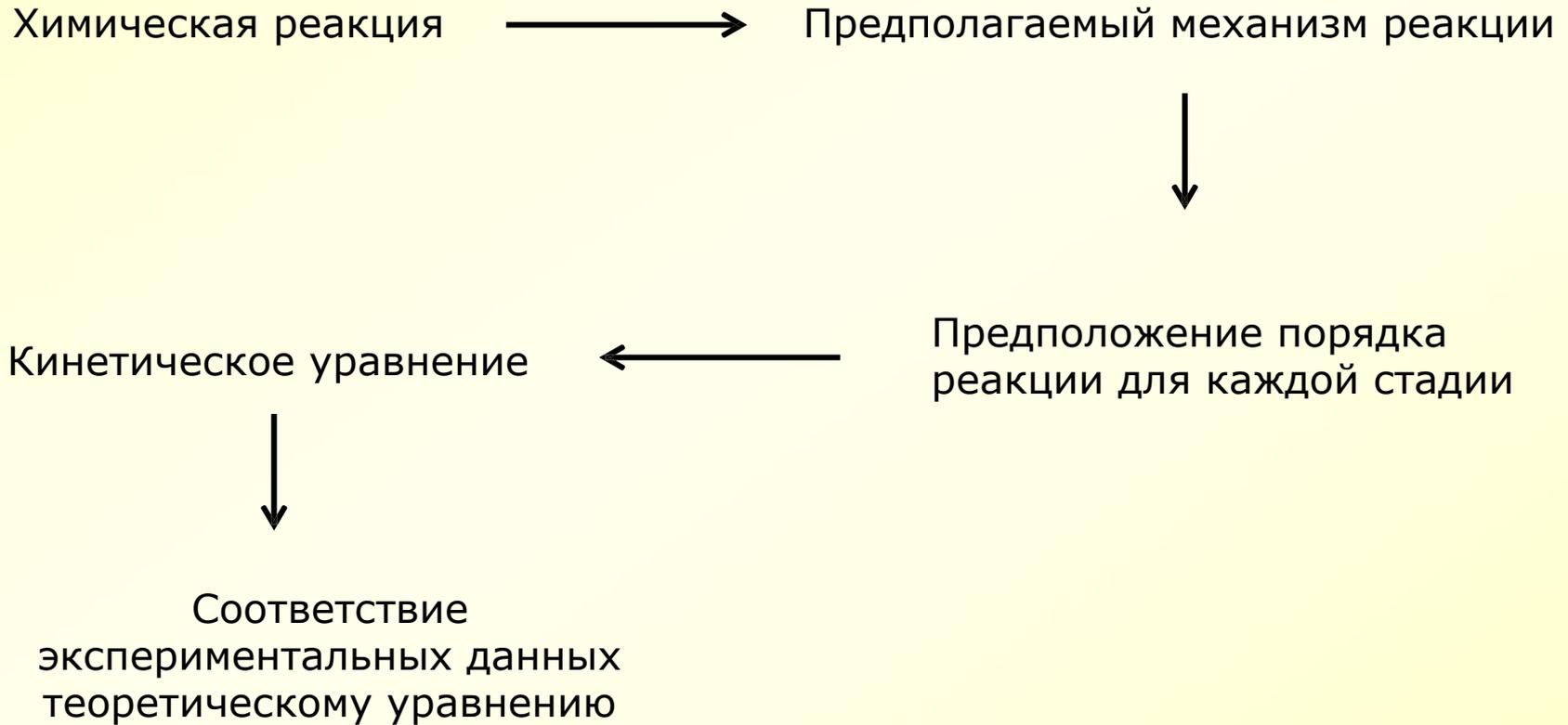
$$2.7 \times 10^{-5} \text{ M/c} = k [0.1 \text{ M}]$$

$$k = 2.7 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$$

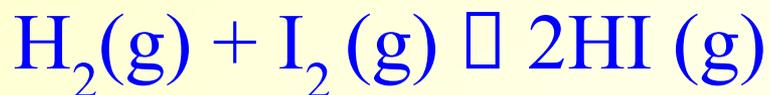
# Расчет кинетических параметров реакции в статическом реакторе



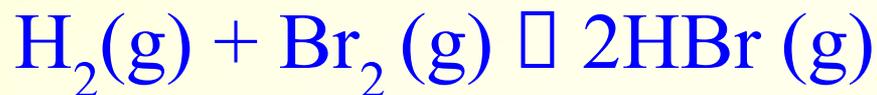
## Интегральный метод



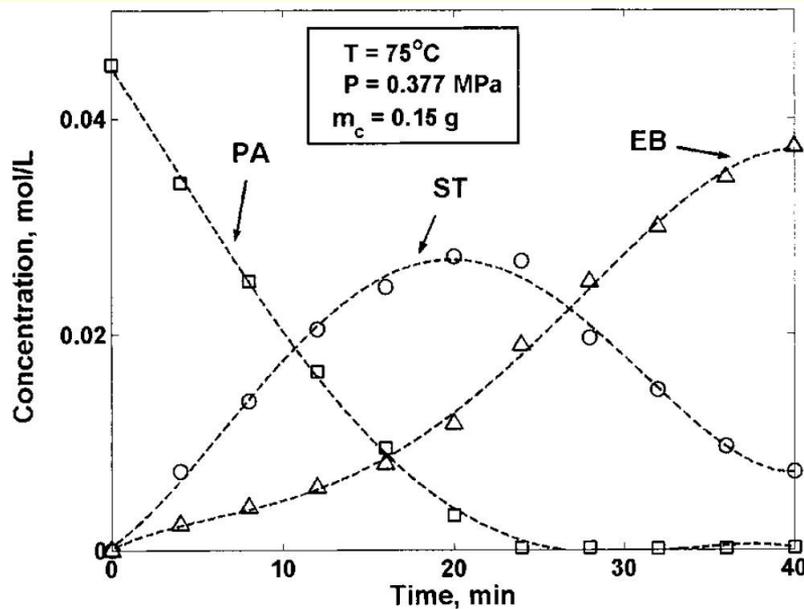
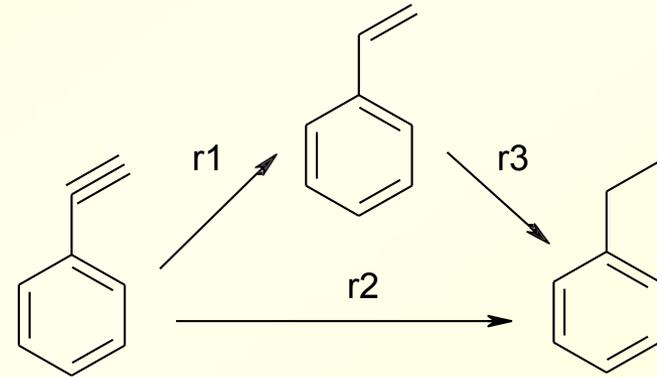
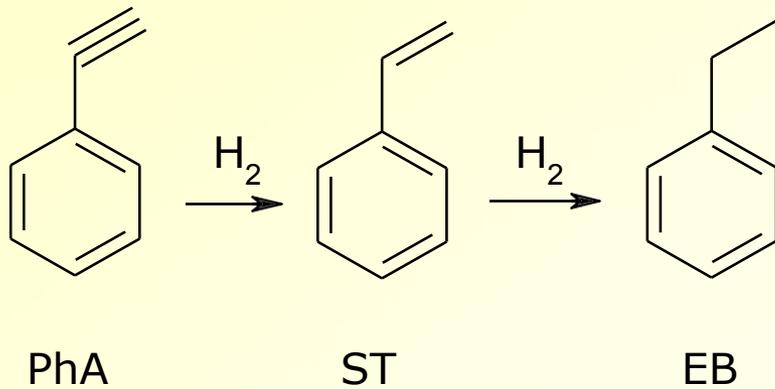
# Кинетическое уравнение для сложных реакций



$$v(t) = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



$$v(t) = \frac{2k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k''[\text{HBr}][\text{Br}_2]^{-1}}$$



$$r_1 = k_1[\text{Ph}^*_2]p_{\text{H}_2}$$
$$r_2 = k_2[\text{Ph}^*_2]p_{\text{H}_2}^{3/2}$$
$$r_3 = k_3[\text{St}^*_2]p_{\text{H}_2}$$

# Интегральный метод для реакций целочисленных порядков

A → B

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{-kdt} = \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_0^t k dt$$

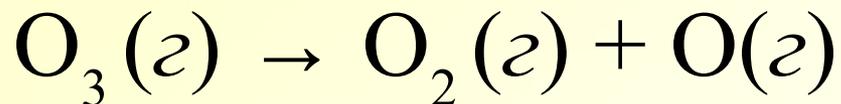
Решение:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

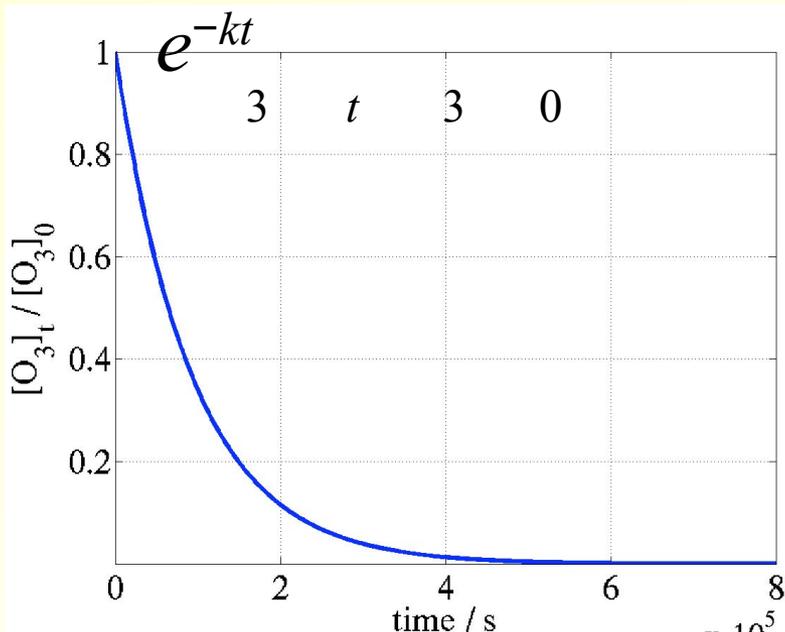
$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

# Разложение озона

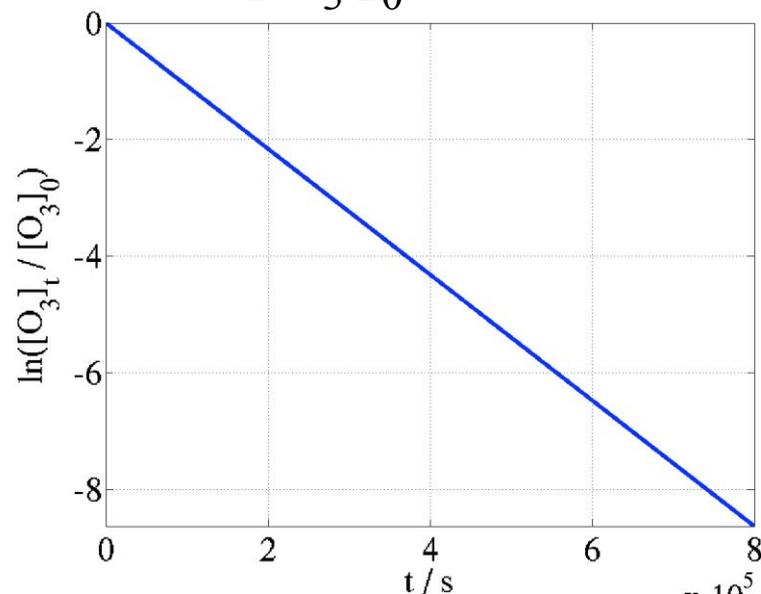


$$k = 1.078 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ (при } 27^\circ\text{C)}$$

$$[\text{O}] = [\text{O}]$$

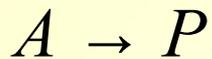


$$\ln \frac{[\text{O}_3]_t}{[\text{O}_3]_0} = -kt$$



# Реакции целочисленных порядков

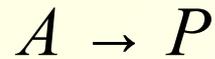
## 1-й порядок



$$[A]_t = e^{-kt} [A]_0$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

## 0-й порядок



$$r = -\frac{d[A]}{dt} =$$

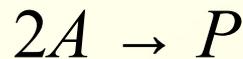
$$\frac{k}{[A]_t} = [A]_0 - kt$$

## n-й порядок

(одинаковые начальные концентрации реагентов)

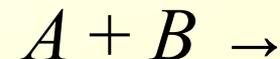
$$kt = \frac{1}{(n-1)} \left[ \frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right]$$

## 2-й порядок



$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

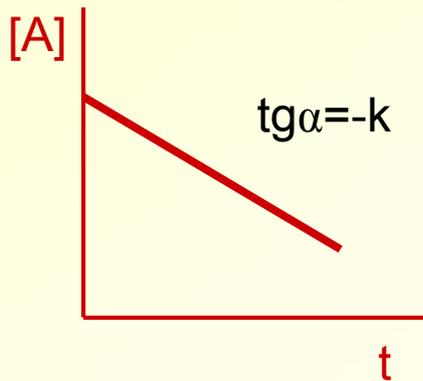


$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0) \ln \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t}} = kt$$

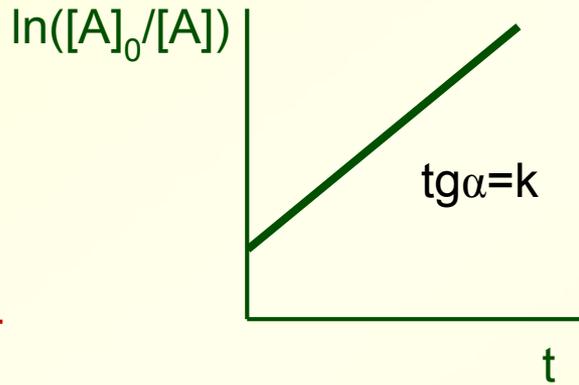
# Интегральный метод для реакций целочисленных порядков

нулевой порядок



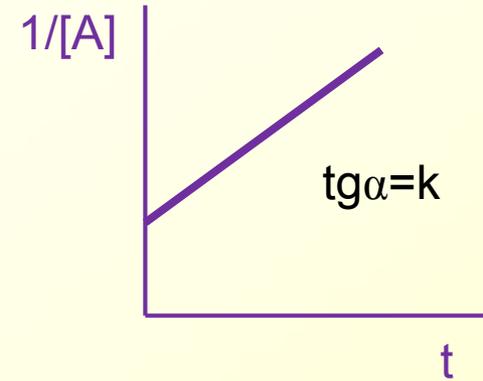
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

первый порядок



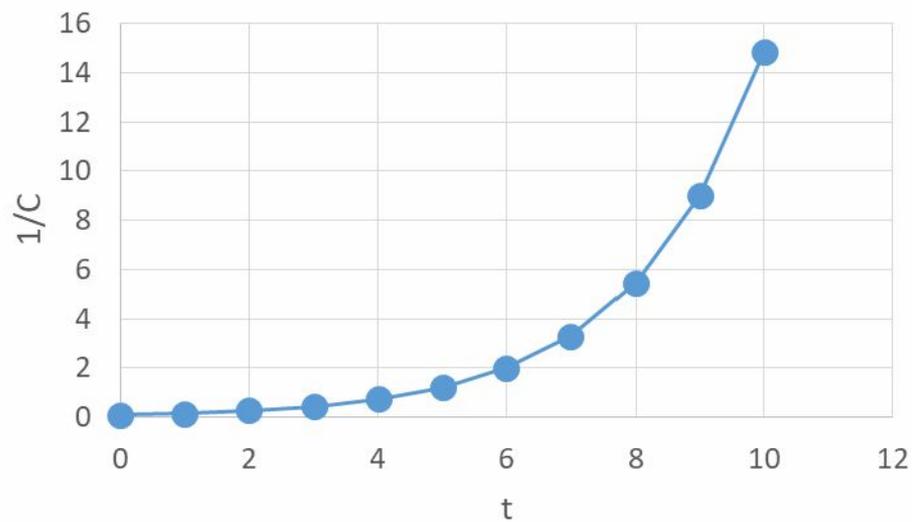
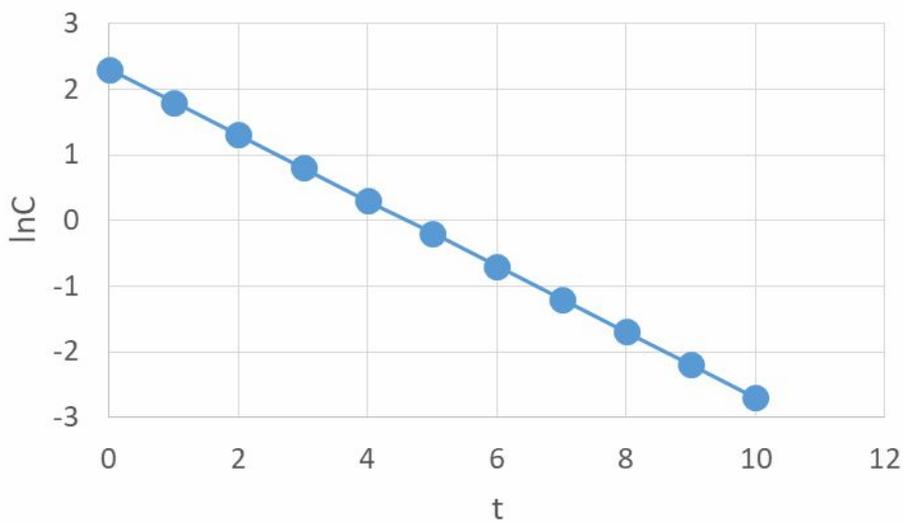
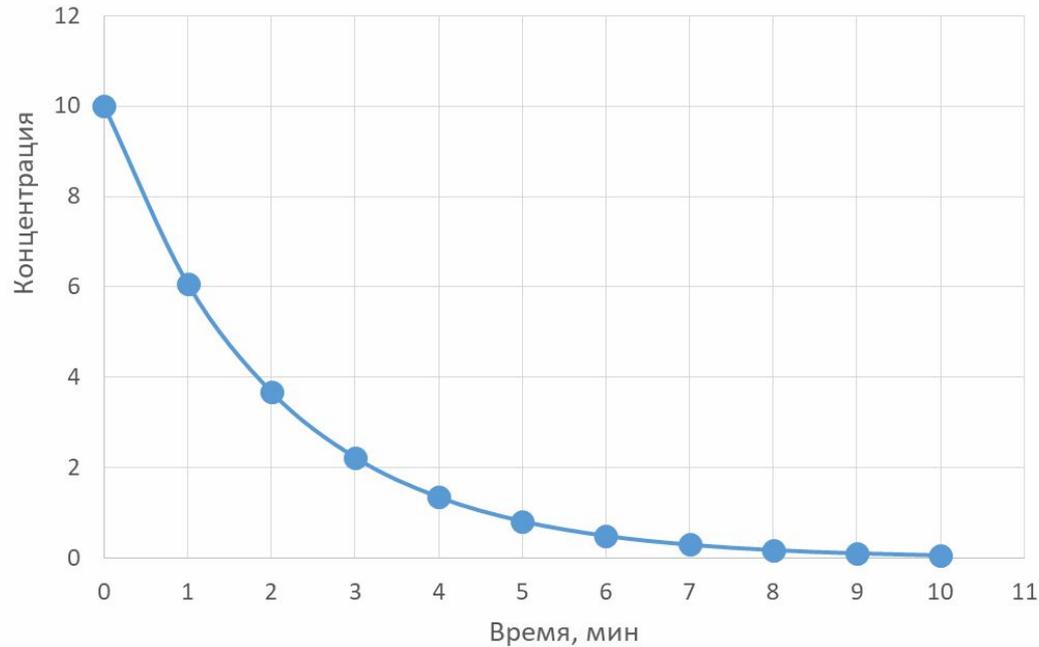
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

второй порядок

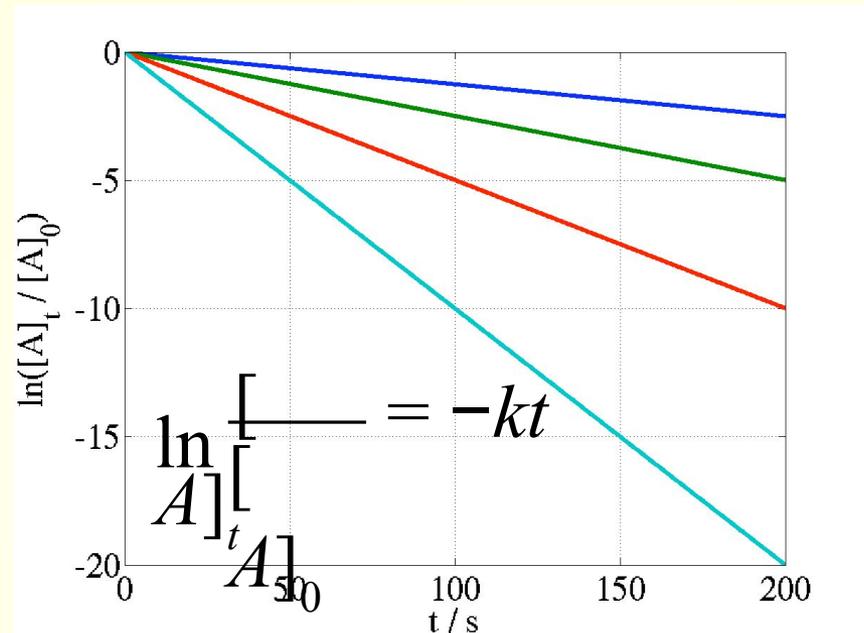
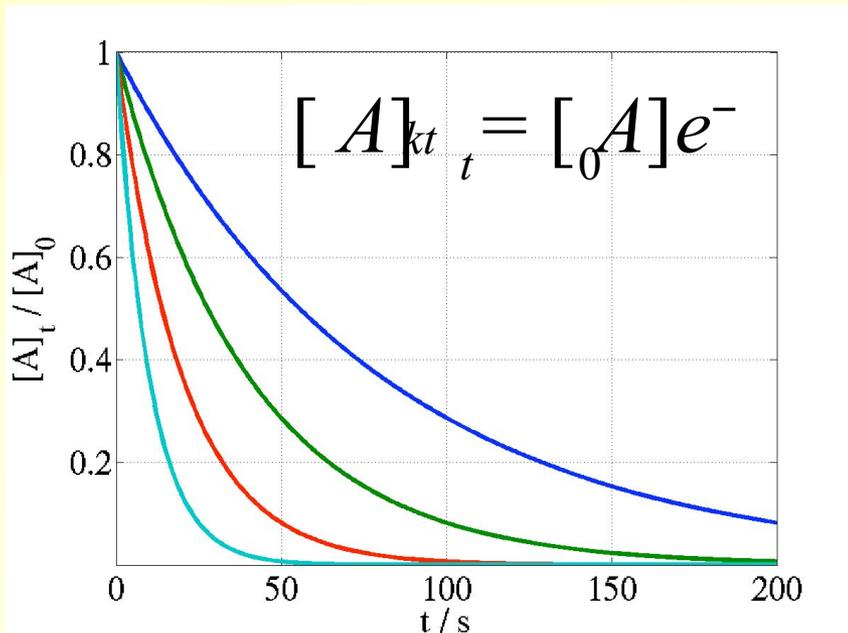


$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

# Реакция первого порядка



# Реакция первого порядка



$$k = 0.0125 \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0.0250 \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0.0500 \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0.1000 \text{ s}^{-1}$$

# Интегральный метод: по периоду полураспада

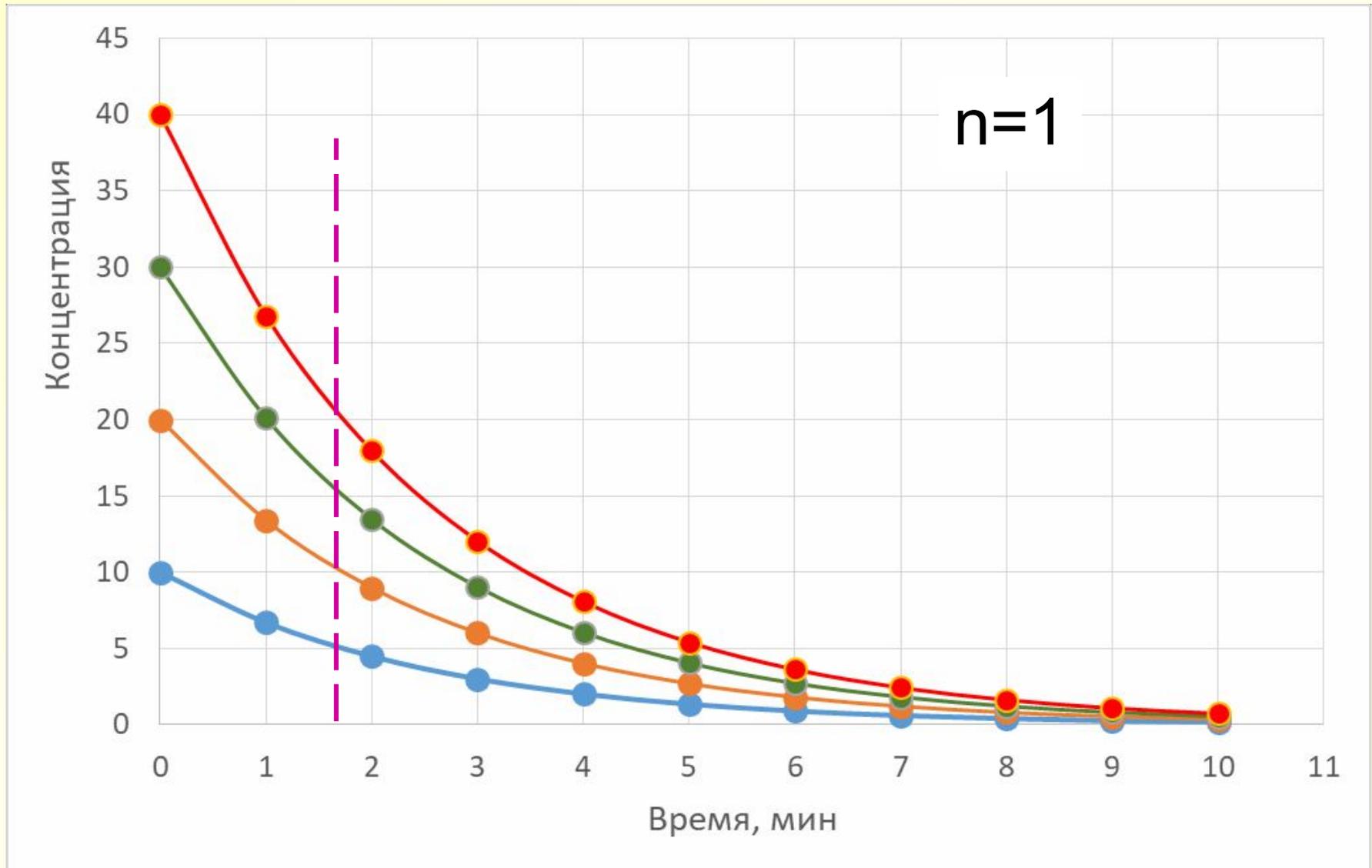
$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1) \cdot a^{n-1}}$$

# Интегральный метод: по периоду полураспада



# Интегральный метод: по периоду полураспада

---

$n \neq 1$

Одинаковые начальные концентрации

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n - 1) \cdot a^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln Q - (n - 1) \ln a$$



Для реакции



Определите порядок реакции, если известно:

P(нач), мм рт ст	340,5	288
$t_{1/2}$ , с	102	140

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}$$

$$n = 1 - \ln \frac{140}{288 \cdot 102} = 2.9$$

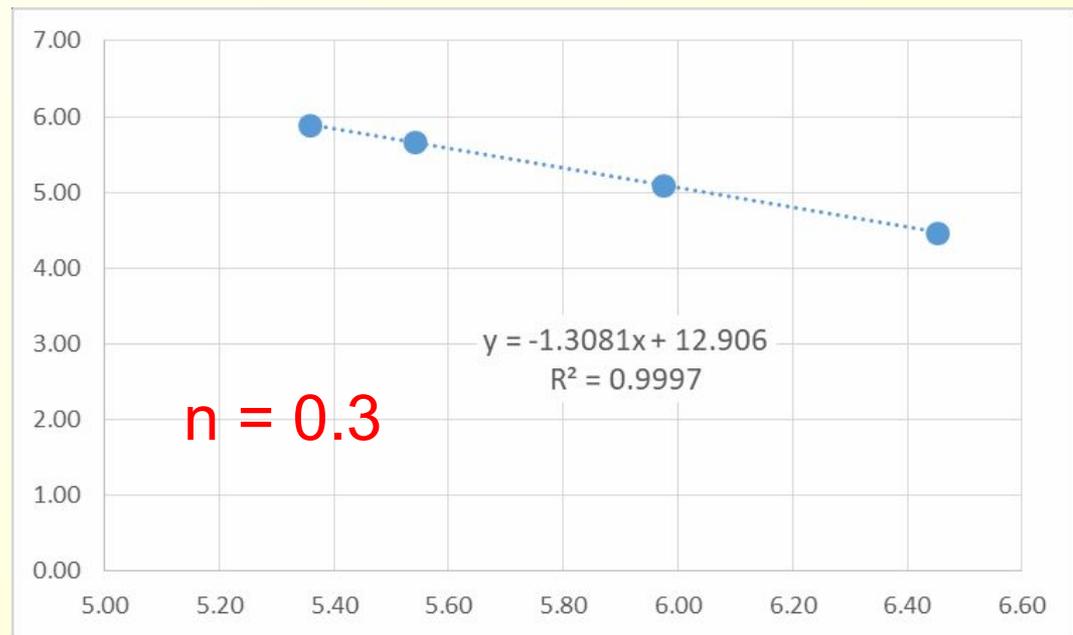


Определите порядок реакции и константу скорости термического разложения  $N_2O$  при 1030 К, если известны следующие экспериментальные данные:

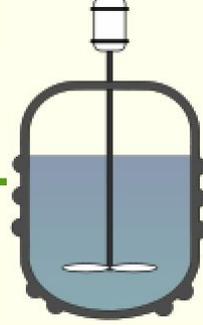
$P_0$ , Топп	86,5	164	290	360
$t_{1/2}$ , с	634	393	255	212

$$\ln t_{1/2} = \ln Q - (n - 1) \ln a$$

$P_0$ , Топп	$t_{1/2}$ , с	$\ln t_{1/2}$	$\ln P_0$
86.5	634	6.45	4.46
164	393	5.97	5.10
290	255	5.54	5.67
360	212	5.36	5.89



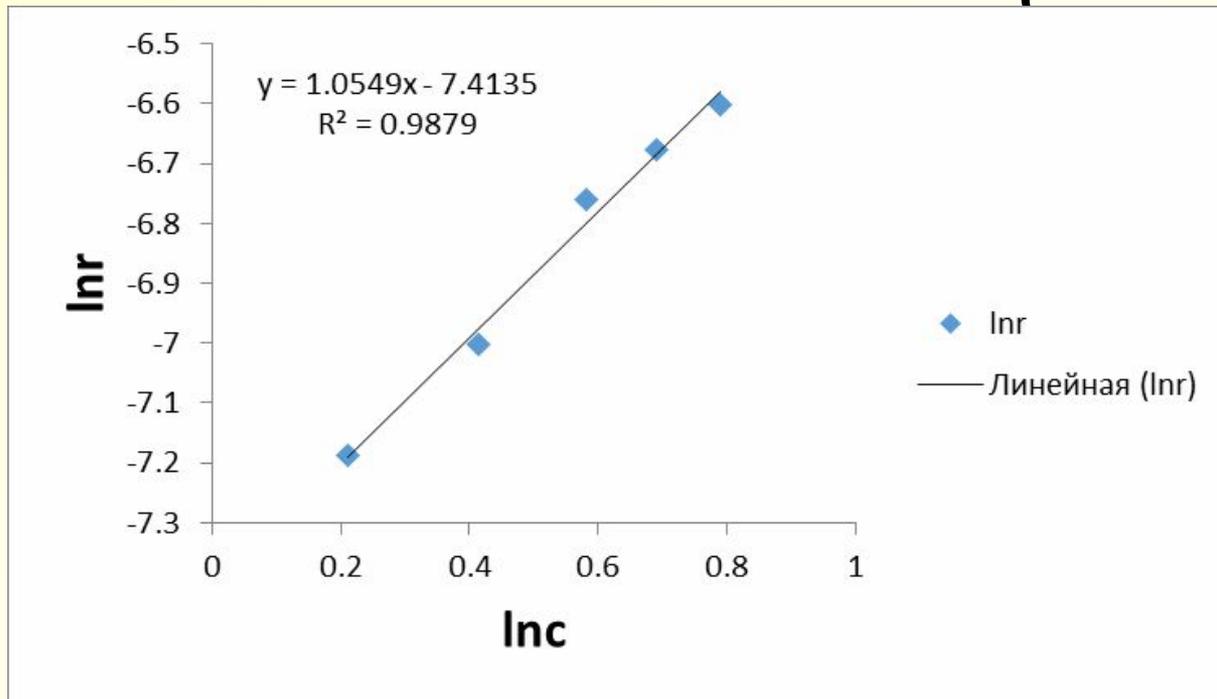
# Расчет кинетических параметров реакции в статическом реакторе



## Дифференциальный метод

$$r = k \cdot C_A^n$$

$$\ln r = \ln k + n \ln C$$



## Расчеты по кинетическому уравнению

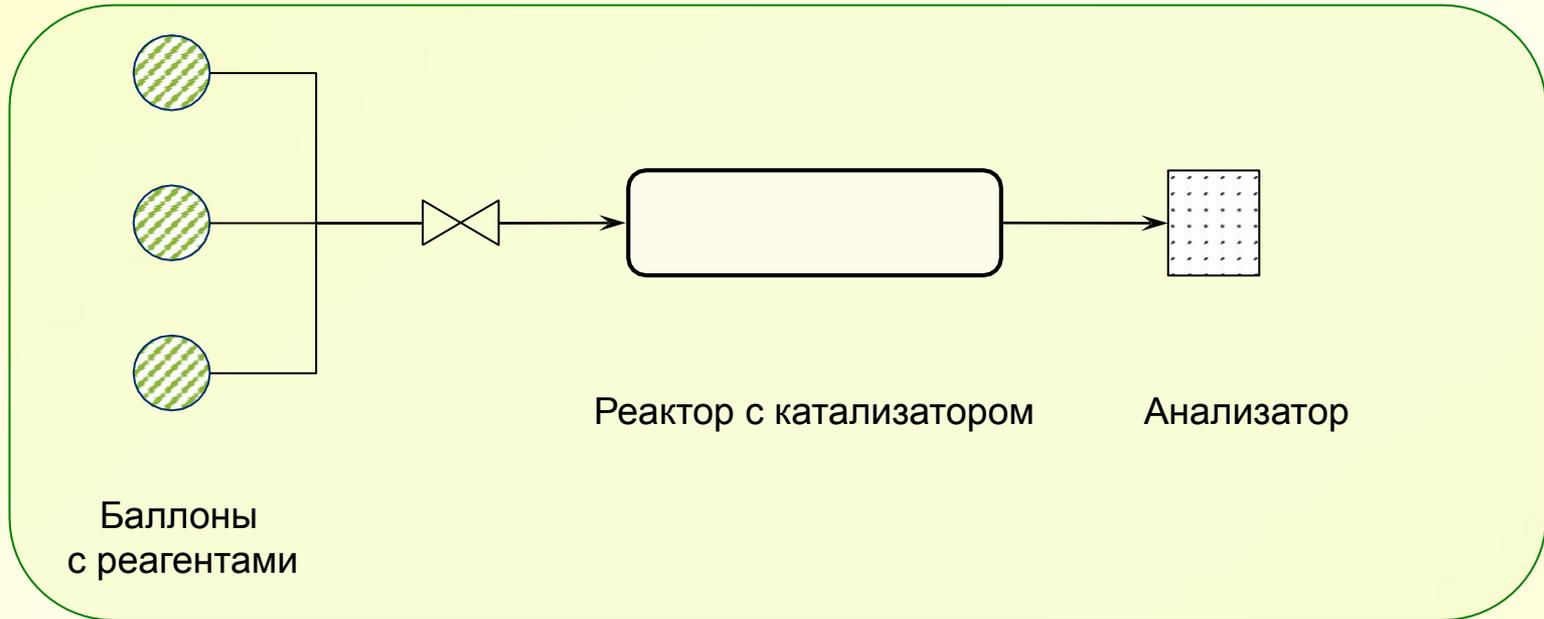
Для реакции первого порядка  $A \rightarrow \text{продукты}$   
начальная концентрация  $A$  была  $1.56 \text{ M}$ , а через  $48 \text{ мин}$  она стала равной  $0.869 \text{ M}$ . Рассчитайте значение константы скорости (в  $\text{мин}^{-1}$ ).

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\text{мин}^{-1} 48} \cdot \ln \frac{1.56}{0.86} = 0.012$$

Можно рассчитать кинетическую кривую  
для различных начальных концентраций

# Проточные методы

Реакция достигает стационарного состава смеси



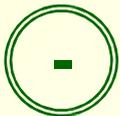
Условия проведения реакции:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

# Проточные методы



- Стационарные условия
- Достаточное количество целевого продукта
- наибольшая приближенность к промышленному реактору  
(из лабораторных систем)
- Универсальный метод



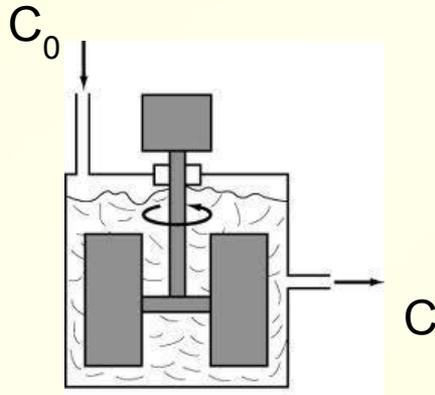
- Необходимы значительные количества катализатора и реагентов
- Возможны отклонения от режима идеального вытеснения
- Контроль возможной неизотермичности процесса

# Типы проточных реакторов

## Реактор идеального смешения Continuous stirred tank reactor (CSTR)

$$\frac{\partial c_i}{\partial l} = 0$$

Концентрация  
постоянна по всему  
объему реактора



$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$
$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

## Реактор идеального вытеснения Ideal Plug Flow Reactors (PFRs)

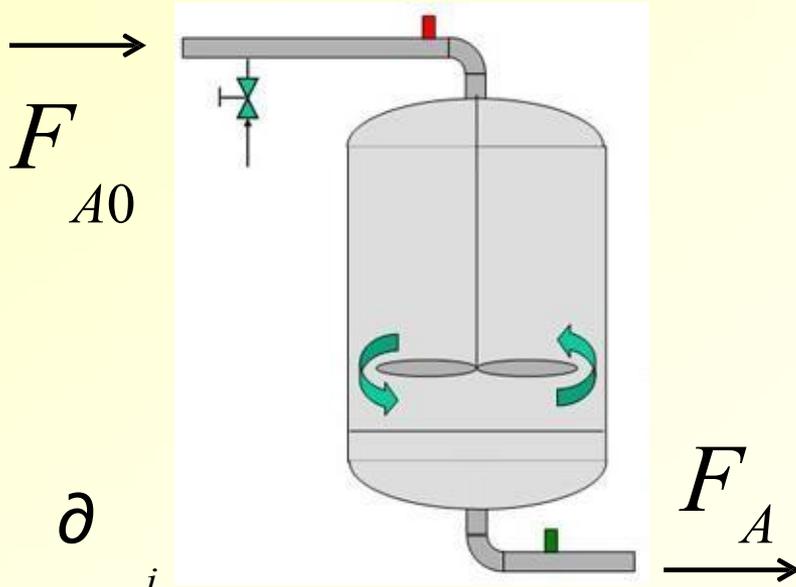
$$\frac{\partial c_i}{\partial l} = 0$$

Концентрация  
постоянна в  
сечении реактора

Концентрация  
изменяется по длине  
реактора



# Реактор идеального смешения (CSTR)



Условие материального баланса

$$F_{A0} - F_A - r_A \cdot V = \frac{dN_A}{dt}$$

Стационарный режим  
протекания реакции

$$\frac{dN_A}{dt} = 0$$

$\frac{\partial}{\partial t} =$

$\emptyset$

$$F_A = c_A \cdot v$$

$c$  – концентрация  
 $v$  – объемная скорость

$$F_{A0} - F_A - r_A \cdot V = 0$$

$$F_{A0} - F_{A0}(1 - X) - r_A \cdot V = 0$$

# Реактор идеального смешения (CSTR)

$$F_{A0} \cdot X - r_A \cdot V = 0$$

$$V_{CSTR} = \frac{F_{A0} \cdot X}{r_A}$$

Среднее время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{V}{v}$$

# Реактор идеального смешения



Для реакции первого порядка

$$V_{CSTR} = \frac{F_{A0} \cdot X}{r_A} = \frac{C_{A0} \cdot v \cdot X}{k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X)} = \frac{v \cdot X}{k \cdot (1 - X)}$$

$$\tau = \frac{X}{k \cdot (1 - X)} \Rightarrow X = \frac{\tau \cdot k}{1 + \tau \cdot k} = \frac{D_a}{1 + D_a}$$

$$D_a = \tau \cdot k \uparrow \Rightarrow X_A \rightarrow 1$$

$$D_a = \tau \cdot k \downarrow \Rightarrow X_A \rightarrow 0$$

# Реактор идеального смешения



Для реакции второго порядка

$$V_{CSTR} = \frac{F_{A0} \cdot X}{r_A} = \frac{C_{A0} \cdot v \cdot X}{k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1-X)^2} = \frac{v \cdot X}{k \cdot C_{A0} \cdot (1-X)^2}$$

$$\tau = \frac{X}{k \cdot C_{A0} \cdot (1-X)^2}$$

$$D_a = k \cdot \tau \cdot C_0$$

$$X = \frac{1 + 2D_a - \sqrt{1 + 4D_a}}{2D_a}$$

**Выражение для  $D_a$  зависит от порядка реакции!**



Определите объем реактора идеального смешения, необходимый для превращения исходного реагента с концентрацией 0,5 моль/л с образованием раствора на выходе из реактора с концентрацией 0,075 моль/л. Реакция первого порядка,  $k = 0,005$  1/с, объемная скорость потока 2 л/с.

$$F_{A0} = c_{A0} \cdot v \quad X = \frac{0.5 - 0.075}{0.5} =$$

$$V_{CSTR} = \frac{v \cdot X}{k \cdot (1 - X)} = \frac{2 \cdot 0,85}{0,005 \cdot (1 - 0,85)} = 2266,7 \text{ л}$$



Чистый реагент А при давлении 3 атм и 30 С (120 ммоль/л) подают в реактор идеального смешения с различными скоростями потока. На выходе из реактора определяли концентрация непревратившегося исходного вещества ( $V=1$ л). Из полученных экспериментальных данных определите кинетическое уравнение реакции разложения А в виде:

$$r_n = k \cdot C_A$$

$v_0$ , л/мин	0,25	0,9	2	8
$C_A$ , ммоль/л	30	60	80	105

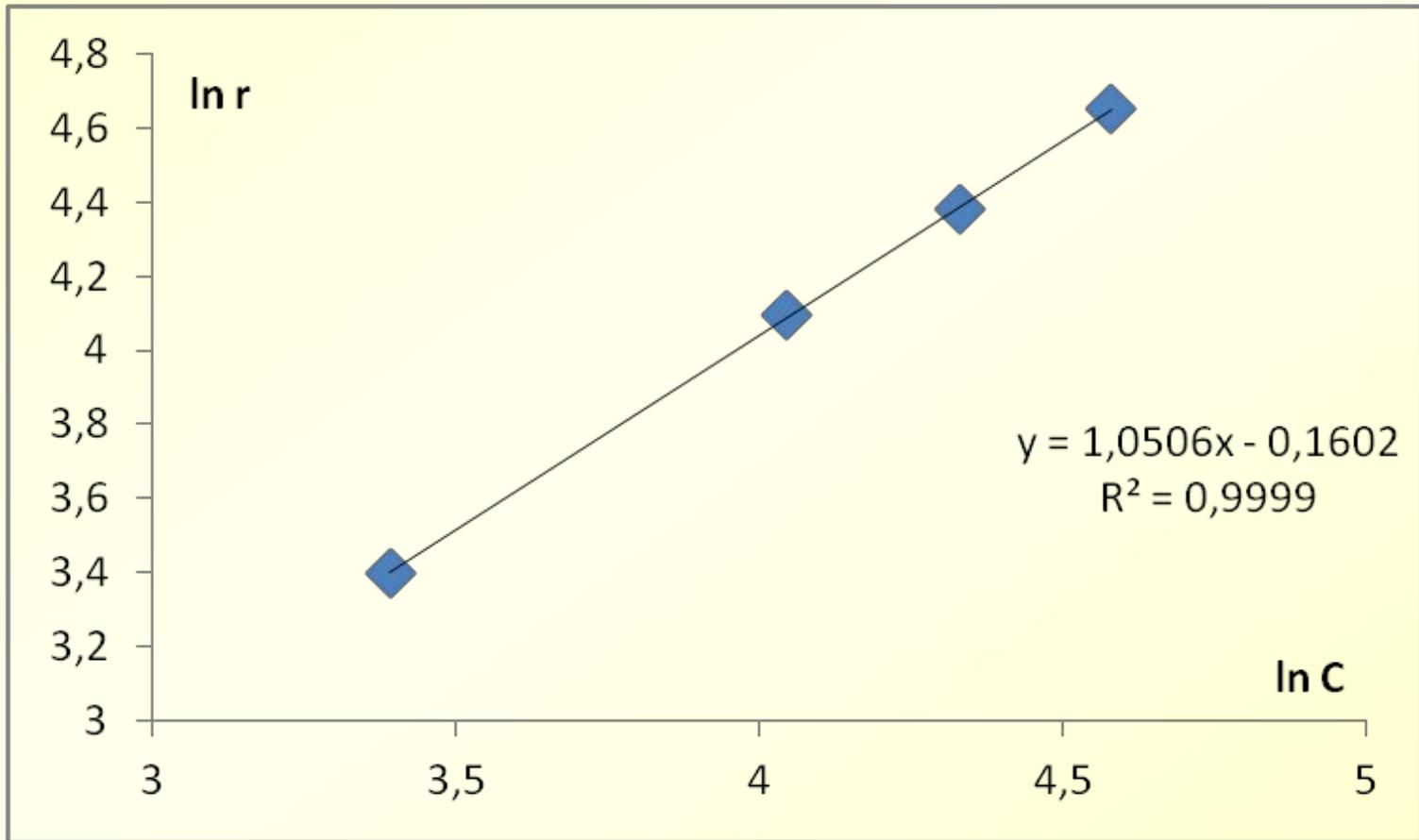
$v_0$ , л/мин	0,25	0,9	2	8
$C_A$ , ммоль/л	30	60	80	105
$X$	0,75	0,5	0,33	0,125
$r$ , ммоль/(л*мин)	22,5	54	80	120
$\ln C$	3,4	4,09	4,38	4,65
$\ln r$	3,1	3,9	4,38	4,78

$$r = k \cdot C_A^n$$

$$V_{CSTR} = \frac{F_{A0} \cdot X}{r_A}$$

$$\ln r = \ln k + n \ln C_A$$

$$r_A = \frac{C_{A0} \cdot v_0 \cdot X}{V_{CSTR}}$$



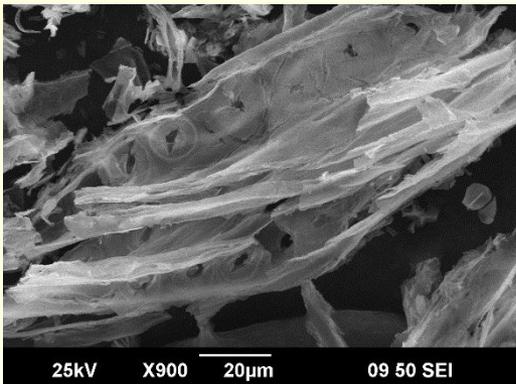


Каталитическая установка представляет собой лабораторный проточный реактор объемом 50 мл, обеспечивающий режим идеального смешения со скоростью подачи реакционной смеси 20 мл/час.

В реакторе проводят гетерогенно-каталитическую реакцию первого порядка в присутствии катализатора:

Биоморфный оксид

(гранулы диаметром 1,8 мм,  
насыпная плотность 0,07 г/см<sup>3</sup>)



Рассчитайте значение эффективной константы скорости этой реакции, если при загрузке катализатора 500 мг из исходного раствора с концентрацией 25 моль/л на выходе раствор имеет концентрацию 20 моль/л



$C_0 = 25$   
моль/л  
 $C = 20$   
моль/л

Реактор:

$$v = 20 \text{ мл/ч}$$

$$V = 50 \text{ мл}$$

Катализатор:

$$d = 1.8 \text{ мм}$$

$$\rho = 0,07 \text{ г/см}^3$$

$$m = 500 \text{ мг}$$

$$k = \frac{v \cdot X}{V_{CSTR} (1 - X)}$$

$$V_{кат} = \frac{0,5}{0,07} = 7,14 \text{ мл}$$

$$V_{CSTR} = 50 - 7,14 = 42,86 \text{ мл}$$

$$k = 0.12 \text{ час}^{-1}$$

Без поправки объема:  $k = 0.1 \text{ час}^{-1}$

# Особенности проведения реакции с катализатором

1

Среднее время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{V}{v}$$

Время контакта с катализатором

$$\tau_k = \frac{V_k}{v}$$

$$\tau_k \neq \tau$$

$$\tau$$

2

Обеспечение без градиентного режима в CSTR реакторе при больших объемах катализатора

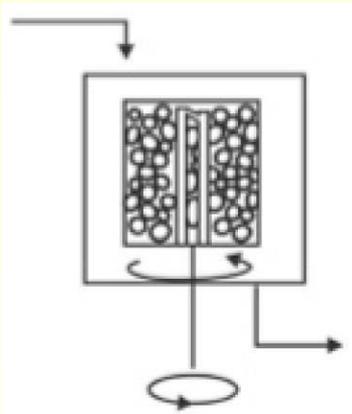
# Способы достижения безградиентности

Обеспечение хорошего перемешивания

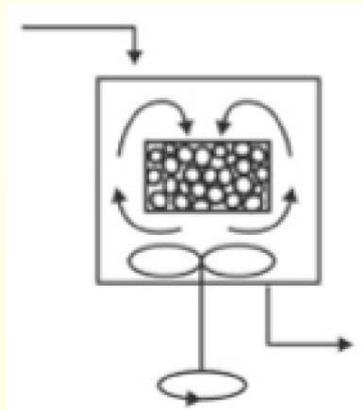
Внутреннее перемешивание

Внешнее перемешивание

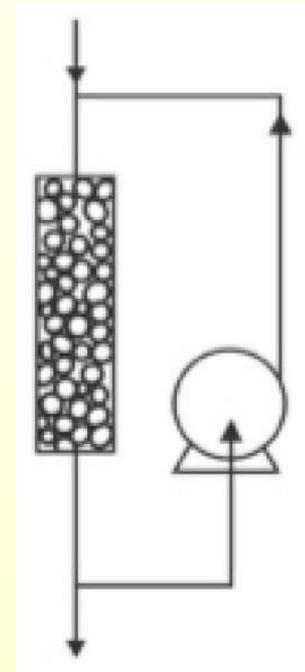
Реактор Карберри



Реактор Берти



Реактор с рециркуляцией



# Способы достижения безградиентности



## Реактор Карберри (Carberry-type reactor)

Катализатор помещают в проволочные корзинки и вращают в реакторе

