

# Гетерогенно- каталитические химические процессы

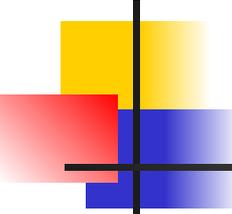
## Лекция

Общая химическая технология

# Каталитические процессы

- Общие сведения о каталитических процессах





# Каталитические процессы

---

Ряд химических превращений требует инициирования, для возможности протекания превращений с заметной скоростью. Таким инициатором могут быть химические вещества – **катализаторы**. Химические процессы с их участием называются **каталитическими**.

**Катализ** – явление возбуждения химических реакций специальными веществами – катализаторами.

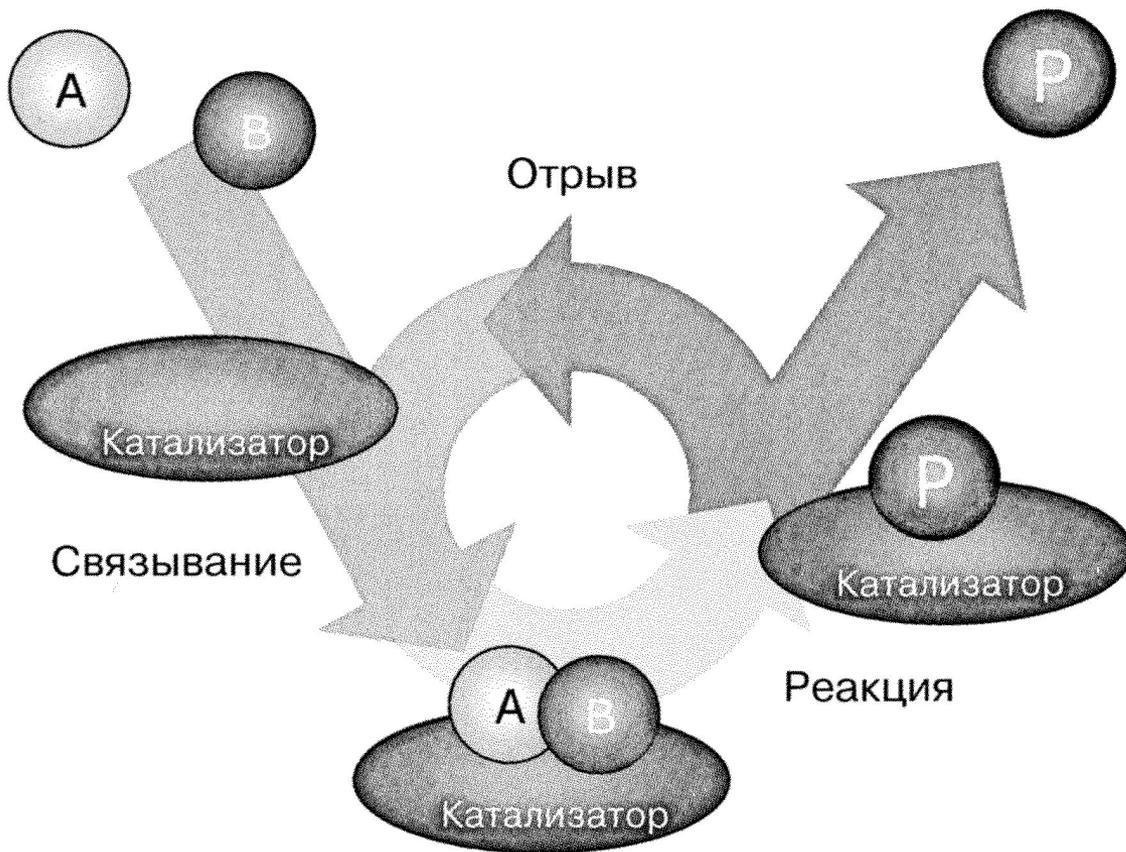
**Катализатор** многократно вступает в промежуточное химическое взаимодействие с веществами, участвующими в реакции, и восстанавливает свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.



Катализатор не изменяет равновесие системы.

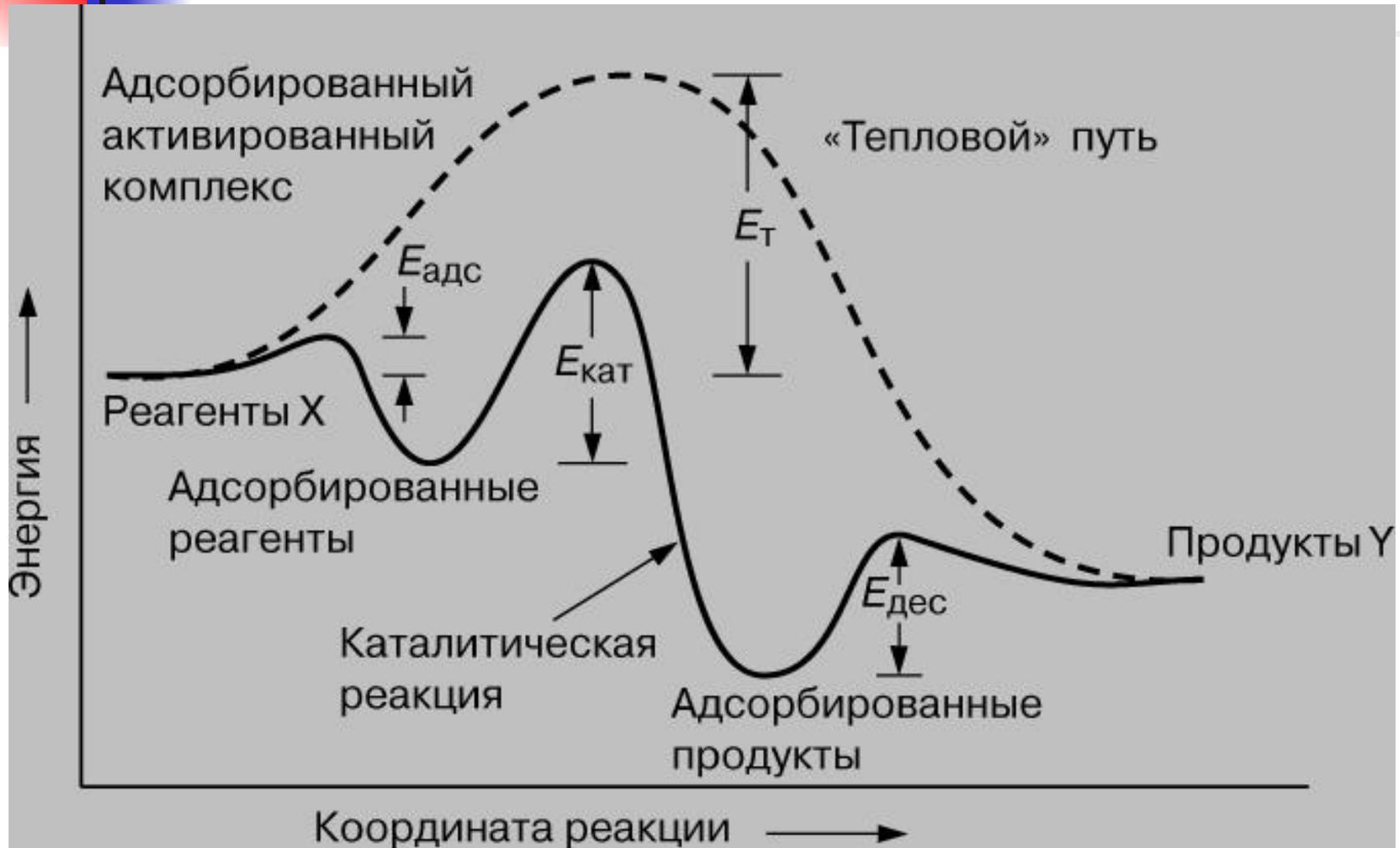
# Определение катализатора

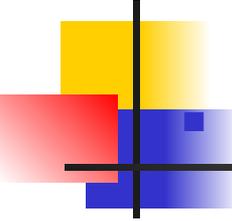
**Катализатор** — это вещество (индивидуальное химическое соединение или их смесь), *присутствие* которого в смеси реагентов приводит к возбуждению или существенному ускорению *термодинамически разрешенной* химической реакции между реагентами, в ходе которой это вещество *не расходуется*.



**Каждая каталитическая реакция представляет собой последовательность элементарных этапов, в которой реагирующие молекулы связываются с катализатором, вступают в реакцию, находясь на нем, после чего продукты отделяются от катализатора, высвобождая его для нового цикла**

# ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ РЕАГЕНТОВ при каталитическом и "тепловом" путях протекания реакции





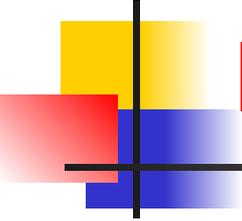
## Выводы из энергетической диаграммы

- Катализатор предлагает альтернативный путь для реакции, который, очевидно, более сложен, но энергетически предпочтителен
- У каталитической реакции энергия активации существенно меньше, чем у некаталитической
- Полные изменения свободной энергии для каталитической и некаталитической реакций совпадают. Это означает, что присутствие катализатора не влияет на константу равновесия реакции
- Катализатор **изменяет кинетику**, но **не термодинамику** реакции; катализатор ускоряет прямую и обратную реакции в одинаковой степени.



---

Катализ является не только методом ускорения реакций, но и методом управления ими для направленного осуществления тех или иных превращений, в том числе с получением веществ , которых нет в природе.



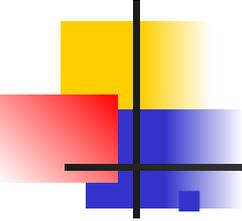
# Классификация катализаторов

---

по фазовым признакам каталитические реакции :

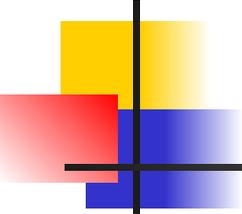
- гомогенные,
- гетерогенные
- микрогетерогенные (ферментативные).

# Типы каталитических систем



**гомогенная**, когда реакционная смесь и катализатор находятся или в жидком или в газообразном состоянии;

- **гетерогенная** - катализатор находится в виде твердого вещества, а реагирующие соединения в виде раствора или газообразной смеси
- **ферментативная** (микроретерогенная) - катализатором служат сложные белковые образования, ускоряющие течение биологически важных реакций в организмах растительного и животного мира.

- 
- 
- Процесс, в котором осуществляется гомогенная или ферментативная каталитическая реакция, – **однофазный процесс**, и к нему применимы закономерности гомогенных и газо-жидкостных химических процессов. Необходимо только учитывать особенности кинетического уравнения.

# ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

В гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах (например, катализатор – твердый, а реагирующие вещества – в газовой фазе).

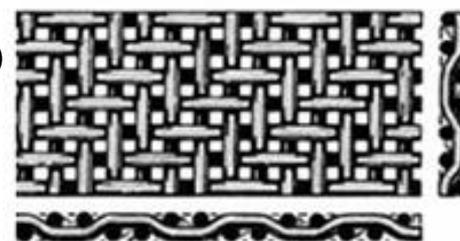
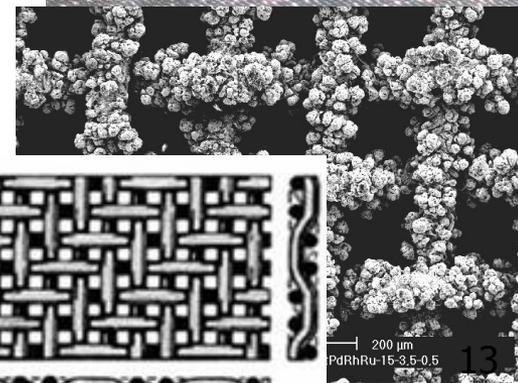
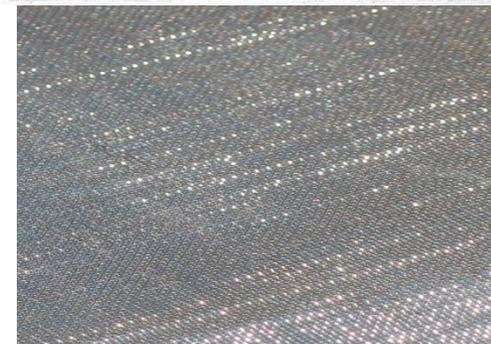
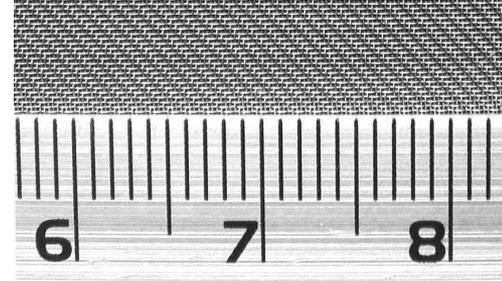
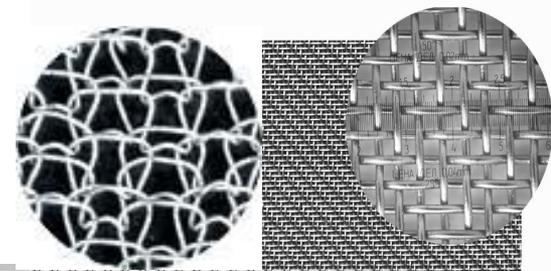
- Место протекания реакции – поверхность твердого катализатора.
- Для увеличения площади поверхности используют пористый катализатор, внутренняя поверхность которого в  $10^3$ – $10^5$  раз больше наружной.
- Катализаторами могут быть элементарные вещества (металлы, активированный уголь), химические соединения (оксиды, сульфиды, хлориды), сложные комплексы и многоатомные молекулы, их смеси.
- Специфичность катализатора зависит как от его состава и строения, так и от вида химической реакции.

# НЕПОРИСТОЕ ЗЕРНО КАТАЛИЗАТОРА

Для быстрой реакции развивать внутреннюю поверхность нет необходимости.

Например, окисление аммиака протекает на платиновом катализаторе в виде сеток, сплетенных (сотканных или связанных) из проволоки. Обычно применяют сетки с диаметром проволоки 0,045—0,09 мм.

Реакция протекает на внешней поверхности непористого катализатора, где взаимодействуют компоненты из газового потока, обтекающего катализатор. Реагенты должны проникнуть через пограничный слой газа к поверхности твердого



# Общие сведения

Непористые катализаторы часто используются когда реакция быстрая и развивать внутреннюю поверхность не имеет смысла.

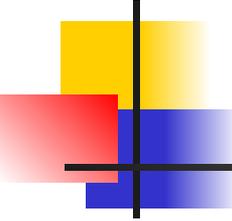
Рассмотреть принцип действия непористого катализатора можно на примере окисления аммиака, эта реакция протекает на платиновом катализаторе в виде проволоки, сплетенной в сетку.

Реакция протекает на внешней поверхности, где взаимодействуют компоненты из обтекающего непористый катализатор газового потока.

Реагенты должны проникнуть через пограничный слой к поверхности твердого тела – катализатора.



# Схема процесса



такая же, как в модели "сжимающаяся сфера", за одним исключением – твердое тело не превращается в продукт реакции, не изменяется в процессе, т.е. исключается этап **III**.

## Математическая модель процесса:

$$-\beta(c_0 - c_n) = W(c_n),$$

Концентрация у поверхности зерна для реакции первого порядка:

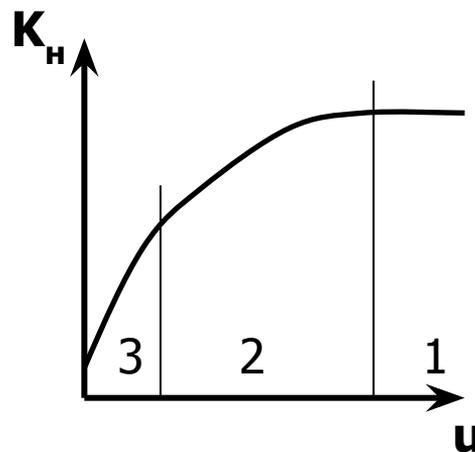
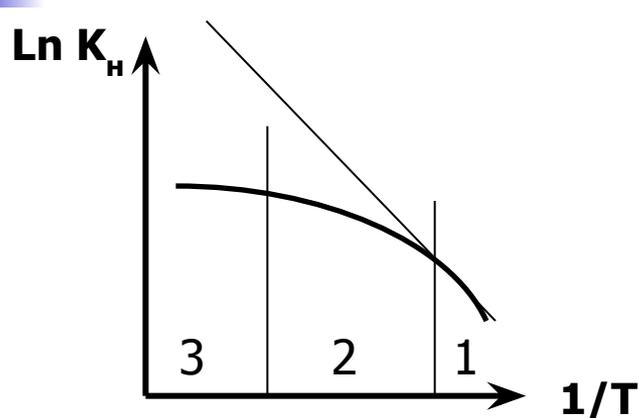
$$c_n = c_0 / (1 + k/\beta),$$

наблюдаемая скорость превращения

$$W_n = kc_0 / (1 + k/\beta).$$

Влияние условий процесса (концентрации, температуры, скорости потока), режимы и лимитирующие стадии - такие же, как для процесса 15 "сжимающаяся сфера"

# Влияние условий процесса



Зависимость наблюдаемой константы  $K_H$  скорости превращения в гетерогенно-каталитическом процессе на непористом зерне катализатора от температуры  $T$  и скорости обтекания частицы  $u$  режимы процесса: 1 – кинетический; 2 - переходный; 3 - диффузионный

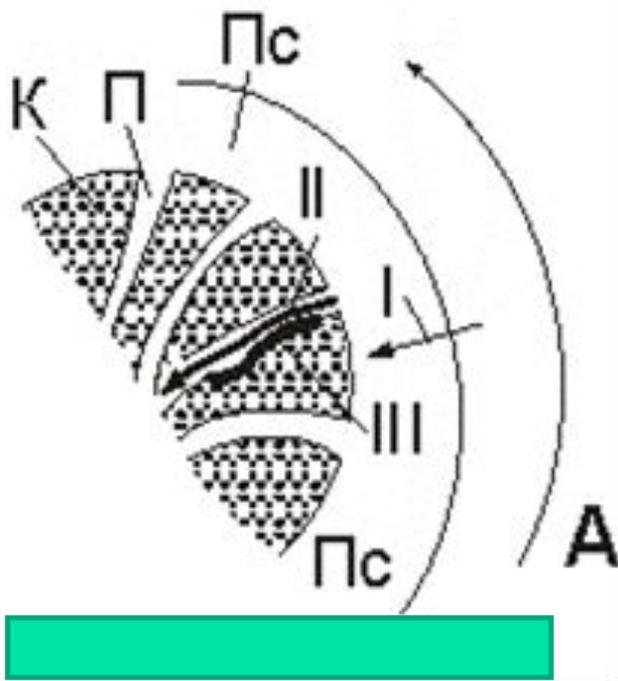


# ПРОЦЕСС В ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА



- Пористую структуру характеризуют следующими измеряемыми параметрами:
- $S_{уд}$  – удельная внутренняя поверхность, на которой протекает реакция; значение  $S_{уд}$  для катализаторов составляет от 5 до 300 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>;
- $\epsilon$  – порозность – доля объема через которую происходит транспорт реагентов внутрь пористого зерна катализатора, обычно значение  $\epsilon$  составляет 0,4–0,5;
- $r_p$  – средний радиус пор; его значения лежат в интервале  $10^{-6}$  –  $10^{-9}$  м.

# СХЕМА ПРОЦЕССА



- **этап I** - реагенты диффундируют из объема через пограничный слой газа к наружной поверхности частицы катализатора,
- **этап II** – реагенты диффундируют по порам внутри частицы катализатора.
- **этап III** - при движении по порам одновременно протекает реакция на поверхности пор.  
Продукты удаляются обратным путем.

- Пористое зерно катализатора представим как однородную сплошную среду. В ней протекает реакция со скоростью превращения  $W$ .

Действительная скорость превращения на поверхности пор  $W_{уд}$ , отнесенная к единице поверхности, связана с  $W$  соотношением

$$W = W_{уд} S_{уд}$$

Перенос компонентов в однородной среде представлен как диффузия с эффективным коэффициентом  $D_{эф}$ .

Можно рассчитать коэффициент диффузии  $D_r$  в цилиндрических порах радиуса  $r_p$ .

Значения  $D_{эф}$  и  $D_r$  связаны соотношением

$$D_{эф} = \Pi \cdot D_r,$$

где  $\Pi$  – коэффициент проницаемости; для большинства катализаторов  $\Pi = 0,1-0,2$ .

можно пренебречь. Основные особенности процесса проследим сначала на зерне катализатора простой формы - в виде пластинки толщиной  $2R_0$  с «запечатанными» торцевыми гранями, омываемой с двух боковых сторон потоком с концентрацией реагента  $c_0$ .

Реагент проникает внутрь катализатора только через боковые грани площадью  $S$ .

Протекание процесса симметрично относительно плоскости, проходящей по центру пластинки.

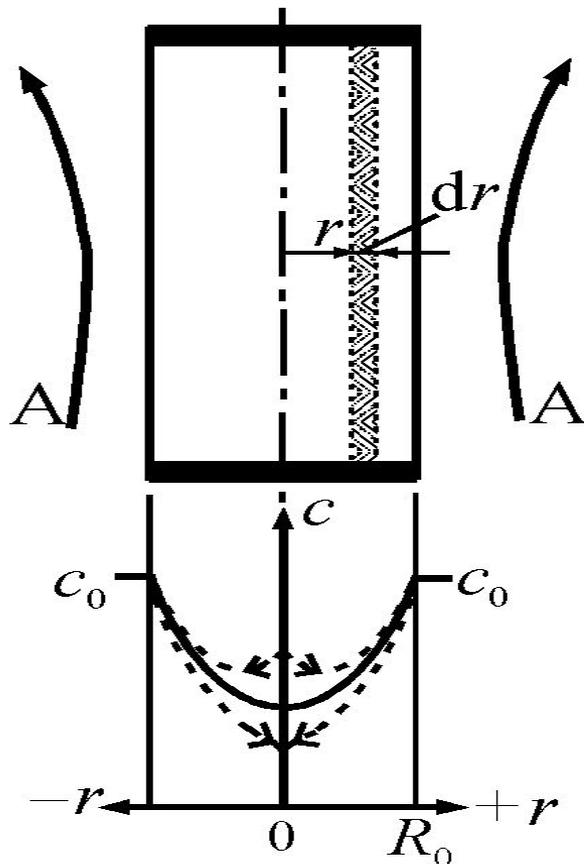
Реагенты диффундируют внутрь пористой пластинки и в ней реагируют, их концентрации уменьшается к центру.

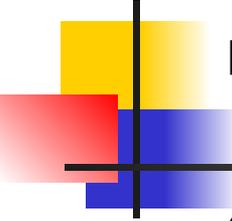
На расстоянии  $r$  от плоскости симметрии выделим плоский слой толщиной  $dr$ .

$Sdr$  – объём катализатора в выделенном

плоском слое  
 Диффузионный поток вещества А через сечение, параллельное плоскости симметрии, равен

$$-D_{эф} S \frac{dc}{dr}$$





Изменение этого потока, проходящего через выделенный слой,

$$d\left(-D_{\text{эф}}S \frac{dc}{dr}\right)$$

обусловлено исчезновением в этом слое вещества А в результате протекания реакции.

Скорость образования вещества А равна  $W(c)Sdr$ .

В стационарном режиме  $d\left(-D_{\text{эф}}S \frac{dc}{dr}\right) = W(c)Sdr$

Преобразуем это уравнение:

$$D_{\text{эф}} \frac{d}{dr} \left( \frac{dc}{dr} \right) + W(c) = 0 \quad \text{или} \quad D_{\text{эф}} \frac{d^2c}{dr^2} + W(c) = 0$$

Граничные условия: при  $r = R_0$ :  $c = c_0$ ;

$$\text{при } r = 0: \quad \frac{dc}{dr} = 0$$

# Анализ процесса в пористом зерне катализатора для реакции первого порядка:

$$W(c) = -kc$$

Введём:

безразмерный радиус  $\rho = \frac{r}{R_0}$  ( $r = \rho R_0$ )

относительную концентрацию  $y = \frac{c}{c_0}$  ( $c = yc_0$ ).

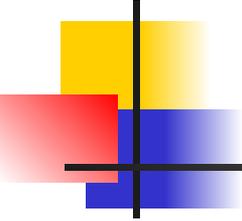
Дифференциальное уравнение 2-го порядка и граничные условия преобразуем к виду:

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \varphi^2 y \quad \left. \frac{dy}{dr} \right|_0 = y'(0) = 0 \quad y(1) = 1$$

параметры процесса сгруппированы в безразмерный параметр - **модуль Зельдовича–Тиле**

$$\varphi = R_0 \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}}$$

общее решение после интегрирования линейного дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами

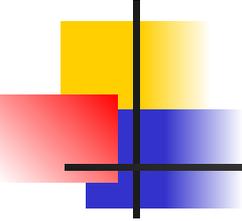

$$y = Ae^{\varphi \cdot \rho} + Be^{-\varphi \cdot \rho}$$

■ Константы интегрирования  $A$  и  $B$  найдём из граничных условий

$$A = B = \frac{1}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$

решение всей задачи – распределение концентрации по глубине зерна:

$$y = \frac{e^{\varphi \rho} + e^{-\varphi \rho}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$



Наблюдаемая скорость превращения - средне интегральная по пластинке скорость реакции:

---

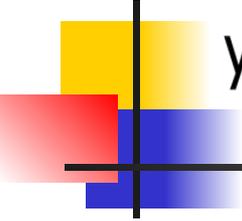
$$W_{\text{H}} = \frac{1}{R_0 S} \int_0^{R_0} W[c(r)] S dr = -\frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} kc(r) dr$$

■ Константы интегрирования  $A$  и  $B$  найдём из граничных условий

$$A = B = \frac{1}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$

решение всей задачи – распределение концентрации по глубине зерна:

$$y = \frac{e^{\varphi\rho} + e^{-\varphi\rho}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$



■ Константы интегрирования  $A$  и  $B$  найдём из граничных условий

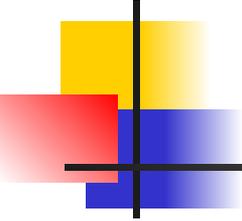
$$A = B = \frac{1}{e^\varphi + e^{-\varphi}}$$

решение всей задачи – распределение концентрации по глубине зерна:

$$y = \frac{e^{\varphi\rho} + e^{-\varphi\rho}}{e^\varphi + e^{-\varphi}}$$

$$W_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \operatorname{th}\varphi \cdot c_0$$

## *наблюдаемая* константа скорости

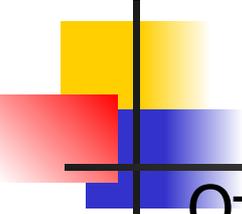


---

$$K_H = \frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \operatorname{th}\varphi$$

Концентрация компонента уменьшается вглубь зерна катализатора, и потому  $W_H$  меньше, чем скорость при концентрации  $C_0$ .

Степень уменьшения скорости превращения также является характеристикой процесса.



Отношение наблюдаемой скорости превращения  $W_H$  в зерне катализатора к скорости при условиях на поверхности  $W(C_0)$  называется **степенью использования внутренней поверхности  $\eta$** :

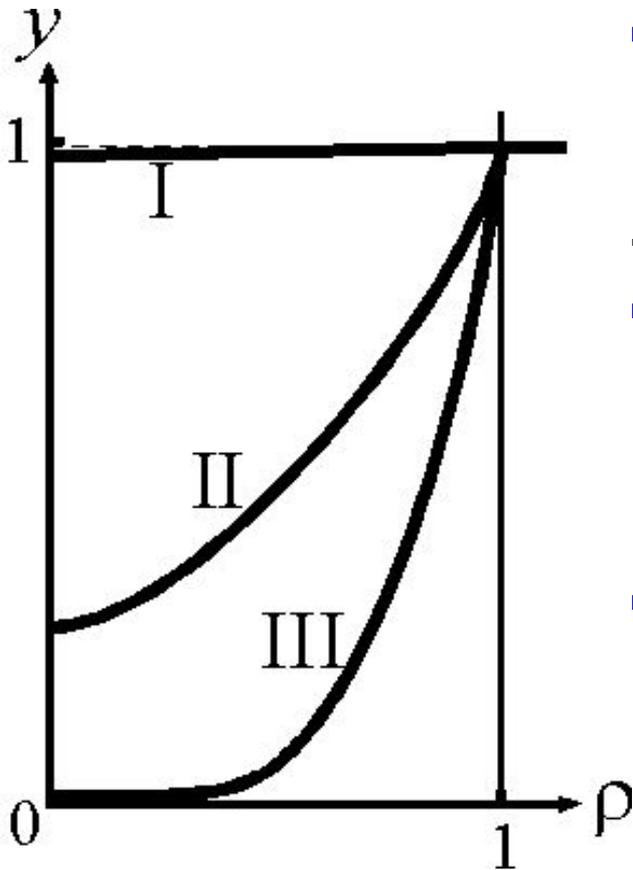
$$\eta = \frac{W_H}{W(c_0)} = \frac{\sqrt{kD_{эф}} \operatorname{th}\varphi \cdot c_0}{R_0 - kc_0} = \frac{\operatorname{th}\varphi}{\varphi}$$

Эта величина показывает эффект от влияния процессов переноса в пористом зерне на скорость превращения в нем и зависит только от одного параметра -  $\varphi$ .

# внутренней поверхности катализатора $\eta$ от параметра $\phi$



# Режимы процесса



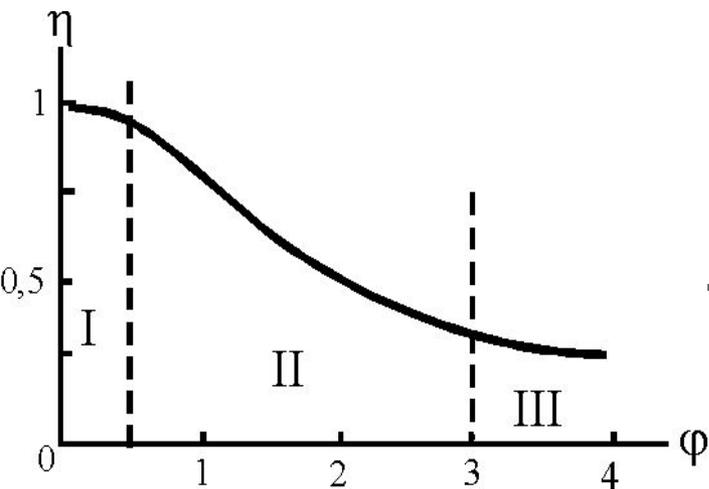
■ Распределение относительной концентрации  $y$  по толщине зерна катализатора в кинетическом (I), переходном (II) и внутридиффузионном (III) режимах

■ Значения параметра  $\Phi$  мало ( $\Phi \rightarrow 0$ ). При этом условии следует: для  $\rho = 0$   $y(0) \approx 1$ , т.е. концентрация в центре пластинки почти такая же, как на поверхности (линия I).

■ Условие  $y(0) \approx 1$  указывает на максимальную движущую силу реакции, лимитирующая стадия – реакция, режим – кинетический.

при  $\Phi \rightarrow 0$   $\eta \approx 1$  и  $W_H \approx W(c_0)$ .

■ Если считать, что  $\eta$  отличается от единицы не более, чем на 7 % (обычная точность кинетических измерений), то кинетический режим будет при  $\Phi < 0,5$  ( $\Phi = 0,5$  - граница кинетического режима).



- Если  $\phi$  велико ( $\phi \rightarrow \infty$ , толстая пластинка), то реагентам трудно достигать середины пластинки.
- При этом следует: для  $\rho = 0$   $y(0) \approx 0$ .

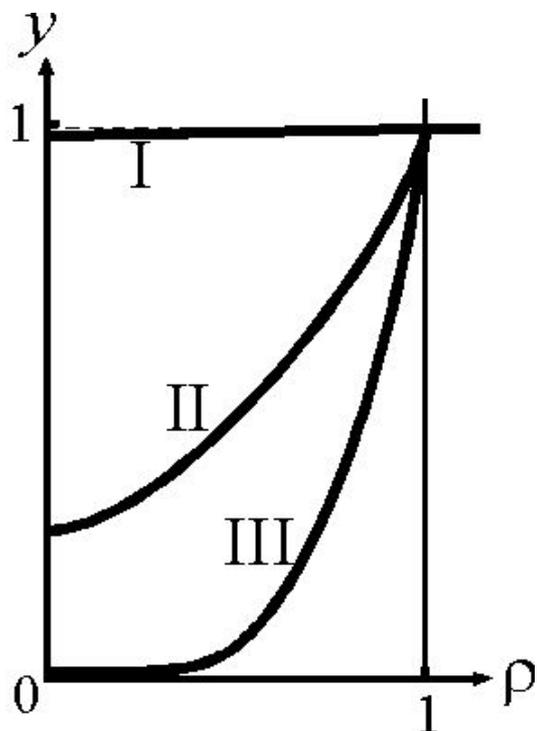
Распределению концентраций отвечает линия III.

Условие  $y(0) \approx 0$  указывает на максимальную движущую силу в процессе переноса, лимитирующая стадия – диффузия в порах катализатора, режим – *внутридиффузионный*.

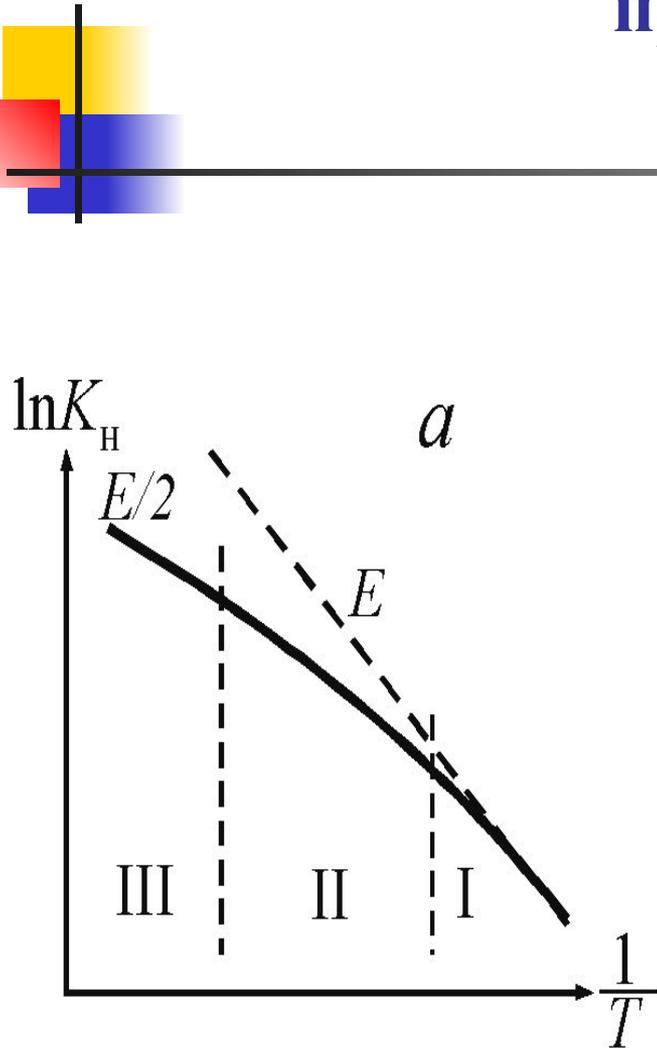
$$\text{При } \phi \rightarrow \infty \quad \eta = \frac{1}{\phi} \rightarrow 0$$

при  $\phi > 3$  - *внутридиффузионный* режим

- Между кинетическим и внутридиффузионным режимами - область *переходного режима* (II).



# Влияние температуры на наблюдаемую скорость превращения $W_H(T)$



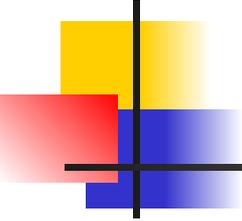
зависимость от температуры:

$$W_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \operatorname{th}\varphi \cdot c_0$$

от температуры зависит константа скорости реакции

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Можно принять, что  $D_{\text{эф}}$  от температуры не зависит.

- 
- 
- Зависимость константы скорости реакции  $k$  (пунктир) и наблюдаемой константы скорости превращения  $K_H$  в пористом зерне катализатора от температуры  $T$  ( $a$ ).
  - В области низких температур  $k$  и  $\phi$  малы, процесс протекает в кинетической области, и  $K_H$  совпадает с  $k$  (правая часть графика  $a$ ).
  - При высоких температурах  $k$  и  $\phi$  – большие по величине, процесс протекает во внутридиффузионной области, при большом  $\phi$   $\text{th}\phi \approx 1$

# Влияние размера зерна катализатора на наблюдаемую скорость превращения $W_H(T)$

Зависимость наблюдаемой константы скорости превращения  $K_H$  в пористом зерне катализатора от размера зерна катализатора  $R_0$  (б).

В кинетической области (малый размер зерна  $R_0$ )  $W_H$  не зависит от  $R_0$ .

Во внутридиффузионной области (большое  $R_0$ ):

$$K_H = \frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{эф}}$$

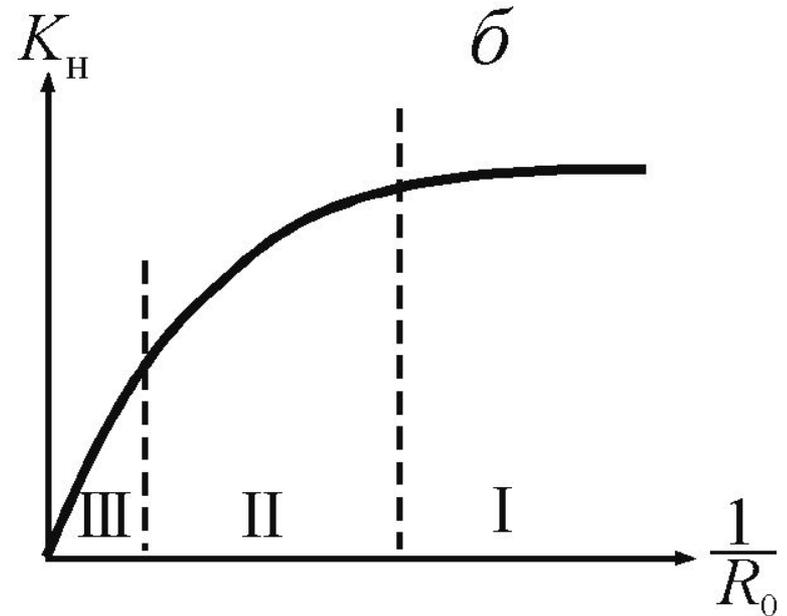
т.е.  $K_H$  обратно пропорциональна  $R_0$ .

В диффузионной области (большие  $R_0$ , левая часть графика)

$K_H$  пропорциональна  $1/R_0$ ;

в кинетическом режиме (малый размер зерна  $R_0$ , правая часть графика)

$W_H$  не зависит от  $R_0$ .



# Влияние формы зерна катализатора на наблюдаемую скорость превращения $W_H(T)$

- В кинетической области концентрация вещества внутри зерна катализатора равна поверхностной,  $\eta = 1$ ,  $W_H = W(c_0)$  и не зависит от формы зерна.
- В диффузионной области концентрация исходного компонента уменьшается почти до нуля вблизи поверхности зерна катализатора.
- Можно представить, что реакция сосредоточена в приповерхностном слое толщиной  $\delta$ , которая не зависит от формы и размера зерна катализатора.
- Реакция протекает в объёме  $S_3 \delta$  при концентрации  $c_0$  ( $S_3$  – наружная поверхность зерна)
- наблюдаемая скорость превращения (отнесенная к единице объёма зерна  $V_3$ )

$$W_H = \frac{S_3 \delta \cdot W(c_0)}{V_3}$$

Введем: *приведенный размер* зерна – отношение его объёма  $V_3$  к наружной поверхности  $S_3$

$$R_{\text{пр}} = \frac{V_3}{S_3}$$

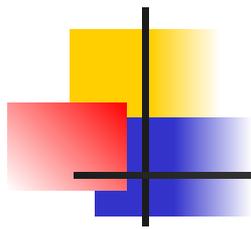
и *приведенный параметр*  $\Phi_{\text{пр}}$

$$\Phi_{\text{пр}} = R_{\text{пр}} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}} \quad \text{или} \quad \Phi_{\text{пр}} = \frac{V_3}{S_3} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}}$$

Используя приведенный параметр  $\Phi_{\text{пр}}$  можно с достаточной точностью рассчитать степень использования внутренней поверхности зерна катализатора любой формы по формуле

$$\eta = \frac{W_{\text{н}}}{W(c_0)} = - \frac{\sqrt{kD_{\text{эф}}}}{R_0} \frac{\text{th}\varphi \cdot c_0}{-kc_0} = \frac{\text{th}\varphi}{\varphi}$$

Можно полагать, что в диффузионной области зависимости  $\eta$  от  $\Phi_{\text{пр}}$  будут совпадать для зерен различной формы.



Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора  $\eta$  в форме пластинки (1) и шара (2) от приведенного параметра  $\Phi_{пр}$  (совпадение  $\eta$  для процессов в зерне катализатора в форме пластинки и в форме шара в диффузионном ( $\Phi_{пр} > 3$ ) и кинетическом ( $\Phi_{пр} < 0,5$ ) режимах)



# Интенсификация процесса

- Температура благоприятно влияет на скорость превращения и в кинетическом режиме ( $W_{\text{н}} \approx W(c_0) \sim k$ ), и во внутридиффузионном режиме ( $W_{\text{н}} \sim \sqrt{k}$ )

$$K_{\text{н}} = \frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 D_{\text{эф}}} e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 D_{\text{эф}}} \cdot e^{-\frac{E}{2RT}}$$

- Уменьшение размера зерна катализатора (дробление) позволяет увеличить скорость превращения в диффузионном и переходном режимах, вплоть до перехода процесса в кинетический режим