

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. καταψισ) – 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».

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

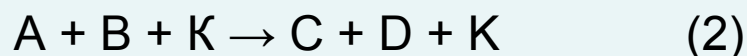
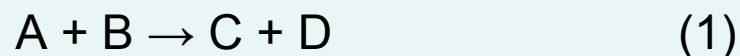
Ускоряющее действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих процесс: катализатор снижает энергию активации процесса в результате изменения реакционного пути



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)

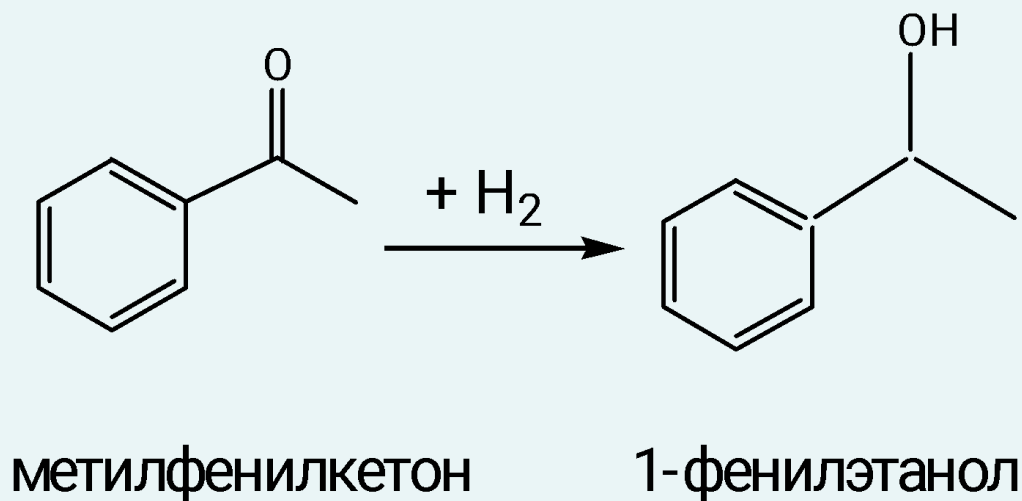
2. Катализатор не изменяет величину константы равновесия, то есть не влияет на положение равновесия обратимой реакции.

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

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:

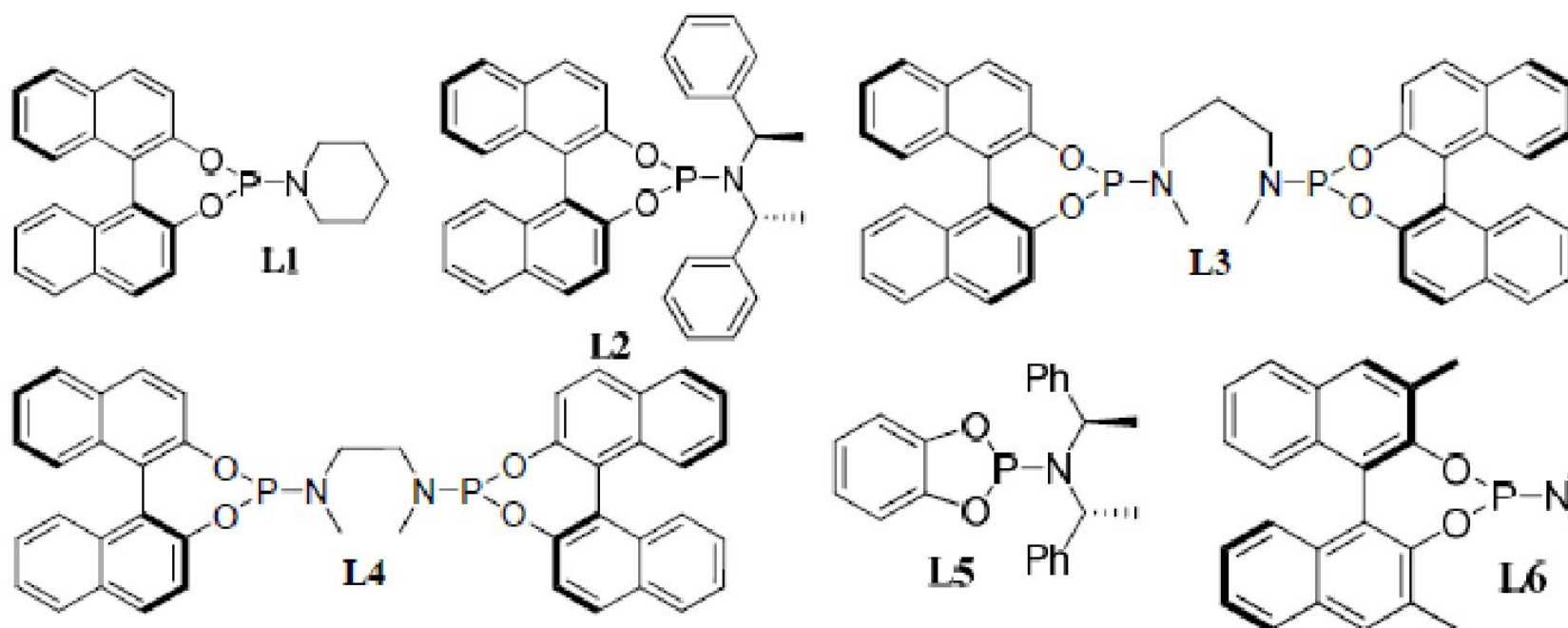
Характеристика	Гомогенный катализ	Гетерогенный катализ
Система	жидкая среда с растворенным катализатором, редко газообразные реагенты и газообразный катализатор	жидкая или газовая среда и твердый катализатор
Селективность катализатора	высокая	ниже, чем у гомогенного катализатора
Влияние диффузии	отсутствует	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

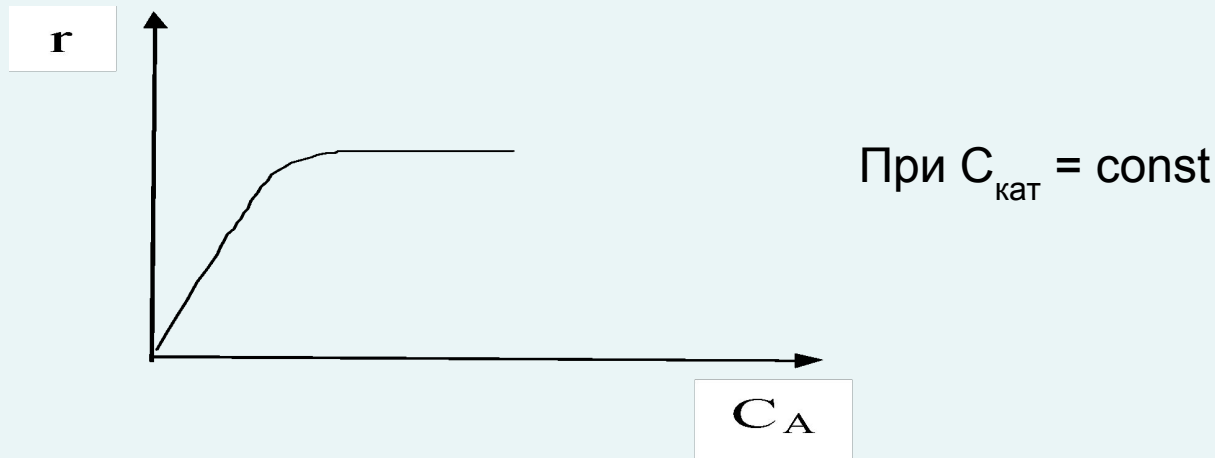
При использовании в этой реакции гомогенного катализатора можно получить с высоким выходом индивидуальный оптический изомер (смотри таблицу на следующем слайде)

	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>)

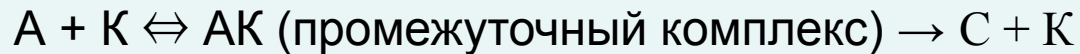


Методы управления гомогенно-каталитическими процессами:

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 А:



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.

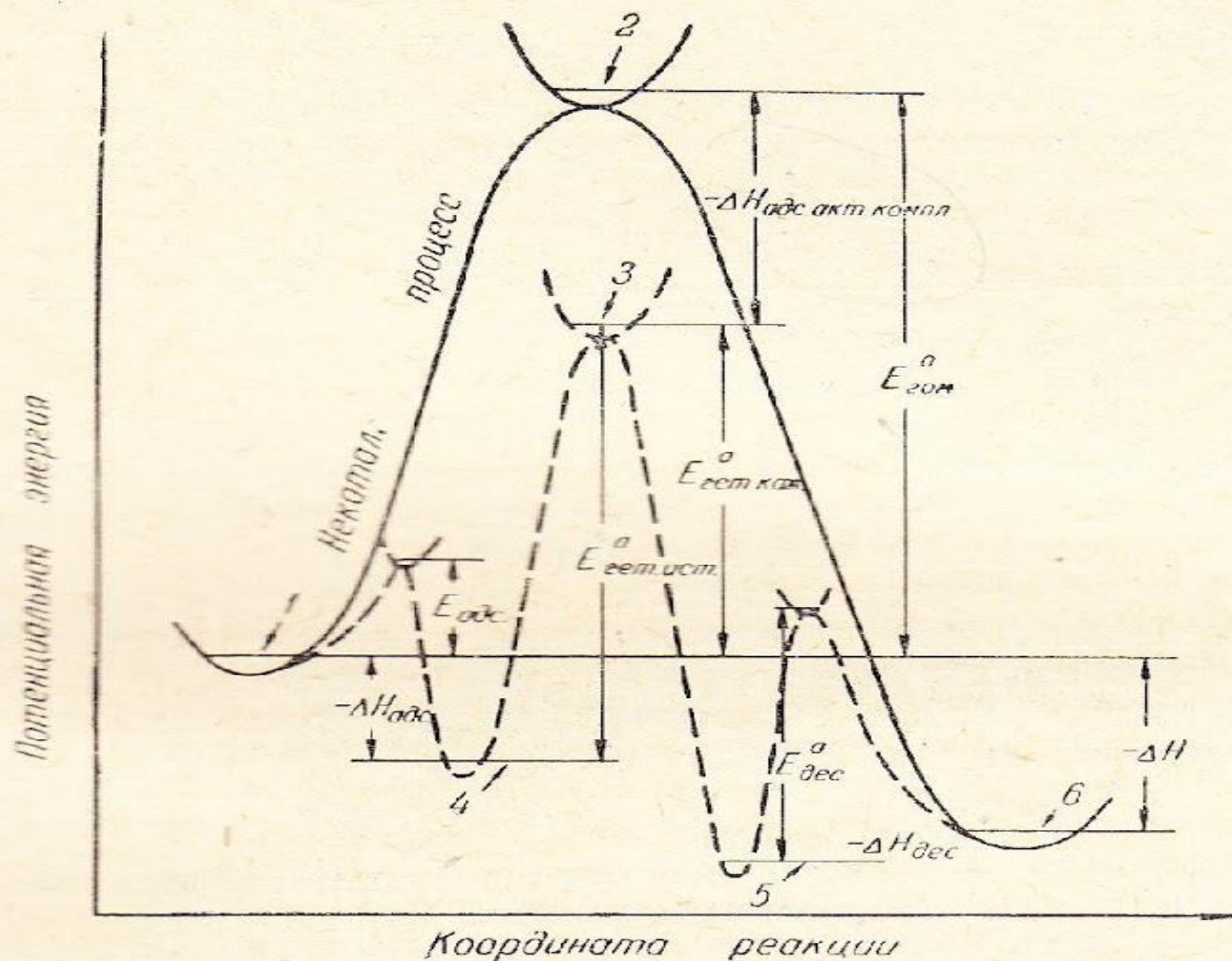


Рис. 67. Сравнение профилей пути некаталитической гомогенной и каталитической гетерогенной реакции: 1 — исходные вещества; 2 — гомогенный активный комплекс; 3 — адсорбированный активный комплекс; 4 — адсорбированные исходные вещества; 5 — адсорбированные продукты реакции; 6 — конечные продукты



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

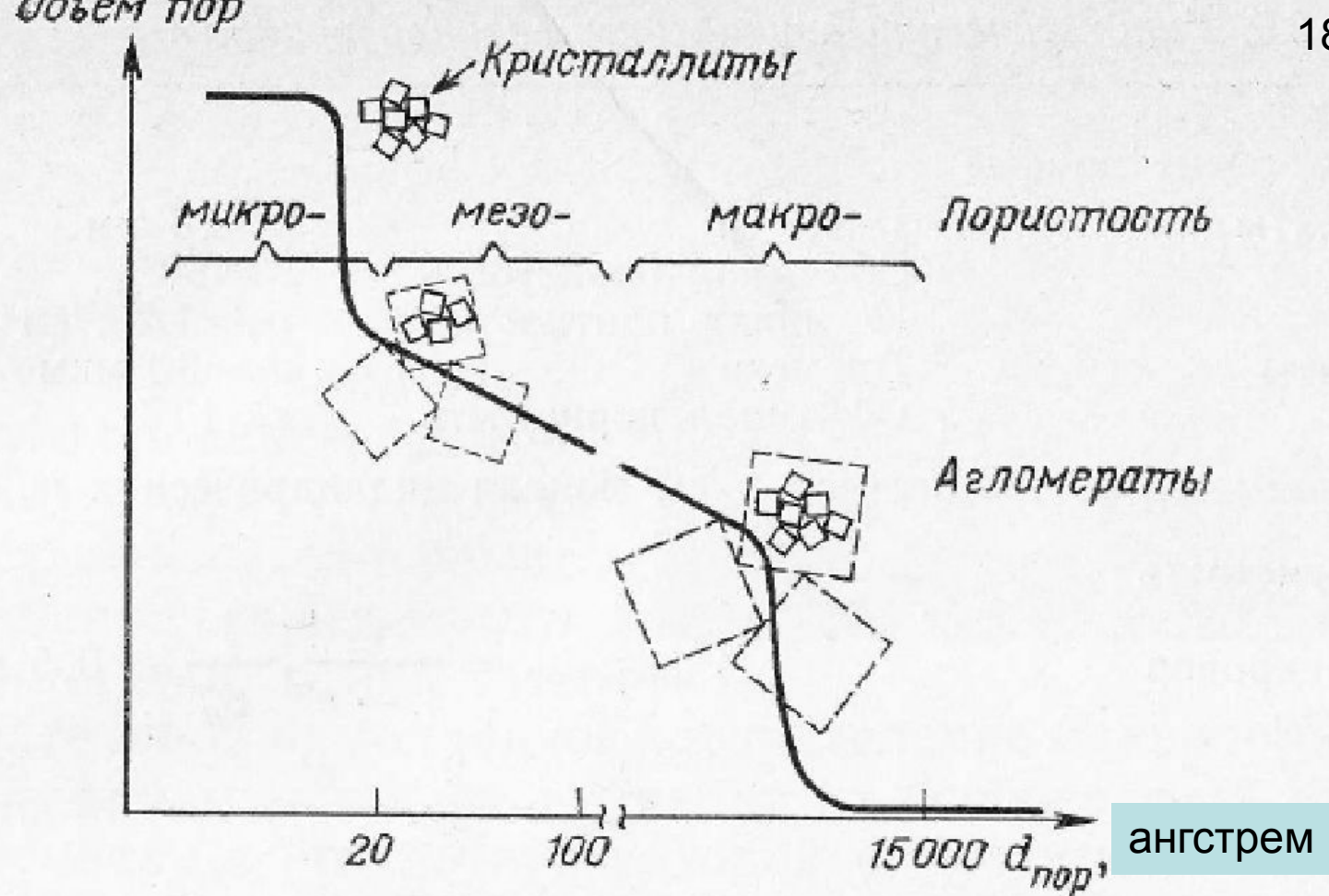
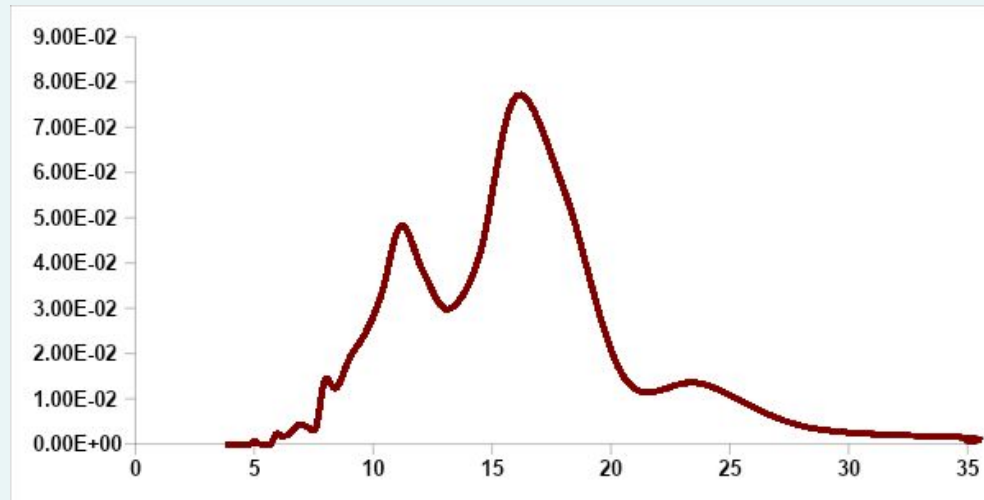
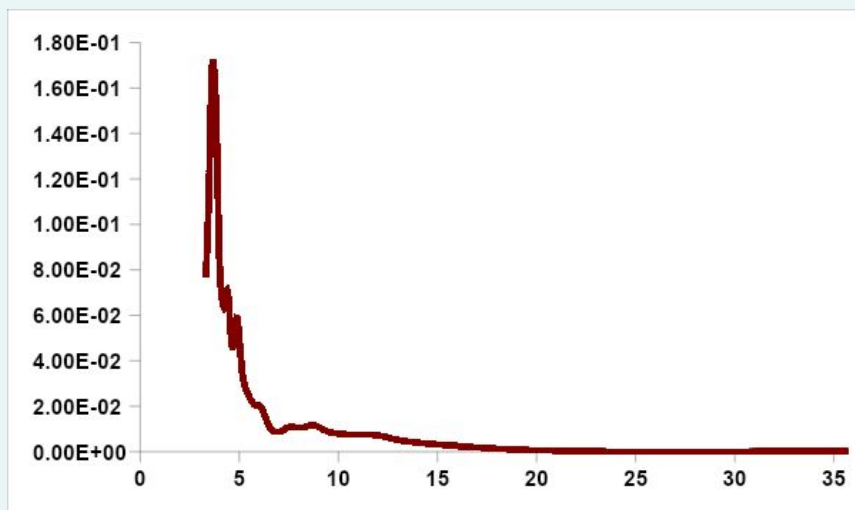
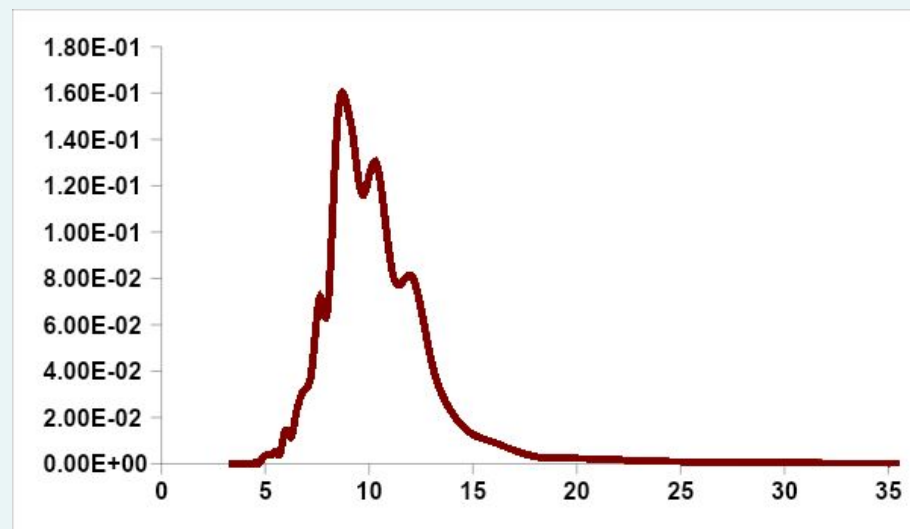
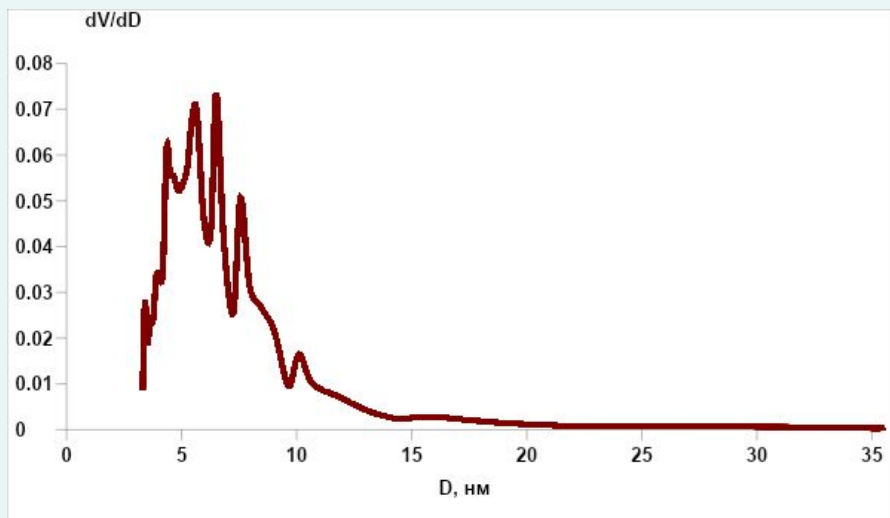


Рис. 2.19. Кривая распределения пористости

Микропоры - диаметр пор менее 2 нм (20 ангстрем)

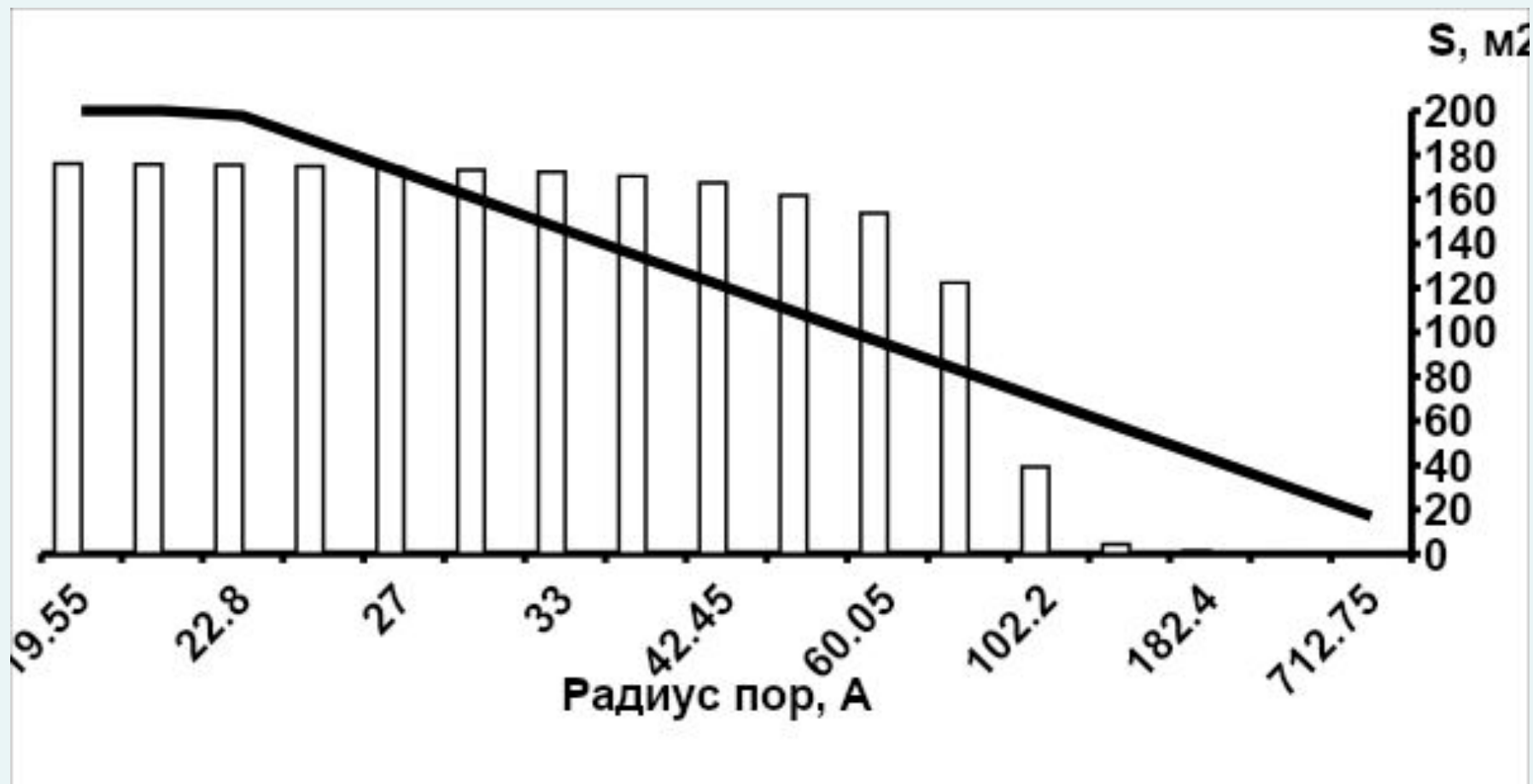
Мезопоры - от 2 до 50 нм (20 – 500 ангстрем)

Макропоры – свыше 50 нм (500 ангстрем)



Распределение пор по размерам

Зависимость суммарной поверхности S катализатора от радиуса
пор,
(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).

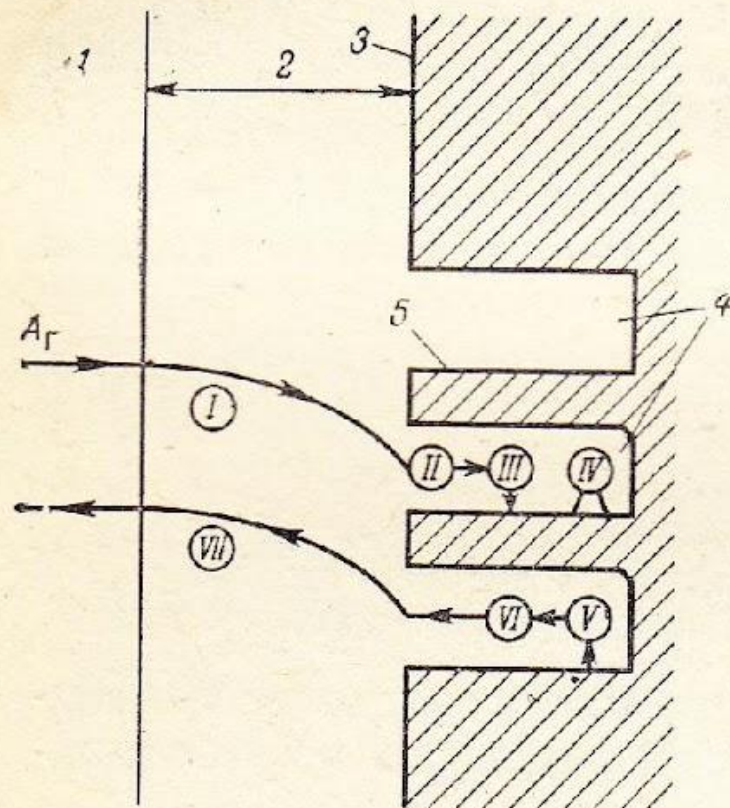


Рис. IV.2. Элементарные стадии гетерогенного катализа:

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;

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

Показатель	Область протекания реакции		
	внедиффузионная	внутрдиффузионная	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	$E = 0,3 \div 0,5 E_{\text{кин}}$	$E = E_{\text{кин}}$

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/м ³	2400 ± 100	
Активация	обработка водным раствором NaOH при $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	

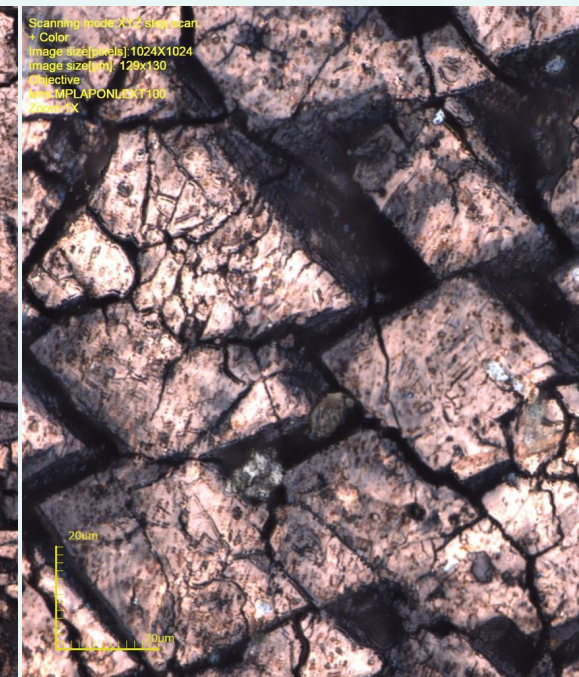
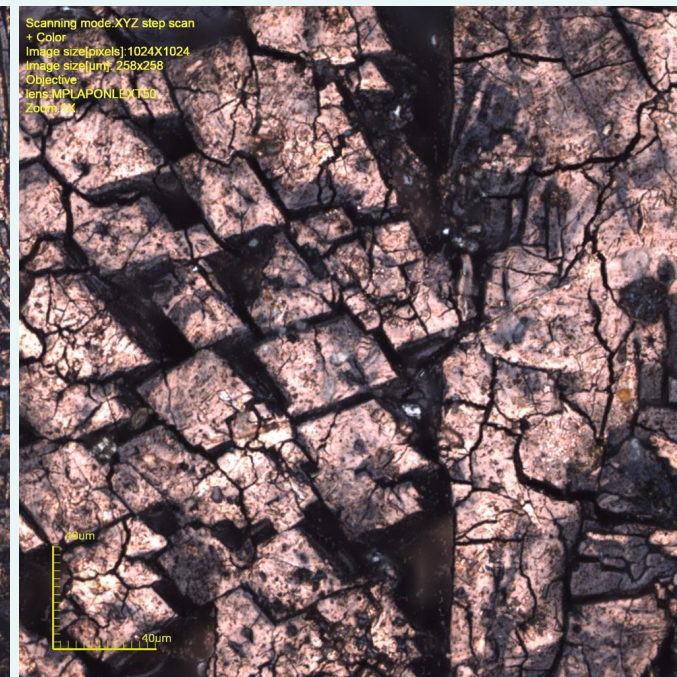
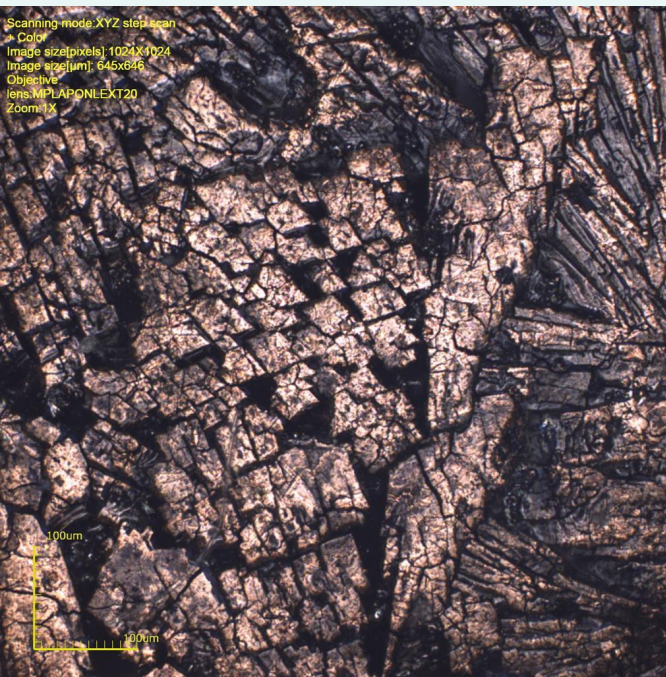
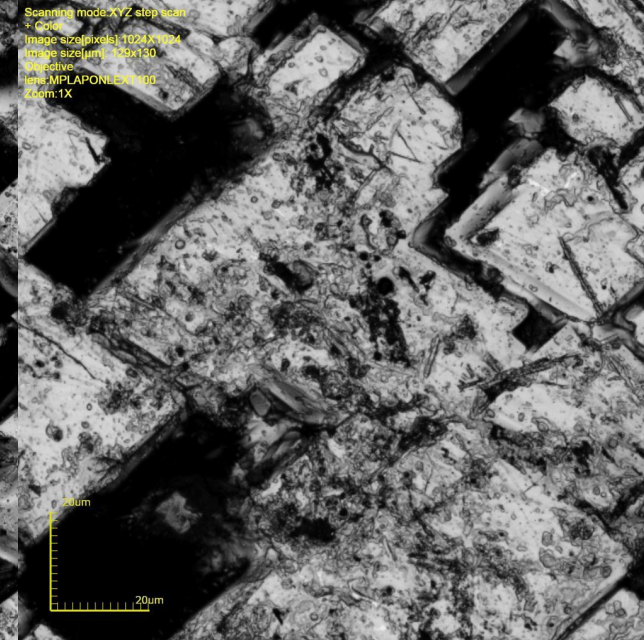
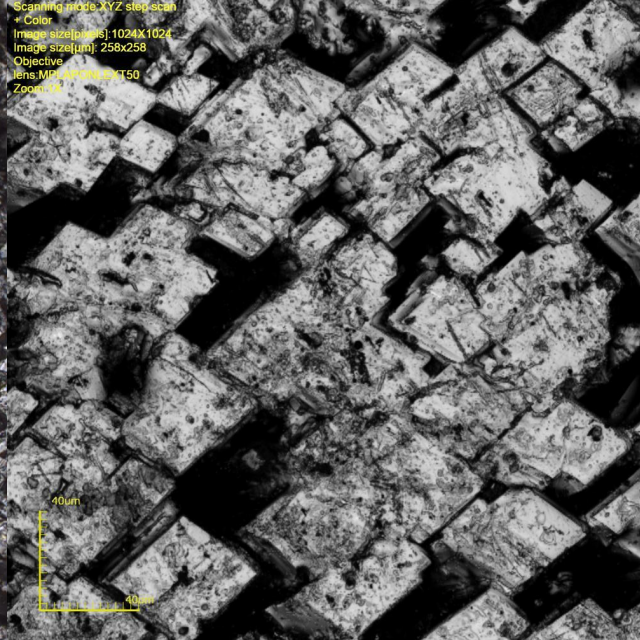
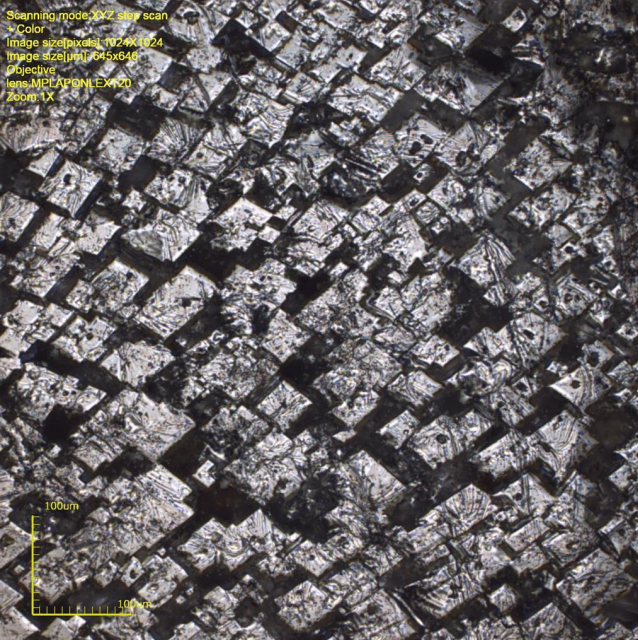
Исходный сплав



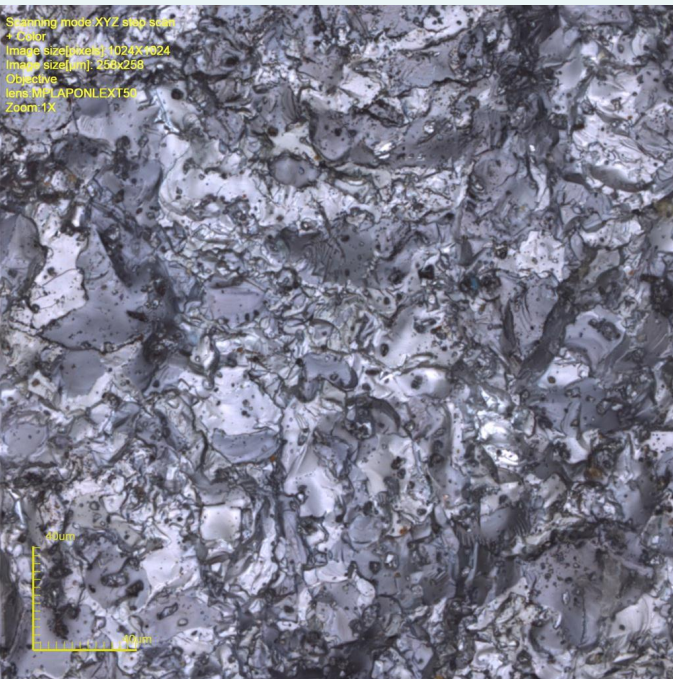
После выщелачивания



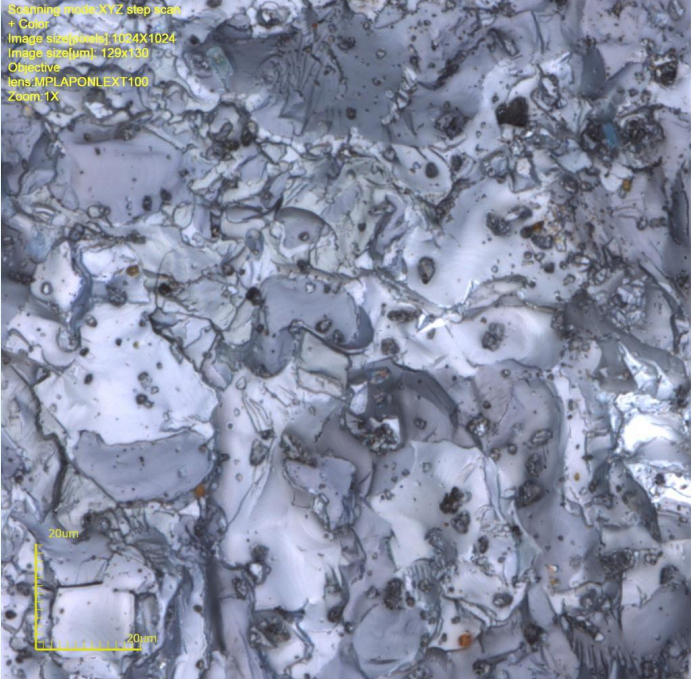




Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pxels]: 1024X1024
Image size[um]: 258x258
Objective
lens: MPLAPONLEX100
Zoom: 1X



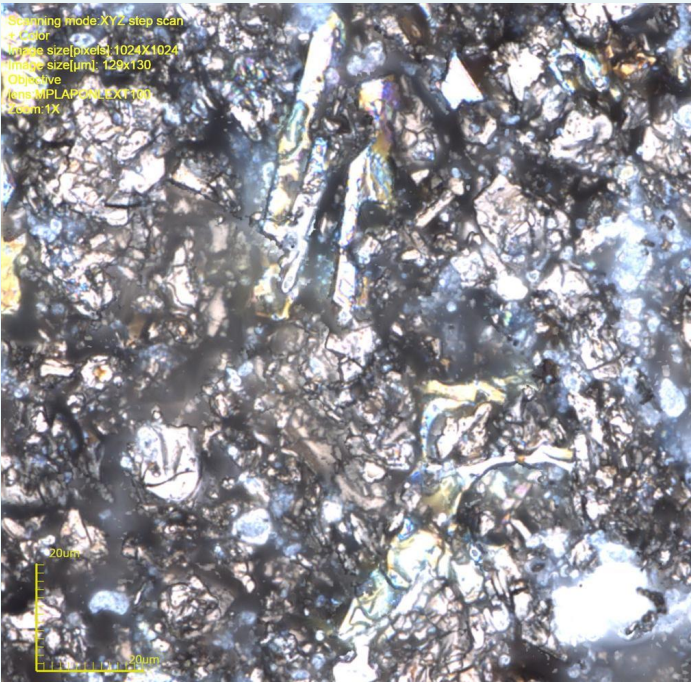
Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pxels]: 1024X1024
Image size[um]: 129x130
Objective
lens: MPLAPONLEX100
Zoom: 1X



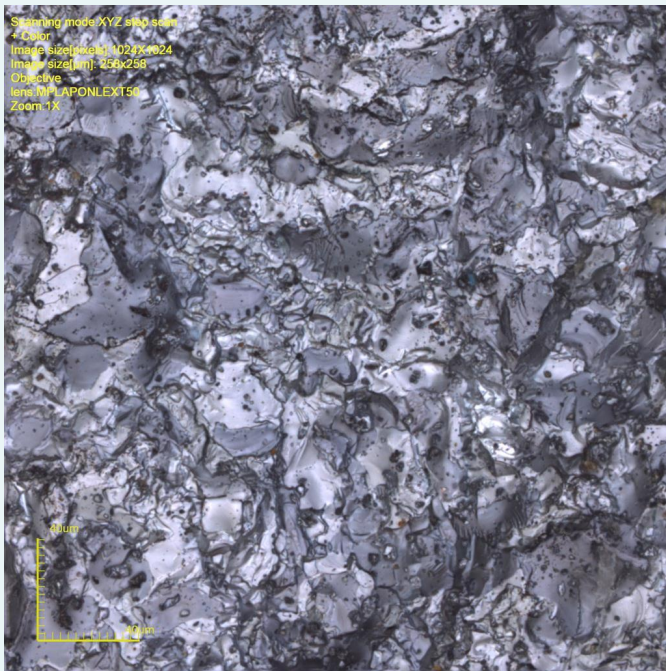
Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pxels]: 1024X1024
Image size[um]: 258x258
Objective
lens: MPLAPONLEX100
Zoom: 1X



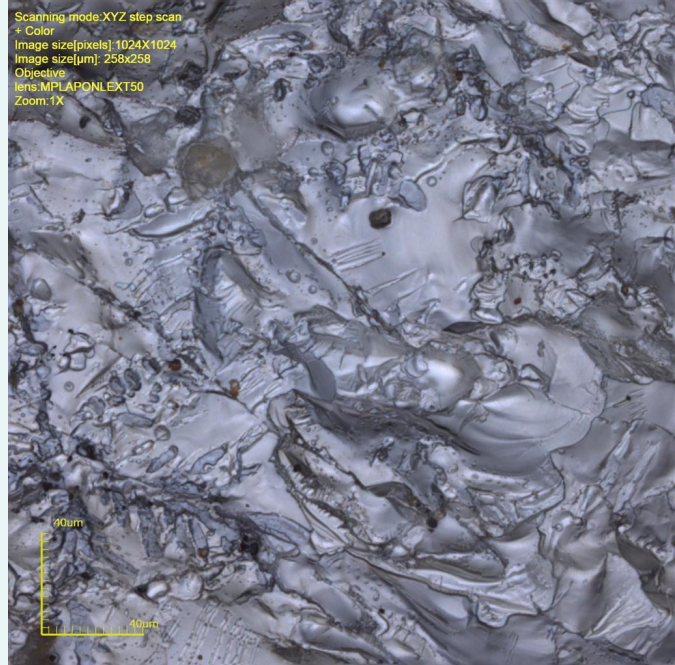
Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pxels]: 1024X1024
Image size[um]: 129x130
Objective
lens: MPLAPONLEX100
Zoom: 1X



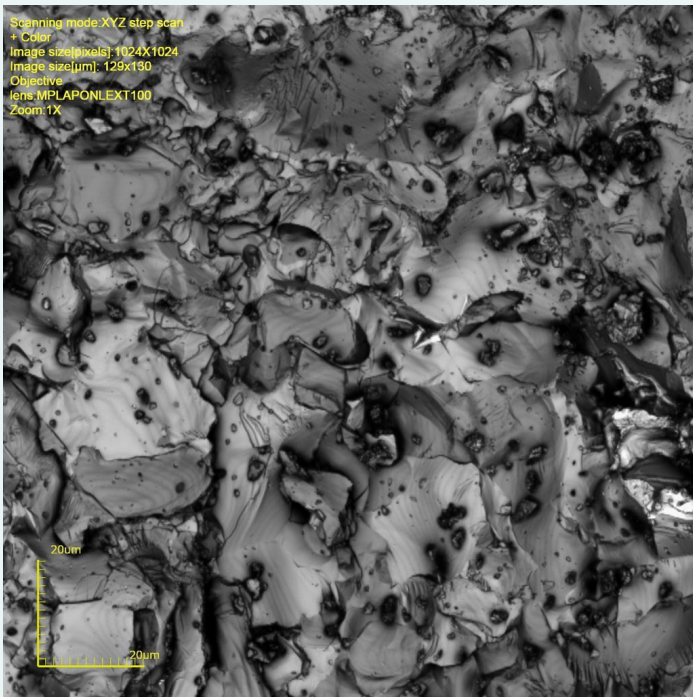
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024x1024
Image size[μm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X



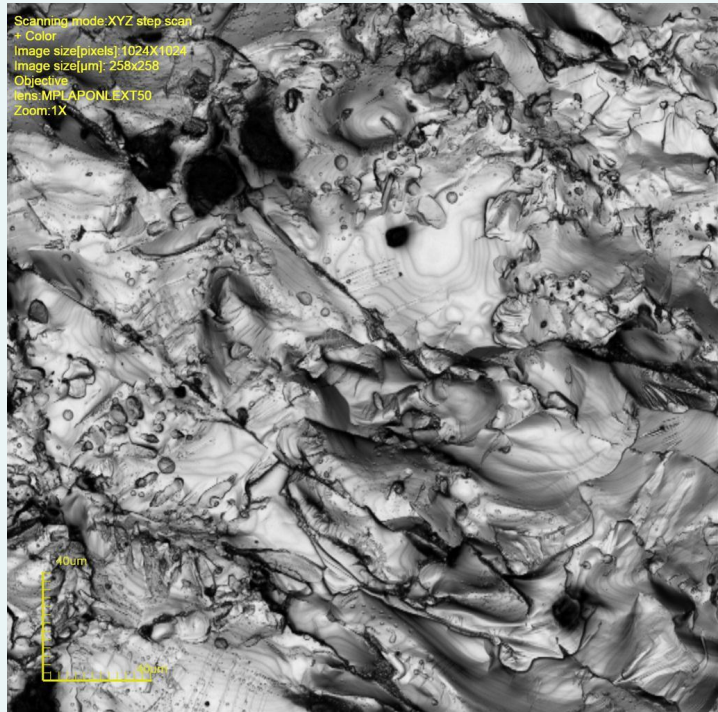
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X



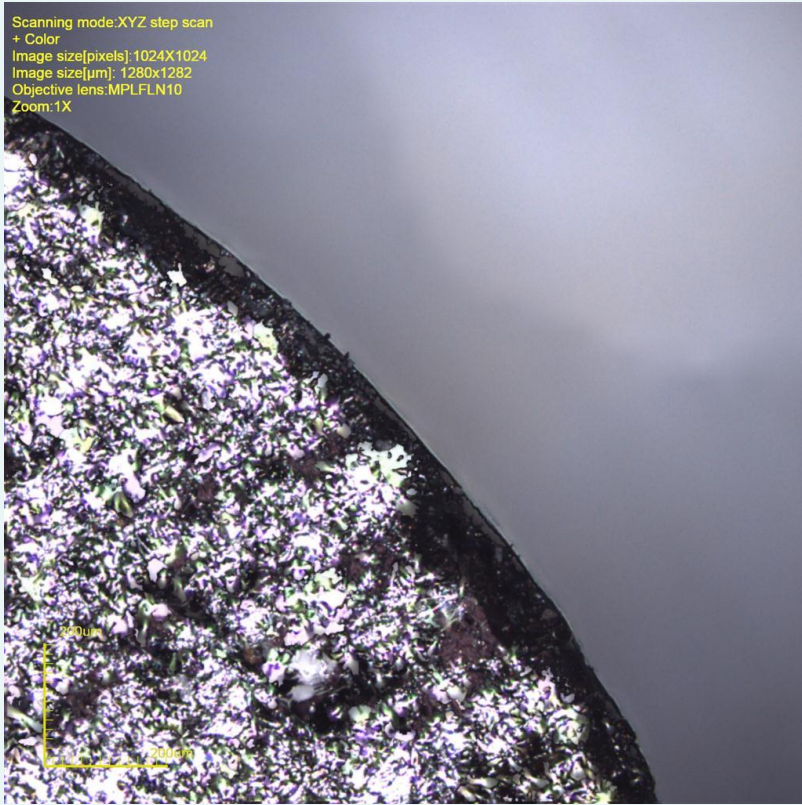
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X



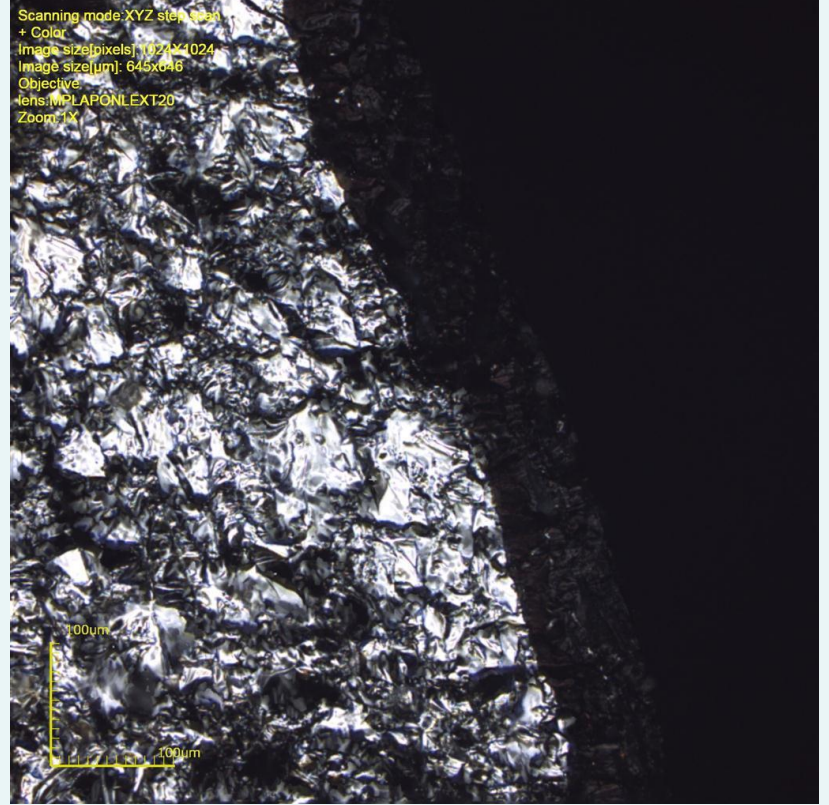
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X



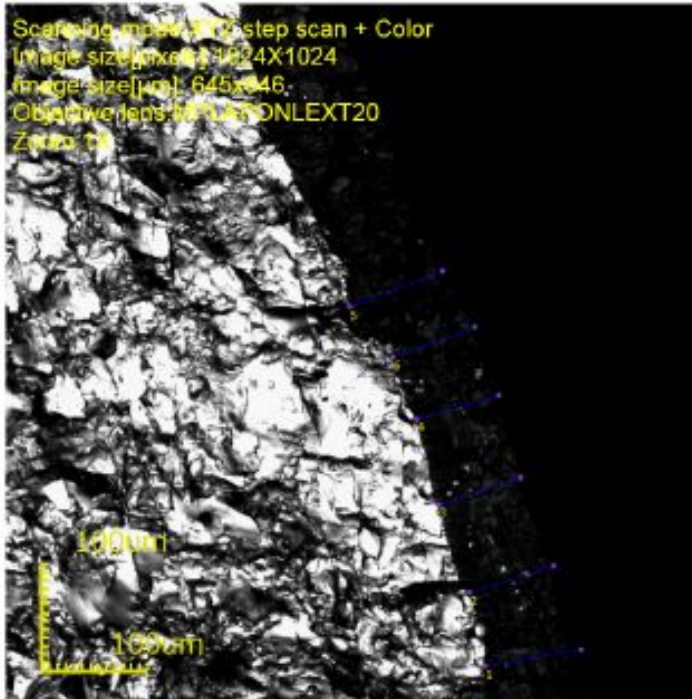
Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[μm]: 1280x1282
Objective lens:MPLFLN10
Zoom:1X



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
☒	1		90.415	cu sk x20
☒	2		81.796	cu sk x20
☒	3		79.658	cu sk x20
☒	4		78.658	cu sk x20
☒	5		92.001	cu sk x20
☒	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	