

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



ФАКУЛЬТЕТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК І ТЕХНОЛОГІЙ  
Кафедра хімії та хімічної інженерії

О.Ю. Светкіна, Г.В. Тарасова

**НАУКОВІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ  
КАТАЛІЗАТОРІВ І СОРБЕНТІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ**

**Методичні рекомендації до виконання практичних робіт  
для здобувачів ступеня магістра  
зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія**

Дніпро  
НТУ «ДП»  
2024

**Наукові** основи створення технологій отримання каталізаторів і сорбентів нового покоління [Електронний ресурс] : методичні рекомендації до виконання практичних робіт для здобувачів ступеня магістра зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія / уклад.: О.Ю. Свєткіна, Г.В. Тарасова ; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Дніпро : НТУ «ДП», 2024. – 51 с.

Укладачі:

О.Ю. Свєткіна, д-р техн. наук, проф.;

Г.В. Тарасова.

Затверджено науково-методичною комісією зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія (протокол № 7 від 28.06.2024) за поданням кафедри хімії та хімічної інженерії (протокол № 11 від 18.06.2024).

Уміщено теоретичні відомості за темами лекційного курсу, варіанти практичних завдань з рекомендаціями до їх виконання, контрольні питання, список рекомендованої літератури. Наведено приклади розв'язання типових завдань.

Орієнтовано на активізацію навчальної діяльності здобувачів ступеня магістра зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та закріплення практичних навичок у засвоєнні дисципліни «Наукові основи створення технологій отримання каталізаторів і сорбентів нового покоління».

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії та хімічної інженерії  
О.Ю. Свєткіна, д-р техн. наук, доц.

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	4
ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ.....	6
1. ПРАКТИЧНА РОБОТА № 1.....	7
2. ПРАКТИЧНА РОБОТА № 2.....	17
3. ПРАКТИЧНА РОБОТА № 3.....	21
4. ПРАКТИЧНА РОБОТА № 4.....	34
5. ПРАКТИЧНА РОБОТА № 5.....	41
4. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ.....	43
5. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ ПРАКТИЧНИХ І ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ ..	46
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	48
ДОДАТКИ.....	49

## ПЕРЕДМОВА

Пропоновані методичні рекомендації покликані допомагати студентам у вивченні фахового освітнього компонента «Наукові основи створення технологій отримання каталізаторів і сорбентів нового покоління» за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. Наведені в даному курсі матеріали спрямовані на формування у здобувачів вищої освіти комплексу знань щодо теоретичних основ каталізу, існуючих та перспективних технологій виготовлення каталізаторів та експлуатації гетерогенно-каталітичних процесів.

В результаті вивчення даного курсу здобувач вищої освіти й має досягти таких результатів навчання:

1. ПР1. Критично осмислювати наукові концепції та сучасні теорії хімічних процесів та хімічної інженерії, застосовувати їх при проведенні наукових досліджень та створенні інновацій.

2. ПР2. Здійснювати пошук необхідної інформації з хімічної технології, процесів і обладнання виробництв хімічних речовин та матеріалів на їх основі, систематизувати, аналізувати та оцінювати відповідну інформацію.

3. ПР9. Вирішувати актуальні технічні задачі в галузі отримання каталізаторів, сорбентів нового покоління і нітрогеновмісних органічних та неорганічних речовин, використовуючи сучасні методи досліджень.

Мета вивчення дисципліни «Наукові основи створення технологій отримання каталізаторів і сорбентів нового покоління» полягає у формуванні умінь та компетенцій у здобувачів вищої освіти щодо наукових основ створення технологій отримання каталізаторів і сорбентів нового покоління в сучасних умовах, забезпечення майбутніх фахівців знаннями на рівні новітніх досягнень про наукові концепції та сучасні теорії хімічних процесів та хімічної інженерії в галузі отримання каталізаторів, сорбентів нового покоління щодо отримання нітрогеновмісних органічних та неорганічних речовин при проведенні наукових досліджень.

Опанування теоретичних основ і практичних вимог щодо ефективності дії каталізаторів, зокрема їх активності, сорбційної ємності, термостабільності, механічної міцності, характеру пористої структури та фазового складу, дозволить майбутньому інженеру-технологу хімічної промисловості встановлювати взаємозв'язок між кінетичними особливостями та механізмом перебігу хімічних реакцій, моделювання каталітичних систем із заданими властивостями.

Така компетентність сприяє формуванню у здобувачів освіти усвідомлення процесів та чіткого уявлення про об'єкти інженерної діяльності, будови та властивості речовин.

Виконання практичних робіт з дисципліни передбачає опрацювання студентами лекційного курсу та самостійно опанованого матеріалу і включає такі форми контролю набутих знань: виконання тестових завдань, складання аналітичних таблиць, схем, підготовка індивідуального презентаційного матеріалу про технологію каталізаторів, проведення контрольних робіт.

Завдання студенти виконують у робочих зошитах. До кожного практичного заняття додано перелік питань з теоретичного курсу, завдання у вигляді аналітичних таблиць, презентацій для перевірки набутих знань та самоконтролю.

Вивчення дисципліни «Наукові основи створення технологій отримання каталізаторів і сорбентів нового покоління» сприяє розвитку в здобувачів освіти здатності успішно здійснювати хімічний синтез матеріалів, необхідних для вдосконалення сучасних і створення новітніх технологій.

## 1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1. Під час проведення дослідів хімічні реактиви, необхідні для роботи, розміщують на столах, а реактиви загального користування – у витяжній шафі.
2. Після цільового використання будь-якого розчину склянку з його залишком закривають і ставлять на місце.
3. Заборонено зливати невикористаний реактив у ту саму склянку.
4. Під час виконання дослідів стежать, щоб хімічні реактиви не потрапляли на обличчя, руки, одяг.
5. Належить обережно поводитись зі скляним хімічним посудом, у тому числі з предметними та покривними стеклами, якими можна легко порізатись.
6. Робоче місце слід підтримувати в чистоті, не захаращуючи його зайвими речами.
7. Кожний студент повинен працювати на закріпленому за ним робочому місці; не допускається перехід на інше місце без дозволу викладача.
8. Забороняється працювати в лабораторії без присутності викладача або лаборанта, а також у невстановлений час без дозволу викладача.
9. Виконання лабораторної роботи студенти можуть розпочати тільки після отримання інструктажу з техніки безпеки та дозволу викладача.
10. Перед початком роботи необхідно усвідомити методику її виконання та правила безпеки.
11. Виконувати роботу потрібно акуратно, уважно, чітко дотримуватись методичних рекомендацій, раціонально використовувати відведений для дослідів час.

## ПРАКТИЧНА РОБОТА № 1

### Тема: КІНЕТИКА ТА КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ (ХТП)

**Мета:** осмислення наукових концепцій і сучасних теорій хімічних процесів та хімічної інженерії, застосовування їх при проведенні наукових досліджень; встановлення зв'язку між швидкістю хімічної реакції і умовами її проходження (концентрація, температура, фазовий стан, тиск і ін.), ознайомлення з процесом моделювання хіміко-технологічного процесу з погляду хімічної кінетики.

#### Теоретичні положення

Хімічні реакції проходять з різною швидкістю: одні – майже миттєво, інші – протягом хвилин і годин, а треті – протягом доби, місяців або навіть років.

Хімічні реакції не протікають до повного зникнення вихідних речовин і зупиняються з досягненням певного стану **хімічної рівноваги**. Це пояснюється тим, що в процесі реакції збільшується концентрація продуктів, що створює умови, за яких можлива реакція у зворотному напрямі.

Хімічні знання повинні допомогти з'ясувати, які нові речовини утворюються із заданого набору вихідних реагентів. Проте не менш важливо знати, як швидко протікають хімічні реакції, а також розуміти, які фактори зумовлюють їх швидкість.

Швидкість хімічних реакцій вимірюється зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу й виражається зменшенням молярної концентрації за секунду ( $\text{моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ). На рис. 1 схематично зображено зміну концентрації вихідних речовин і продуктів реакції за часом. До кривих змін концентрації проведені дотичні (1, 2, 3, 4) для визначення швидкості прямої і зворотної реакцій. Оскільки тангенс кута нахилу дотичної до кривої зміни концентрації за часом визначає миттєву швидкість відповідного процесу, то з рисунка видно, що швидкість прямої реакції з часом спадає, а зворотної – зростає.

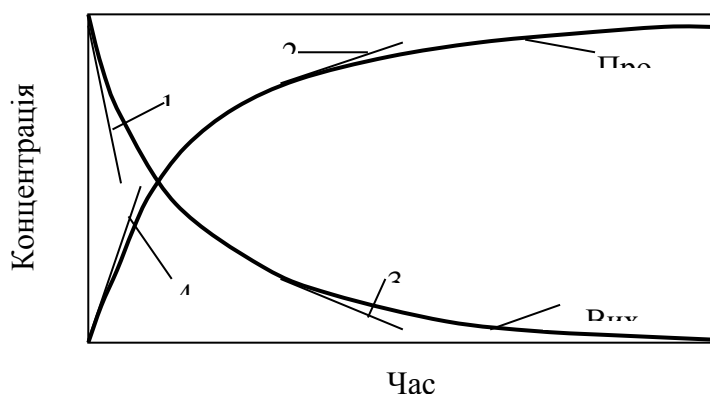


Рис. 1. Залежність концентрації вихідних

Швидкість хімічних реакцій в гомогенній системі залежить від наступних факторів: природи і стану реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури і каталізатора. Якщо реакція протікає в розчині, то також від властивостей розчинника.

Рівняння швидкості показує, як змінюється швидкість реакції при зміні концентрації реагентів. Від рівнянь швидкості можна перейти до рівнянь, що виражають концентрацію реагентів або продуктів у будь-який час протікання реакції. Математично такий перехід здійснюється шляхом інтегрування диференціальних рівнянь швидкості типу рівняння. Перехід до рівнянь із залежністю від часу розглянемо на прикладі двох найпростіших рівнянь швидкості – реакцій повного першого і повного другого порядків.

### **Реакції першого порядку**

На прикладі простішої реакції першого порядку розглянемо розкладання перекису водню у водному розчині:



З одного боку, швидкість одномолярної реакції у відповідності до (5) для реакції (1) пропорційна концентрації взятого реагенту ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), а з другого – швидкість реакції є зміною (спадом) концентрації речовини за деякий проміжок часу, тобто:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

Звідси після поділу перемінних і інтегрування знаходимо:  $\int -k d\tau = \int \frac{dC}{C},$

$$\ln C = -k\tau + \text{const}. \quad (2)$$

Використовуючи початкові умови:  $\tau = 0, C = a,$  знаходимо значення *const* у (9), а саме:  $\ln a = 0 + \text{const},$  або  $\text{const} = \ln a.$  Отже, вираз (2) перетворюється в  $\ln C = -k\tau + \ln a,$  а розв'язуючи відносно  $k,$  одержимо  $k\tau = \ln a - \ln C,$  тобто  $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{C},$  або

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{C}. \quad (3)$$

Значення для константи швидкості з рівняння (3) можна виразити і через концентрацію одержуваних продуктів:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}. \quad (4)$$

### **Період напівперетворення**

Періодом напівперетворення реакції  $\tau_{1/2}$  називають час, протягом якого зазнає перетворення половина взятої речовини. Для  $\tau_{1/2}$   $x = a/2,$  тоді формулу (4) можна записати так:



$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2. \quad (5)$$

Період напівперетворення  $\tau_{1/2}$  для реакції першого порядку (5) не залежить від початкової концентрації речовини. Ця властивість використовується для визначення порядку реакції досвідченим шляхом.

### **Реакції другого порядку**

Розглянемо реакцію другого порядку типу



використовуючи окремий випадок для виразу (13), коли  $[A]_{\text{поч}} = [B]_{\text{поч}}$ ,

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2. \quad (7)$$

Знайдемо *const* з цього виразу за умовою  $\tau = 0, C = a$ ; тоді  $const = -\frac{1}{a}$  і

після підстановки одержуємо:  $-\frac{1}{C} = -k\tau - \frac{1}{a}$  або  $k\tau = \frac{1}{C} - \frac{1}{a}$ , або

$$k = \frac{a - C}{\tau a C}. \quad (8)$$

Вираз для константи швидкості процесу (6) можна одержати й через концентрацію утворюваних продуктів:

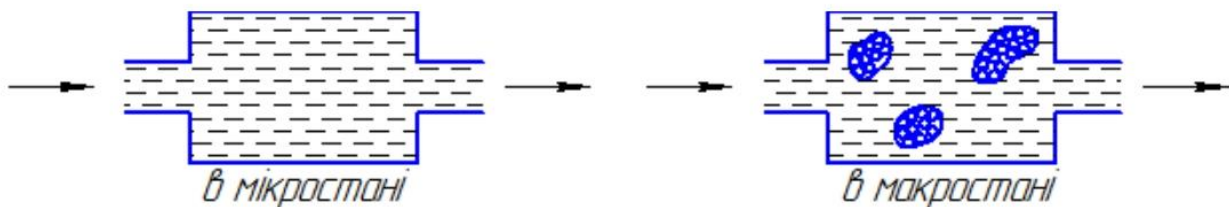
$$k = \frac{x}{\tau a(a - x)}. \quad (9)$$

Період половини перетворення  $\tau_{1/2}$  для реакції другого порядку зворотно пропорціональний відносно початкової концентрації. Із рівняння (16) або (9) виходить, що

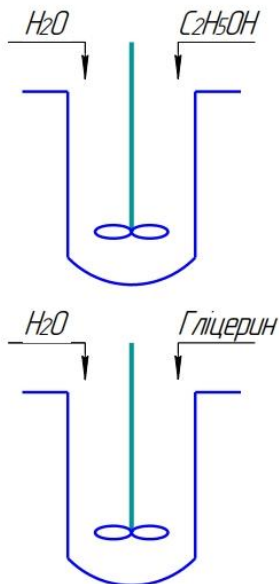
$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} a}. \quad (10)$$

Хімічна кінетика займається обчисленням констант швидкості хімічних реакцій, енергій активацій і ін. Процеси, які протікають в рідинах і газах, зазвичай розглядаються з двох точок зору: процес взаємодії окремих молекул – на мікрорівні, і процес взаємодії агрегатів молекул – на макрорівні. В системі на мікрорівні, рідина являє собою вільні індивідуальні молекули, які рухаються в різних напрямках, зіштовхуються і змішуються з всіма іншими молекулами даної рідини. В системі на макрорівні, рідина – сукупність великої кількості невеликих глобул, тобто група молекул, ніби об'єднаних в оболонку. Припускається, що ця зовнішня оболонка хімічно інертна і єдине її призначення - це зберігати умовно прийняту індивідуальність кожної глобули. Досить умовно потоки рідин в мікро- і макростані можна зобразити наступним чином:

Потік ідеалізованої рідини



Особливості мікро- і макростану можна прослідкувати при змішуванні рідин: чим більша в'язкість рідин, які змішуються, тим яскравіше проявляються в ній ознаки макростану.



Приклад: 1) Мікростан (мікрорівень) Рідини, які добре змішуються. 2) Гліцерин розбивається на окремі крапліглобули і рідина не скоро стане однорідною, тобто умовно кажуть, що змішування відбувається на макрорівні.

Найважливіше значення макрокінетика має для пояснення особливостей хімічних реакцій на поверхні поділу фаз. В мікростані рідина не володіє ніякими властивостями, які обумовлені наявністю глобул молекул і, навпаки, властивостями рідини, яка знаходиться в макростані, в значній мірі визначаються наявністю глобул.

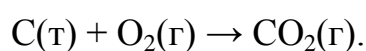
Реальна суміш в тому чи іншому ступені проявляє проміжні властивості, які залежать від властивостей рідини і від системи, в якій відбувається змішування. Всі питання, які вивчаються в курсі фізичної хімії (хімічна рівновага, кінетика та ін.), розглядаються на мікрорівні. Такий підхід дозволяє проаналізувати вплив різних факторів в ідеалізованих системах (умовах).

В промислових умовах необхідно враховувати багато супроводжуючих процесів, які пов'язані з макростанами системи і накладаються на основний хімічний процес. Найважливішими з них є:

1. дифузія реагентів в зону реакції і продуктів із неї;
2. виділення і розподіл тепла.

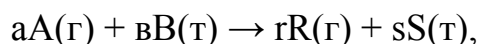
Гетерогенні процеси в системі Г – Т - поширений вид промислових ХТП. Це процеси випалювання різних руд, отримання цементного клінкера, поглинання  $H_2S$  оксидом цинку (очистка від  $H_2S$ ) і ін. Навіть всередині цієї групи процесів можна розрізнити певні різновидності гетерогенних процесів. Найбільш загальним випадком є гетерогенна реакція, в якій і серед реагентів, і серед продуктів є і газоподібні, і тверді речовини. До такого типу реакцій відноситься, наприклад, процес випалювання залізного (сірчаного) колчедану:  $4FeS_2(т) + 11O_2(г) \rightarrow 8SO_2(г) + 2Fe_2O_3(т)$ .

Можливі також реакції, в яких відсутній або газоподібний, або твердий реагент:



Існує ряд кінетичних моделей, кілька гетерогенних процесів, які спрощують природу, але дозволяють описати їх за допомогою порівняно простих рівнянь. Найбільш поширені серед них є моделі з фронтальним переміщенням зони реакції (модель з непрореагованим ядром) і квазігомогенна модель.

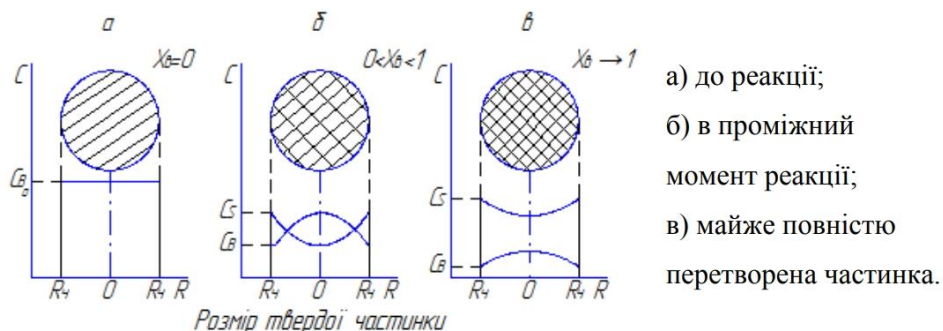
Розглянемо, в чому відмінність цих моделей, на прикладі гетерогенної реакції:



при протіканні якої зовнішні розміри частинок не змінюються.

Квазігомогенна модель (умовно гомогенна) припускає, що гетерогенний процес протікає одночасно в будь-якій точці об'єму твердої частини. Це можливо, якщо газоподібний реагент може досить вільно проникнути всередину твердої фази, тобто якщо частина твердої речовини пронизана великою кількістю пор, а хімічна реакція, яка протікає на поверхні цих пор, досить повільна.

Схематичне зображення твердої частини в ході гетерогенного процесу, який описується квазігомогенною моделлю:



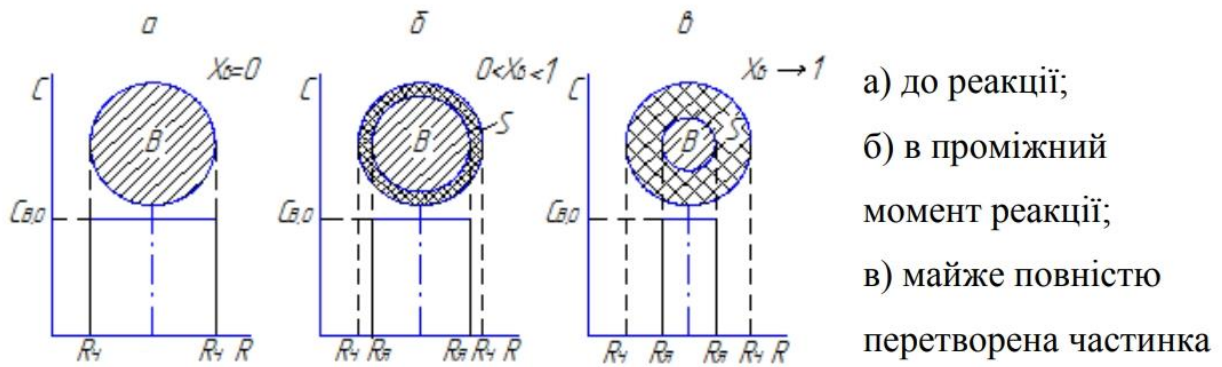
- а) до реакції;
- б) в проміжний момент реакції;
- в) майже повністю перетворена частинка.

На рисунку схематично показано, як змінюється профіль концентрації по об'єму твердої фази в різні проміжки часу від початкової концентрації твердого реагенту В, якщо гетерогенний процес протікає відповідно до квазігомогенної моделі. Більш поширеною є модель з фронтальним переміщенням зони реакції.

Відповідно до цієї моделі, хімічна реакція спочатку протікає на зовнішній поверхні частини, поки зовнішній шар твердого реагенту повністю не перетвориться у відповідні тверді або газоподібні продукти реакції, глибші шари в реакцію не вступають. Поступово зона реакції просувається всередину, залишаючи за собою твердий продукт реакції і інертну частину вихідного твердого реагенту (золу).

В довільний момент часу тверда частина представляє собою внутрішнє ядро, оточене зовнішньою оболонкою. Ядро складається з непрореагованого реагенту (тому її інколи називають моделлю з непрореагованим ядром). Оточуюча оболонка складається з твердого продукту або інертних речовин.

Профіль зміни концентрації твердого реагенту В по мірі протікання гетерогенного процесу, який описується моделлю з фронтальним переміщенням зони реакції:



$R_{ч}$  – розмір частинки;  $R_{я}$  – розмір ядра

Розглянемо від чого залежить швидкість гетерогенних ХТП, які описуються моделлю з фронтальним переміщенням зони реакції (з непрореагованим ядром). Для стадії (прямої та зворотної) зовнішньої дифузії:

$$W = \beta \cdot \Delta c \cdot F,$$

де  $W$  – швидкість реакції;  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі;  $\Delta c$  – рушійна сила;  $F$  – поверхня розділу фаз.

Розглянемо від яких умов, параметрів залежить кожна складова рівняння, тобто шляхи збільшення швидкості.

1)  $\beta$  – входить в критерій Нуссельта

$$Nu = \frac{\beta \cdot d}{D_M}, \quad (1)$$

де  $d$  – розмір (діаметр) твердої частинки, м;  $D_M$  – коефіцієнт молекулярної дифузії, м<sup>2</sup>/с.  $d$

$$\beta = \frac{Nu \cdot D_M}{d}. \quad (1^*)$$

Диференційне число Нуссельта виражає подібність перенесення речовин на межі поділу фаз:

$$Nu = m \cdot Re^{n_1} \cdot Pr^{n_2}, \quad (2)$$

де  $m$  – стала, коефіцієнт,  $Re$  – критерій Рейнольдса,  $Pr$  – критерій Прандтля,  $n_1$ ,  $n_2$  – показники степеня.

Міра співвідношення між силами в'язкості і інерції в потоці, який рухається:

$$Re = \frac{V \cdot d}{\nu}, \quad (3)$$

де  $Re \leq 2320$  – для ламінарної течії,  $Re = 2320 - 10000$  – для перехідної течії,  $Re \geq 10000$  – для турбулентної течії.  $\nu$  – кінематична в'язкість середовища, м<sup>2</sup>/с,  $V$  – лінійна швидкість газу, м/с.  $Nu$ ,  $Re$ ,  $Pr$  – критерії подібності.

Диференційне число Прандтля відображає фізичну властивість потоку ( $\epsilon$  мірою подібності профілів швидкості концентрацій в масообмінних процесах):

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{D_M}; \quad (4)$$

$$\text{Nu} = 0.395 \cdot \text{Re}^{2/3} \text{Pr}^{1/3}. \quad (5)$$

З формули (1) запишемо (1\*) і в нього підставимо вирази з формул (3, 4, 5):

$$\beta = \frac{0.395 \cdot \text{Re}^{2/3} \text{Pr}^{1/3} \cdot D_M}{d} = \frac{0.395 \cdot V^{2/3} d^{2/3} \nu^{1/3} D_M}{d \cdot D_M^{1/3} \cdot \nu^{2/3}} = \frac{0.395 \cdot V^{2/3} \cdot D_M^{2/3}}{\nu^{1/3} \cdot d^{1/3}};$$

$$\beta = \frac{0.395 \cdot V^{2/3} \cdot D_M^{2/3}}{\nu^{1/3} \cdot d^{1/3}};$$

Розмірності:  $V$  – м/с,  $D$  – м<sup>2</sup>/с,  $d$  – м,  $\nu$  – м<sup>2</sup>/с. Тобто  $\beta$  залежить від гідродинамічних умов ( $V$  – швидкість потоку, від коефіцієнта молекулярної дифузії, від розміру частинок, від в'язкості). Як збільшити  $\beta$ , тобто швидкість?

- 1) Зменшити розмір частинок  $d$ - подрібнення;
- 2) збільшити лінійну швидкість потоку  $V$ :

$$V = \frac{R}{f},$$

де  $R$  – витрати м<sup>3</sup>/(с·м<sup>2</sup>)=м/с;  $f$  – переріз (діаметр) труби, м. Тобто збільшувати витрати та зменшувати переріз труби.

3) Збільшувати  $D_M$  - коефіцієнт молекулярної дифузії.  $D_M$  пропорційний температурі і обернено пропорційний тиску:

$$D_M \cong T^2; D_M = \frac{1}{P};$$

- 4) зменшувати в'язкість;
- 5) для збільшення  $W$  необхідно також збільшувати  $\Delta C$  і  $F$ . Також

$$\beta = \frac{D_M}{S_1},$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі,  $D_M$  – коефіцієнт молекулярної дифузії,  $S$  – товщина (шар) плівки, через яку проходить дифузійний потік.

Для промислового використання будь-якої хімічної реакції необхідною вимогою є висока швидкість досягнення великого виходу продукту. Але багато хімічних реакцій, які мають промислове значення і є термодинамічно можливими, практично не відбуваються через величезну енергію активації.

Відомо, що подолати високий енергетичний бар'єр можна значним підвищенням температури. При цьому реакція прискорюється внаслідок збільшення кінетичного руху молекул, тобто зростання ймовірності їх зіткнення і хімічної взаємодії. Проте, якщо навіть підвищення температури є економічно доцільним, що зустрічається дуже рідко, то для більшості процесів здійснити його на практиці неможливо.

Справді, в оборотних екзотермічних процесах підвищення температури може змістити рівновагу в зворотній бік настільки, що реакція повністю

загальмується. Часто підвищення температури призводить до термічного розкладу реагентів або продуктів реакції, зміни їх агрегатного стану, прискорення утворення побічних або небажаних продуктів реакції. Крім того, значне підвищення температури обмежується можливостями сучасних конструкційних матеріалів. У всіх цих випадках необхідно застосовувати каталіз.

Каталіз – найефективніший і найраціональніший засіб прискорення хімічних процесів. Каталітичні процеси широко використовуються в промисловості, причому сфера їх застосування прогресивно збільшується: понад 90 % нових виробництв, які впроваджуються в хімічну промисловість, ґрунтуються на каталітичних процесах. Каталітичні реакції описуються загальними законами термодинаміки і кінетики, проте в присутності каталізаторів ці реакції прискорюються в тисячі і мільйони разів і вимагають значно нижчих температур, що економічно вигідно.

Цілу низку технологічних процесів вдалося здійснити лише завдяки застосуванню каталізаторів. Каталіз застосовується для одержання важливих неорганічних продуктів: водню, аміаку, сульфатної і нітратної кислот тощо. Особливо широке і різноманітне застосування каталізу в технології органічних речовин, насамперед в органічному синтезі – в процесах окиснення, гідрування, дегідрування, гідратації, дегідратації тощо. За допомогою каталізаторів одержують найважливіші напівпродукти для синтезу полімерів. Одержання високомолекулярних сполук полімеризацією і поліконденсацією мономерів також здійснюється з участю каталізаторів. На застосуванні каталізаторів ґрунтується багато методів переробки нафтопродуктів: каталітичний крекінг, риформінг, ізомеризація, ароматизація та алкілування вуглеводнів. Багатьох важливих продуктів взагалі не вдалося б одержати, якби в арсеналі хіміків не було потрібних каталізаторів. Синтетичний каучук та яскраві фарби, мило і маргарин, пластмаси і ліки – в їх появі величезну роль відіграли прискорювачі хімічних реакцій. За допомогою каталізаторів природні гази переробляються в синтетичні тканини, що виблискують усіма кольорами веселки, а за міцністю не поступаються металам.

Якщо в процесі утворюється декілька продуктів (цільовий і побічні), то максимальний вихід цільового продукту можна одержати, застосовуючи селективний каталіз, в якому прискорюється хімічна реакція утворення саме цільового продукту, а на швидкість побічних реакцій каталізатор у цьому випадку не впливає.

Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій під впливом особливих речовин – каталізаторів, які, беручи участь в реакції, не змінюють свого хімічного складу після закінчення реакції.

Каталізаторами можуть бути гази, рідини і тверді речовини. За фазовим складом реагентів і каталізатора каталітичні процеси поділяють на: гомогенні, гетерогенні і ферментативні (мікрогетерогенні).

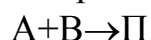
Якщо в присутності каталізатора реакції прискорюються, то таке явище називають позитивним каталізом. Використовуються також речовини, які

сповільнюють або гальмують хімічні реакції – антикаталізатори або інгібітори. Це явище називають негативним каталізом.

Загалом прискорювальна дія каталізатора принципово відрізняється від дії інших чинників, що інтенсифікують хімічні реакції: температури, тиску, концентрації, площі поверхні контакту фаз, гідродинамічних умов. У разі введення в систему каталізатора швидкість руху молекул не змінюється. Каталізатор також не впливає на зсув рівноваги, а лише прискорює її досягнення в умовах заданої температури і тиску, тобто є «м'яким» засобом інтенсифікації хімічних реакцій, який не має обмежень, характерних, наприклад, для застосування високих температур і тисків. Вплив прискорювальної дії каталізаторів полягає у зниженні енергії активації, що відбувається внаслідок зміни механізму реакції. Останній може змінюватися зі зміною стадійності реакції або внаслідок здійснення реакції за ланцюговим механізмом. Зі зміною механізму під дією каталізатора перебіг реакції здійснюється через низку елементарних стадій, кожна з яких вимагає значно меншої енергії активації, ніж реакція без каталізатора. Швидкість реакції тим більша, чим менша енергія активації згідно з рівнянням Арреніуса.

### ***Порядок виконання роботи***

За кінетичними даними (табл. 3) для реакції:



1. Знайдіть порядок реакції за однієї з температур і обчисліть константи швидкості реакції за кожної температури.
2. Розрахуйте енергію активації та предекспоненційний множник.
3. Визначте температурний коефіцієнт реакції і встановіть, чи підпорядковується ця реакція емпіричному правилу Вант-Гоффа

Таблиця 3

Варіант	Дослід	Т, К	Експериментальні дані				
			4				
1	1	278	τ, хв	0	10	20	30
			С, моль/л	1,200	0,992	0,845	0,736
	2	288	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	1,200	0,821	0,709	624
2	1	273	τ, хв	0	8	15	30
			С, моль/л	1,200	0,595	0,475	0,396
	2	283	τ, хв	0	8	15	20
			С, моль/л	1,200	0,865	0,695	0,520
3	1	303	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	1,400	1,285	1,231	1,179

	2	313	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	1,400	1,244	1,173	1,106
4	1	300	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	2,000	0,318	0,127	0,050
	2	310	τ, хв	0	3	4	6
			С, моль/л	2,000	0,879	0,668	0,386
5	1	280	τ, хв	0	10	20	30
			С, моль/л	1,500	1,365	1,261	1,178
	2	290	τ, хв	0	10	20	30
			С, моль/л	1,500	1,258	1,105	0,999
6	1	278	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	1,400	1,143	1,069	0,999
	2	288	τ, хв	0	3	4	6
			С, моль/л	1,400	1,264	1,222	1,142
7	1	293	τ, хв	0	10	20	30
			С, моль/л	1,500	1,372	1,272	1,191
	2	303	τ, хв	0	10	20	30
			С, моль/л	1,500	1,203	1,032	0,918
8	1	275	τ, хв	0	10	2	0
			С, моль/л	1,250	1,129	1,037	0,964
	2	285	τ, хв	0	10	20	30
			С, моль/л	1,250	0,937	0,781	0,684
9	1	298	τ, хв	0	10	15	30
			С, моль/л	1,500	1,096	0,966	0,712
	2	308	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	1,500	0,952	0,805	0,697
10	1	300	τ, хв	0	10	15	30
			С, моль/л	2,000	1,515	1,318	0,869
	2	310	τ, хв	0	10	15	20
			С, моль/л	2,000	1,119	0,837	0,626



## ПРАКТИЧНА РОБОТА № 2

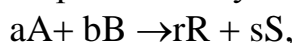
### Тема: РОЗРАХУНКИ ВИТРАТНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ

**Мета:** навчитися розраховувати головні хіміко-технологічні показники, які є необхідною інформацією з хімічної технології.

#### Теоретичні положення

До основних показників, які характеризують ефективність перебігу будь-якого хіміко-технологічного процесу, відносять: • ступінь перетворення; • вихід продукту; • селективність; • витратні коефіцієнти.

Ступінь перетворення ( $x$ ) – це відношення маси (кількості) одного з реагентів, який вступив у реакцію, до його вихідної маси (кількості). Наприклад, для простої незворотної реакції типу:



якщо позначити через  $m_{A0}$ ,  $m_{B0}$ ,  $n_{A0}$ ,  $n_{B0}$  – масу та кількість реагентів А і В відповідно на початку процесу, а через  $m_A$ ,  $m_B$ ,  $n_A$ ,  $n_B$  – в даний момент процесу, то ступінь перетворення речовин А ( $x_A$ ) та В ( $x_B$ ) розраховують за співвідношеннями:

$$x_A = \frac{m_{A0} - m_A}{m_A}; \quad x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_A}; \quad x_B = \frac{m_{B0} - m_B}{m_B}; \quad x_B = \frac{n_{B0} - n_B}{n_B}.$$

А маси реагентів у даний момент становлять:

$$m_A = m_{A0} \cdot (1 - x_A); \quad m_B = m_{B0} \cdot (1 - x_B).$$

Вихід продукту ( $\Phi$ ) – це співвідношення кількості (або маси) фактично одержаного продукту до його максимально або теоретично можливої кількості (або маси), яке розраховується за стехіометричними рівняннями реакції зі ступенем перетворення вихідних реагентів, рівних одиниці або 100%:

$$\Phi = \frac{m_R^{\text{практ}}}{m_R^{\text{теор}}}.$$

Інтегральна (сумарна) селективність – це відношення кількості цільового продукту до загальної кількості отриманих речовин.

Диференціальна (миттєва) селективність – це відношення швидкості утворення цільового продукту до загальної швидкості процесу. Витратний коефіцієнт ( $\beta$ ) – це кількість речовини, води, енергії, різноманітних реагентів, які витрачені на виробництво одиниці готового продукту. Розрізняють теоретичні ( $\beta_T$ ) та практичні ( $\beta_{\text{пр}}$ ) витратні коефіцієнти. Теоретичний витратний коефіцієнт розраховують за стехіометричним рівнянням основної реакції з рівним одиниці ступенем перетворення та з урахуванням вмісту вихідного реагенту в сировині. Практичний витратний коефіцієнт розраховується з урахуванням виробничих витрат на всіх стадіях основного процесу і побічних

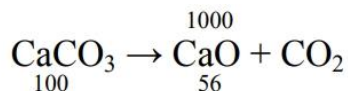
реакцій, ступенів перетворення вихідного реагенту, селективності або виходу продукту.

### Приклади рішення типових задач

Приклад 1.

Визначити теоретичний і практичний витратні коефіцієнти при одержанні 1 т CaO з CaCO<sub>3</sub>, якщо вміст CaCO<sub>3</sub> у вапняку становить 93%, а ступінь перетворення CaCO<sub>3</sub> х рівний 85%.

Рішення



$$\beta_{\text{CaCO}_3}^m = \frac{100 \cdot 1000}{56 \cdot 0,93} = 1920 \text{ кг або } 1,92 \text{ т/1т CaO.}$$

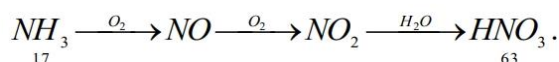
$$\beta_{\text{CaCO}_3}^{np} = \frac{\beta_{\text{CaCO}_3}^m}{x_{\text{CaCO}_3}} = \frac{1,92}{0,85} = 2,26 \text{ т/1т CaO.}$$

Приклад 2

На виробництво 1 т нітратної кислоти з масовою часткою HNO<sub>3</sub> 65%, що одержується окисненням аміаку, витрачається 186,2 кг NH<sub>3</sub>. Розрахувати вихід HNO<sub>3</sub> та витратний коефіцієнт по NH<sub>3</sub>.

Розв'язування

Схема одержання HNO<sub>3</sub>:



Теоретична кількість 100%-ої HNO<sub>3</sub>, що одержується з 186,2 кг Γ

$$G_{\text{HNO}_3}^m = \frac{186,2 \cdot 63}{17} = 690 \text{ кг.}$$

Практично одержано 100%-ої HNO<sub>3</sub>:

$$G_{\text{HNO}_3}^{np} = 1000 \cdot 0,65 = 650 \text{ кг.}$$

Вихід HNO<sub>3</sub>:

$$\Phi_{\text{HNO}_3} = \frac{650}{690} = 0,942 \text{ або } 94,2\%.$$

Витратний коефіцієнт по NH<sub>3</sub>:

$$\beta_{np} = \frac{186,2}{650} = 286 \text{ кг/1 т } 100\%-ої \text{ HNO}_3.$$

## Задачі для самостійного рішення

### Задача 1

Хімічний склад віконного (силікатного) скла виражається формулою  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , воно виготовляється з соди, вапняку і піску. Розрахувати теоретичні коефіцієнти по сировині при виробництві скла, якщо сода містить 93,8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , вапняк – 90,5%  $\text{CaCO}_3$  і пісок – 99,0%  $\text{SiO}_2$ .

### Задача 2

Негашене вапно містить 94%  $\text{CaO}$ , 12%  $\text{CO}_2$  та 4,8% домішок. Воно одержується випалом вапняку, який містить 89%  $\text{CaCO}_3$ .  $\text{CO}_2$  присутній у вапні через наявність у ньому карбонату  $\text{CaCO}_3$ , кількість якого визначається ступенем випалу вапняку. Визначити витратний коефіцієнт вапняку на 1 т вапна вказаного складу та ступінь випалу.

### Задача 3

Визначити витрати оцтової кислоти з концентрацією 59% мас. та аміаку у виробництві гліцину (1 т), якщо вихід хлороцтової кислоти становить 82%, а ступінь перетворення аміаку – 93%.



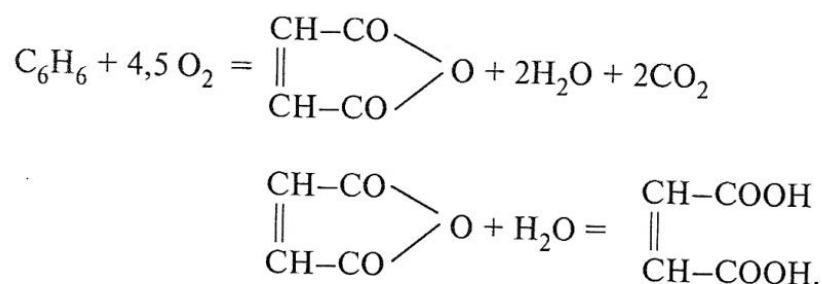
### Задача 4

Розрахувати витратні коефіцієнти по сировині для виробництва 1 т амонію фосфату  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Концентрація фосфатної кислоти – 58%, а аміак містить 2% води.

### Задача 5

Розрахувати основні технологічні показники виробництва малеїнового ангідриду повітряним окисненням бензолу: • теоретичні та фактичні витратні коефіцієнти; • виходи продуктів на поданий та перетворений бензол; • загальну та вибірккову конверсії бензолу.

Хімічна схема процесу:



Матеріальний баланс виробництва малеїнового ангідриду наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Матеріальний баланс одержання малеїнового ангідриду

Прихід		Витрата	
Речовина	кг/год	Речовина	кг/год
Бензол	2941,17	Малеїновий ангідрид	3404,15
Повітря, в т.ч.:	31070,88	Малеїнова кислота	125,97
Азот	23831,06	Бензол	117,63
Кисень	7239,82	Вода	1283,63
		Вихлопні гази, в т.ч.:	
		Азот	23831,06
		Кисень	2027,12
		Вуглекислий газ	3185,54
		Втрати ангідриду	36,95
Всього	34012,05	Всього	34012,05

## ПРАКТИЧНА РОБОТА № 3

### Тема: РОЗРАХУНКИ МАТЕРІАЛЬНИХ БАЛАНСІВ

**Мета:** навчитися розраховувати матеріальні баланси хіміко-технологічних процесів з метою приготування каталізаторів та сорбентів в промислових умовах, технологічних схем виробництва та характеристик апаратів.

#### Теоретичні положення

Матеріальний баланс технологічного процесу або окремих його стадій складається на основі закону збереження маси речовини, згідно якого у будь-якій замкненій системі маси речовин, які вступили у взаємодію (прихід), дорівнює масі речовин, що утворилися в результаті цієї взаємодії (витрата):

$$\sum G_{\text{прих}} = \sum G_{\text{випр}},$$

де  $\sum G_{\text{прих}}$  - сумарна маса введеної сировини, яка містить компоненти, що переробляються, та домішки;

$\sum G_{\text{випр}}$  - сумарна маса кінцевих продуктів, непрореагованих вихідних речовин та домішок.

Теоретичний матеріальний баланс розраховують на основі стехіометричного рівняння реакцій. Для його складання достатньо знати рівняння реакцій та молекулярні маси компонентів. Практичний матеріальний баланс враховує склад вихідної сировини та готової продукції, надлишок одного з компонентів сировини, ступінь перетворення, втрати сировини та готового продукту тощо. Всі розраховані дані записують у вигляді таблиці (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 – Приклад складання таблиці матеріального балансу

Прихід					Витрата				
Компонент	кг	% мас.	м <sup>3</sup>	% об.	Компонент	кг	% мас.	м <sup>3</sup>	% об.
А					Р				
В					С				
С					Т				
Загалом:					Загалом:				

В залежності від умов або технічного завдання матеріальний баланс складають на одиницю, 100 або 1000 одиниць (кмоль, кг, т, м<sup>3</sup> і т. п.) основного типу сировини або продукту, а також на потоки за одиницю часу (кг/с, т/год, м<sup>3</sup>/добу тощо). Зазвичай визначення маси речовини проводять окремо для твердої, рідкої та газової фаз. Дані матеріального балансу використовуються для складання теплового балансу.

## Приклади рішення типових задач

### Приклад 1

Розрахувати матеріальний баланс виробництва оцтової кислоти за наступними вихідними даними:

Річна продуктивність агрегату в перерахунку на 100%-ну оцтову кислоту 160000 т, річний фонд робочого часу 8450 год. Склад матеріальних потоків:

1. Технічний оксид вуглецю:  $\text{H}_2$  – 1%;  $\text{N}_2$  - 3%;  $\text{CO}$  – 96%;

2. Метанол:  $\text{CH}_3\text{OH}$  - 99,5%;  $\text{H}_2\text{O}$  - 0,05%.

Кількість пропіонової кислоти, яка утворюється в процесі, 1 кг на 1 т оцтової кислоти.

Ступінь перетворення  $\text{CO}$  – 86%.

Ступінь перетворення  $\text{CH}_3\text{OH}$  – 100%.

Погодинна продуктивність реактора в перерахунку на 100%-у оцтову кислоту:

$$160000 \cdot 1000 / 8450 = 18935 \text{ кг/год, або}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{18935}{60} = 315,583 \text{ кмоль/год.}$$

У відповідності з вихідними даними утворюється пропіонової кислоти - 8,94 кг/год.  $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 74 \text{ кг/кмоль}$ ;

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}} = \frac{8,94}{74} = 0,256 \text{ кмоль/год.}$$

За реакціями:



Проведемо розрахунки за реакціями (3.1) та (3.2).

За реакцією (3.1):

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^{p-1} = n_{\text{CO}}^{p-1} = 315,583 \text{ кмоль/год.}$$

За реакцією (3.2):

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^{p-2} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{p-2} = 0,256 \text{ кмоль/год};$$

$$n_{\text{H}_2}^{p-2} = n_{\text{CO}}^{p-2} = 2 \cdot 0,256 = 0,512 \text{ кмоль/год.}$$

Всього метанолу:  $315,583 + 0,256 = 315,839 \text{ кмоль/год, або } 10106,86 \text{ кг/год.}$

Всього оксиду вуглецю:

$315,583 + 0,512 = 316,095$  кмоль/год, або 8850,67 кг/год.

Всього водню: 0,512 кмоль/год, або 1,024 кг/год.

Утворюється водяної пари: 0,256 кмоль/год, або 4,61 кг/год.

Фактична кількість сировини, що подається:

метанолу:  $10106,86 \cdot 100 / 99,5 = 10157,64$  кг/год;

води в його складі:  $10157,64 - 10106,86 = 50,78$  кг/год;

оксиду вуглецю, з урахуванням ступеня перетворення:  $8850,66 / 0,86 = 10291,47$  кг/год.; або 367,55 кмоль/год., де 0,86 ступінь перетворення CO.

Не прореагувало оксиду вуглецю:  $10291,47 - 8850,66 = 1440,81$  кг/год.

З урахуванням складу вхідного потоку технічного оксиду вуглецю (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 - Склад технічного оксиду вуглецю

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	Σ
φ <sub>i</sub> (X <sub>i</sub> ) %	1	3	96	100
n кмоль/год	3,83	11,49	367,55	382,88
M кг/кмоль	2	28	28	-
m кг/год	7,66	321,61	10291,47	10620,74

Результати розрахунку матеріального балансу наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Матеріальний баланс процесу синтезу оцтової кислоти

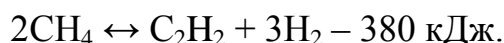
Прихід	кг/год	Витрата	кг/год
1. Технічний оксид вуглецю, в т.ч.		1. Реакційні гази, в т.ч.	
N <sub>2</sub>	321,61	N <sub>2</sub>	321,61
H <sub>2</sub>	7,66	H <sub>2</sub>	6,64
CO	10291,47	CO	1440,81
2. Метанол в т. ч.		2. Реакційний розчин, в т.ч.	
CH <sub>3</sub> OH	10106,86	H <sub>2</sub> O	55,4
H <sub>2</sub> O	50,79	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	18,94
		CH <sub>3</sub> COOH	18935,00
УСЬОГО:	20778,40	УСЬОГО:	20778,40

### Приклад 2.

В ході електрокрекінгу природного газу, що містить 98%(об)  $\text{CH}_4$  і 2% (об)  $\text{N}_2$ , ступінь перетворення метану – 48 %. Розрахувати матеріальний баланс процесу на  $1000 \text{ м}^3$  вихідного природного газу без урахування побічних реакцій.

Рішення

Одержання ацетилену з газоподібних вуглеводнів здійснюється за реакцією:



Процес відбувається в електродугових печах.

Оскільки, вихідні дані містять повні відомості про вхідний матеріальний потік (пряма задача) розрахунки починаємо з визначення масової кількості його компонентів.

В  $1000\text{м}^3$  природного газу втримується:  $\text{CH}_4 - 980 \text{ м}^3$ ,  $\text{N}_2 - 20 \text{ м}^3$ .

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{22,4} = \frac{980}{22,4} = 43,75 \text{ кмоль}; m_{\text{CH}_4} = 43,75 \cdot 16 = 700 \text{ кг.}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}}{22,4} = \frac{20}{22,4} = 0,89 \text{ кмоль}; m_{\text{N}_2} = 0,89 \cdot 28 = 24,92 \text{ кг.}$$

Розрахуємо кількість метану, що приймає участь в хімічній реакції

$$n_{\text{CH}_4}^p = 43,75 \cdot 0,48 = 21 \text{ кмоль}; m_{\text{CH}_4}^p = 21 \cdot 16 = 336 \text{ кг.}$$

Розрахуємо кількість продуктів реакції:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2}^p = \frac{21}{2} = 10,5 \text{ кмоль}; n_{\text{H}_2}^p = 10,5 \cdot 3 = 31,5 \text{ кмоль};$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_2}^p = 10,5 \cdot 26 = 299 \text{ кг}; m_{\text{H}_2}^p = 31,5 \cdot 2 = 63 \text{ кг.}$$

Залишки метану:

$$m_{\text{CH}_4}^{\text{вип}} = 700 - 336 = 364 \text{ кг.}$$

Результати розрахунків зведені в таблицю 3.4.



Таблиця 3.4 – Таблиця матеріального балансу процесу електрокрекінгу

Прихід	кг	Витрата	кг
1. Природний газ в т. ч.		1. Гази електрокрекінгу в т. ч.	
CH <sub>4</sub>	700	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	273
N <sub>2</sub>	24,92	H <sub>2</sub>	63
		CH <sub>4</sub>	364
		N <sub>2</sub>	24,92
Всього	724,92	Всього	724,92

### Приклад 3

Скласти матеріальний баланс виробництва оцтової кислоти окисненням ацетальдегіду киснем повітря і розрахувати технологічні показники виробництва.

Процес окиснення ацетальдегіду в оцтову кислоту здійснюється в апараті колонного типу за температури 70-75 °С в присутності солей і металів змінної валентності, при цьому перебігають наступні реакції:



Виробництво оцтової кислоти окисненням ацетальдегіду може бути організоване за схемою, наведеною на рис. 3.1. Схема перетворень ацетальдегіду

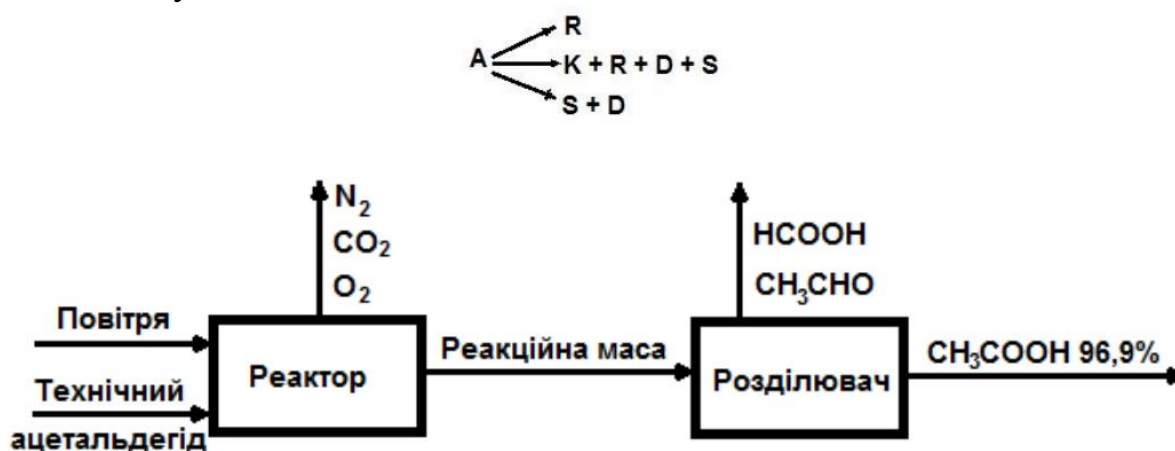


Рисунок 3.1 – Схема матеріальних потоків у виробництві оцтової кислоти окисненням ацетальдегіду

Молярні маси компонентів реакційної суміші:  $M_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 44$ ,  
 $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60$ ,  $M_{\text{HCOOH}} = 46$ ,  $M_{\text{CO}_2} = 44$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ .

*Вихідні дані*

Продуктивність установки по крижаній оцтової

кислоті 96,9%-вої концентрації, кг/год 1500

Склад вихідного ацетальдегіду, %:

ацетальдегід 99,0

оцтова кислота 0,5

вода 0,5

Склад реакційної маси, %:

оцтова кислота 94,0

ацетальдегід 2,0

мурашина кислота 1,0

вода 3,0

Надлишок повітря по відношенню до витраченого

по реакціях (1)-(3) 1,3

*Розрахунок матеріального балансу*

1. Визначаємо склад оцтової кислоти і реакційної маси.

Склад оцтової кислоти, кг/год:

оцтова кислота 1453,5

вода 46,5

Всього 1500

Склад реакційної маси, кг/год:

оцтова кислота 1453,5

ацетальдегід 30,92

мурашина кислота 15,46

вода 46,5

Всього 1546,38

2. Виходячи з вмісту мурашиної кислоти в реакційній масі, розраховуємо кількість кожного компонента, який брав участь в реакції (2):

ацетальдегіду

$$\frac{G_K \cdot \nu_A \cdot M_A}{\nu_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 3 \cdot 44}{1 \cdot 46} = 44,36 \text{ кг/год};$$

оцтової кислоти

$$\frac{G_K \cdot \nu_R \cdot M_R}{\nu_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 2 \cdot 60}{1 \cdot 46} = 40,33 \text{ кг/год};$$

води

$$\frac{G_K \cdot \nu_D \cdot M_D}{\nu_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 1 \cdot 18}{1 \cdot 46} = 6,05 \text{ кг/год};$$

вуглекислого газу

$$\frac{G_K \cdot \nu_S \cdot M_S}{\nu_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 46} = 14,78 \text{ кг/год}.$$

3. Складемо рівняння матеріального балансу по компонентам суміші, кг/год:

по оцтовій кислоті

$$G \cdot 0,005 + R^1 + R^2 = R_I; \quad (4)$$

по ацетальдегіду

$$G \cdot 0,99 - A^1 - A^2 - A^3 = A_I; \quad (5)$$

по воді

$$G \cdot 0,005 + D^2 + D^3 = D_I. \quad (6)$$

$G$ ,  $R^1$ ,  $A^3$  і  $D^3$  - невідомі, але згідно реакцій (2), (3) можна записати:

$$A^1 = \frac{R^1 \cdot \nu_A \cdot M_A}{\nu_R \cdot M_R} = \frac{R^1 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 60} = \frac{44}{60} R^1;$$

$$D^3 = \frac{A^3 \cdot \nu_D \cdot M_D}{\nu_A \cdot M_A} = \frac{A^3 \cdot 4 \cdot 19}{2 \cdot 44} = \frac{76}{88} A^3.$$

де  $G$  - загальна кількість технічного ацетальдегіду;  $A^1$ ,  $R^1$ ,  $D^1$  - вміст відповідних компонентів в реакційній суміші;  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  - кількість ацетальдегіду, що прореагував відповідно за реакціями (1), (2) і (3);  $R^1$ ,  $R^2$  - кількість оцтової кислоти, отриманої відповідно по реакціях (1) і (2);  $D^2$ ,  $D^3$  - кількість води, отриманої відповідно по реакціях (2) і (3).

Таким чином, маємо три рівняння і три невідомих. Вирішуючи систему рівнянь матеріального балансу (4), (5), (6), знаходимо:  $G = 1160,63$  кг/год;  $R^1 = 1407,35$  кг/год;  $A^3 = 41,69$  кг/год;  $D^3 = 36$  кг/год.

Згідно стехіометричного рівняння реакції (1) розраховуємо кількість ацетальдегіду, що прореагував:

$$A^1 = \frac{R^1 \cdot \nu_A \cdot M_A}{\nu_R \cdot M_R} = \frac{1407,35 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 60} = 1032,05 \text{ кг/год.}$$

Розраховуємо кількість діоксиду вуглецю, що утворився по реакції (3):

$$\frac{A^3 \cdot \nu_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{\nu_A \cdot M_A} = \frac{41,69 \cdot 4 \cdot 44}{2 \cdot 44} = 83,38 \text{ кг/год.}$$

Визначаємо загальну кількість ацетальдегіду, що прореагував :

$$A^1 + A^2 + A^3 = 1032,05 + 44,36 + 41,69 = 1118,1 \text{ кг/год.}$$

Розраховуємо кількість ацетальдегіду, що не прореагував:

$$A_1 = G \cdot 0,99 - 1118,1 = 1149,02 - 1118,1 = 30,92 \text{ кг/год.}$$

Згідно стехіометричних рівнянь реакцій (1), (2), (3) знаходимо кількість витраченого кисню:

по реакції (1)

$$\frac{A^1 \cdot \nu_{O_2} \cdot M_{O_2}}{\nu_A \cdot M_A} = \frac{1032,05 \cdot 0,5 \cdot 32}{1 \cdot 44} = 375,29 \text{ кг/год;}$$

по реакції (2)

$$\frac{A^2 \cdot \nu_{O_2} \cdot M_{O_2}}{\nu_A \cdot M_A} = \frac{44,36 \cdot 3 \cdot 32}{3 \cdot 44} = 32,26 \text{ кг/год;}$$

по реакції (3)

$$\frac{A^3 \cdot \nu_{O_2} \cdot M_{O_2}}{\nu_A \cdot M_A} = \frac{41,69 \cdot 5 \cdot 32}{2 \cdot 44} = 75,8 \text{ кг/год.}$$

Загальна кількість кисню, витраченого за всіма реакціями, кг/год:

$$375,29 + 32,26 + 75,8 = 483,35.$$

Кисень з урахуванням надлишку, кг/год:

$$483,35 \cdot 1,3 = 628,35.$$

Кількість непрореагувавшего кисню, кг/год:

$$628,35 - 483,35 = 145,0.$$

Кількість повітря, що подається в реактор, кг/год:

$$483,35 / 0,233 = 2074,46,$$

де 0,233 - масовий вміст кисню в повітрі.

Повітря з урахуванням надлишку, кг/год:

$$2074,46 \cdot 1,3 = 2696,8.$$

Склад газів, що відходять, кг/год:

$$\text{кисень} - 145,0; \text{азот} 2696,8 - 628,35 = 2068,45;$$

діоксид вуглецю, що утворився за реакціями (2) і (3), кг/год:

$$14,78 + 83,38 = 98,16.$$

Дані розрахунку зводимо в табл. 3.5.

Розбаланс по масі зумовлений похибкою обчислення.

### **Технологічні показники виробництва**

Вихід оцтової кислоти з технічного ацетальдегіду:

теоретичний, кг/год  $1160,63 \cdot 60 / 44 = 1582,68;$

фактичний, %  $1453,5 \cdot 100 / 1582,68 = 91,83.$

Вихід оцтової кислоти на перетворений ацетальдегід:

теоретичний, кг/год  $1118,1 \cdot 60 / 44 = 1524,68;$

фактичний, %  $1453,5 \cdot 100 / 1524,68 = 95,33.$

Витратні коефіцієнти по ацетальдегіду, кг/кг:

теоретичний  $44 / 60 = 0,73;$

фактичний  $1149,02 / 1453,5 = 0,79.$

Витратні коефіцієнти по повітрю, кг/кг:

теоретичний  $16 / (60 \cdot 0,23) = 1,16;$

фактичний  $2696,78 / 1453,5 = 1,85.$

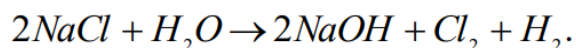
Таблиця 3.5 - Матеріальний баланс виробництва оцтової кислоти

Прихід				Витрата			
Речовина	Кількість			Речовина	Кількість		
	кг/год	м <sup>3</sup> /год	%		кг/год	м <sup>3</sup> /год	%
Технічний ацетальдегід, в т.ч.: ацетальдегід вода	1160,63 1149,02 5,8			Оцтова 96,9%-ва кислота  Ацетальдегід	1500  30,92		
Повітря, в т.ч.: кисень азот	2696,78 628,35 2068,43	60408 14075 46333	21 79	Мурашина кислота  Гази, в т.ч.: кисень азот діоксид вуглецю	15,46  2311,69 145 2068,43 98,16	51780  3248 46333 2199	6,3 89,5 4,2
Всього	3857,41	60408	100	Всього	3858,07	51780	100

### Задачі для самостійного рішення

#### Задача 1

Розрахувати матеріальний баланс виробництва хлору методом електролізу водного розчину хлориду натрію:



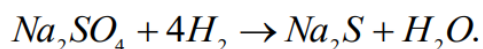
Концентрація NaCl в розчині 310 г/дм<sup>3</sup>. Ступінь розкладу 50%. Густина розчину за умов електролізу 1,17 кг/дм<sup>3</sup>. Розрахунок вести на 1000 кг хлору.

#### Задача 2

При газифікації коксу, який містить 96,5% С та 3,5% Н<sub>2</sub>О за масою, водяною парою одержують водяний газ, в склад якого входить 6% СО<sub>2</sub> за об'ємом. Розрахувати склад одержаного газу та скласти матеріальний баланс процесу.

### Задача 3

Скласти матеріальний баланс виробництва 1 т технічного сульфиду натрію (вміст  $\text{Na}_2\text{S}$  – 96% мас.) з сульфату натрію (вміст  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 95,5% мас.) та електролітичного водню (вміст  $\text{H}_2$  – 97% мас.):

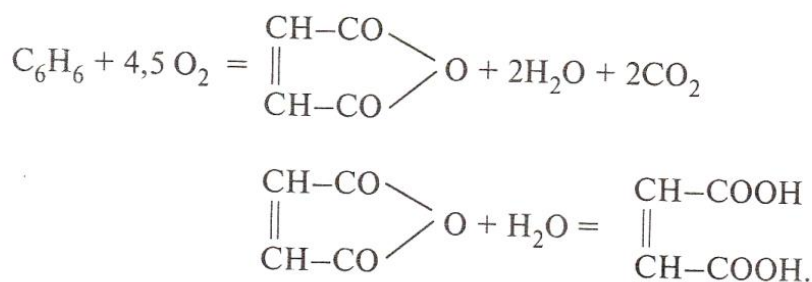


На побічні реакції (утворення  $\text{NaHS}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) витрачається 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2$  від теоретично необхідної кількості для одержання 1 т технічного продукту.

### Задача 4

Скласти матеріальний баланс виробництва малеїнового ангідриду повітряним окисненням бензолу. Установка переробляє 2500 кг бензолу в годину зі ступенем перетворення 0,98.

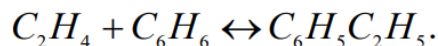
В реакторі окиснення перебігають реакції:



Вихід малеїнової кислоти на перетворений бензол становить 4%. Мольне співвідношення бензолу та кисню в паро-повітряній суміші дорівнює 1:6.

### Задача 5

Скласти матеріальний баланс процесу одержання етилбензолу алкілуванням бензолу етиленом. Реакція перебігає в колоні-алкілаторі, етанетиленову фракцію й осушений бензол подають у низ колони. За 90-100°C перебігає реакція:



Абгази, що виходять із реактора, охолоджують у зворотному конденсаторі для повернення бензолу, що випарувався, промивають водою й скидають в атмосферу. Реакційну масу відстоюють від каталі заторного комплексу. Вуглеводневий шар, що відбирається із сепаратора, охолоджують, очищають від розчиненого каталізатора й  $\text{HCl}$  і подають на ректифікацію.

Залежність константи рівноваги від температури:  $K_p = 5460/T - 6,56$ . Провести розрахунки за наступних умов: а) Продуктивність по етилбензолу - 40 т/добу; втрати етилбензолу – 1,5% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 95, етан – 5; склад бензолу (% мас.): бензол – 99, толуол – 1; мольне співвідношення етилен: бензол = 1:1; умови реакції: температура – 90 °С, тиск – 1 атм; ступінь досягнення рівноваги – 0,9.

**б)** Продуктивність по етилбензолу - 20 т/добу; втрати етилбензолу – 2% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 80, етан – 20; склад бензолу (% мас.): бензол – 98, толуол – 2; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:2; умови реакції: температура – 95 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,92.

**в)** Продуктивність по етилбензолу - 35 т/добу; втрати етилбензолу – 1,6% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 90, етан – 10; склад бензолу (% мас.): бензол – 98, толуол – 2; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:1,2; умови реакції: температура – 95 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,95.

**г)** Продуктивність по етилбензолу - 25 т/добу; втрати етилбензолу – 1,8% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 85, етан – 15; склад бензолу (% мас.): бензол – 97, толуол – 3; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:1,4; умови реакції: температура – 92 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,9.

**д)** Пропускна здатність по бензолу - 40 т/добу; втрати етилбензолу – 2% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 95, етан – 5; склад бензолу (% мас.): бензол – 99, толуол – 1; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:2; умови реакції: температура – 95 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,9.

**е)** Пропускна здатність по бензолу - 30 т/добу; втрати етилбензолу – 3% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 90, етан – 10; склад бензолу (% мас.): бензол – 98, толуол – 2; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:3; умови реакції: температура – 90 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,8.

**ж)** Пропускна здатність по бензолу - 28 т/добу; втрати етилбензолу – 2% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 80, етан – 20; склад бензолу (% мас.): бензол – 97, толуол – 3; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:2,5; умови реакції: температура – 90 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,8.



з) Пропускна здатність по бензолу - 25 т/добу; втрати етилбензолу – 2,5% мас.; склад газу, що містить етилен (% мас.): етилен – 70, етан – 30; склад бензолу (% мас.): бензол – 98, толуол – 2; мольне співвідношення етилен:бензол = 1:1; умови реакції: температура – 96 °С, тиск – 1 атм.; ступінь досягнення рівноваги – 0,8.

## ПРАКТИЧНА РОБОТА № 4

### Тема: Методи визначення активності каталізаторів.

**Мета:** розглянути групу основних методів визначення активності каталізаторів; описати їх принципи, переваги та недоліки для можливості вибору при проведенні досліджень каталізу.

**Матеріали:** схеми, презентаційна демонстрація сучасних приладів

**Обладнання:** лабораторні прибори, хроматограф.

### Теоретичні положення

Найбільш значимою характеристикою будь-якого каталізатору є активність його поверхні. Мірою каталітичної активності слугує швидкість реакції за наявності каталізатора відносно одиниці об'єму контактної маси. Кінетичну залежність між швидкістю й часом перебігу реакції співвідносять як зміну концентрації за одиницю часу за умови незмінного об'єму контакту реагуючої системи. При цьому швидкість реакції визначають як похідну від концентрації за часом, а саме

$$V = dC_n / \nu \cdot d\tau = -dC_p / \nu \cdot d\tau = k \cdot \Delta C,$$

де  $C_n$  – концентрація продукту,  $C_p$  – концентрація реагенту,  $\tau$  – час,  $\nu$  – об'єм контакту.

Методи визначення кінетичних характеристик, зокрема активності каталізаторів, розділяють на такі основні групи:

- статистичні (ті, що відбуваються у закритих системах);
- динамічні (з перебігом у відкритих системах);
- хроматографічні;
- імпульсні;
- адсорбційні.

*Статистичний метод* найчастіше застосовують для процесів, в яких відбувається зміна молярної концентрації, тобто числа молей, що дозволяє контролювати хід реакції за зміною тиску. Реакцію проводять у замкнутому об'ємі до встановлення термодинамічної рівноваги або повного перетворення реагенту. При цьому фіксуються зміни вихідної концентрації до рівноважної і визначається швидкість реакції за законом діючих мас. Прикладом такого процесу є реакція взаємодії водню з киснем. На початку досліду в приладі встановлюють вакуум (1,33 мПа). Далі у ході реакції в динаміці вимірюють тиск, за змінами якого розраховують швидкість реакції.

Перевагами статистичного методу є можливість роботи з невеликою кількістю вихідних речовин та використання каталізатору будь-якої форми; отримання кінетичної залежності в одному досліді.

Основним недоліком вважається те, що перебіг реакції та зміна складу реагентів відбувається в обмеженій системі дуже швидко і за цей час неможливо достовірно фіксувати зміни активності поверхні каталізатора.

До *динамічних методів* визначення каталітичної активності каталізаторів відносять такі:

- проточний;
- безградієнтний проточно-циркуляційний.

*Проточний* – це інтегральний безперервний метод, який реалізується в установках, де потік реагенту пропускають крізь об'єм, що вміщує каталізатор, з певною швидкістю. При цьому замірюють параметри процесу, аналізують склад на вході в реактор, на виході та в різних точках системи контактних мас. Проточні реактори дозволяють проводити кінетичні дослідження в умовах стабільних параметрів (концентрації, температури, тиску, ступеню перемішування).

Перевагою цього методу є більш просте апаратне оформлення, ніж в статичних установках; можливість визначення каталітичної активності при стаціонарному стані каталізатора, але недоліком є менша чутливість та неможливість прямого виміру швидкості хімічної реакції.

Проточний метод застосовується при вивченні каталітичної активності каталізатора в реакціях окиснення оксидів вуглецю, сірки (IV), амоніаку, спиртів тощо.

*Безградієнтний проточно-циркуляційний метод* здійснюється за умов відсутності в реакційній зоні коливальних температур, а перемішування досягається інтенсивною циркуляцією (за допомогою насосів) реакційної суміші крізь каталізатор в замкненому об'ємі при безперервному перемішуванні і відведенні газового потоку (причому циркуляційного газу повинно бути значно більше ніж введеної сировини). Приклад циркуляційного контуру, який включає реактор (1), що знаходиться у печі, клапанну пробку (2), електромагнітний поршневий насос (3), наведено на рис.2 .

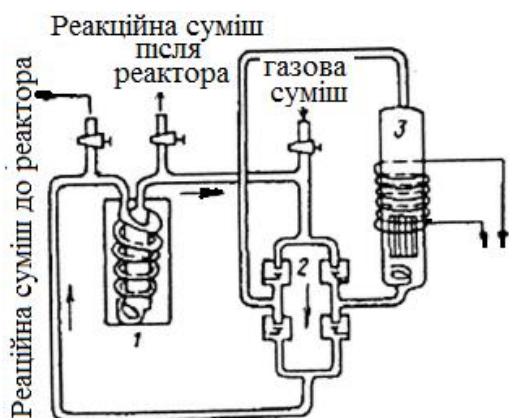


Рис. 2. Проточно-циркуляційна система з електромагнітним насосом

Завдяки великій лінійній швидкості перебігу реакційної суміші та незначному ступеню її перетворення мають місце мінімальні перепади концентрацій й температур. Зберігаючи склад каталізатора, але варіюючи розміром його гранул, можливо виявити вплив структури на активність контактної маси.

Основні переваги даного метода такі:

- пряме вимірювання швидкості реакції;
- стабільність температурного режиму в реакторі завдяки наявності інтенсивної циркуляції та незначним змінам перебігу в шарі каталізатора;
- відсутність зовнішнь-дифузійних гальмувань;
- можливість роботи з будь-якою кількістю каталізатора.

До недоліків слід віднести складність апаратурного оформлення та необхідність проведення каталітичної реакції у завислому шарі, що потребує ретельного вибору гідродинамічних умов кінетичного процесу.

*Хроматографічні методи* у порівнянні із статистичними має ряд таких переваг:

- не потребує вакуумної апаратури;
- спрощений у монтажі;
- більш чутливий (можливо визначати активну поверхню каталізатора, яка складає  $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- потребує менші витрати часу на аналіз.

Газохроматографічним методом можливо визначити тільки такі сполуки, які не розкладаються та не змінюють свій хімічний склад за умови переведення їх у газоподібний стан. З метою визначення складу суміші використовуються хроматографи, що мають детектор – чутливий прилад, який реагує на зміни теплопровідності газоподібних речовин (рис.3 ).

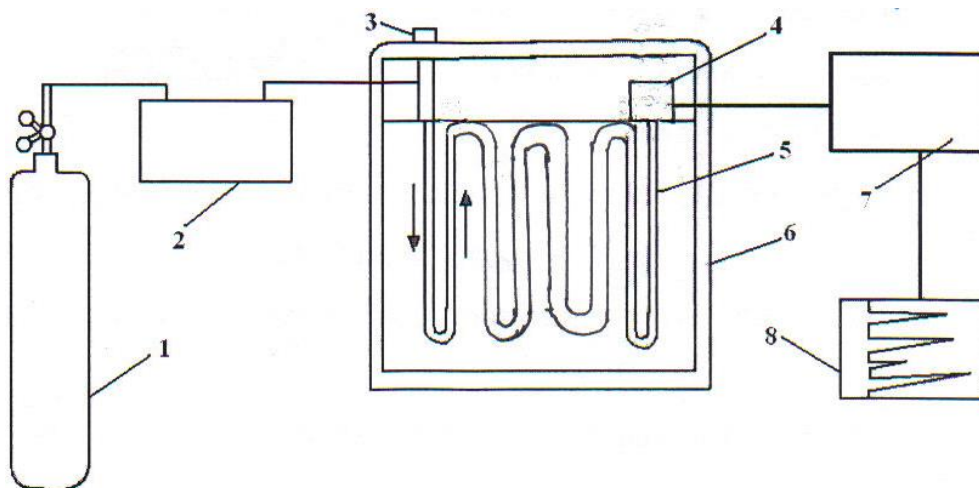


Рис.3. Схема газового хроматографа:

1 – балон з газом, 2 – регулюючий пристрій, 3 – випаровувач, 4 – детектор, 5 – колонка, 6 – термостат, 7 – підсилювач сигналу, 8 – пристрій, що реєструє результат аналізу.

Газ-носії є інертним, він не змінює показник теплопровідності в блоці детектора. При виборі газу-носія необхідно, щоб його адсорбція в умовах підвищеної температури була настільки низькою, щоб її величину не враховувати. Для забезпечення високої чутливості детектора коефіцієнти теплопровідності газу-носія і сорбенту в колонці повинні відрізнятися між собою.

В такому хроматографі застосовуються 2 типи колонок: насадкові, що заповнені інертним носієм, на який нанесена плівка нерухомої фази та капілярні, в яких нерухома фаза знаходиться у вигляді тонкої плівки безпосередньо на внутрішній поверхні колонки.

Проба, що досліджується, за допомогою шприцу вводиться до пристрою хроматографа (3), де вона при нагріванні випаровується і разом із потоком інертного газу-носія (гелій, аргон або азот), який надходить з балону (1) через спеціальний регулюючий пристрій (2), подається у колонку (5), що знаходиться в термостаті (6).

Речовини, які випаровуються, постійно розподіляються в колонці між рухомою газовою та до нерухомою рідкою фазами, в результаті чого і виникає поділ сполук. Кожний компонент газової суміші, який виходить з колонки, потрапляє у детектор (4), де перетворюється в електричний сигнал, величина якого пропорційна кількості речовини, що виходить із колонки. Детектор за допомогою підсилювача (7) передає сигнали на реєструючий пристрій (8), на якому графічно зображується нелінійна залежність сигналу від концентрації у вигляді пиків, що зветься хроматограмою. Її вигляд дає якісну характеристику речовин суміші, а площа пиків – кількісну – величини концентрацій компонентів.

До випаровуючого пристрою хроматографа шприцом вводять пробу досліджуваної суміші об'ємом 1мкл. На отриманій хроматограмі (рис. ) спочатку проводиться нульова лінія. Потім за методом внутрішнього еталона (еталон підбирають за літературними даними індексів утримання) визначається час утримання кожного компоненту суміші, а також площини пиків як добуток висоти піку ( $h_i$ ) на ширину ( $b_i$ ), виміряну на половині його висоти.

За розрахунковою формулою визначають концентрацію кожного компонента, який входить до складу водно-спиртової суміші.

$$C_i = \frac{S_i}{S_{ст}} * C_{ст} = \frac{S_i}{S_{ст}} * \frac{m_{ст}}{m_{пр}} * 100 \%,$$

де  $C_i$  – концентрація компонента у суміші;  $C_{ст}$  – концентрація стандарту у суміші;  $S_i$  – площа піку компоненту;  $S_{ст}$  – площа піку стандарту;  $m_{пр}$  – маса компоненту у суміші;  $m_{ст}$  – маса стандарту.

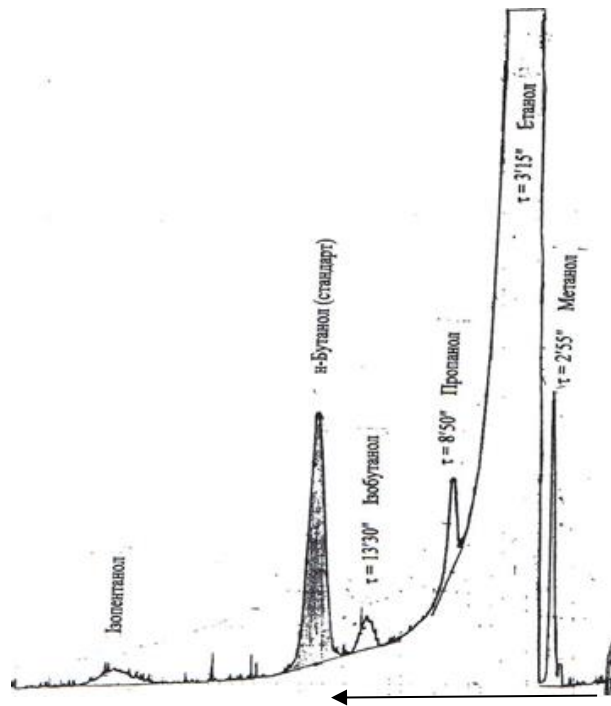


Рис.4 . Приклад хроматограми аналізу водно-спиртової суміші

*Імпульсні методи* передбачають використання хроматографічного адсорбенту як каталізатора з періодичним надходженням на нього реагуючих речовин. В колонці відбувається розділення продуктів і компонентів, які не прореагували у суміші.

В імпульсному каталітичному мікрореакторі через систему з постійною швидкістю пропускають газ-носіть або один з реагентів (в газ-носіть реагент вводять до реактора). З реактора газ-носіть надходить у термостатовану колонку газового хроматографа, а потім до детектора. Імпульсні методи дозволяють за короткий час оцінити відносну активність й селективність значної кількості каталізаторів в умовах різних температур для нестационарних процесів, в яких каталітична поверхня ще не є рівноважною.

*Адсорбційні методи* застосовуються для вивчення активності поверхні каталізатора за допомогою капілярних явищ; для надання повної оцінки макроструктурних характеристик контактних мас, зокрема визначення об'єму пор, середнього радіусу кривизни поверхні розділу фаз, який відповідає відносному тиску пари  $P/P_0$  та розподілу об'єма пор за розмірами. Такі дані дають інформацію про ступень внутрішньодифузійних ускладнень та уявлення про фізико-хімічну ефективність поверхні каталізатора.

Більшість газів (пари) мають форму ізотерми адсорбції Ленгмюра (рис.4), за якою можна визначити питому поверхню адсорбуючого твердого тіла. Сутність адсорбційного методу полягає в тому, що капілярна конденсація в узьких порах відбувається в мезопорах при досить високому відносному тиску ( $P/P_0 > 0,25$ ) і за ефектом відхилення форми ізотерми можна визначити тип пористості адсорбенту (каталізатора). Капілярна конденсація буде проходити тоді, коли меніск в капілярах, який утворюється при адсорбції і формуванні полімолекулярних шарів на першій стадії процесу, буде вогнутим. Для

розрахунку радіуса пор, які є заповненими в умовах рівноважного тиску використовують рівняння Кельвіна

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2 \cdot \nu \cdot \sigma}{r \cdot R \cdot T},$$

де  $P$  – тиск над меніском в капілярі;  $P_0$  – тиск насичення над плоскою поверхнею (коли  $P = P_0$ );  $\sigma$  – міжфазний поверхневий натяг рідкої фази;  $\nu$  – мольний об'єм;  $r$  – радіус середньої кривизни меніску в капілярах;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура, К.

Оцінюють особливості структурної поверхні каталізатора шляхом дослідження фізичної адсорбції нею газів при температурах, близьких до їх точок кипіння. При цьому кількість адсорбованого газу залежить тільки від рівноважних значень тиску й температури. Залежність кількості адсорбованого газу від його тиску відповідає мономолекулярній і полімолекулярній адсорбції. Якщо передбачається, що адсорбція обмежується утворенням моношару, то адсорбуються тільки ті молекули, які контактують тільки з чистою поверхнею.

Як приклад можна розглянути ізотерми адсорбції і десорбції пари бензолу на крупнопористому силікагелі (рис.5 ).

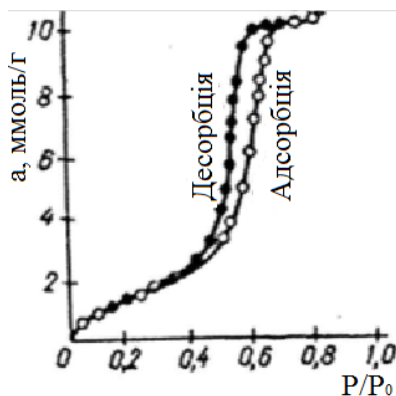


Рис.5. Ізотерми адсорбції і десорбції пари бензолу на крупнопористому силікагелі при 20°C

В досліді проводиться адсорбція до величини відносного тиску  $P/P_0$ , який дорівнює одиниці, і десорбція. Потім для розрахунків використовують десорбційну гілку петлі гістерезису даної ізотерми. Значення  $\delta$  відповідає початку гістерезису.

Кожна точка ізотерми дає значення адсорбованої кількості бензолу  $a$  і відносного тиску пари. Враховуючи, що капілярна конденсація, як правило супроводжується полімолекулярною адсорбцією в порах твердої речовини каталізатора, то шляхом помноження  $a$  на мольний об'єм  $\nu$ , знаходять об'єм пор. При цьому рівняння для визначення капілярної конденсації  $\delta$  має такий вираз:

$$\delta = \frac{a \cdot \nu}{S_n},$$

де  $S_n$  – питома поверхня сорбенту (каталізатора)

## ***Порядок виконання роботи***

1. Розглянути схему газового хроматографа, її складові елементи та їх призначення
2. Охарактеризувати принцип та параметри застосування хроматографічного методу аналізу.

## ***Контрольні питання***

1. Які параметри відносять до кінетичних характеристик каталізаторів?
2. На які основні групи розділяють методи визначення активності каталізаторів?
3. Яким чином залежить швидкість хімічної реакції від часу її перебігу?
4. На якому принципі базуються статистичні методи визначення активності каталізаторів?
5. Назвати переваги та недоліки статистичних методів визначення активності каталізаторів.
6. Які види динамічних методів і чому їх застосовують для визначення активності каталізаторів?
7. Назвати особливості та переваги проточного методу визначення активності каталізаторів.
8. На якому принципі базуються безградієнтний проточно-циркуляційний метод визначення активності каталізаторів?
9. Назвати переваги та недоліки хроматографічного методу визначення активності каталізаторів.
10. Який принцип використання імпульсних методів в каталітичній системі?
11. З якою метою застосовують адсорбційні методи вивчення активності каталізатора?
12. За якими теоретичними положеннями (рівняннями) оцінюють особливості структурної поверхні каталізатора?



## ПРАКТИЧНА РОБОТА № 5

### Тема: Дослідження біокаталітичної активності контактних мас родючих ґрунтів.

**Мета:** провести і описати процес, який характеризує активність окисно-відновлювальної дії оксидаз мікроорганізмів ґрунту (груп *Actinomyces*: *Streptomyces*, *Micromonospora* та ін.) за здатністю розкласти перекис водню.

**Матеріали та реактиви:** ґрунт з горщика кімнатної рослини, 3%-ний розчин перекису водню, дистильована вода.

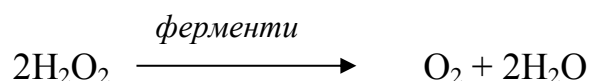
**Обладнання:** лабораторний посуд, лопатка для сипких речовин, предметні стекла, піпетка, пінцет, скальпель, скляна паличка.

### Теоретичні положення

Екологічною нішею сукупності багатьох видів мікроорганізмів, їх біологічних та фізичних параметрів, які визначають умови їхнього існування, є ґрунти. Мікроорганізми, володіючи міцними біокаталітичними системами, приймають активну участь в утворенні складових компонентів ґрунтів, відіграють велику роль у перебігу й формуванні складного гетерогенного ґрунтоутворювального процесу. Так, представники групи нерухомих грамозитивних бактерій *Актиноміцетів* – *Стрептоміцети* (їх понад 500 видів) є продуцентами антибіотиків (хлороміцетину, тетрацикліну, стрептоміцину, тощо), що пригнічують ріст патогенних груп. Крім того, вони асимілюють залишки органічних речовин, зокрема целюлози, хітину або інших біополімерів, що важко розкладаються. В усіх вищеназваних процесах формування біоценозу важливе значення належить саме окисно-відновним ферментним системам мікроорганізмів-мешканців ґрунту.

У клітинах мікроорганізмів виявлено ферменти шести класів. До класу оксидоредуктаз, які каталізують окисно-відновні реакції, відносяться дегідрогенази (анаеробні з переносником  $H_2$  коферментами НАД або НАДФ та аеробні з переносником  $H_2$  коферментами ФМН або ФАД). Для бактерій та грибів характерна наявність термостабільних залізовмісних ферментів цитохром-с-пероксидази та НАД-пероксидази, до складу яких входить небілкова група гематин.

Пероксидаза широко зустрічаються в рослинах, родючих ґрунтах і каталізує окиснення органічних субстратів з активацією перекису водню, який діє як акцептор  $H_2$ , і ініціює розклад  $H_2O_2$  (вона окиснює токсичні речовини, зокрема феноли та деякі ароматичні аміни). За участю пероксидази прискорюється розщеплення перекису водню з утворенням кисню. Спрощена реакція детоксикації перекису водню відбувається за таким рівнянням:



Дія ферменту пероксидази у клітинах мікроорганізмів відбувається подібно “кипінню”, тобто бурхливому виділенню бульбашок газу, що і є наслідком реакції розкладання токсиканту перекису водню.

### ***Порядок виконання роботи***

1. Розглянути принцип процесу розкладання перекису водню, який відбувається за участю пероксидази мікроорганізмів групи *Actinomyces*, що мешкають у ґрунті.

2. Провести дослідження за такою схемою: на два предметних стекла лопаткою для сипких речовин паралельно відібрати невелику кількість ґрунту з горщика, в якому зростає герань. За допомогою піпетки на першу відібрану пробу нанести краплю дистильованої води, а на другу – краплю розчину  $H_2O_2$ . Спостерігати процеси які відбуваються на обох стеклах якісно, за нормальних умов.

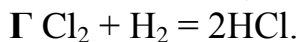
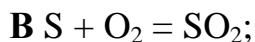
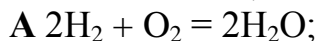
3. Дати пояснення та оцінити каталітичну активність дії біологічного каталізатора. Написати рівняння реакції, зробити рисунок досліду.

### ***Контрольні питання***

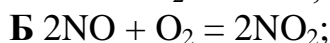
1. Які групи біологічних каталізаторів (ферментів) беруть участь у процесах детоксикації ґрунтів?
2. Який хімічний процес каталізується ферментом пероксидазою?
3. Охарактеризувати швидкість біохімічної реакції розкладання перекису водню.
4. Назвати групи найбільш поширених ґрунтотриваючих мікроорганізмів, ферменти яких сприяють перебігу біохімічних реакцій.
5. В чому полягає біохімічна роль наявності мікроорганізмів у ґрунтах?

#### 4. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

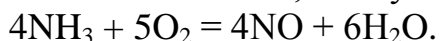
1. Назвати, які з описаних хімічних реакцій відносяться до гетерогенних.



2. Які з описаних нижче хімічних реакцій відносяться до гомогенних?



3. Визначити, якому типу відповідає рівняння наданої хімічної реакції:



**A** Каталітична гетерогенна реакція;

**Б** каталітична реакція, яка протікає без зміни ступеней окиснення;

**В** некаталітична гомогенна реакція;

**Г** каталітична окисно-відновна реакція.

4. Яке з наведених формулювань є вірним:

а) енергія активації – це енергія, яку повинні мати молекули реагентів для здійснення між ними реакції;

б) каталізатор підвищує енергію активації прямої реакції.

**A** Вірне тільки а);

**Б** вірне тільки б);

**В** вірні обидва формулювання;

**Г** зазначені вище формулювання невірні.

5. Чи вірно сформульовані зазначені поняття?

а) Каталізатор – це речовина, яка змінює швидкість термодинамічної хімічної реакції, і після її закінчення залишається незмінною;

б) інгібітор – це речовина, яка зменшує енергію активації прямої реакції.

**A** Вірно тільки а);

**Б** вірно тільки б);

**В** вірні обидва формулювання;

**Г** зазначені вище формулювання невірні.

6. Яке з наведених формулювань є вірним:

а) каталізатор – це речовина, яка зміщує рівновагу у бік прямої реакції;

б) введення каталізатора змінює механізм хімічної реакції.

**A** Вірне тільки а);

**Б** вірне тільки б);

**В** вірні обидва формулювання;

Г зазначені вище формулювання невірні.

7. За допомогою зазначених нижче відповідей продовжить вірне формулювання «каталізатор збільшує швидкість...»?

А тільки зворотної реакції;

Б тільки прямої реакції;

В прямої й зворотної реакції однаково;

Г прямої реакції більше, ніж зворотної.

8. Яким чином зміниться теплота екзотермічної реакції  $Q$  внаслідок введення в хімічну систему каталізатора?

А  $Q$  збільшиться;

Б  $Q$  зменшиться;

В буде дорівнювати нулю;

Г не змінюється.

9. Яке з наведених формулювань є вірним:

а) у разі гомогенного каталізу за наявності рідких або газоподібних реагентів каталізатор утворює окрему фазу – тверду;

б) селективний каталізатор підвищує швидкість тільки однієї з можливих реакцій та сприяє перебігу саме цієї реакції.

А Вірне тільки а);

Б вірне тільки б);

В вірні обидва формулювання;

Г зазначені вище формулювання невірні.

10. Яке з наведених формулювань є вірним:

а) ферменти – це біологічні каталізатори білкової природи;

б) ферменти не застосовуються в біоенергетичній галузі.

А Вірне тільки а);

Б вірне тільки б);

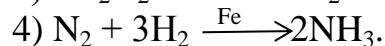
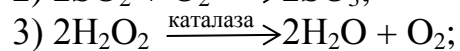
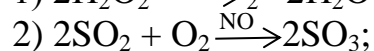
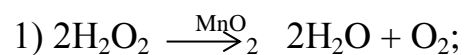
В вірні обидва формулювання;

Г зазначені вище формулювання невірні.

11. Встановити відповідність між рівнянням хімічної реакції та типом каталізу.

*Рівняння реакції*

*Тип каталізу*



А гомогенний;

Б гетерогенний;

В селективний;

Г ферментативний.

12. Встановити відповідність між хімічним процесом та ферментами, які його каналізують.

*Назва ферменту*

*Вид процесу*

- 1) оксидоредуктаза;
- 2) синтетаза;
- 3) трансфераза;
- 4) ізомераза;
- 5) гідролаза;
- 6) ліаза.

- А** гідроліз;  
**Б** окисно-відновний;  
**В** перенос функціональних груп з однієї молекули на іншу;  
**Г** розщеплення молекулярних зв'язків органічних сполук за участю води.

13. Каталізатор, який використовується в автомобілях для перетворення вихлопних газів, вміщує такі присадки:

- А** Mg и Al;  
**Б** Pt и Rh;  
**В** Fe и Co;  
**Г** Ag и Cu.

## 5. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ ПРАКТИЧНИХ І ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ

Оцінювання навчальних досягнень здобувачів вищої освіти НТУ «ДП» здійснюється за рейтинговою (100-бальною) та інституційною шкалами.

Таблиця 5.1 – Шкали оцінювання навчальних досягнень здобувачів вищої освіти НТУ «ДП»

Рейтингова	Інституційна
90...100	відмінно / Excellent
74...89	добре / Good
60...73	задовільно / Satisfactory
0...59	незадовільно / Fail

Кредити навчальної дисципліни зараховуються, якщо студент отримав підсумкову оцінку не менше 60-ти балів. Нижча оцінка вважається академічною заборгованістю, що підлягає ліквідації відповідно до Положення про організацію освітнього процесу НТУ «ДП».

Таблиця 5.2 – Критерії оцінювання практичних і тестових завдань

Критерії оцінювання практичних і тестових завдань	Бал за ЄКТС	Оцінка за інституційною шкалою
Студент використав відповідні джерела інформації, виявивши достатній обсяг знань і вмій у якісному й повному висвітленні змісту індивідуальних контрольних і тестових завдань, до того ж було підтверджено засвоєння ним навчального матеріалу на рівні творчого використання; причому завдання виконано ретельно й самостійно, матеріал викладено в логічній послідовності, продемонстровано точність і чіткість мови, відсутні мовні помилки різного роду, а власні висновки студента відповідають темі завдання	90 – 100	відмінно
Студент залучив відповідні джерела інформації, показав достатній обсяг знань і вмій у повному висвітленні змісту індивідуальних контрольних і тестових завдань; продемонстрував якість оформлення роботи, самостійність її виконання, точність і чіткість мови, при цьому в тексті роботи не було зафіксовано помилок, а власні висновки студента відповідають темі завдання	82 – 89	добре

Студент показав достатній обсяг знань і вмінь у самостійному виконанні контрольних і тестових завдань відповідно до навчальної програми, але при цьому в тексті роботи було зафіксовано лексичні огріхи, нечіткість мови	74 – 81	
В поданому студентом матеріалі, тобто у відповідях на контрольні й тестові завдання виявлено змістові й лексичні огріхи, зміст роботи викладено не завжди чітко й логічно, відсутні посилання на інформаційні джерела, але студент виконав розрахунки та виявив знання й уміння в межах навчальної програми	65 – 73	задовільно
В поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні й тестові завдання виявлено суттєві змістові й лексичні огріхи, а в тексті зафіксовано помилки різного роду, але студент виконав розрахунки і виявив знання й уміння в межах навчальної програми без достатнього їхнього логіко-аналітичного осмислення	60 – 64	

## ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Черненко Я. М. Каталізатори та сорбенти : навч. посібник / Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. — Кам'янське : ДДТУ, 2017. — 317с.
2. Спецрозділи загальної хімічної технології. Конспект лекцій [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, М.І. Літинська; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 3,10 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 165 с
3. Спецрозділи загальної хімічної технології. Практикум [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, М.І. Літинська; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 0,78 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 50 с.
4. Пінчук С.І. Хімія твердого тіла (короткий курс) : підручник / С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець. – Київ : Видавничий дім АртЕк, 2018. – 124 с.
5. Пахолук А.П. Основи матеріалознавства і конструкційні матеріали : посібник / А.П. Пахолук, О.А. Пахолук. – Львів : Світ, 2005. – 172 с.
6. Черненко Я.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Каталізатори та сорбенти» для студентів спеціальності 8.05130101 Хімічна технологія неорганічних речовин / Я.М. Черненко – Дніпродзержинськ, ДДТУ. 2012. – 29 с.
7. Семенишин Д.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посіб. / Д.І. Семенишин, М.М. Ларук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
8. Фізична хімія : навч. посіб. / В.В. Кочубей, Н.О. Бутиліна, П.І. Топільницький, Ю.А. Раєвський; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2008. – 112 с.
9. Загальна хімічна технологія : підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – 3-тє вид., доп. та доопр. – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.



## ДОДАТКИ

Додаток 1

### Термохімічні стандартні параметри речовин

Формула речовини (її стан)	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль·К	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , кДж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
H <sub>2</sub> O (р*)	-285,84	69,96	-237
Na <sub>2</sub> O (к*)	-416,00	75,50	-328
NaOH (к)	-427,80	64,16	-381,1
BaO (к)	-548,0	72,0	-520,0
CaO (к)	-635,10	39,7	-603,5
Ca(OH) <sub>2</sub>	-985,0	83,4	-897,1
CaC <sub>2</sub> (к)	-60,0	70,0	-65,0
CaCl <sub>2</sub> (к)	-795,9	108,4	-749,4
Fe (к)	0	27,15	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,0	86,96	-740,0
MgO (к)	-601,24	26,94	-569,3
MnCO <sub>3</sub> (к)	-881,66	109,54	-811,4
C, алмаз (к)	1,83	2,37	2,83
C, графіт (к)	0	5,74	0

*Примітка:* р – рідкий; к – кристалічний (твердий)

Додаток 2

### Залежність коефіцієнта прискорення від температури

Енергія активації, $\Delta E$ , кДж/моль	Коефіцієнт прискорення $\beta$ при температурі $T$ , К		
	300	500	1000
1	$1,5 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^0$
10	$5,5 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^0$
50	$9,6 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^2$
250	$8,0 \cdot 10^{34}$	$8,0 \cdot 10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{10}$

## Величини коефіцієнта прискорення для різних типів реакцій

Реакція	Каталізатор	Температура, К	Енергія активації, кДж/моль			Коефіцієнт прискорення, $\beta$
			$E_A$	$E_{Ак}$	$\Delta E$ ,	
$2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	Fe	800	327	167,0	180,0	$3,0 \cdot 10^{10}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	Pt	750	251	63,0	188,0	$1,3 \cdot 10^{13}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	850	251	96,0	155,0	$3,3 \cdot 10^9$
$2\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Pt	300	73	48,0	25,0	$2,2 \cdot 10^4$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	Цеоліт Н- модерніт	350	0	-4,5	4,5	$4,0 \cdot 10^2$

Навчальне видання

**Светкіна** Олена Юріївна  
**Тарасова** Ганна Володимирівна

**НАУКОВІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ  
КАТАЛІЗАТОРІВ І СОРБЕНТІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ**

**Методичні рекомендації**  
для здобувачів ступеня магістра  
зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Видано в авторській редакції.

Електронний ресурс.  
Підписано до видання 16.07.2024. Авт. арк. 3,7.

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка».  
49005, м. Дніпро, просп. Дмитра Яворницького, 19.