

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

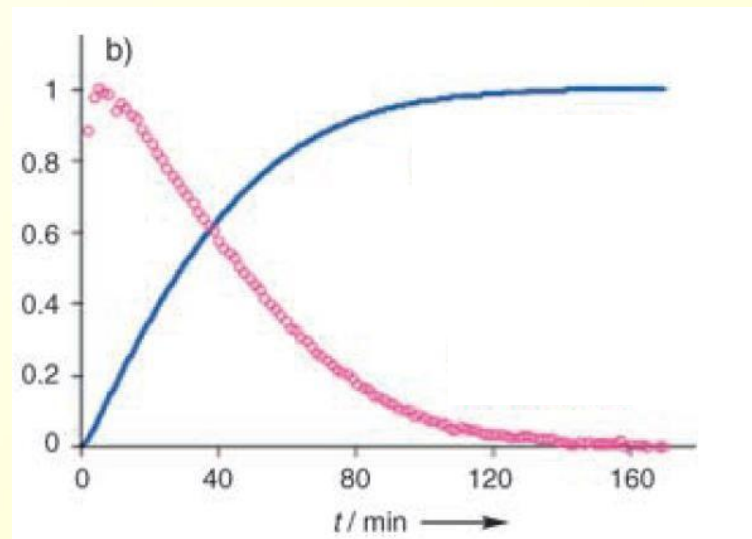
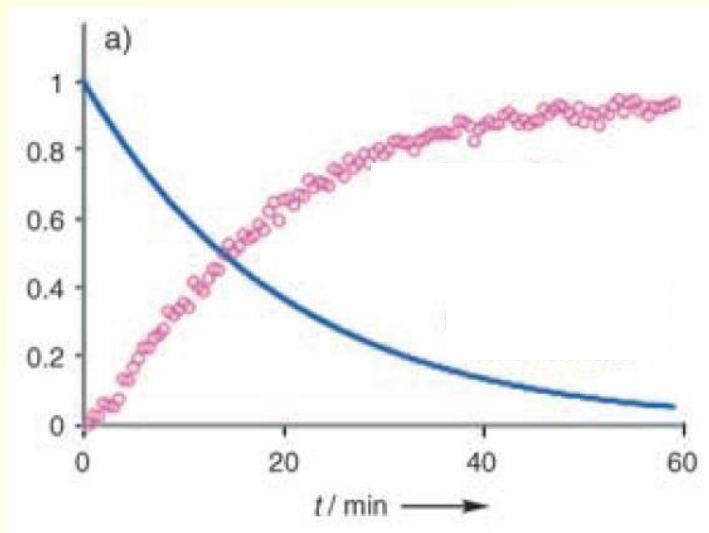
Первичные данные

Кинетическая кривая Значения скорости

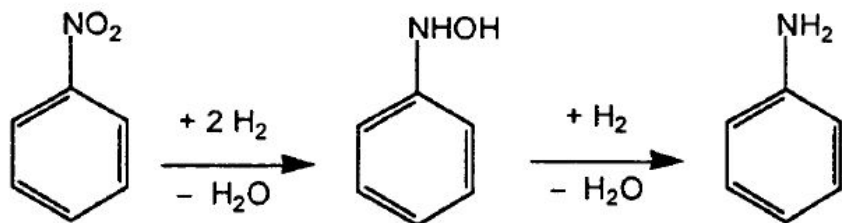
Вторичные данные

Скорость реакции

Изменение концентрации



Использование различных методов

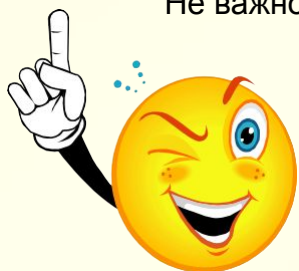


Гидрирование нитробензола при комнатной температуре в присутствии Pd/C

О чем говорит совпадение данных трех методов?

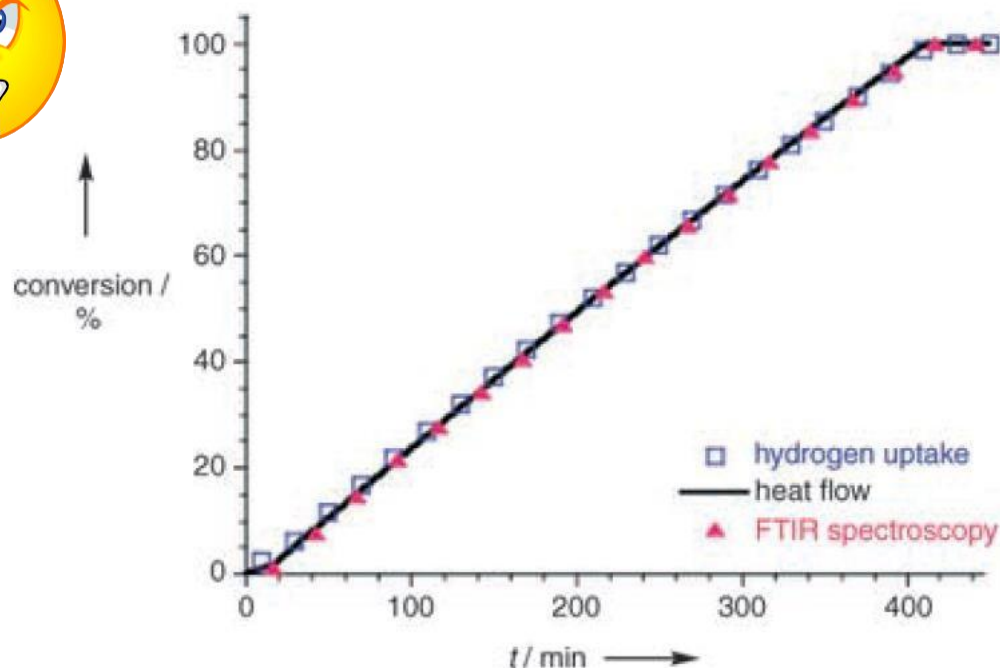


Не важно, каким методом определять скорость реакции



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

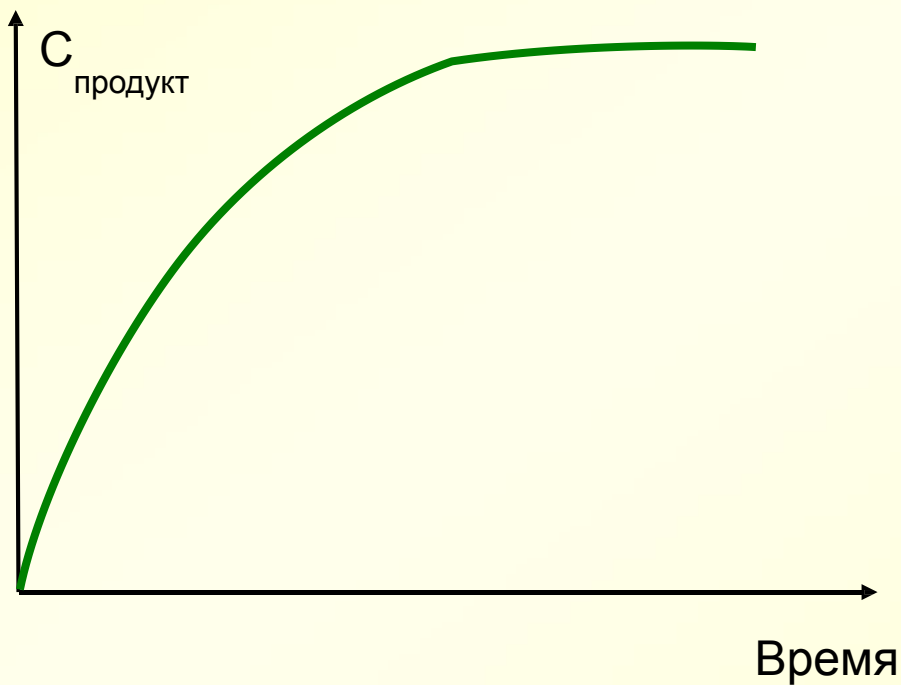
Кинетические данные, полученные тремя различными методами



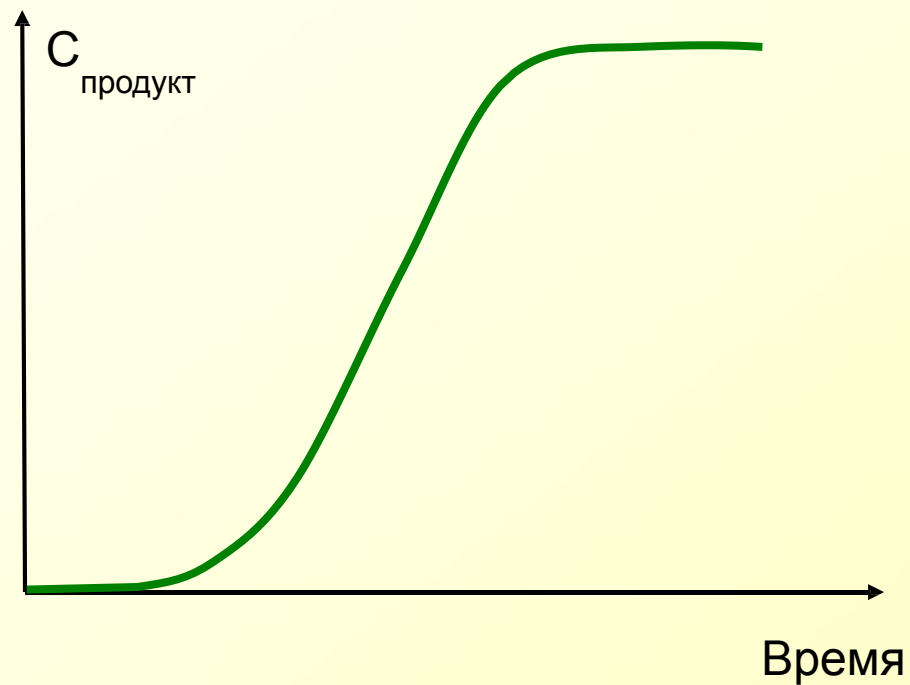
Типы кинетических кривых



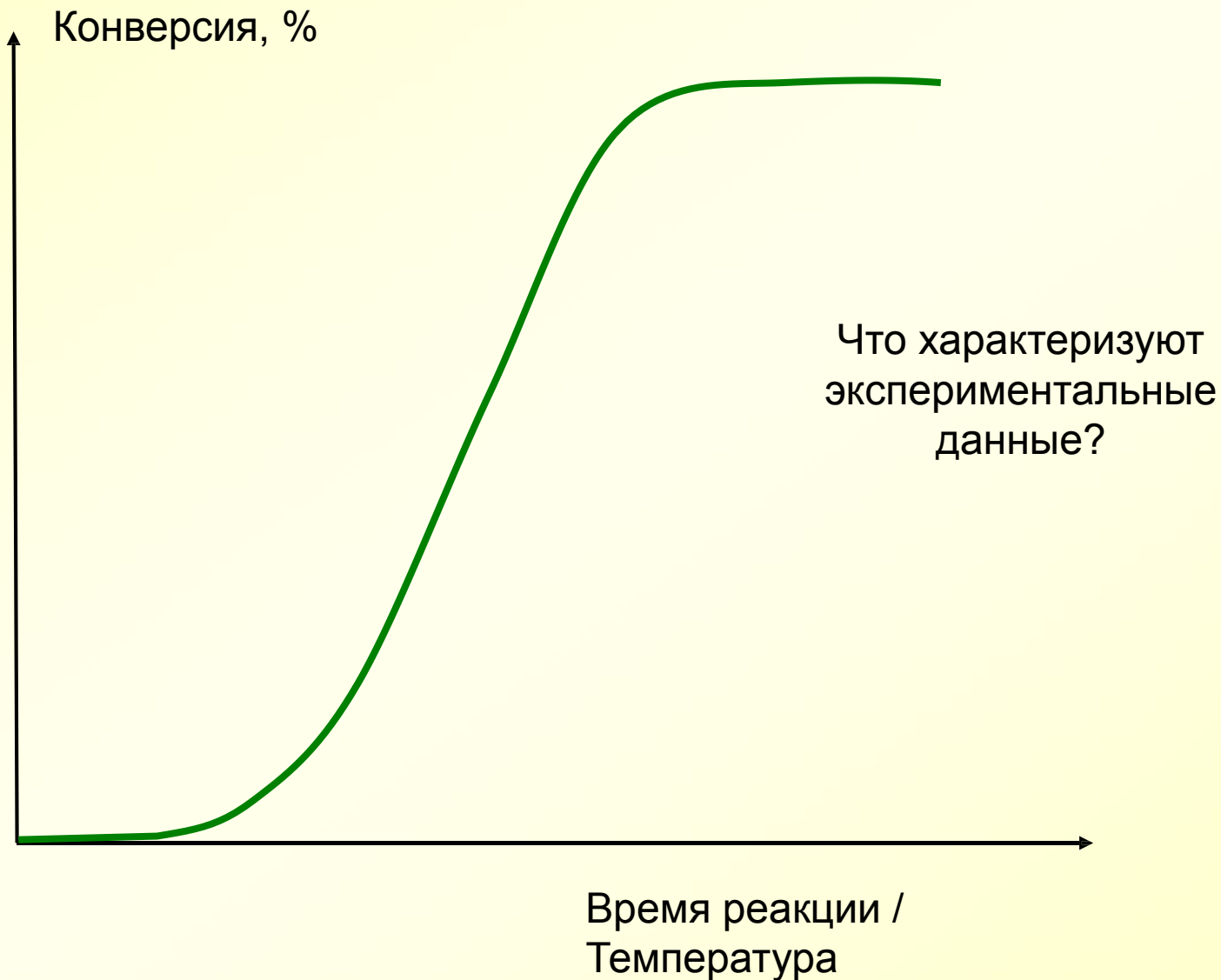
Реакции с максимальной начальной скоростью



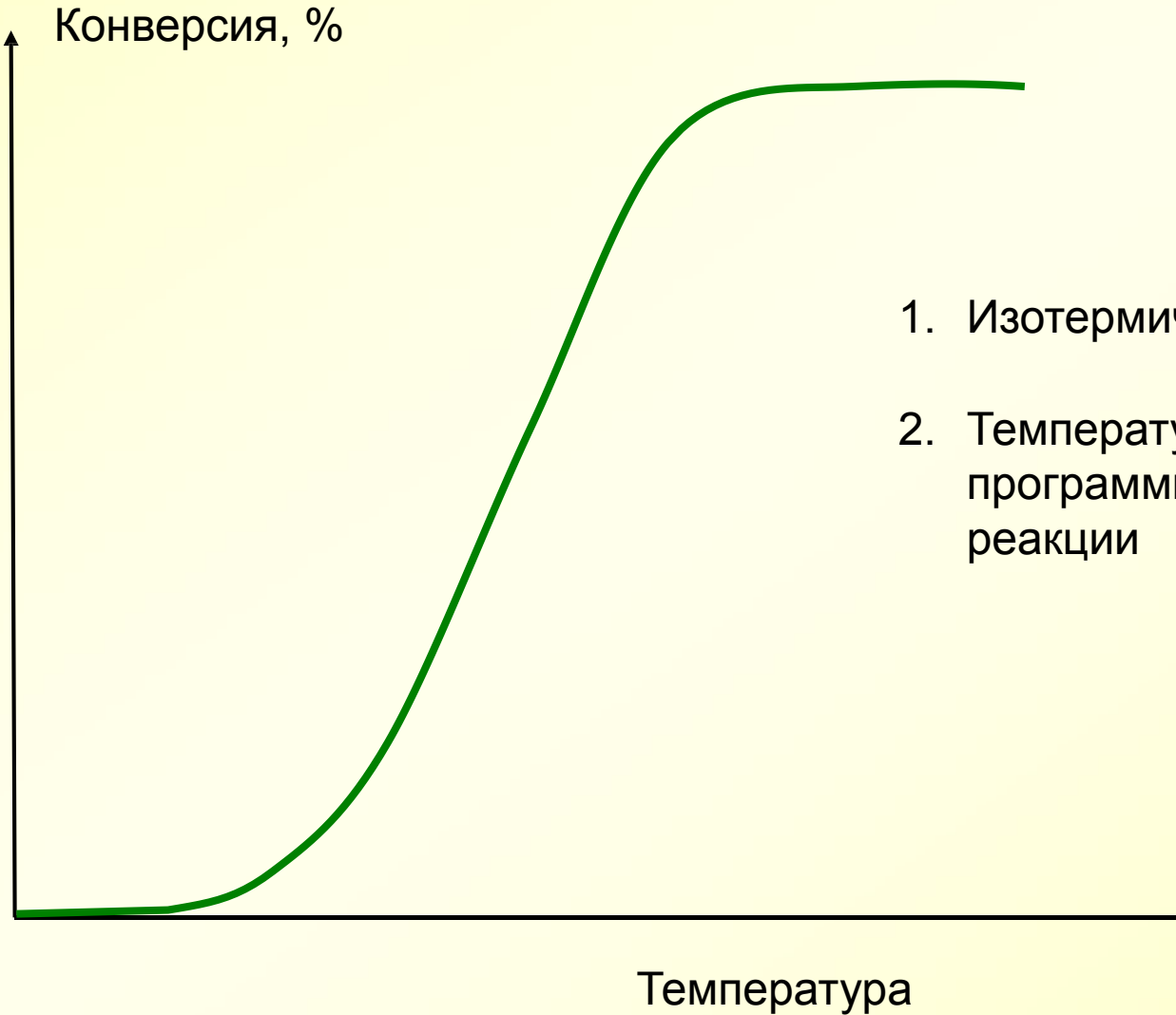
Реакции с нулевой начальной скоростью



S-образные кинетические кривые

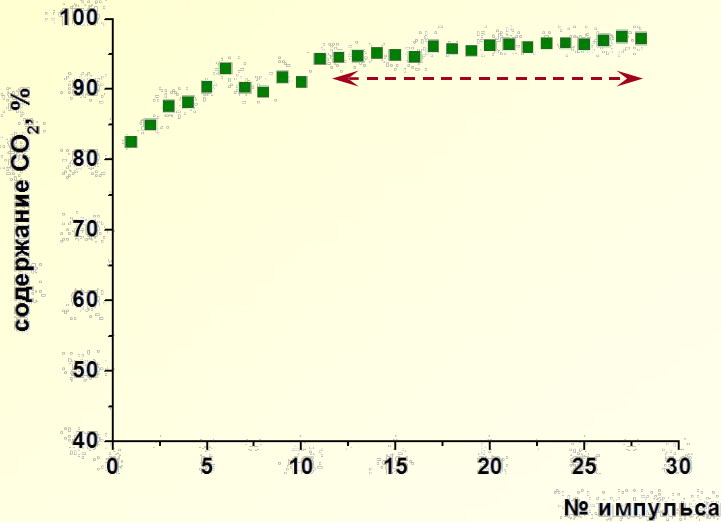


S-образные кинетические кривые

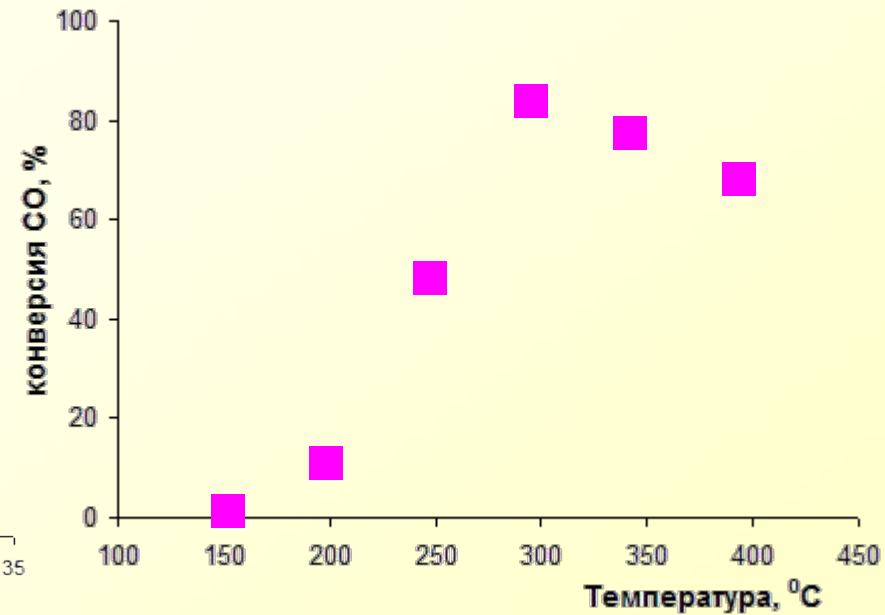
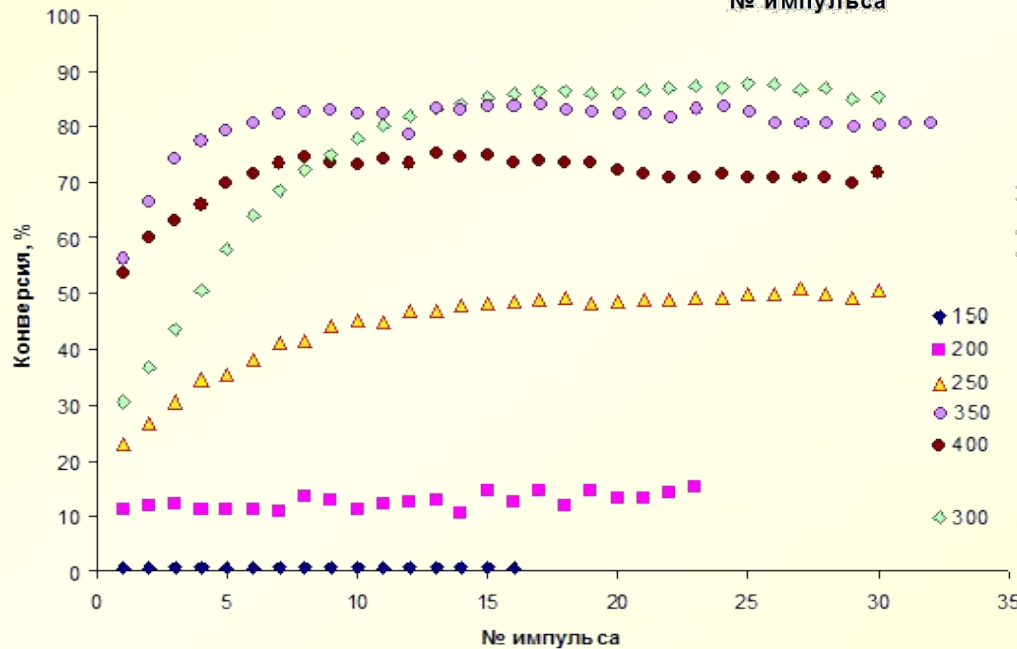


1. Изотермический режим
2. Температурно-программированные реакции

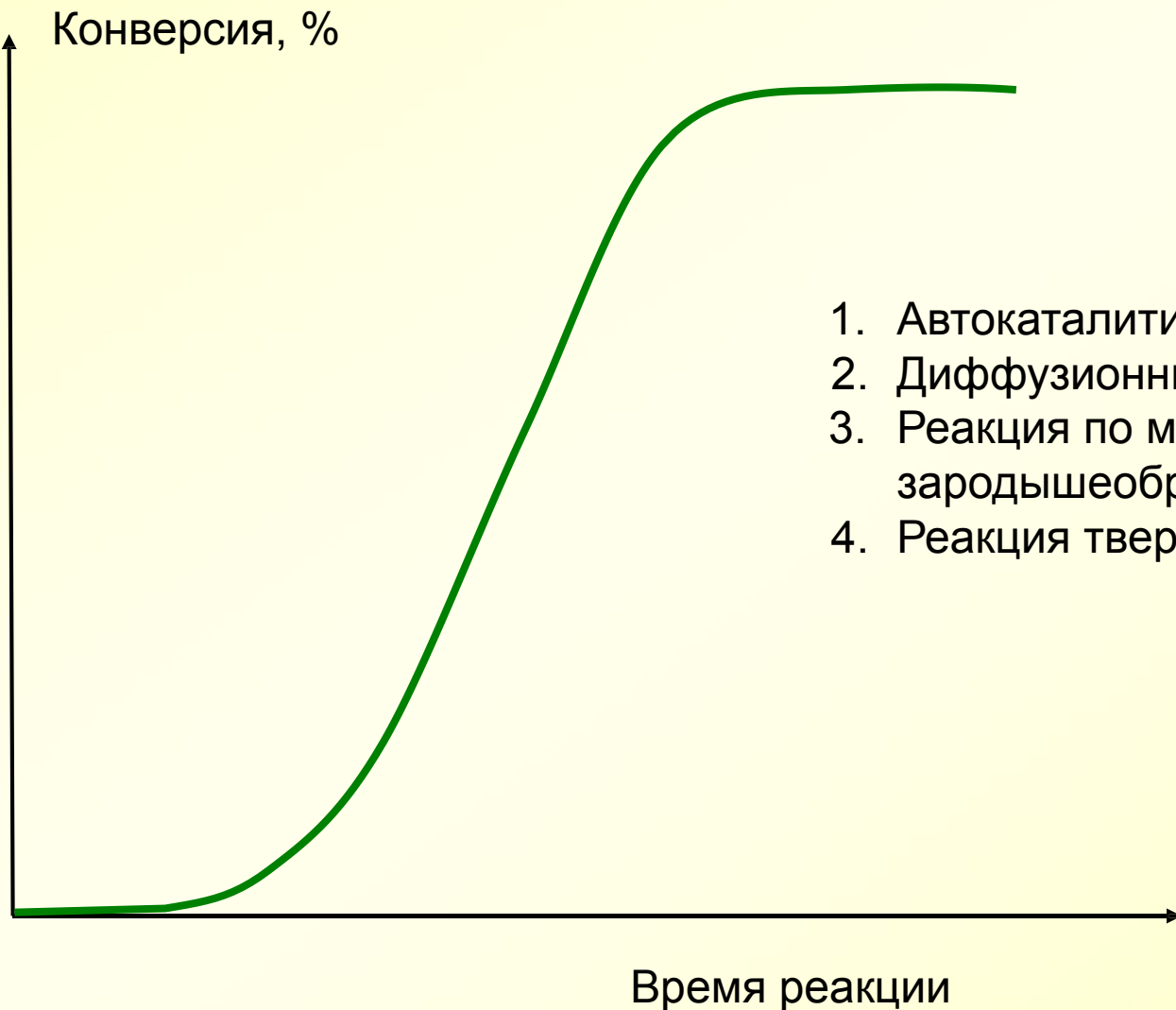
Объединение данных, полученных в изотермическом режиме



Выделение значения стационарной конверсии в изотермическом режиме



Реакции с нулевой начальной скоростью



Скорость химической реакции



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

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

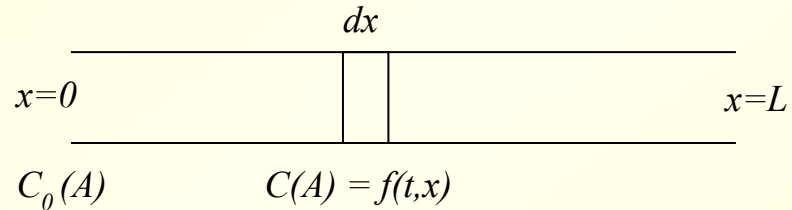
Большинство аналитических методов измеряет концентрацию

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

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 :

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

$u = \frac{dx}{dt}$ Скорость потока веществ

$r = -\frac{dc_A}{dt}$ Скорость реакции (в единичном объеме)

$\frac{\partial c_A}{\partial x}$ Изменение концентрации по длине реактора

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

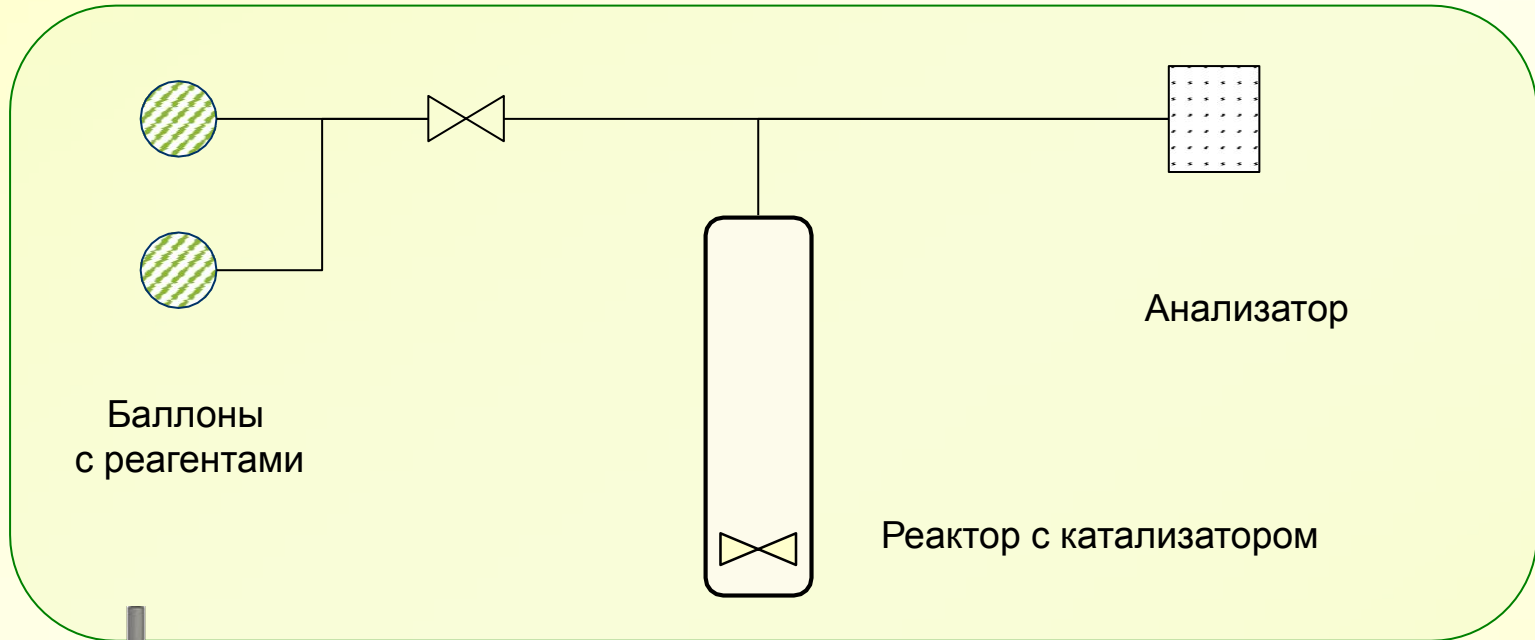
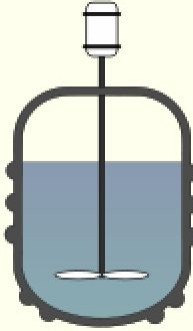
$$u \neq 0$$

(открытая система)

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

Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)

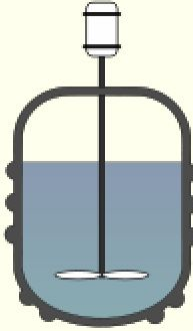
Реакция протекает в закрытой системе



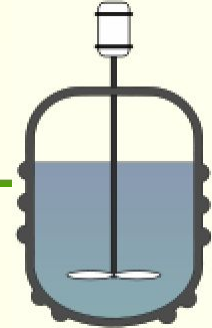
Условия проведения
реакции:

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

Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)



Статический реактор (периодический реактор; Batch-type reactor)



$$V = \text{Const}$$

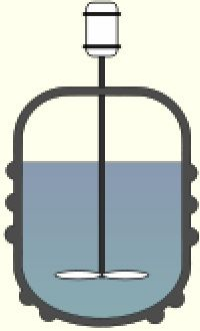
$$r = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dc_i}{dt}$$

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:

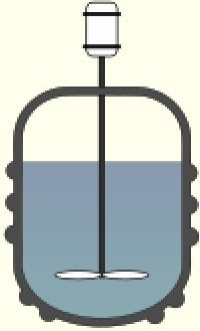
- Анализ состава реакционной смеси
- Регистрация изменения давления:

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	2.7×10^{-5}
0.2	5.4×10^{-5}
0.4	1.1×10^{-4}

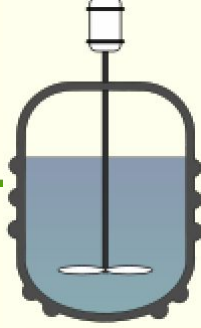
$$r = k[R]$$

Эксперимент 1:

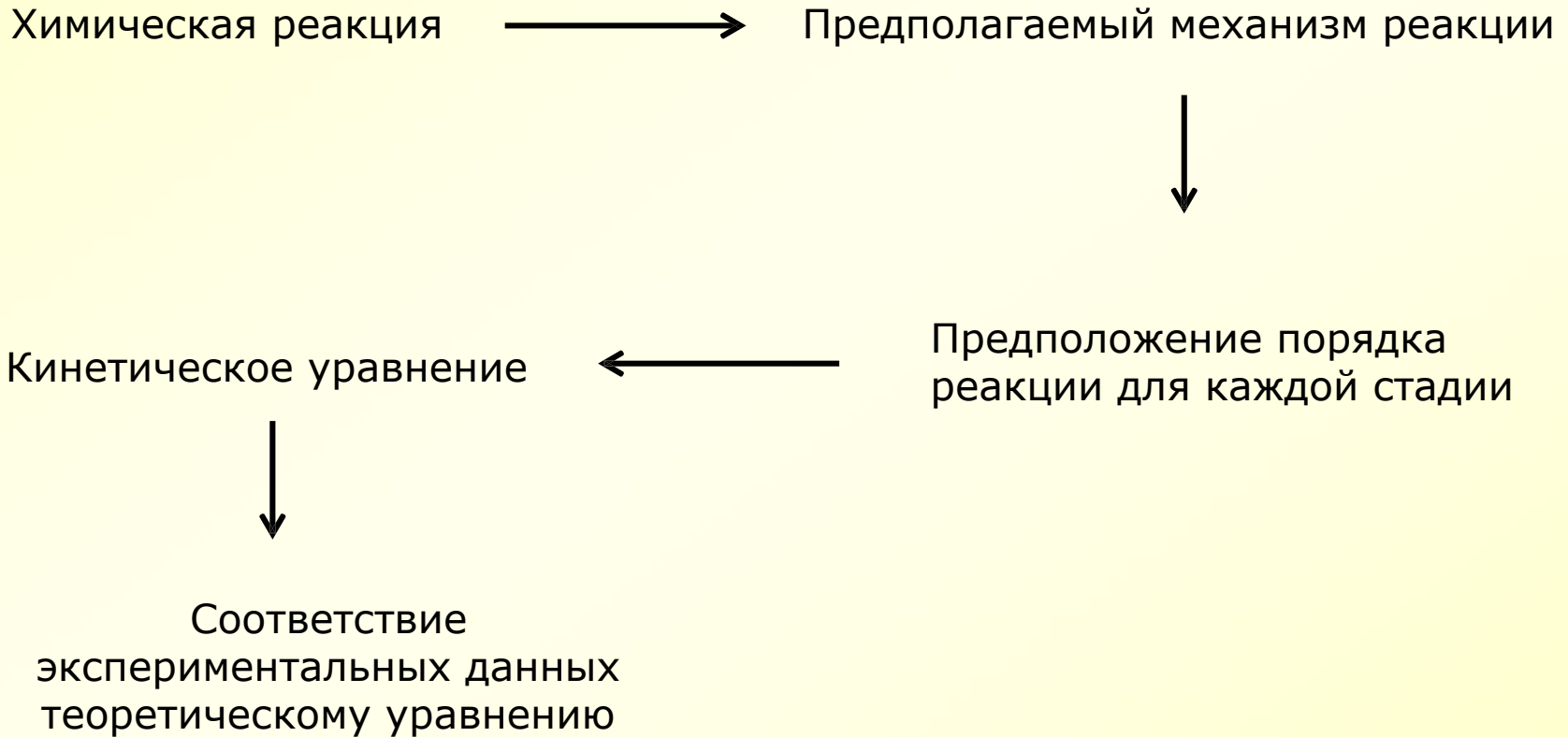
$$2.7 \times 10^{-5} \text{ M/c} = k [0.1 \text{ M}]$$

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

Расчет кинетических параметров реакции в статическом реакторе



Интегральный метод



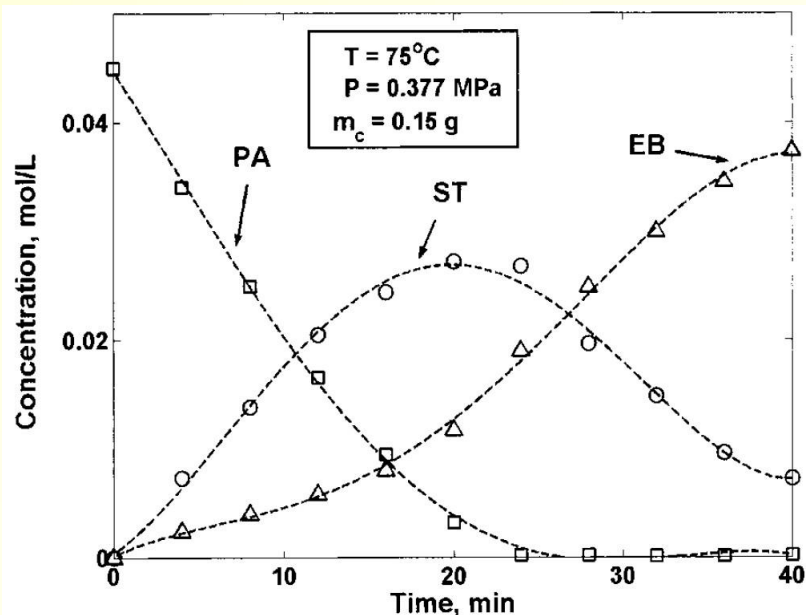
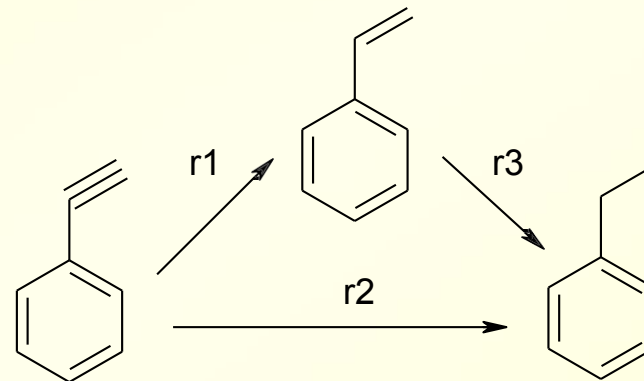
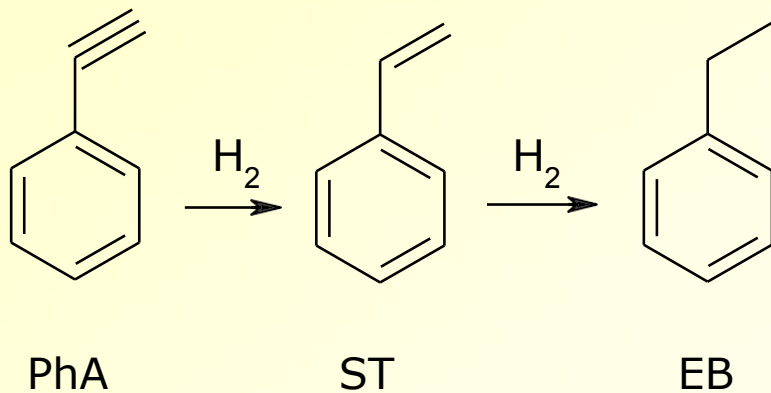
Кинетическое уравнение для сложных реакций



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



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



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

Интегральный метод для реакций целочисленных порядков



A → B

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

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

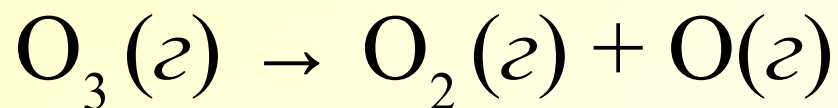
Решение:

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

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

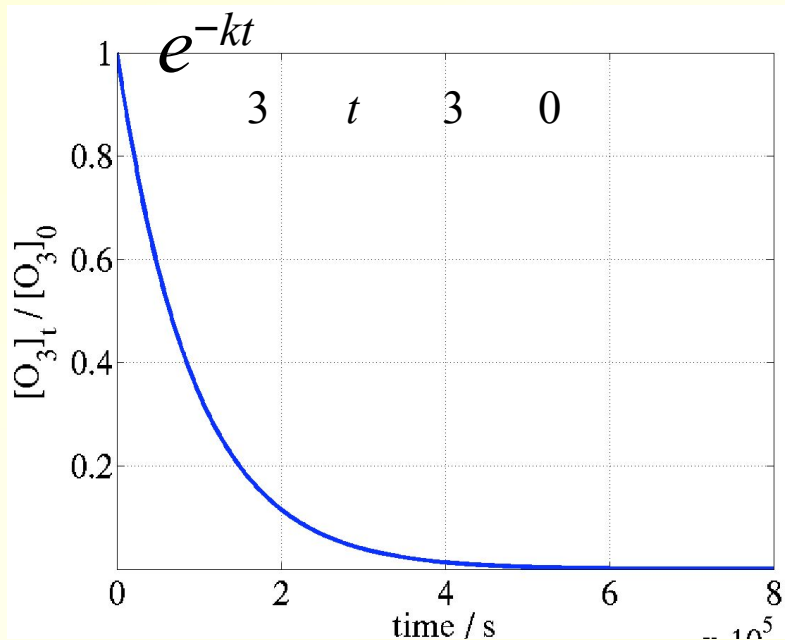
$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Разложение озона

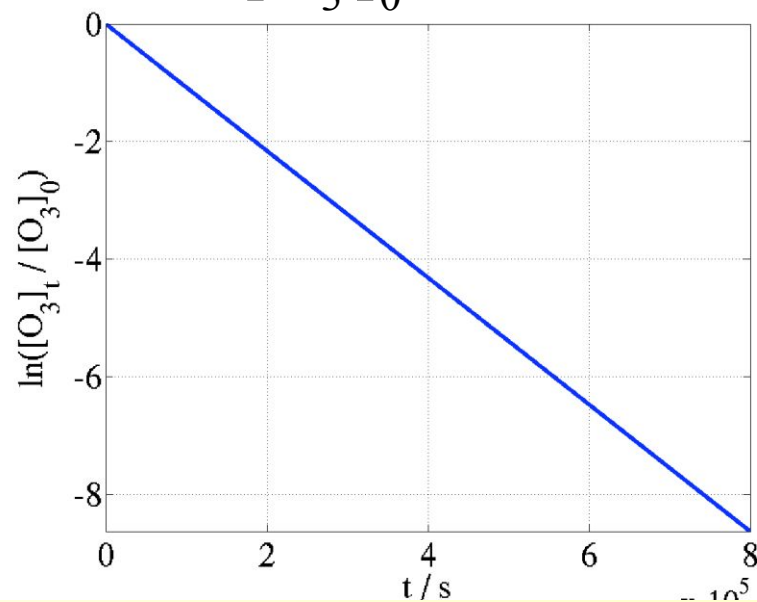


$$k = 1.078 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ (при } 27^\circ\text{C)}$$

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

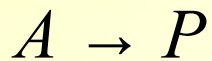


$$\ln \frac{[\text{O}_3]_t}{[\text{O}_3]_0} = -kt$$



Реакции целочисленных порядков

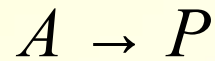
1-й порядок



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

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

0-й порядок



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

$$k$$

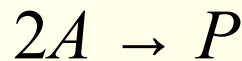
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

n-й порядок

(одинаковые начальные концентрации реагентов)

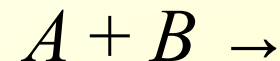
$$kt = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]_t^{n-1}} \right]$$

2-й порядок



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

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

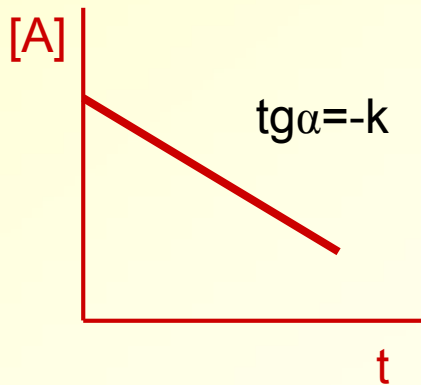


$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

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

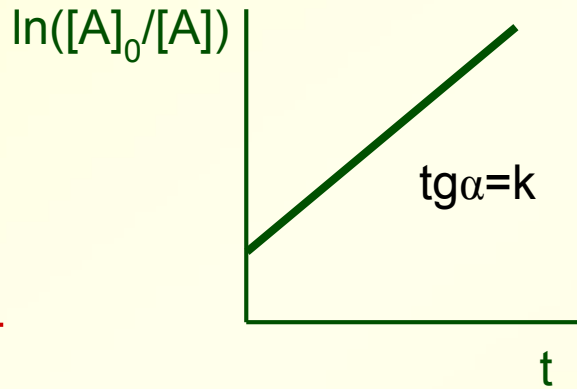
Интегральный метод для реакций целочисленных порядков

нулевой порядок



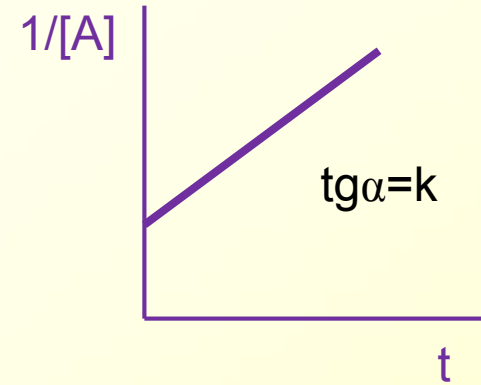
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

первый порядок



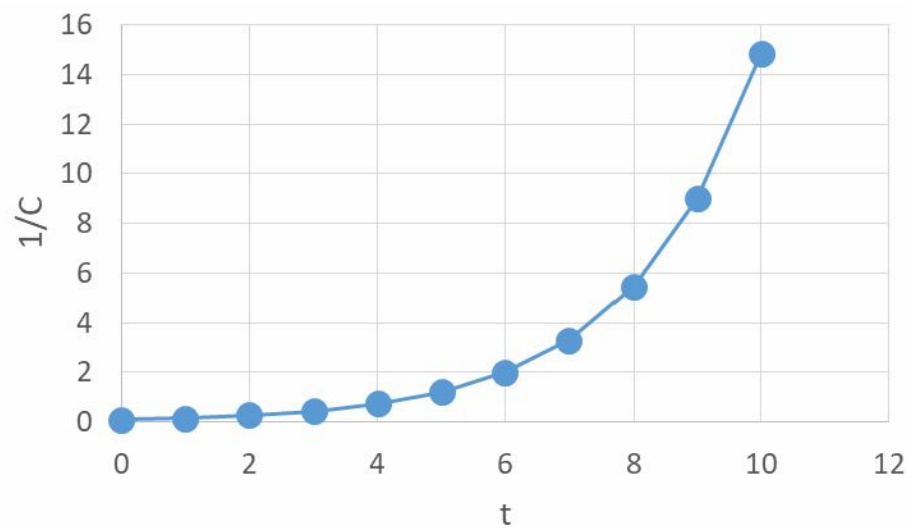
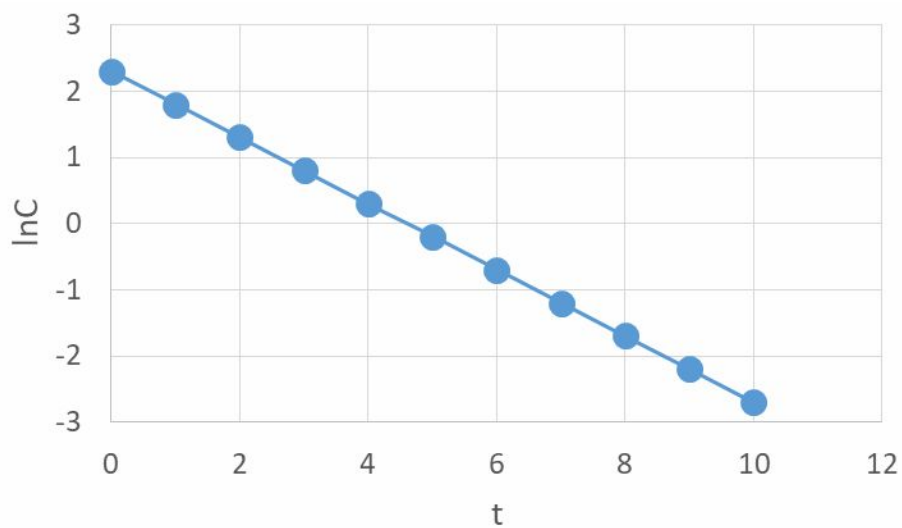
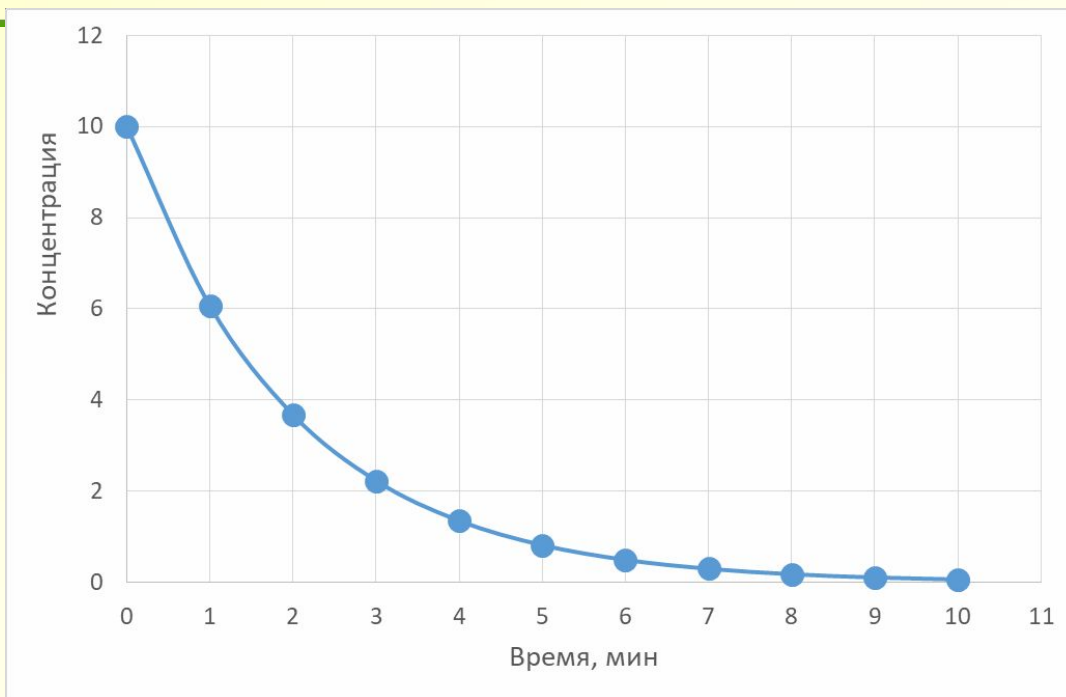
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

второй порядок

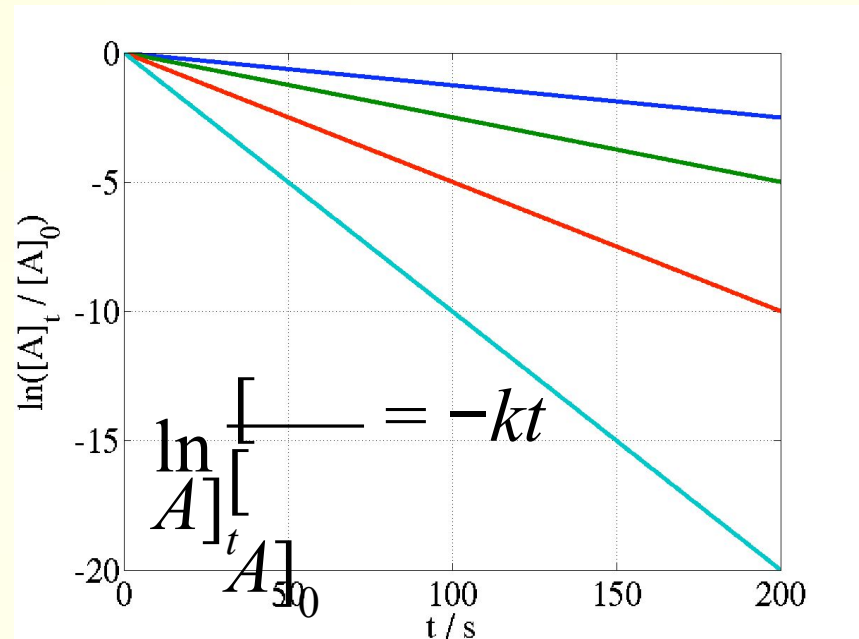
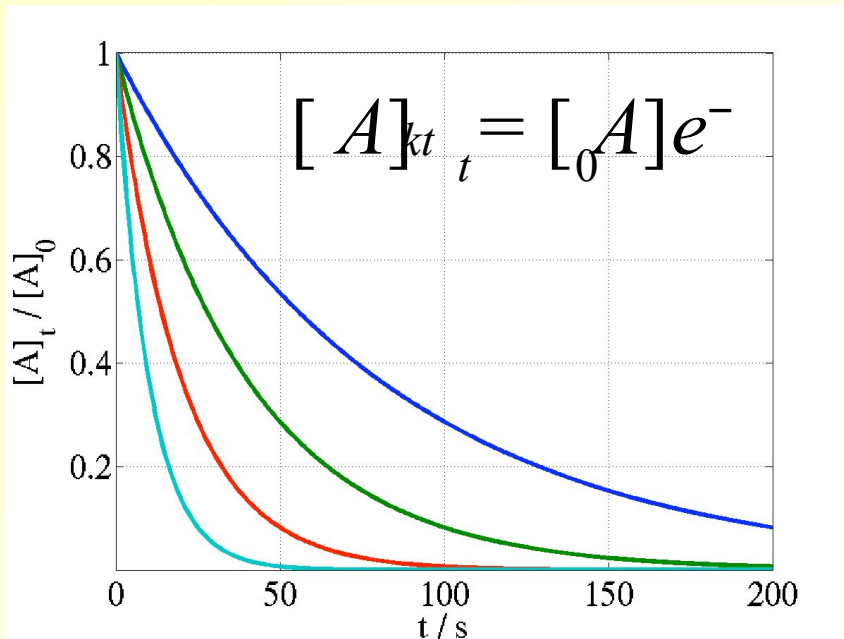


$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

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

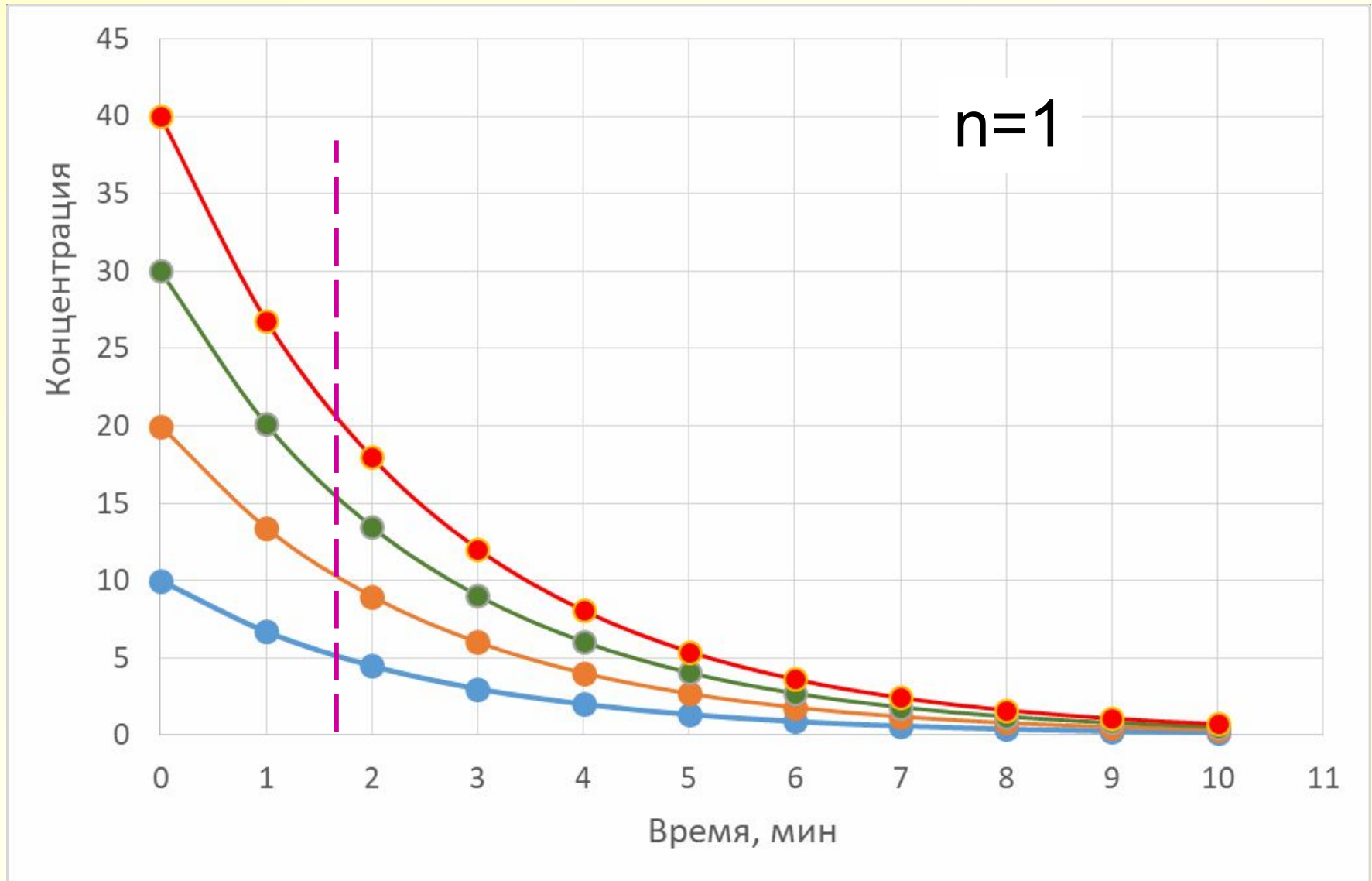
$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

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

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

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

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

$A \rightarrow \text{продукты}$

Определите порядок реакции, если известно:

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

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

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

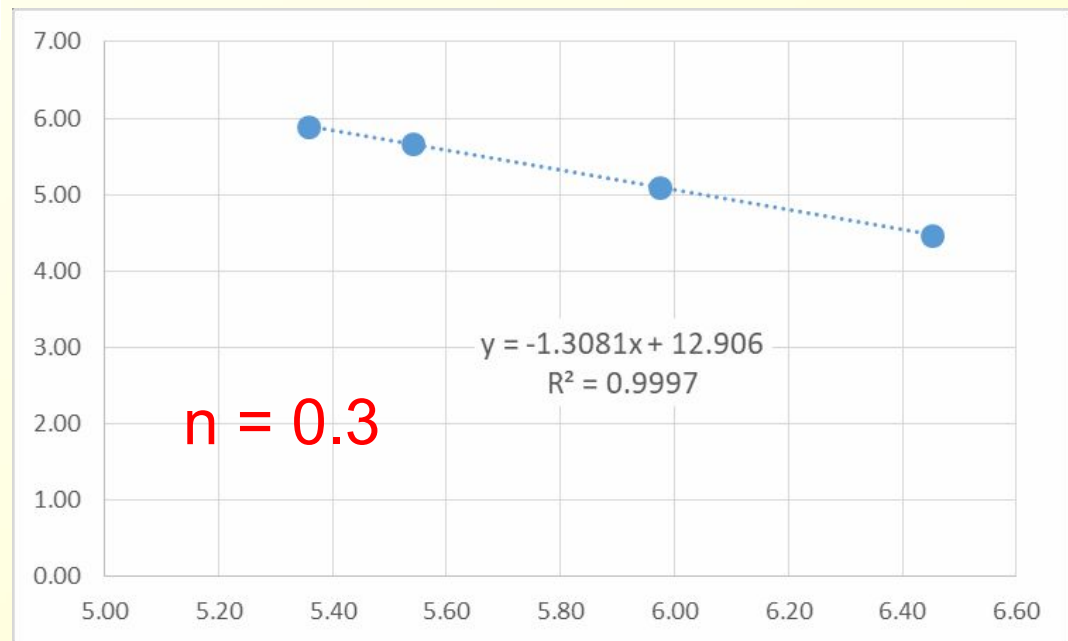


Определите порядок реакции и константу скорости термического разложения N_2O при 1030 К, если известны следующие экспериментальные данные:

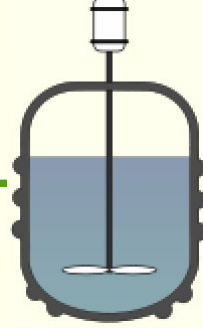
P_0 , Топп	86,5	164	290	360
$t_{1/2}$, с	634	393	255	212

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

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



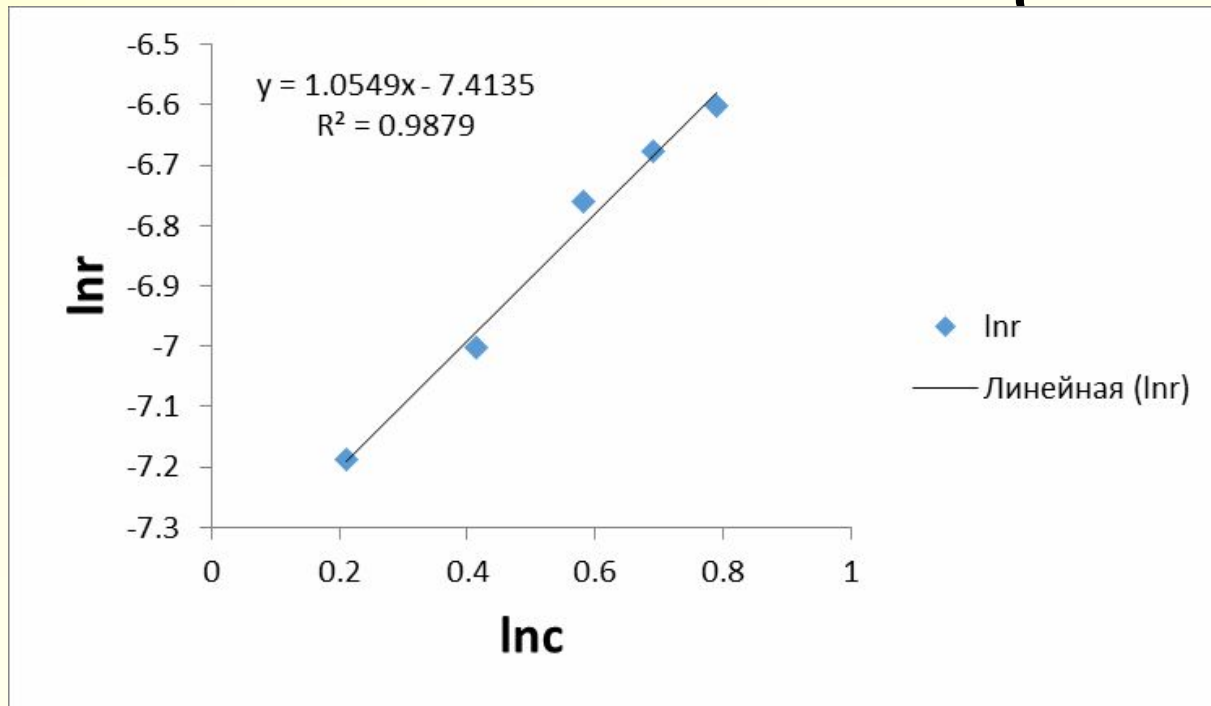
Расчет кинетических параметров реакции в статическом реакторе



Дифференциальный метод

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

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



Расчеты по кинетическому уравнению

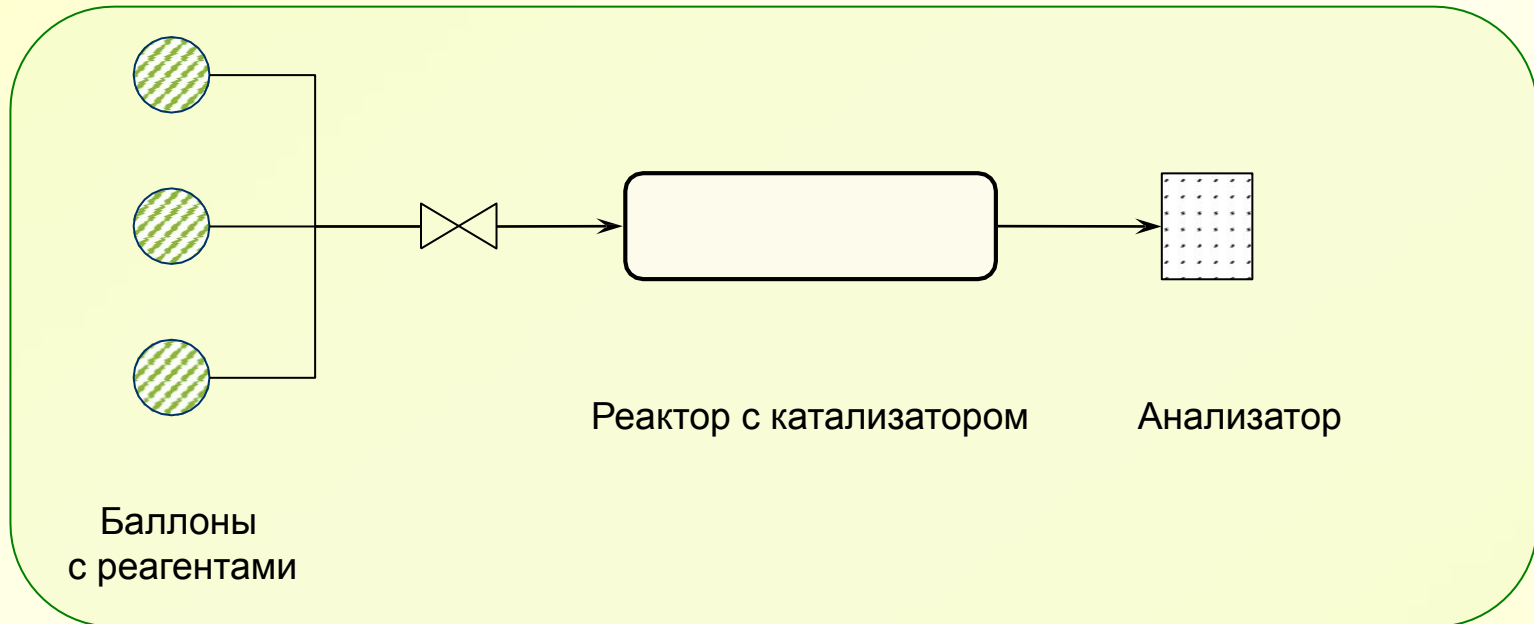
Для реакции первого порядка $A \rightarrow \text{продукты}$
начальная концентрация A была 1.56 M , а через 48 мин она стала равной 0.869 M . Рассчитайте значение константы скорости (в мин^{-1}).

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

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



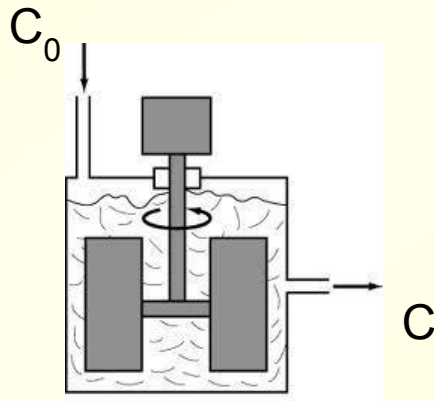
- Необходимы значительные количества катализатора и реагентов
- Возможны отклонения от режима идеального вытеснения
- Контроль возможной неизотермичности процесса

Типы проточных реакторов

Реактор идеального смешения Continuous stirred tank reactor (CSTR)

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

Концентрация
постоянна по всему
объему реактора



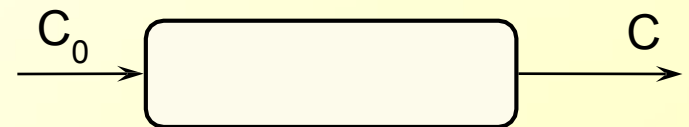
$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$
$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Реактор идеального вытеснения Ideal Plug Flow Reactors (PFRs)

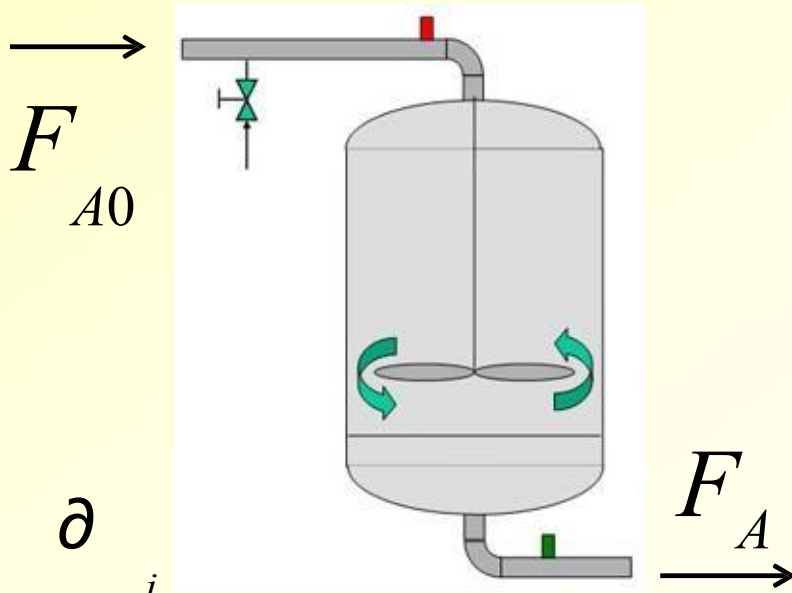
$$\frac{\partial c_i}{\partial l} = 0$$

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

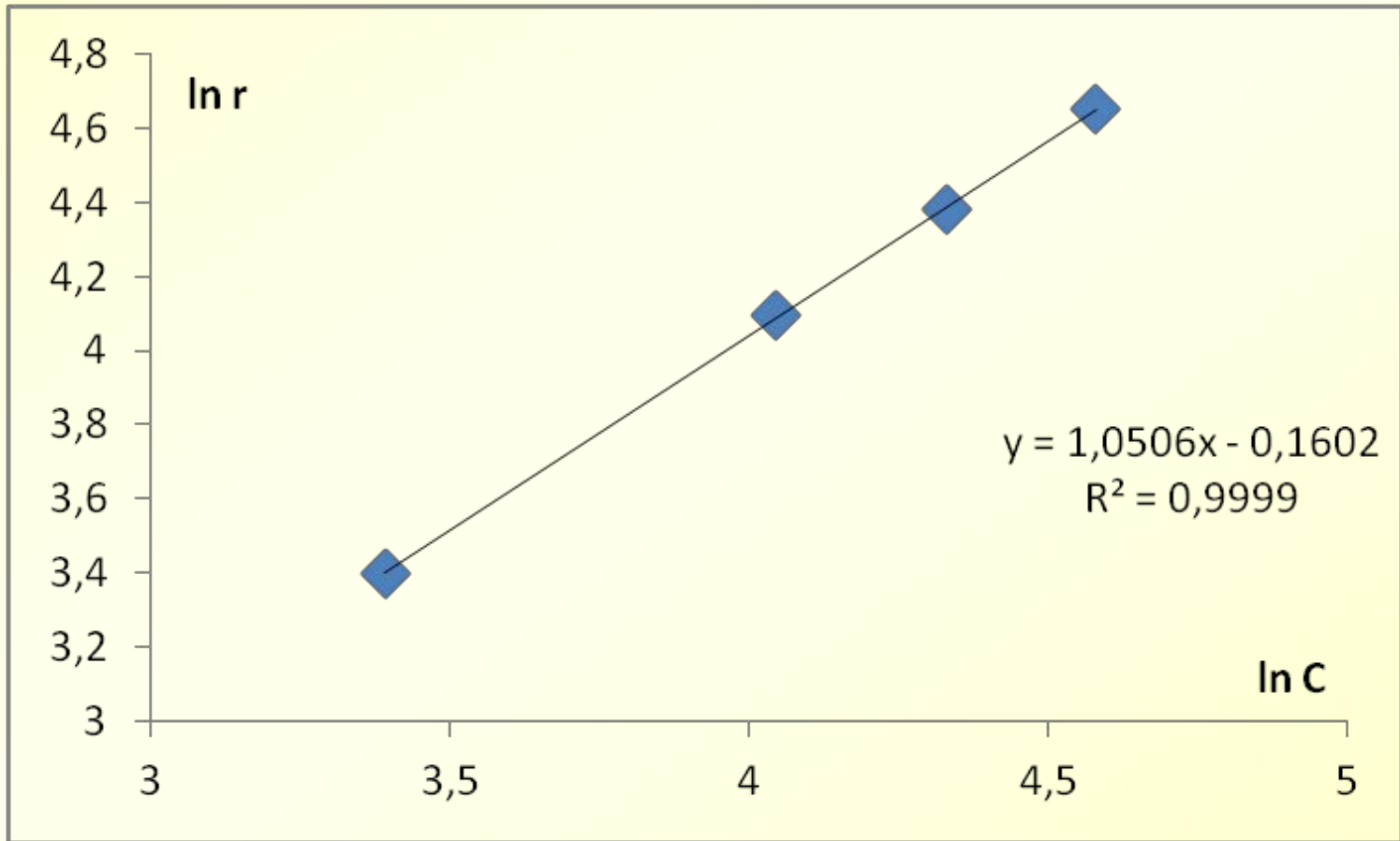
v_0 , л/мин	0,25	0,9	2	8
C_A , ммоль/л	30	60	80	105
X	0,75	0,5	0,33	0,125
r , ммоль/(л*мин)	22,5	54	80	120
$\ln C$	3,4	4,09	4,38	4,65
$\ln r$	3,1	3,9	4,38	4,78

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

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

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

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



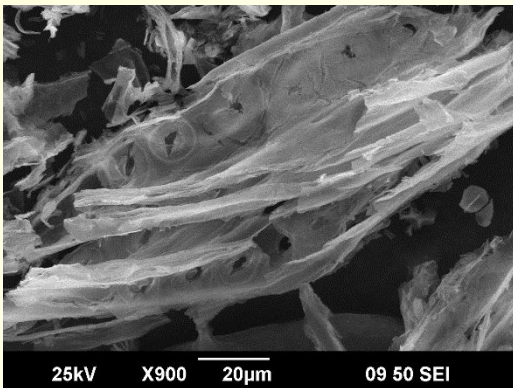


Каталитическая установка представляет собой лабораторный проточный реактор объемом 50 мл, обеспечивающий режим идеального смешения со скоростью подачи реакционной смеси 20 мл/час.

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

Биоморфный оксид

(гранулы диаметром 1,8 мм,
насыпная плотность 0,07 г/см³)



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:

$v = 20$ мл/ч

$V = 50$ мл

Катализатор:

$d = 1.8$ мм

$\rho = 0,07$ г/см³

$m = 500$ мг

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

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

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

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

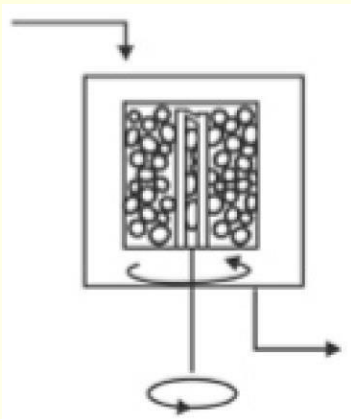
Способы достижения безградиентности

Обеспечение хорошего перемешивания

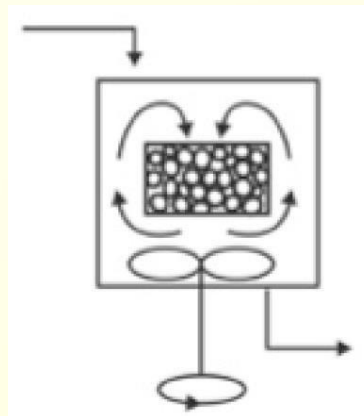
Внутреннее перемешивание

Внешнее перемешивание

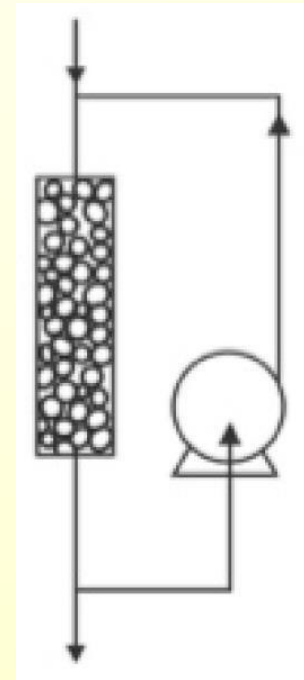
Реактор Карберри



Реактор Берти



Реактор с рециркуляцией



Способы достижения безградиентности



Реактор Карберри (Carberry-type reactor)

Катализатор помещают в проволочные корзинки и вращают в реакторе

