

Закономерности управления каталитическими процессами

- ✓ Первой документированной датой, относящейся к явлению «катализ», считается 1480 год, когда один из алхимиков наблюдал образование диэтилового эфира из винного спирта в присутствии серной кислоты (купоросного масла) [1].
- ✓ История катализа, как объекта научных исследований, не превышает 200 лет
- ✓ Первые промышленные каталитические процессы появились около 100 лет назад
- ✓ К середине 80-х годов 20 века порядка 80 % химической продукции изготавливалась каталитическим путем [2]
- ✓ В начале 21 века с помощью катализа получают 85 - 90 % продуктов химической переработки [3].

1. Промышленный катализ в лекциях. Выпуск 1 // под ред. Проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2005. – 136 с.

2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ, М.: Наука, 1986 г., 304 с.

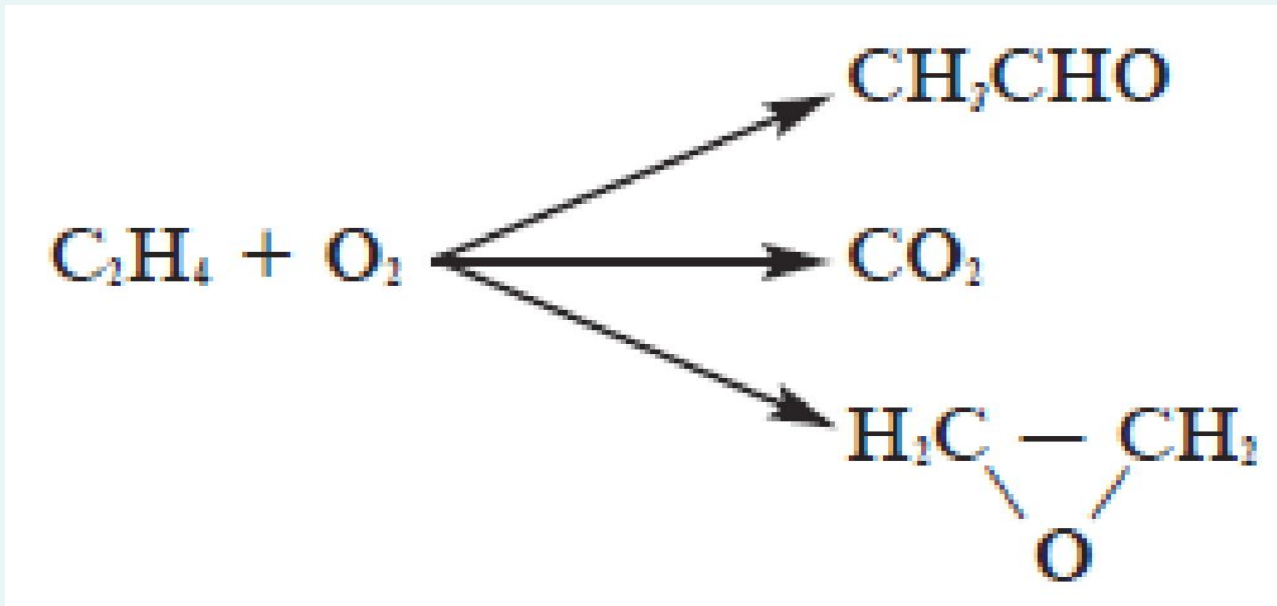
3. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet Copyright _ 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30574-2

- Термин «катализатор» предложен шведским химиком Берцелиусом в 1835 году применительно к веществам которые существенно ускоряют скорость химических реакций, не принимая в реакции видимого участия (как минимум, катализатор не «входит» в состав конечных продуктов реакции).
- Catalysis (греч. καταψισις) – разрушение, таким образом, наиболее близкое значение термина катализатор – «разрушающий», «обладающий разрушительной силой» (исследуемые в то время химические реакции в подавляющем большинстве были именно реакциями разложения [1]). Берцелиус предполагал, что катализаторы обладают особой способностью ослаблять связи между атомами в молекулах, участвующих в реакции, облегчая, таким образом, их взаимодействие.

- Крупнейший отечественный специалист в области катализа Георгий Константинович Боресков сформулировал понятие «катализ» как «...возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав» (1962 год)

Сравним с другой формулировкой:

«Катализ — это избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакции в присутствии веществ (катализаторов) многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с субстратами, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав».



Три термодинамически возможные реакции окисления этилена молекулярным кислородом:

Глубокое окисление – без катализатора при $t > 500^\circ C$, в присутствии катализатора (Pt) при $t \sim 100^\circ C$

Селективное окисление до оксида этилена – только в присутствии катализатора (Ag)

Селективное окисление до ацетальдегида – только в присутствии катализатора ($PdCl_2$)

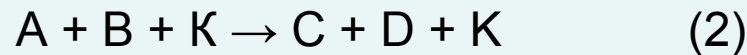
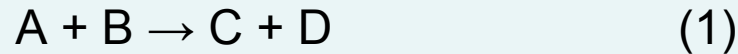
Ускоряющее действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих процесс: катализатор снижает энергию активации процесса в результате изменения реакционного пути



энергия активации каталитической реакции $E_{A,K} <$ энергии активации той же реакции в отсутствии катализатора E_A

наличие катализатора не влияет на величину изменения энергии Гиббса химической реакции.

рассмотрим одну и ту же реакцию, протекающую не каталитически и в присутствии катализатора:



A, B – исходные вещества, C, D – продукты реакции, K – катализатор

Изменение энергии Гиббса химической реакции это сумма энергий Гиббса образования реагентов и продуктов, с учетом величины и знака стехиометрических коэффициентов (плюс для продуктов, минус для реагентов):

$$\Delta G_1 = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_C + \Delta G_D + \Delta G_K - \Delta G_A - \Delta G_B - \Delta G_K$$

как видно

$$\Delta G_1 = \Delta G_2$$

Следствия:

1. Использование катализатора не может вызвать термодинамически невозможную реакцию (Если $\Delta G > 40$ кДж/моль)

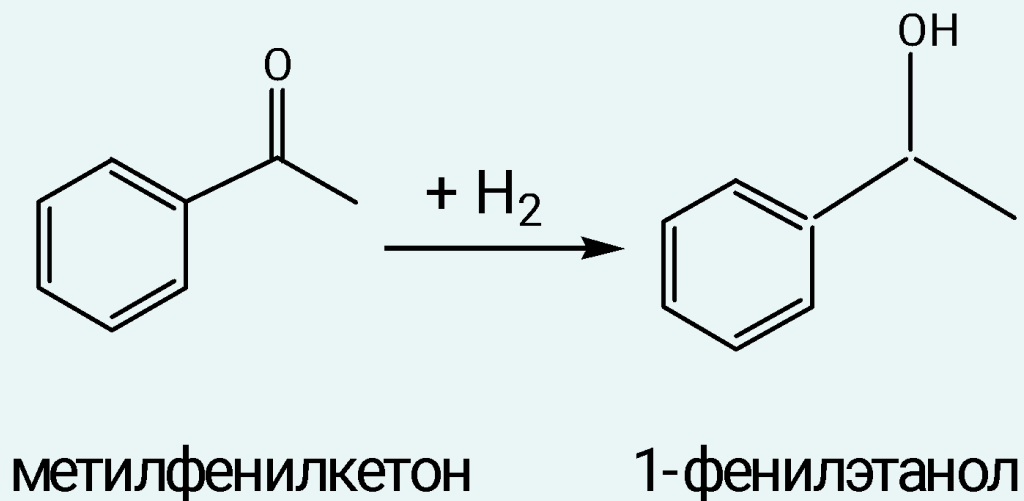
2. Катализатор не изменяет величину константы равновесия, то есть не влияет на положение равновесия обратимой реакции.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$$

3. Катализатор способствует более быстрому достижению равновесия, как со стороны исходных реагентов (слева), так и со стороны продуктов реакции (справа), потому что в равной степени ускоряет прямую и обратную реакции

В зависимости от фазового состояния катализатора и реагентов различают 8 *катализ гомогенный и гетерогенный*. Преимущества и недостатки этих двух видов катализа обобщены в таблице:

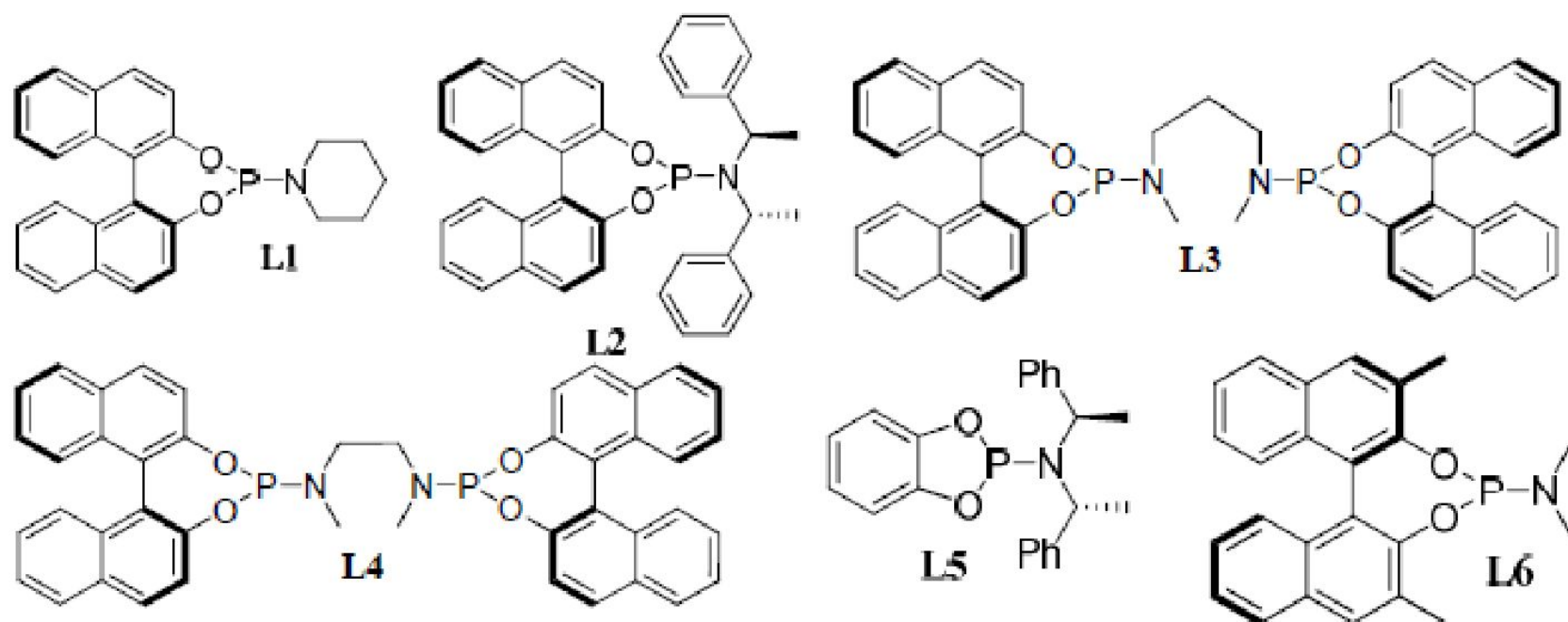
| Характеристика | Гомогенный катализ | Гетерогенный катализ |
|---|---|--|
| Система | жидкая среда с растворенным катализатором, редко газообразные реагенты и газообразный катализатор | жидкая или газовая среда и твердый катализатор |
| Селективность катализатора | высокая | ниже, чем у гомогенного катализатора |
| Влияние диффузии | отсутствует | необходимо создать условия для интенсификации массообменных процессов |
| Теплообмен с окружающей средой | легко организуемый | сложно организуемый |
| Выделение катализатора из реакционной смеси | сложный и дорогостоящий способ (например, дистилляция) | простой и относительно недорогой способ (например фильтрование) или вообще не требуется в случае реактора с неподвижным слоем катализатора |



При гидрировании в присутствии гетерогенного катализатора на основе меди образуется рацемат – эквимольная смесь (+) и (-) изомеров 1-ФЭТ

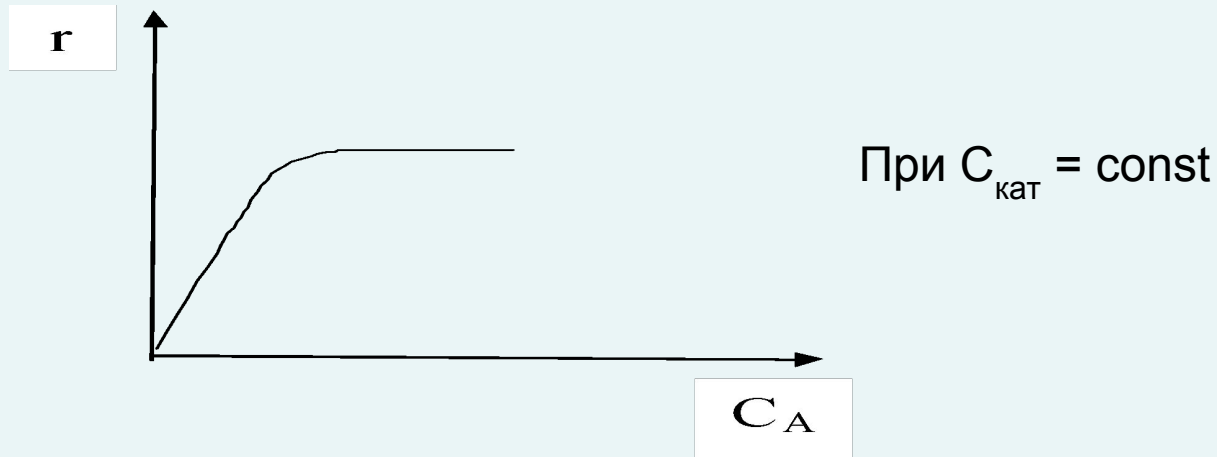
При использовании в этой реакции гомогенного катализатора можно получить с высоким выходом индивидуальный оптический изомер (смотри таблицу на следующем слайде)

| | Ligand | Diamine | Conversion ^a (%) | Ee ^a (%) |
|---|--------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| 1 | (<i>S</i>)-Binap | (<i>S,S</i>)-DPEN | 100 | 87 (<i>R</i>) |
| 2 | (<i>S</i>)-L1 | (<i>S,S</i>)-DPEN | 100 | 52 (<i>R</i>) |
| 3 | (<i>S,RR</i>)-L2 | (<i>S,S</i>)-DPEN | 100 | 41 (<i>R</i>) |
| 4 | (<i>S</i>)-L3 | (<i>S,S</i>)-DPEN | 50 | 12 (<i>R</i>) |
| 5 | (<i>S</i>)-L4 | (<i>S,S</i>)-DPEN | 20 | 10 (<i>R</i>) |
| 6 | (<i>R,R</i>)-L5 | (<i>R,R</i>)-DPEN | 40 | rac. |
| 7 | (<i>R</i>)-L6 | (<i>R,R</i>)-DPEN | 100 | 90 (<i>S</i>) |
| 8 | (<i>R</i>)-L7 | (<i>R,R</i>)-DPEN | 100 | 97 (<i>S</i>) |

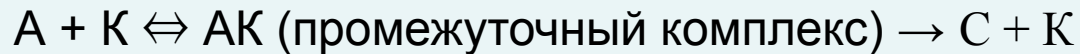


Методы управления гомогенно-каталитическими процессами:

Мало отличаются от приемов интенсификации гомогенных некаталитических процессов, хотя участие катализатора в процессе вносит свою специфику. Например, известно, что согласно закону действующих масс, скорость реакции должна возрастать пропорционально концентрации реагирующих веществ. Однако в гомогенно-каталитическом процессе $A \rightarrow C$ возможен случай, когда скорость реакции, увеличиваясь по мере увеличения концентрации реагента, достигает некоторой величины и перестает изменяться:



Причиной этого является то, что общая скорость процесса лимитируется стадией разрушения промежуточного комплекса катализатора с реагентом A :



Скорость разрушения комплекса зависит от его концентрации, которая, в свою очередь, зависит от концентрации катализатора. При каком-то соотношении концентрации реагента и катализатора ($C_{\text{кат}}/C_A$), весь катализатор связывается в комплекс, и дальнейшее увеличение концентрации реагента на концентрации каталитического комплекса не сказывается.

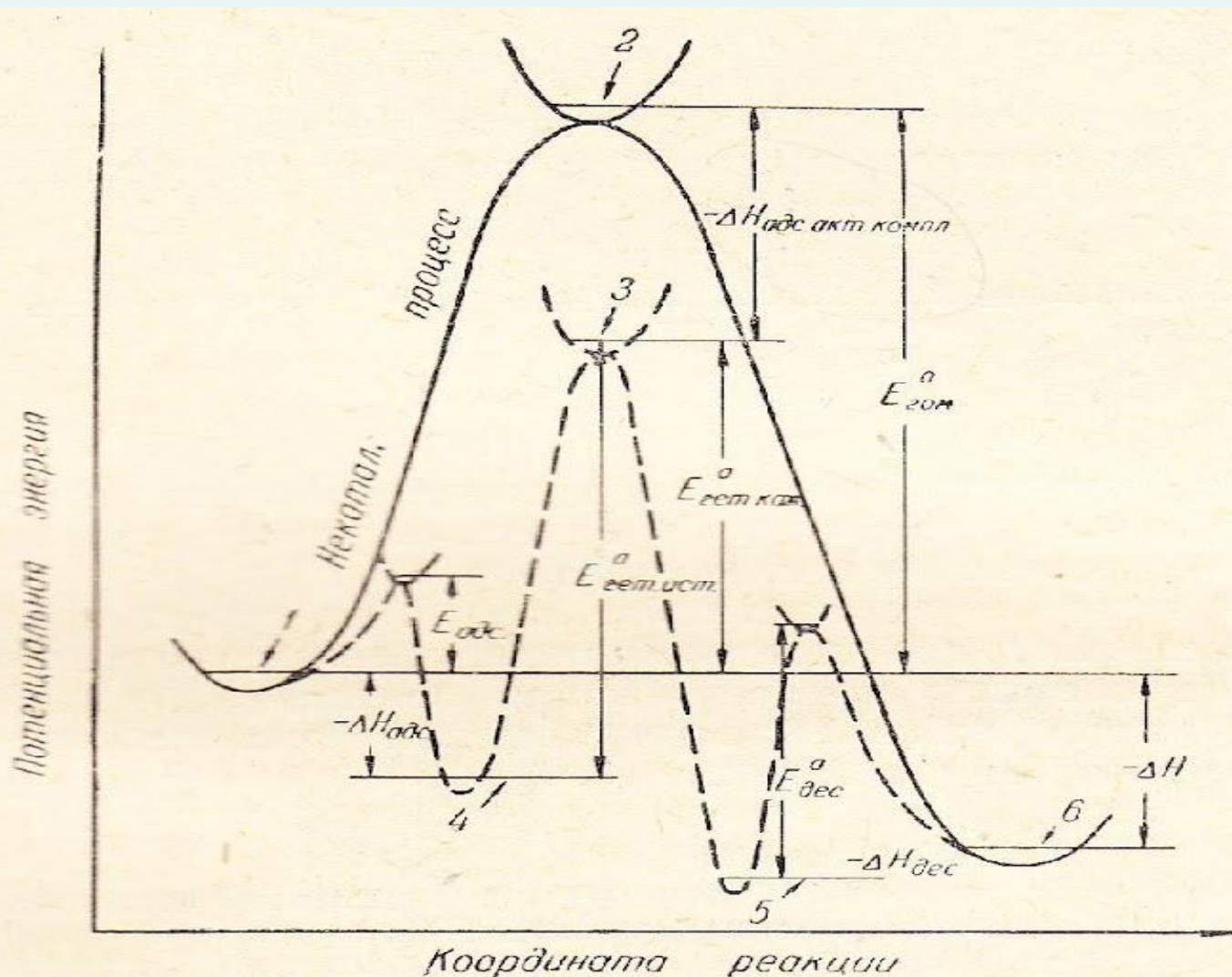


Рис. 67. Сравнение профилей пути некаталитической гомогенной и каталитической гетерогенной реакции: 1 — исходные вещества; 2 — гомогенный активный комплекс; 3 — адсорбированный активный комплекс; 4 — адсорбированные исходные вещества; 5 — адсорбированные продукты реакции; 6 — конечные продукты



Скелетный никель-алюмо-титановый катализатор
-активируется обработкой растворами щелочей
- катализатор жидкофазного гидрирования, например ненасыщенных жирных кислот



Цементный медно-никелевый катализатор ГТТ

-активируется обработкой в атмосфере водорода при температурах $\sim 300^{\circ}\text{C}$

- назначение очистка газовых потоков от озона, может использоваться как катализатор гидрирования непредельных УВ, карбонильной группы до спиртовой



Алюмо-никель молибденовый катализатор
-активируется обработкой сероводородом в восстановительной атмосфере
- назначение газофазное гидрирование непредельных и гидрогенолиз серусодержащих углеводородов в составе жидких продуктов пиролиза или при гидроочистке нефтяных фракций



- Алюмо-кобальт молибденовый катализатор
- активируется обработкой сероводородом в восстановительной атмосфере
 - назначение газофазное гидрирование непредельных и гидрогенолиз серусодержащих углеводородов в составе жидких продуктов пиролиза или при гидроочистке нефтяных фракций
 - используется в комбинации с алюмо-никель молибденовым катализатором



Палладий алюмооксидный катализатор ($\text{Pd}/\text{гамма-}\text{Al}_2\text{O}_3$)
-активируется обработкой в атмосфере водорода при повышенной температуре
- назначение жидкофазное гидрирование непредельных УВ

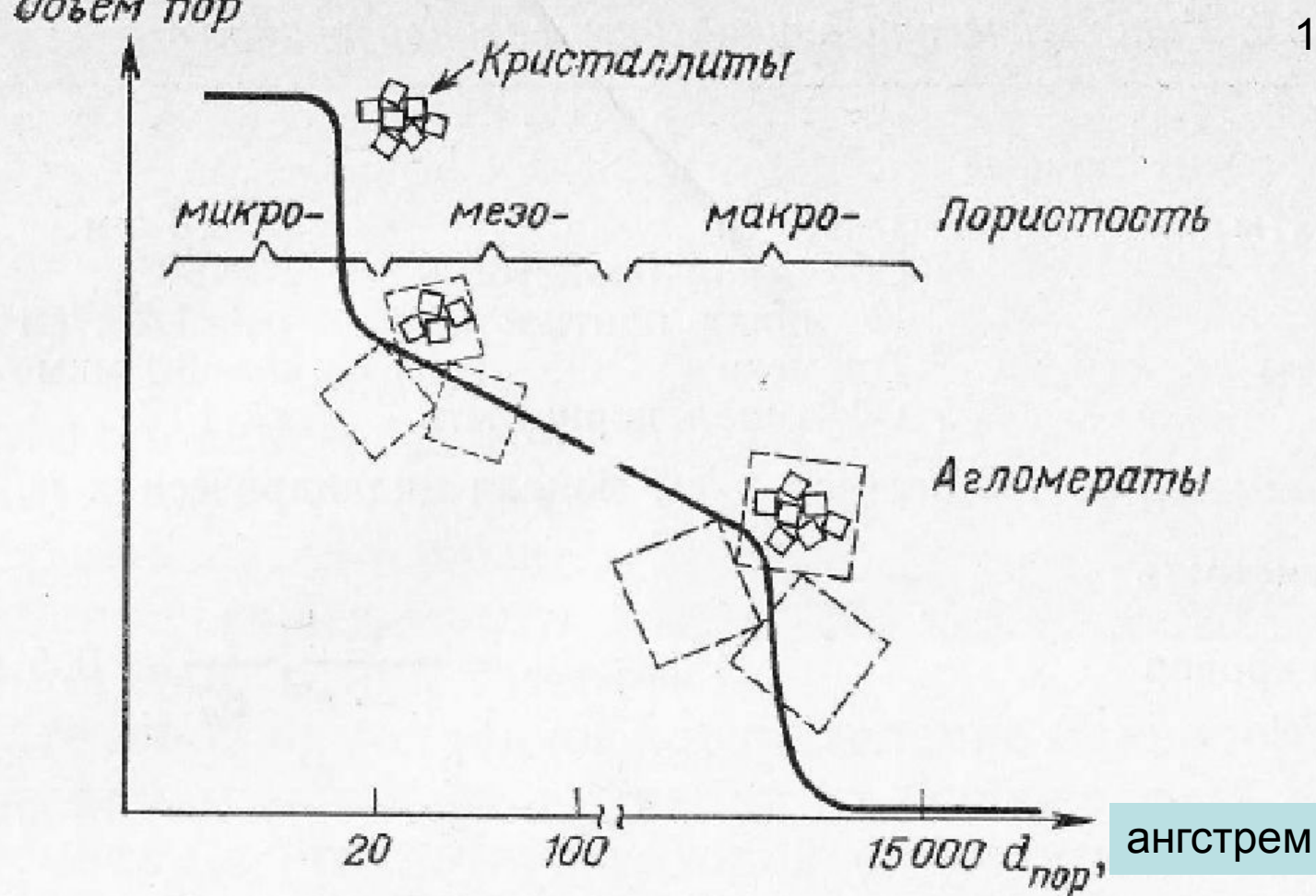
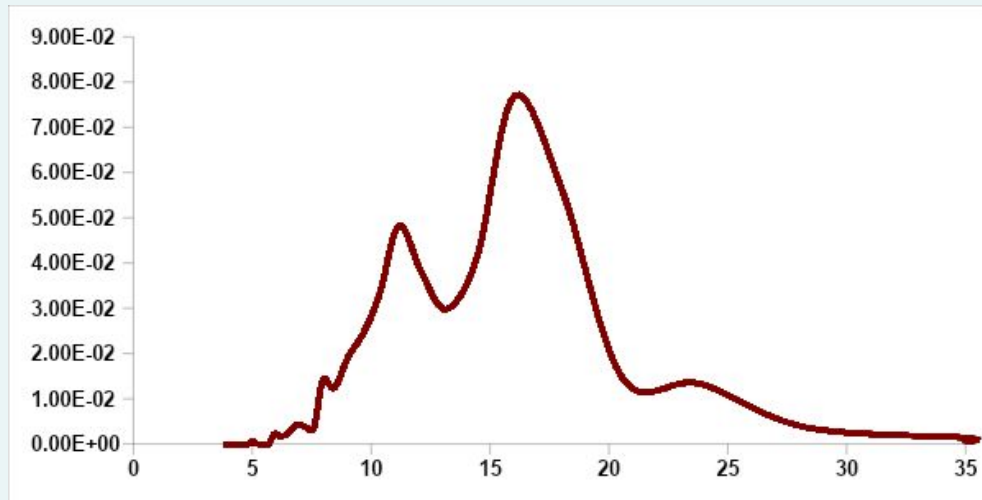
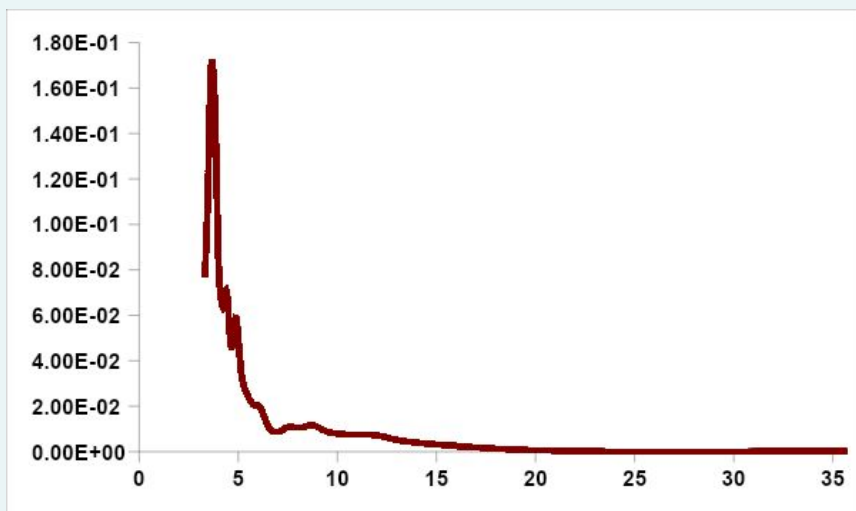
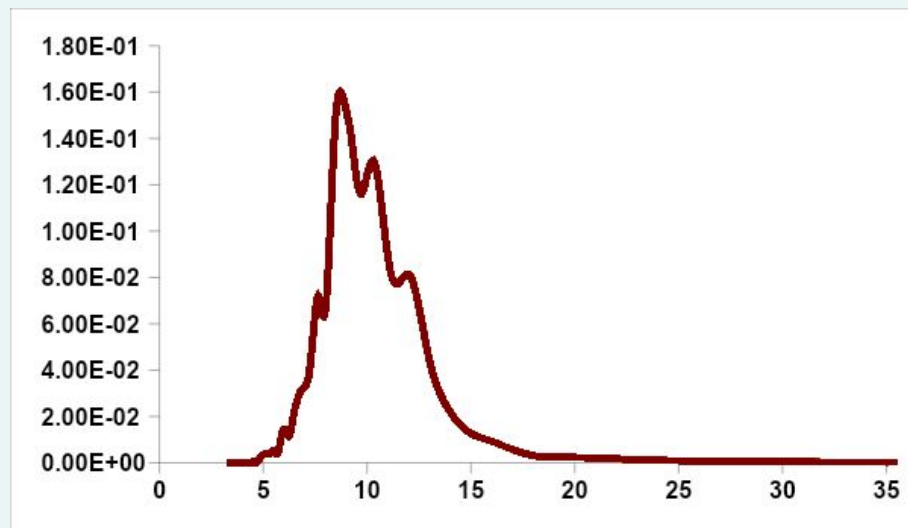
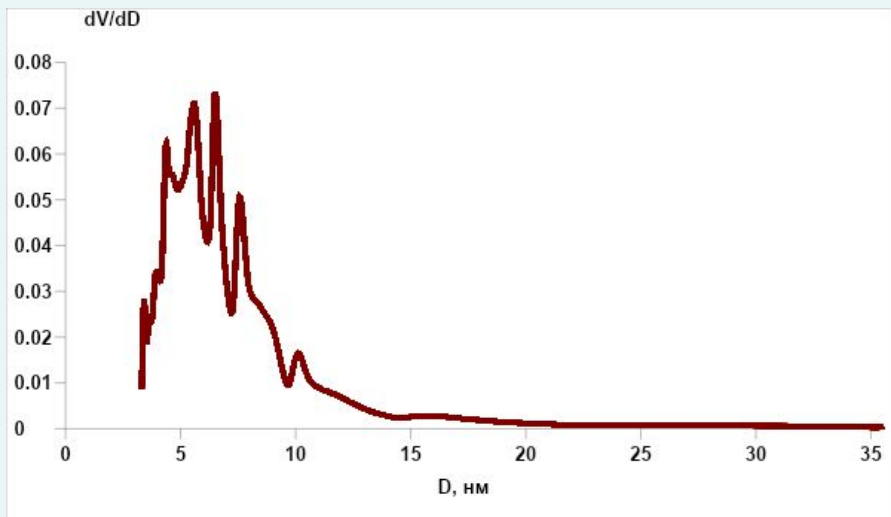


Рис. 2.19. Кривая распределения пористости

Микропоры - диаметр пор менее 2 нм (20 ангстрем)

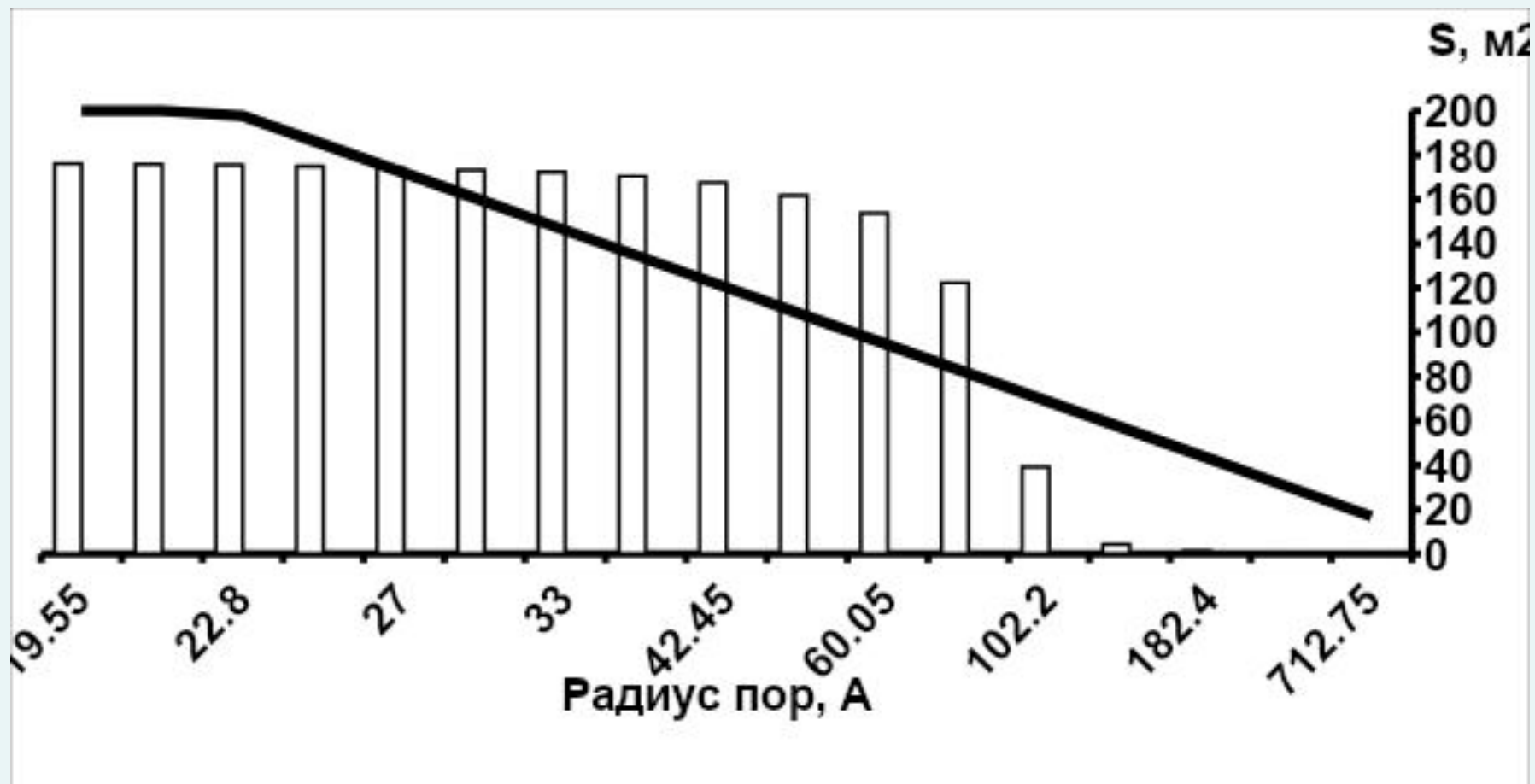
Мезопоры - от 2 до 50 нм (20 – 500 ангстрем)

Макропоры – свыше 50 нм (500 ангстрем)



Распределение пор по размерам

Зависимость суммарной поверхности S катализатора от радиуса пор,
пор,
(гамма-оксид алюминия)



Стадии гетерогенно-каталитической реакции $A \text{ (газ)} \rightarrow B \text{ (газ)}$

Выделяем следующие
элементарные стадии:

1 – внешняя диффузия молекул
реагента из ядра потока к поверхности
катализатора через пограничный слой
газа δ ;

2 – внутренняя диффузия молекул
реагента в порах катализатора;

3 – хемосорбция (или
активированная адсорбция) молекул
реагента на поверхности катализатора с
образованием поверхностных химических
соединений (активированных комплексов);

4 – перегруппировка атомов с
образованием поверхностного комплекса
«продукт-катализатор» (собственно
химическая реакция);

5 – десорбция молекул продукта с
поверхности;

6 – внутренняя диффузия молекул
продукта в порах катализатора;

7 – внешняя диффузия молекул
продукта от поверхности катализатора в
ядро потока через пограничный слой.

Стадии 3, 4, 5 являются
химическими, 1, 2, 6, 7 – массообменными
(диффузионными).

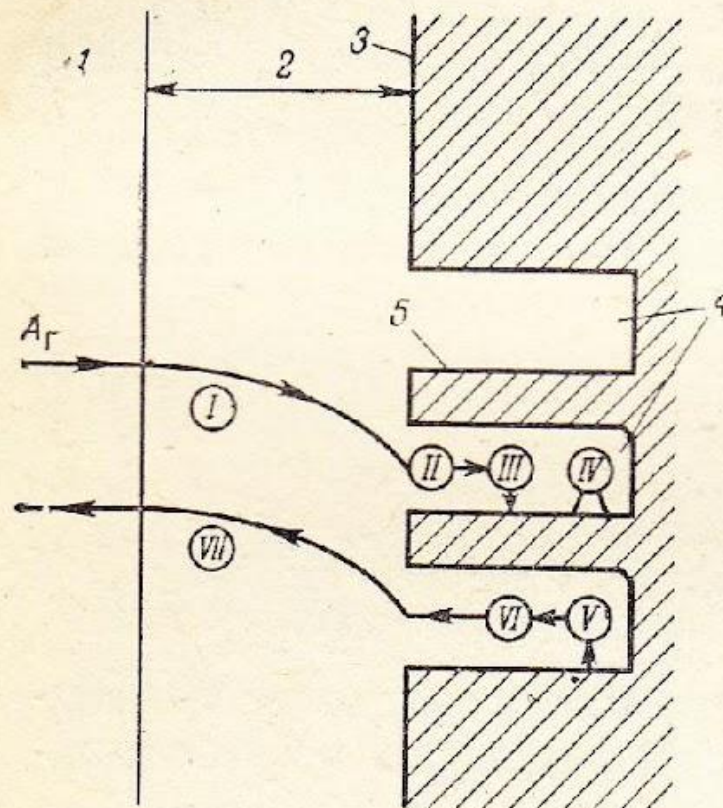


Рис. IV.2. Элементарные стадии
гетерогенного катализа:

1 – турбулентный поток газа; 2 – пограничный слой газа; 3 – наружная поверхность катализатора; 4 – поры катализатора; 5 – внутренняя поверхность пор; I – внешняя диффузия; II – внутренняя диффузия; III – активированная адсорбция; IV – перегруппировка атомов на поверхности; V – десорбция продукта; VI – внутренняя диффузия продукта; VII – внешняя диффузия продукта.

адсорбция – явление поглощения вещества из газовой или жидкой фазы поверхностным слоем жидкости или твёрдого тела; поглощаемое вещество называется адсорбатом, поглощающее вещество – адсорбентом; в зависимости от характера взаимодействия между молекулой адсорбата и адсорбентом адсорбцию принято подразделять на физическую адсорбция и хемосорбцию

| Характеристика | Физическая адсорбция | Хемосорбция |
|--|--|--|
| Чем обусловлена | силами межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-ваальсовым взаимодействием и водородной связью) | химическим взаимодействием адсорбата и адсорбента |
| Прочность связи адсорбата и адсорбента | слабая | сильная |
| Тепловой эффект | близок к теплоте сжижения газообразного адсорбата 8 – 25 кДж/моль | ~ 40 – 200 кДж/моль |
| Обратимость адсорбции | всегда обратима | часто необратима |
| Перемещение молекул адсорбата по поверхности | перемещаются | не перемещаются (хемосорбция является локализованной) |
| С ростом температуры | снижается | увеличивается |

В зависимости от того, какая из стадий гетерогенно-каталитического процесса является лимитирующей, различают *три основные области его протекания*:

Внешнедиффузионная область – реакция протекает только на внешней поверхности катализатора, реализуется в условиях когда скорость химической реакции намного больше скорости диффузии из объема фазы к наружной поверхности катализатора;

Кинетическая область – реакция протекает на всей внутренней поверхности катализатора, реализуется когда скорость диффузии реагента из объема к наружной поверхности катализатора и скорость диффузии в порах катализатора много больше скорости химической реакции;

Внутридиффузионная область – скорость химической реакции соизмерима со скоростью диффузии в порах катализатора, реакция протекает только на части внутренней поверхности катализатора

| Показатель | Область протекания реакции | | |
|--|--|--|---------------|
| | внешнедиффузионная | внутридиффузионная | кинетическая |
| Перепад температуры между реакционной смесью и катализатором | значительный | незначительный | отсутствует |
| Влияние линейной скорости потока на скорость процесса (при постоянной объемной скорости) | влияет | не влияет | не влияет |
| Влияние изменения размера гранул катализатора на скорость процесса | влияет (при уменьшении размера гранул скорость возрастает) | влияет (при уменьшении размера гранул скорость возрастает) | не влияет |
| Влияние температуры на скорость реакции | слабое | слабое | сильное |
| Энергия активации | для газов 4 – 13 кДж/моль для жидкостей 8 – 20 кДж/моль | $E = 0,3 \div 0,5 E_{кин}$ | $E = E_{кин}$ |

Для интенсификации процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, используются такие инструменты управления, которые увеличивают скорость массопередачи в пограничном слое: повышение линейной скорости подачи реагентов, увеличение удельной поверхности контакта фаз (например, использование движущегося и «кипящего» слоя катализатора и др.).

В случае *внутридиффузионной области* лимитирующей является стадия движения молекул внутри пор. Это движение зависит от размера пор. В широких порах перенос вещества описывается законами молекулярной диффузии (молекулы чаще сталкиваются между собой, чем со стенкой). В узких порах увеличивается вероятность ударов молекул о стенки канала, скорость движения зависит от диаметра этого канала, то есть описывается другими законами.

Во внутридиффузионной области химическая реакция и диффузия протекают одновременно, поэтому эту область можно назвать переходной между кинетической и внешнедиффузионной; на скорость процесса оказывают влияние как кинетические, так и диффузионные факторы.

Внутридиффузионное торможение можно «снять» путем увеличения диаметра пор и (или) уменьшения их длины (уменьшая размер гранулы катализатора или используя гранулы с отверстиями).

Кинетическая область является наиболее благоприятной для ведения гетерогенно-каталитического процесса: работает вся поверхность катализатора, выделяющееся тепло легко отводится, достигается высокая селективность процесса. Скорость процесса равна скорости химической реакции.

Для ускорения процесса, протекающего в кинетической области, используют кинетические факторы.



КАТАЛИЗАТОР НТК-11 (ТУ-113-03-0209515-66-99)

| | |
|---|---|
| Состав исходного сплава, %-мас. | медь 50 |
| | алюминий 45 |
| | цинк 5 |
| Форма гранул | Близкая к сферической |
| Размер гранул, мм | 4 ± 1 |
| Насыпная плотность, кг/м³ | 2400 ± 100 |
| Активация | обработка водным раствором NaOH при $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ |

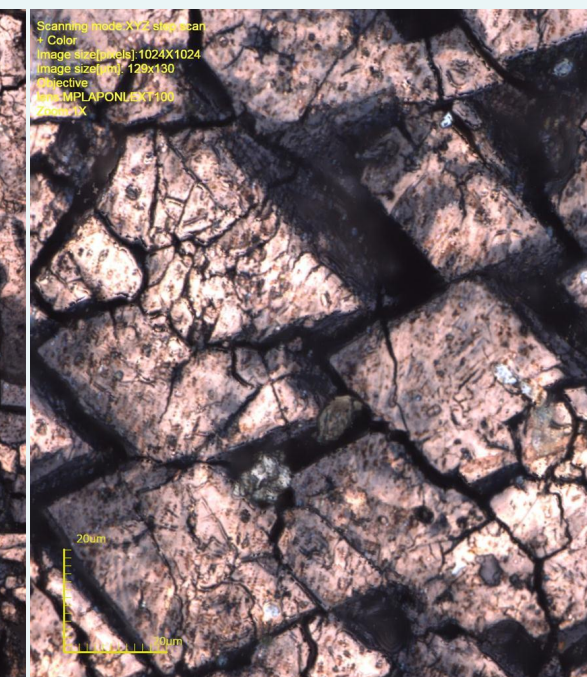
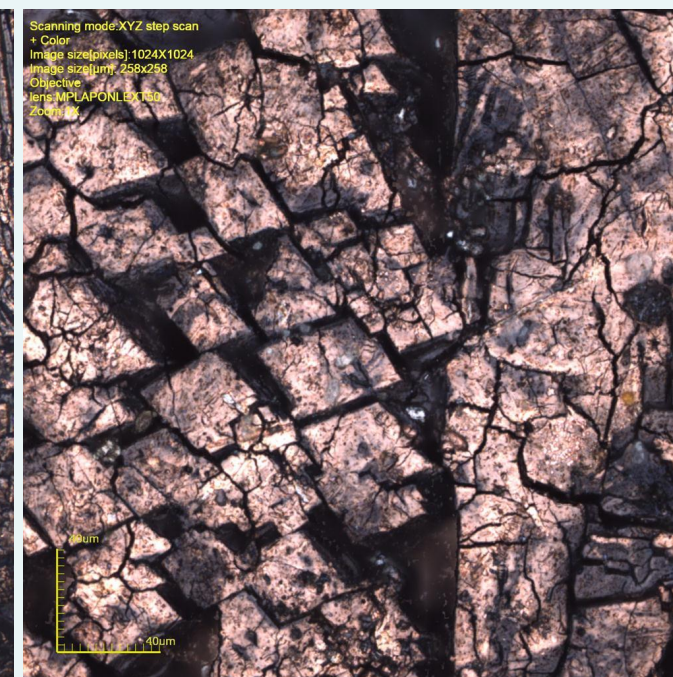
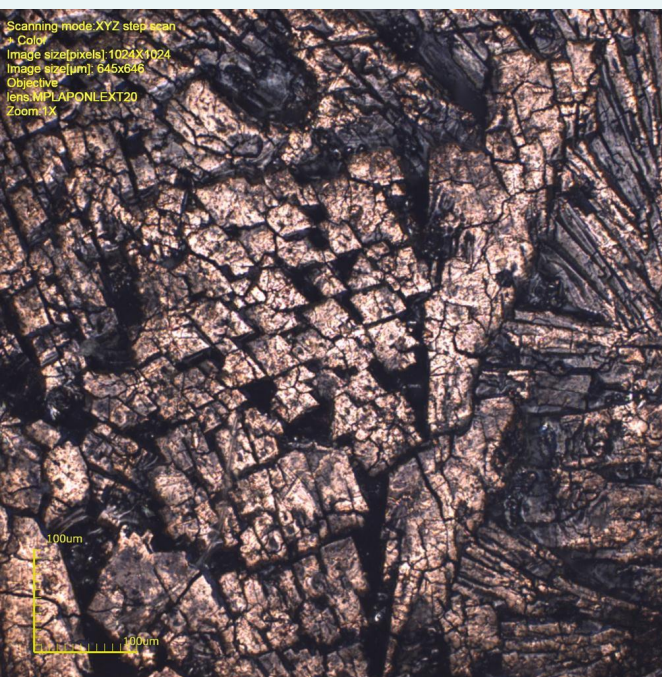
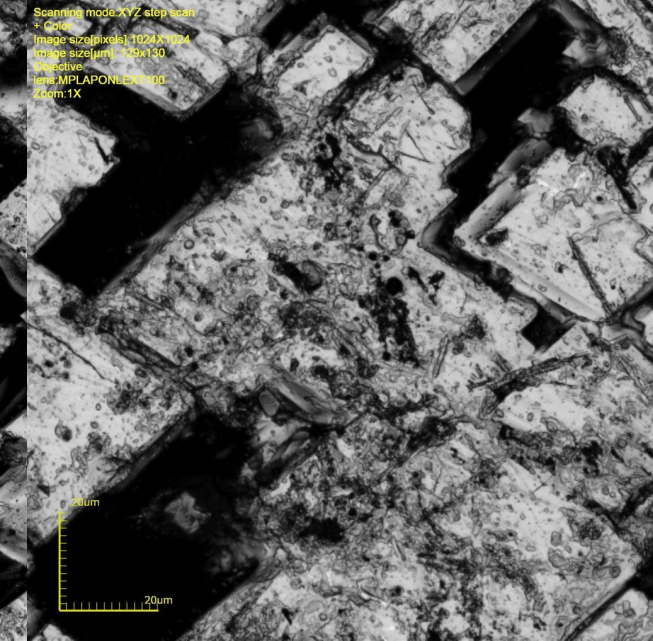
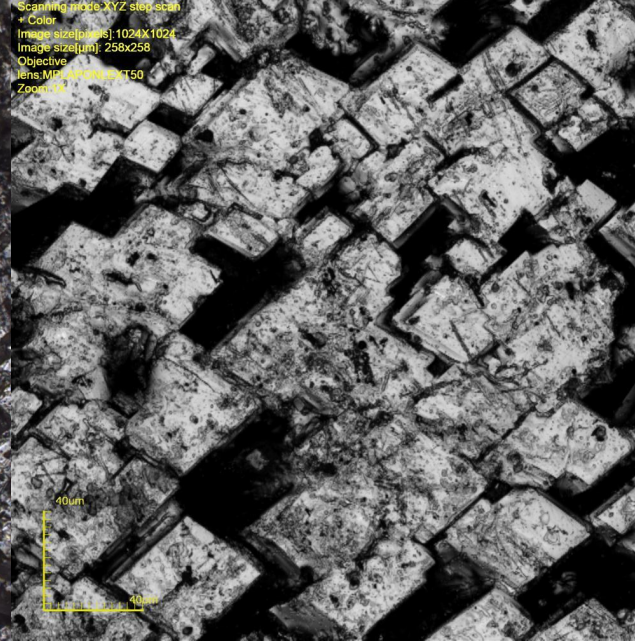
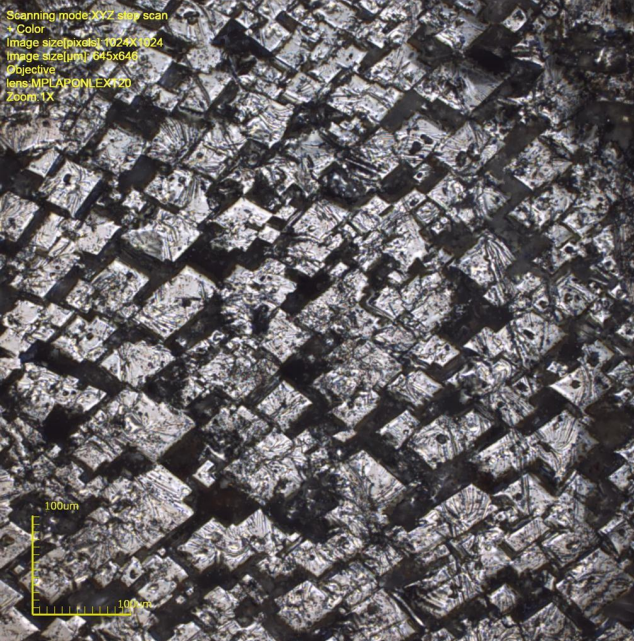
Исходный сплав

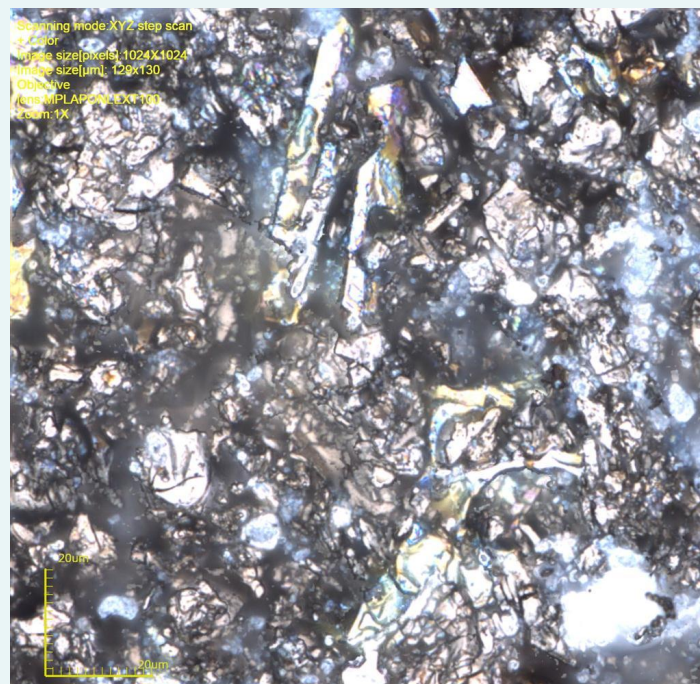
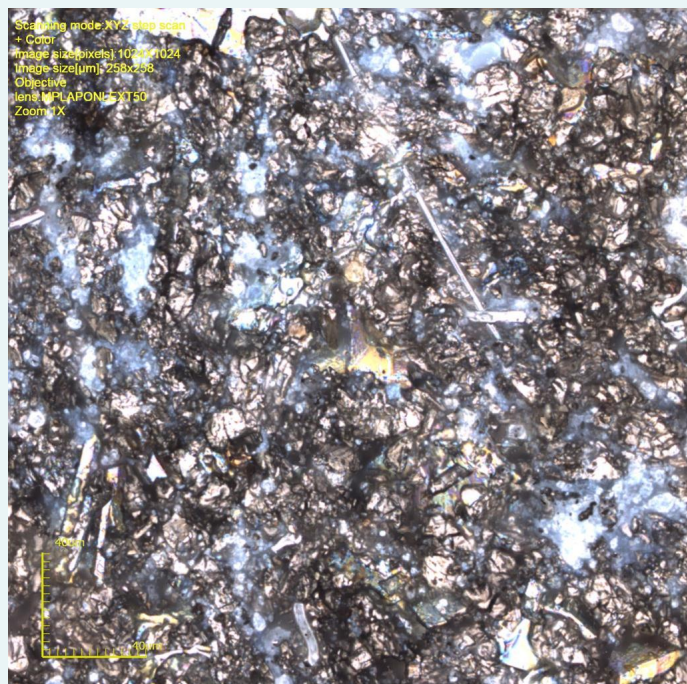
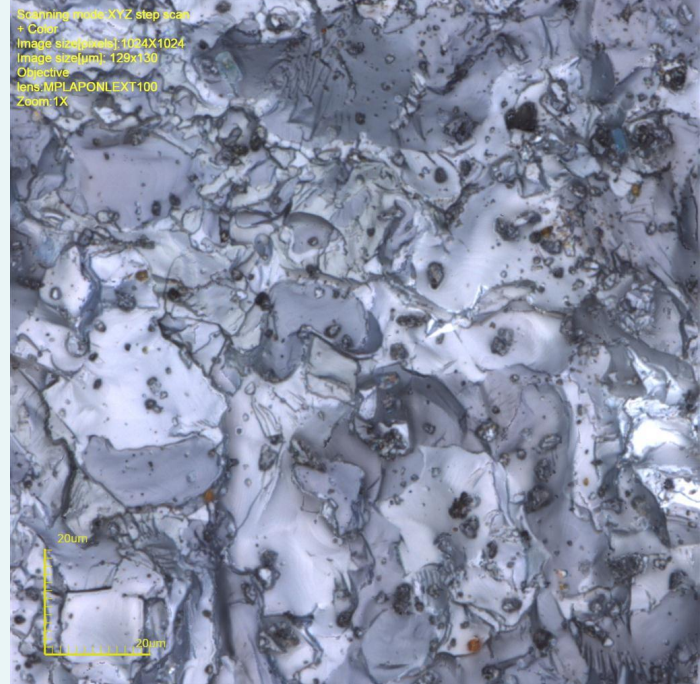
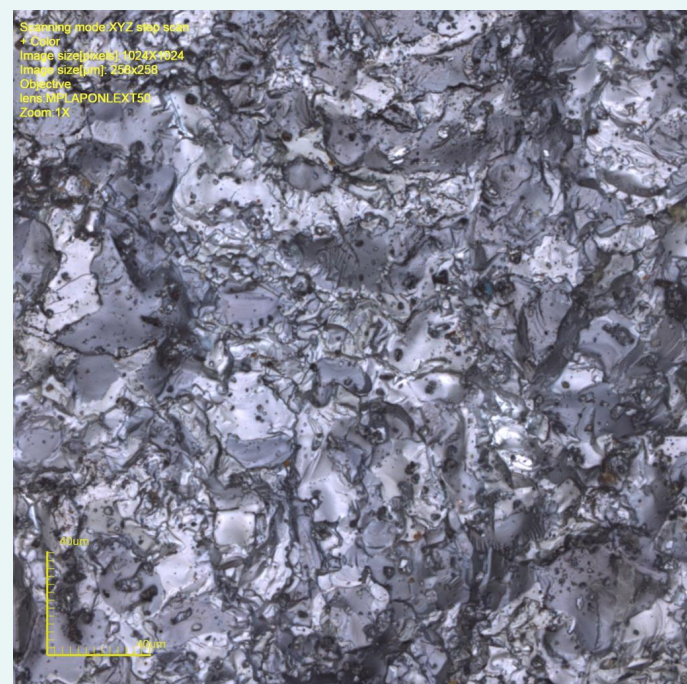


После выщелачивания

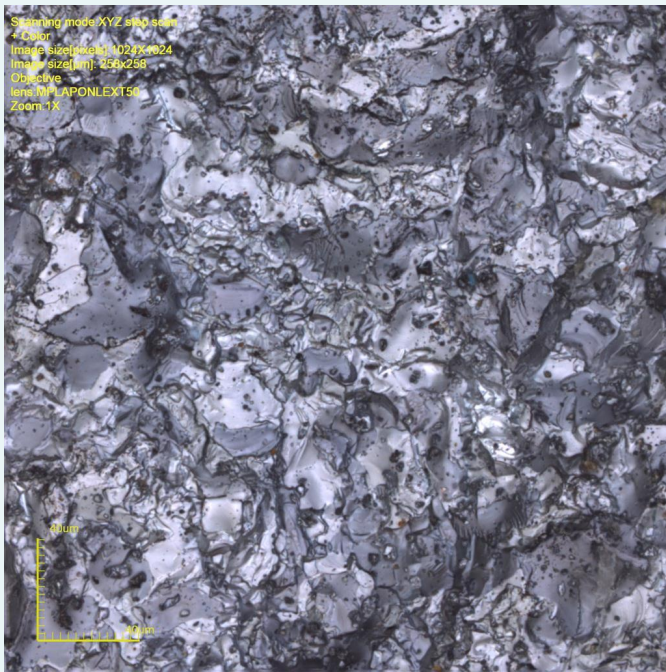




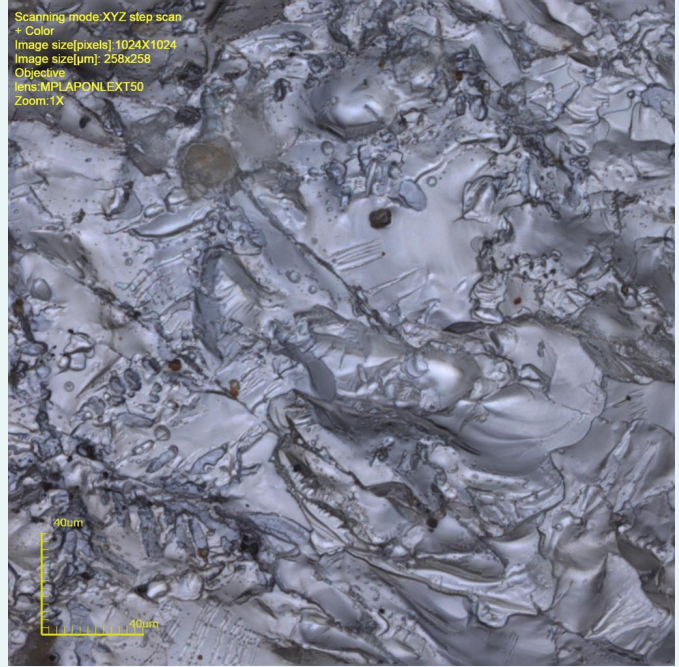




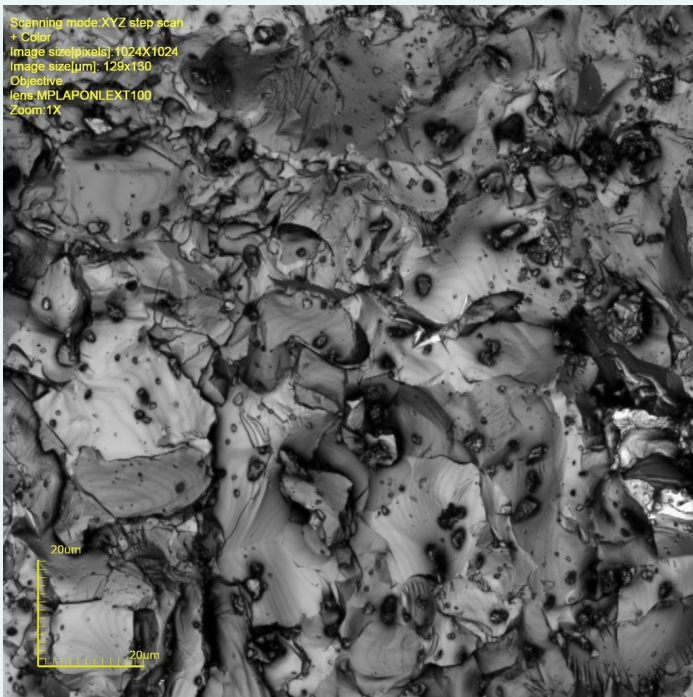
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024x1024
Image size[μm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X



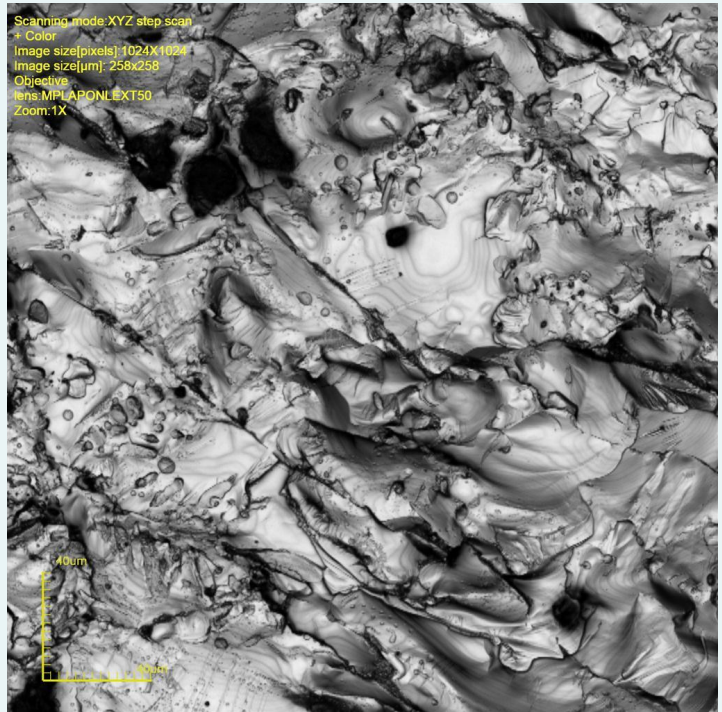
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X



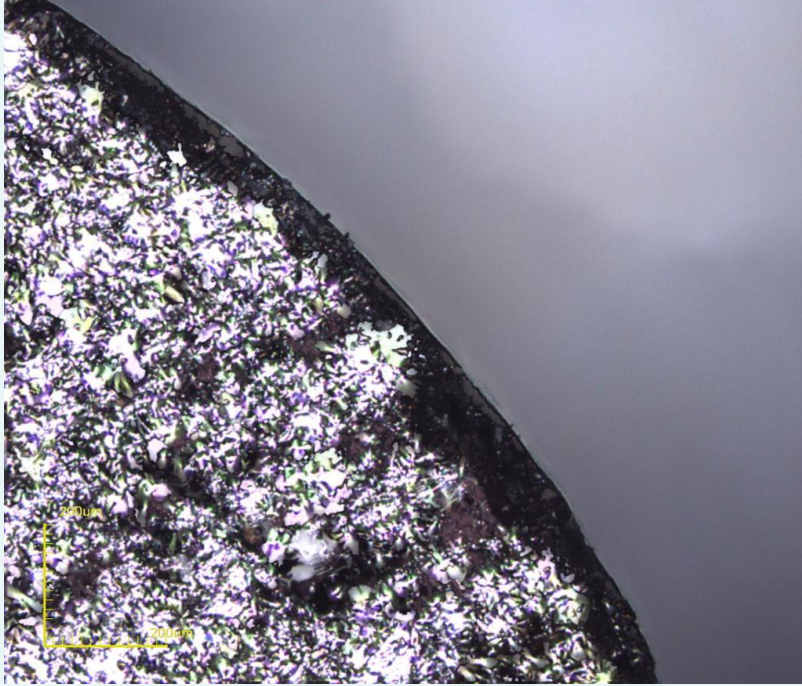
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X



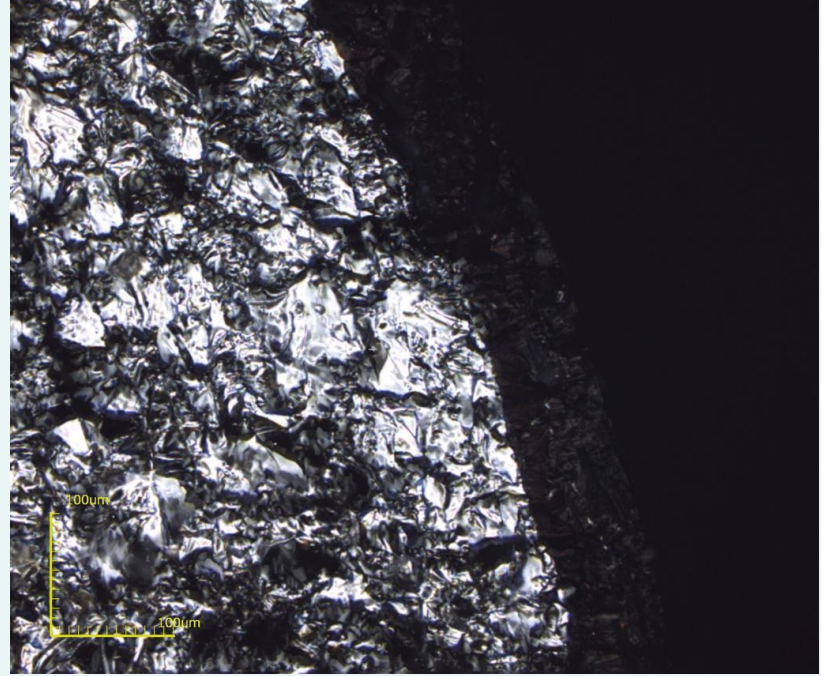
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X



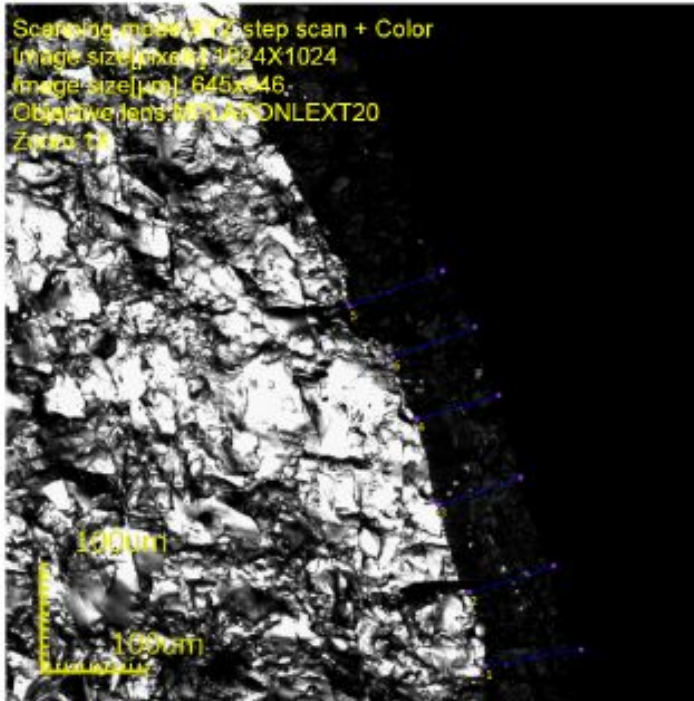
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 1280x1282
Objective lens:MPLFLN10
Zoom:1X



Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 645x646
Objective
lens:MPLAPONLEXT20
Zoom:1X



Report Title



User ID: ADMIN
User name: Administrator
Description: FIRST ADMINISTRATOR
USER

cu sk x20
[Acquisition parameters]
Scanning mode: XYZ step scan + Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[μm]: 645x646
Objective lens: MPLAPONLEXT20x
Zoom: 1x
DIC: Off

Comment

| | No. | Result | Distance[μm] | File name |
|-------------------------------------|-----|--------|--------------|-----------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 1 | | 90.415 | cu sk x20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 2 | | 81.796 | cu sk x20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 3 | | 79.658 | cu sk x20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 4 | | 78.658 | cu sk x20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 5 | | 92.001 | cu sk x20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 6 | | 80.492 | cu sk x20 |
| Count | | | 6 | 6 |
| Average | | | 83.837 | |
| Min. | | | 78.658 | |
| Max. | | | 92.001 | |
| Range | | | 13.343 | |
| σ | | | 5.823 | |
| 3σ | | | 17.470 | |
| Tolerance | | | Off | Off |
| Upper tolerance | | | 0 | |
| Standard | | | 0 | |
| Lower tolerance | | | 0 | |