

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- Применение катализа. Основные промышленные каталитические процессы (СРМ)
- Классификация и механизмы ГКП
- Факторы, влияющие на ГКП

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- Катализ применяется при получении важнейших химических продуктов: серной и азотной кислот, аммиака, метанола.
- Особенно велико применение катализа в органическом синтезе – в процессах **окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации** и т.д.
- На применении катализаторов основаны многие методы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, ароматизация и т.д.

Сущность ускоряющего действия катализаторов

состоит в понижении энергии активации химической реакции:

1. в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или
2. вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора.

В первом случае реакция протекает через ряд элементарных стадий, которые требуют в совокупности меньшей энергии активации, чем прямая реакция без катализатора.

Снижение энергии активации не является единственной причиной резкого повышения скорости каталитических реакций по сравнению с некаталитическими.

При открытии нового реакционного пути катализатор является активным участником процесса, причем это участие выражается в образовании с реагирующими веществами неустойчивых промежуточных соединений - активных комплексов, после распада которых катализатор регенерируется.

Вследствие регенерации катализатора после каждого

Три принципа катализа

- 1) Катализатор не смещает химическое равновесие, а только ускоряет его достижение.
- 2) Катализатор всегда образует с исходными веществами неустойчивые промежуточные химические соединения
- 3) В каталитических реакциях потенциальный барьер всегда ниже, чем в такой же реакции без катализатора

Автокаталитические реакции

Автокаталитическими называются химические реакции, в которых катализатором является один из промежуточных или конечных продуктов реакции. Так, в цепных реакциях **автокатализаторами** являются свободные радикалы.

К числу автокаталитических относятся некоторые реакции

- ✓ разложения взрывчатых веществ,
- ✓ горения,
- ✓ полимеризации.

Для автокатализа характерна малая скорость реакций в начальный период, называемый *периодом индукции*, и быстрое нарастание выхода продукта в последующий период в результате возрастания

Избирательный катализ

Избирательный катализ – это катализ, при котором катализаторы могут ускорять только одну целевую реакцию из нескольких возможных. Он важен для промышленности, особенно в производстве органических продуктов.

Из одних и тех же исходных веществ в ряде случаев можно получить различные продукты ввиду протекания нескольких параллельных реакций. Избирательность (селективность) некоторых катализаторов позволяет сильно ускорять из ряда возможных **только одну реакцию**, проводить процесс при пониженной температуре, подавляя, таким образом, другие реакции.

Применяя различные избирательные катализаторы, можно из одних и тех же исходных

Примеры избирательного действия Кт

1. Дегидрирование *изопропилового спирта* в присутствии металлического серебра дает ацетон



а дегидратация при действии окиси алюминия – пропилен



2. Дегидрирование *этилового спирта* при помощи окиси цинка или меди приводит к образованию ацетальдегида



Дегидратация этилового спирта в паровой фазе при помощи твердого катализатора алюмосиликата приводит к образованию этилена

Избирательный катализ: действие

Применение избирательного катализа позволяет осуществить целевой процесс с получением промежуточного продукта, который превращается в последующем в целевой продукт.

Для преимущественного получения формальдегида применяют в качестве избирательного гетерогенного катализатора окислы олова или алюмосиликаты, а при гомогенном газофазном катализе окислы азота.

Основные технологические характеристики катализаторов

Практическое поведение промышленных катализаторов связано с основными их технологическими характеристиками:

- активностью,
- производительностью,
- температурой активации/зажигания,
- селективностью (избирательным действием),
- износоустойчивостью,
- отравляемостью и т.п.

Основной характеристикой катализаторов служит их активность, т.е. мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции.

Чем активнее катализатор, тем при **относительно меньшей температуре можно вести процесс**, что дает значительные преимущества, как экономические, так и технологические.

От активности твердых катализаторов зависит их **температура активации**, т.е. та минимальная

Селективность (избирательность, избирательная конверсия)

- используется для характеристики сложных процессов, в которых наряду с целевой реакцией протекают побочные реакции. Селективность показывает, какая часть превращенного реагента вступает в целевую реакцию, и рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{N_{\text{прев.} \rightarrow \text{цел. прод.}}}{N_{\text{общ. прев.}}}$$

- где $N_{\text{прев.-в-цел.прод.}}$ - количество реагента, ушедшее на образование целевого продукта;
- $N_{\text{общ. прев.}}$ – общее количество превращенного реагента.
- Эти величины можно задавать в единицах количества вещества (моль, кмоль) или в единицах массы (г, кг и др.).
- **Селективность – это доля целевого продукта в общем количестве всех полученных продуктов.**

Селективность

- Селективность выражают в долях или процентах; в последнем случае полученную величину умножают на 100. Рассчитанную таким образом селективность называют **полной или интегральной**.

$$S = (V_{\text{пр}} / V_{\text{теор}}) 100\%$$

- Селективность можно определить как отношение скорости целевой реакции (скорости образования целевого продукта) к общей скорости процесса (скорости расходования реагента). Рассчитанную таким образом селективность называют **мгновенной или дифференциальной**.

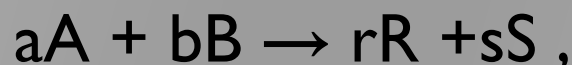
$$S = \frac{r_{\text{цел.р.}}}{r_{\text{общ.}}}$$

- где $r_{\text{цел.р.}}$ – скорость расходования реагента по целевой реакции;
 $r_{\text{общ.}}$ – суммарная скорость расходования реагента.

Селективность

- Если в процессе химической реакции объем реакционной смеси не изменяется ($V = \text{const}$), то селективность можно рассчитывать, используя концентрацию реагента и целевого продукта в реакционной смеси.

Например, для реакции



- где R - целевой продукт

$$S = \frac{C_R \cdot M(A)}{(C_{A_0} - C_A) \cdot M(R)} ,$$

- где $M(A)$, $M(R)$ – молярные массы, и C_{A_0} и C_A – начальная и текущая концентрация реагента, C_R – концентрация целевого продукта.

Классификация КП

Каталитические процессы делят на два основных класса:

1. окислительно-восстановительного взаимодействия, так называемому электронному катализу
2. кислотно-основного взаимодействия веществ с катализатором, называемому еще ионным катализом.

Каждый класс делится на группы по типу реакций.

Классификация КП: Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции – полное и неполное окисление (серная кислота - платина, азотная кислота - платина, формальдегид - медь, серебро); деструктивное окисление (фталевый ангидрид - пятиокись ванадия); гидрирование, дегидрирование (аммиак – железо, этан – никель, анилин – никель, медь).

Классификация КП: Кислотно-основные реакции

Ко второму классу, называемому **кислотно-основным, или ионным, катализом**, относятся реакции :

- гидратации,
- дегидратации,
- аминирования,
- изомеризации,
- алкилирования
- гидролиз,
- поликонденсация
- ✓ Крекинг
- ✓ полимеризация (и т.п.)

Классы гетерогенных катализаторов

Соответственно двум основным классам гетерогенно каталитических процессов различают и две основные группы катализаторов, отвечающих этим классам.

К первому классу, относятся окислительно-восстановительные реакции. **Катализаторами при электронном катализе** служат проводники электрического тока – металлы и полупроводники.

Катализаторами для второго класса (**кислотно-основных реакций**) служат летучие кислоты, нанесенные на пористые носители, кислые соли, гидроокиси и окиси щелочных и щелочноземельных металлов на носителях и без

Типичные катализаторы КП

□ Типичными катализаторами для окислительно-восстановительных реакций являются **металлы или оксиды и сульфиды металлов.**

□ Для кислотно-основных каталитических реакций типичными катализаторами являются растворенные **кислоты и основания**, твердые инертные вещества, пропитанные кислотами и основаниями, или твердые кислотные или основные катализаторы - ионные кристаллы, или ионные аморфные гели. Все твердые катализаторы кислотно-основных реакций являются

изоляторами

Специфичность действия катализаторов: причина?

- Различные катализаторы могут ускорять только одну реакцию или группу реакций, а также реакции различных типов, т.е. катализаторы, обладают или индивидуальной специфичностью или групповой специфичностью.
- Такая специфичность катализаторов связана с различным механизмом электронного окислительно-восстановительного и ионного катализом.

Ионный гетерогенный катализ

Механизм ионного гетерогенного катализа аналогичен гомогенному кислотно-основному, и сводится к обмену протонами или ионами между катализатором и реагирующими молекулами.

Ионный гетерогенный катализ характерен для реакций органической химии.

Механизмы КП

Общий механизм **электронного окислительно-восстановительного катализа** заключается в обмене

электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в

реагирующих молекулах.

Механизм обычного **ионного, кислотно-основного катализа** заключается в обмене **протонами или ионами** между катализатором и реагирующими молекулами. Образующиеся промежуточные заряженные комплексы неустойчивы и распадаются или реагируют с другой молекулой

Стадии ГКП

В общем случае процесс катализа на твердых пористых катализаторах складывается из следующих элементарных стадий:

- диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора;
- диффузия реагентов в порах зерна катализатора;
- активированная адсорбция (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений – *активированных комплексов*, реагенты – катализатор;
- перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов: продукт-катализатор;
- десорбция продукта с поверхности;
- диффузия продукта в порах зерна катализатора;
- диффузия продукта от поверхности зерна катализатора в ядро потока.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них.

Скорости отдельных стадий определяются в свою очередь **параметрами технологического режима.**

Параметры КП: Температурный режим для эндотермических процессов

При наличии катализатора определенной активности наибольшее практическое значение имеет *температурный режим каталитических процессов.*

Выход продукта эндотермической реакции непрерывно увеличивается с повышением температуры.

Типичным примером эндотермической реакции может служить взаимодействие метана с водяным паром на никелевом катализаторе



Для достижения наибольших скоростей процесса и степени превращения в эндотермическом

экзотермических каталитических процессов

Для обратимых экзотермических реакций с повышением температуры равновесный выход продукта непрерывно уменьшается, а действительный выход увеличивается при низких температурах и уменьшается при высоких, проходя через максимум при оптимальной температуре. Абсолютное значение максимального выхода и соответствующее ему значение оптимальной температуры изменяются в зависимости от активности катализатора, концентрации реагирующих веществ и других условий процесса, но **оптимальная температура всегда понижается с увеличением степени превращения.**

Влияние температуры на каталитические процессы

Сложным может быть влияние температуры на каталитические процессы, в которых повышение температуры до некоторого предела вызывает *протекание вредных побочных реакций*, например, для синтеза метанола и этанола, окисления аммиака. В таких случаях необходимо анализировать влияние температуры на каждую реакцию в отдельности.

То же относится и к таким процессам, которые складываются из многих реакций. Например, каталитический крекинг нефтепродуктов складывается из эндо- и экзотермических реакций. Хотя суммарно он эндотермичен, но к нему нельзя применять закономерности чисто

Влияние концентрации реагентов и давления

Повышение *концентраций реагентов* и давления изменяют не только действительный, но и равновесный выход, а также температуру активации. Эти закономерности справедливы для всех обратимых экзотермических газовых реакций.

Применение *давления* является одним из приемов повышения выхода при промышленном осуществлении обратимых каталитических реакций, идущих с уменьшением объема газообразных продуктов.

Давление становится решающим фактором, когда активность катализатора и равновесный выход продукта невелики, например, в таких процессах как синтез аммиака и метанола.

Для некоторых реакций, протекающих со значительным увеличением объема газообразных

Влияние времени контакта

Время контактирования (соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором – важная технологическая характеристика каталитического процесса, которая позволяет производить расчет реакционных аппаратов. Время контактирования определяется

$$\tau = V_k / V$$

где V_k – свободный объем катализатора, м³,
 V – объем реагирующей смеси, проходящей через катализатор, м³/сек.

Влияние времени контактирования τ (или объемной скорости газа обратной τ) однотипно для многих каталитических процессов. С увеличением времени контактирования выход продукта обратимой каталитической реакции растет, интенсивность же работы контактного аппарата G / τ падает. Чем активнее катализатор, тем меньше время контакта, необходимое для достижения заданного

Перемешивание реагирующей смеси с катализатором

Перемешивание реагирующей смеси с катализатором или турбулизация газового (жидкого) потока в неподвижном слое катализатора имеет значение, прежде всего для 1. *снятия внешнедиффузионных сопротивлений.* Кроме того, перемешивание в значительной степени 2. *выравнивает температуру в слое* и 3. *уменьшает возможность местных перегревов или излишних охлаждений,* снижающих скорость процесса и активность катализатора.

Надо отметить, что характер влияния на скорость процесса и выход продукта таких параметров технологического режима, как концентрация реагентов, температура, давление, перемешивание, в принципе не отличается от их влияния на некоторые другие процессы

Чистота сырья

Важнейшим параметром технологического режима, специфичным для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в контактные аппараты реакционной смеси, точнее отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор.

Отравление катализатора – это частичная или полная потеря активности в результате воздействия небольшого количества веществ, называемых контактными ядами.

Контактные яды обычно поступают в виде примесей к исходным реагентам. Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм отравления специфичен для данного яда и катализатора и многообразен. Оно наступает в результате химического взаимодействия яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения активированной адсорбции