

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Томский политехнический университет»

В. В. Бочкарев

**ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции

Учебное пособие

**Издательство ТПУ
Томск 2005**

УДК 665.64/65:541(075.8)

Б 86

Бочкарев В. В.

Б 86 Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно–каталитические реакции. Учеб. пособие./ Том. политехн. ун-т. – Томск, 2005. – 118 с.

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы наиболее распространенных технологических процессов органического синтеза – гетерофазных и гетерогенно–каталитических реакций.

Пособие подготовлено на кафедре технологии основного органического синтеза Томского политехнического университета и предназначено прежде всего для студентов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ». Оно может быть полезно инженерно-техническим работникам химической, металлургической и других отраслей промышленности.

УДК 665.64/65:541(075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета.

Рецензенты:

В. Л. Кузнецов – к.х.н., зам. начальника производства полипропилена ООО «Томскнефтехим»;

В. И. Берзин – к.х.н., директор ЗАО «Пластполимер–Томск».

© Томский политехнический университет, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ГЕТЕРОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ	11
1.1. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ	11
1.1.1. Равновесие при физической абсорбции газов.....	11
1.1.2. Равновесие при абсорбции с обратимой химической реакцией	13
1.1.3. Равновесие в гетерофазных системах <i>жидкость - жидкость</i>	18
1.2. КИНЕТИКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	19
1.2.1. Кинетика физической абсорбции	19
1.2.2. Кинетика гетерофазных реакций.....	21
1.2.3. Катализ межфазного переноса.....	44
1.2.4. Селективность сложных гетерофазных реакций	47
ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 1	52
2. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	58
2.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ	58
2.2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ..	61
2.3. АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ КАТАЛИЗЕ	62
2.4. МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	69
2.4.1. Кислотно-основной гетерогенный катализ	71
2.4.2. Гетерогенный катализ на переходных металлах и их соединениях ..	75
2.4.3. Полупроводниковая теория гетерогенного катализа на переходных металлах и их соединениях	81
2.4.4. Механизм промежуточного взаимодействия и поверхностное комплексообразование	84
2.4.5. Особенности процессов в жидкой фазе.....	87
3. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	90
3.1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА	92
3.1.1. Кинетика реакций на однородной поверхности	92
3.1.2. Кинетика реакций на неоднородной поверхности	96
3.2. СОРБЦИОННАЯ И ПЕРЕХОДНАЯ С НЕЙ ОБЛАСТИ.....	99
3.3. ВНЕШНЕДИФфуЗИОННАЯ И ПЕРЕХОДНЫЕ С НЕЙ ОБЛАСТИ	103
3.4. ВНУТРИДИФфуЗИОННАЯ И ПЕРЕХОДНЫЕ С НЕЙ ОБЛАСТИ.....	106
3.5. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.....	109
ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 3	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие составлено по материалам лекционных и практических занятий по курсу «Теория химико-технологических процессов органического синтеза», читаемому в Томском политехническом университете для студентов специальности «Химическая технология органических веществ». При составлении данного пособия учитывалось, что студенты химико-технологического факультета прослушали курсы «Процессы и аппараты химической технологии», «Физическая химия», «Органическая химия», «Общая химическая технология».

Многообразие процессов органического синтеза является серьезным препятствием для написания исчерпывающего учебного пособия по теоретическим основам этих процессов. Выпущенные у нас в России отличные книги Лебедева Н. Н., Манакова М. Н., Швеца В. Ф. «Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза» (1984 г.), Данквертса П. В. «Газожидкостные реакции» (1973 г.) и Иоффе И. И., Письмена Л. М. «Инженерная химия гетерогенного катализа» (1972 г.) к настоящему времени перешли в разряд библиографических редкостей. Таким образом, очевидна необходимость издания современного учебного пособия по теоретическим основам основных технологических процессов органического синтеза.

В настоящем учебном пособии рассматриваются теоретические основы проведения гетерофазных и гетерогенно-каталитических процессов органического синтеза. Все главы, кроме теоретического материала, содержат примеры, которые позволяют продемонстрировать, как теоретические положения можно использовать на практике, и прежде всего для управления технологическими процессами. В конце глав приведены практические задания, позволяющие закрепить пройденный материал. Пособие может быть полезным также инженерно-техническим работникам предприятий химической промышленности.

Авторы с признательностью примут все пожелания и замечания читателей настоящего учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Классификация химических реакций

В технологии органического синтеза встречаются практически все реакции органических, а часто и неорганических веществ: окисление и дегидрирование, гидрирование и нитрование, сульфирование и этерификация и др. Выбор реактора и условий проведения процессов в значительной степени зависит от типа протекающих в нем реакций. Химические реакции можно классифицировать по следующим основным признакам:

- 1) по числу стадий химических превращений;
- 2) по термическим условиям;
- 3) по агрегатному (фазовому) состоянию реагентов;
- 4) по наличию и типу катализаторов.

По числу стадий химические реакции можно разделить на простые и сложные. Простые реакции обычно подразделяют на практически необратимые (односторонние) и обратимые (двусторонние). Последние, в свою очередь, можно разделить на реакции, которые могут проводиться как в закрытых, так и в частично открытых системах (например, за счет удаления одного из целевых продуктов из зоны реакции). Кроме того, простые реакции могут быть мономолекулярными и бимолекулярными, а также элементарными и неэлементарными.

Обратимые и необратимые реакции. При проведении практически необратимой реакции главной задачей является обеспечение ее протекания с высокой скоростью. Ускорить необратимую реакцию можно, например, за счет увеличения начальных концентраций реагирующих веществ, повышения температуры.

При осуществлении простых обратимых реакций побочные реакции практически не протекают. Процесс протекает до установления динамического равновесия, когда скорость прямой реакции станет равной скорости обратной, и характеризуется равновесным выходом продуктов. При реализации обратимых реакций, как правило, на первом месте стоит задача сдвига равновесия в нужную сторону или организация ее проведения в частично открытой системе.

Сложные реакции. В органическом синтезе наряду с простыми реакциями широко встречаются сложные реакции (последовательные, параллельные и последовательно-параллельные). Под сложными реакциями понимают совокупность двух и более химических реакций, протекающих в реакционной системе и приводящих к образованию двух и более конечных и/или промежуточных продуктов.

Широкое распространение имеют последовательно-параллельные реакции. Для такого типа реакций на каждой последовательной стадии в реакции участвует общий реагент, который параллельно взаимодействует с исходным веществом и/или промежуточным продуктом. К таким реакциям относятся многие процессы хлорирования, окисления, сульфирования, нитрования, гидрирования, алкилирования.

Экзотермические реакции протекают с выделением тепла. Следовательно, в реакторах, в которых проводятся такого рода реакции, необходимо предусматривать отвод тепла. Наиболее характерным примером экзотермических реакций являются все реакции окисления.

Эндотермические реакции протекают с поглощением тепла. Поэтому при осуществлении этого рода реакций в реакторах предусматривается подвод тепла. К эндотермическим относятся реакции дегидрирования, крекинга и др.

Так как реагенты могут находиться при определенных условиях в газообразном, жидком или твердом состоянии, то в зависимости от их фазового состояния и сочетания фаз реакции могут протекать в одной фазе, на границе фаз или в нескольких фазах.

Гомофазными называются реакции, которые протекают в пределах одной фазы, так как все компоненты (в том числе и катализатор) находятся только в этой фазе. В свою очередь, эти реакции делятся на *газофазные*, если все компоненты (реагенты и продукты) газообразные, и *жидкофазные*, когда все реагенты и продукты являются жидкими.

Гетерофазными называются такие реакции, которые протекают в системе, состоящей из нескольких фаз, т. е. когда компоненты (реагенты и продукты) находятся в двух или более фазах. В этом случае имеют место системы *газ – жидкость*, *жидкость – жидкость*, т. е. две несмешивающиеся фазы.

Реакции подразделяются на *кинетически-контролируемые* и *диффузионно-контролируемые*, в зависимости от того, какой стадией определяется их общая скорость (химическим взаимодействием или диффузией реагентов и продуктов реакций). Все это относится, главным образом, к гетерогенным процессам, в которых реакции могут протекать как на поверхности раздела сред (фаз), так и в одной из сред (фаз). При этом реакция может протекать и в кинетической, и в диффузионной области. Если скорость процесса лимитируется скоростью диффузии, например газа в жидкость, то процесс протекает во внутренней диффузионной области. Если же скорость процесса лимитируется скоростью диффузии в дисперсной фазе, например для системы *жидкость – жидкость*, то процесс протекает во внешней диффузионной области.

По кинетическому признаку, определяющему зависимость скорости реакции от концентрации или парциального давления реагента, реакции делятся на реакции *нулевого порядка, первого порядка, более высокого порядка и дробного порядка*. Для реакций нулевого порядка скорость постоянна и не зависит от концентрации или парциального давления реагента, для реакций первого порядка эта зависимость прямолинейна, а для реакций более высокого порядка характеризуется экспоненциальной кривой.

В зависимости от того, участвует или не участвует катализатор в химическом превращении веществ, все реакции подразделяются на *каталитические* и *некаталитические*. Если катализатор и реагенты находятся в одной фазе (например, в жидкой), то говорят о гомогенно-каталитической реакции. Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и реакция протекает только на поверхности катализатора, то эту реакцию принято называть гетерогенно-каталитической реакцией.

Классификация процессов

Процессы, протекающие в реакторе, определяются фазовым состоянием исходных реагентов и продуктов реакций (фазовая характеристика), видом катализатора (твердый или жидкий), теплотой реакций и, соответственно, тепловым режимом (энергетические и термодинамические характеристики), динамикой процессов, характером движения реагентов и продуктов реакций, а также гидродинамикой системы. Кроме того, следствием энергетической и термодинамической характеристик является режим теплообмена.

По фазовому состоянию исходных реагентов и продуктов реакции процессы, протекающие в реакторах, делятся на *гомогенные парофазные, гомогенные жидкофазные* и *гетерогенные процессы*. К первым относятся процессы, в которых все реагенты и продукты реакций в условиях проведения процесса находятся в газовой фазе. К гомогенным жидкофазным относятся процессы, в которых реагенты и продукты находятся в жидком состоянии. Широко применяются гетерогенные процессы, в которых реагенты и продукты реакций присутствуют в разных фазах.

Наиболее важна для технологической организации процесса и прежде всего для выбора типа реактора классификация катализаторов по их агрегатному состоянию. Подобно тому, как химические реакции подразделяют в зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакций на гомогенные и гетерогенные, так и катализ подразделяется на *гомогенный* и *гетерогенный*. При этом определяющим является агрегатное состояние прежде всего катализатора, т. е. в зависимости

от агрегатного состояния катализатора и реагентов процессы, протекающие в реакторе, подразделяются на *гомогенные* и *гетерогенные*. К гетерогенному катализу и, соответственно, к гетерогенным процессам относят процессы, в которых катализатор и реагенты находятся в разных фазах и реакции протекают на границе раздела этих фаз.

В том случае, когда катализатор и реагенты находятся в одной фазе, процесс называется *гомогенным* (реакции протекают в объеме). Широко применяются жидкофазные гомогенные процессы, протекающие в присутствии металлокомплексных катализаторов.

В некоторых процессах (реакциях) каталитическое действие может оказывать один из продуктов, образующийся в результате реакций. Такие процессы называют *автокаталитическими* (автокатализ). Чаще всего к их числу относят цепные процессы.

Выход целевых продуктов в значительной степени зависит от температурного режима в реакторе. Поэтому важно подобрать такие температурные условия, которые обеспечат максимальный выход целевого продукта. При этом определяющим фактором является теплота реакций, протекающих в реакторе. Температурный режим в реакторе может быть *изотермическим*, *адиабатическим* и *политермическим*.

Изотермический режим характеризуется постоянством температуры во всем реакционном объеме.

Адиабатический режим характеризуется отсутствием теплообмена с окружающей средой. Поэтому выделяемое тепло экзотермических реакций приводит к повышению температуры системы; в этом случае температура на входе реагентов ниже, чем на выходе. При проведении же эндотермических реакций имеет место обратная картина, т.е. наблюдается понижение температуры системы; температура исходного сырья на входе в реактор будет выше, чем на выходе из него.

Политермический режим характеризуется таким внешним теплообменом, который не является пропорциональным теплоте реакций. Подача или отвод тепла в этом случае может осуществляться через стенку, разделяющую охлаждающие или нагревающие потоки, или непосредственное их смешение. При этом теплообмен может быть непрерывным или ступенчатым, когда теплообменные устройства вынесены из зоны реакций.

Возможны случаи, когда тепла, выделяющегося в результате реакций, достаточно, чтобы нагреть сырье (исходные реагенты) до нужной температуры, и исключается необходимость подвода тепла извне. Такие процессы называются *автотермическими*.

Характер движения исходных реагентов и продуктов реакций в значительной степени определяется объемом выпускаемой продукции.

В зависимости от объема продукции используют *периодические, полупрерывные, непрерывные и циклические* или *сменно-циклические* процессы.

В технологии органического синтеза периодические процессы применяются, как правило, только для получения малотоннажных и вспомогательных продуктов, в том числе и катализаторов. Такие процессы обладают следующими преимуществами: характеризуются большой гибкостью (в одном и том же реакторе можно получать разные продукты); реактор периодического действия предусматривает меньшие капиталовложения, чем реактор, работающий в непрерывном режиме.

Процессы полупериодического действия широко применяются при использовании реакторов, в которых катализатор требует регенерации. Примером такого процесса является триадная схема процесса оксосинтеза. В этом случае в одном реакторе протекает основной процесс, а в другом – регенерация катализатора. А затем они переключаются и меняют свои функции.

Кроме того, к числу полупериодических процессов можно отнести такие, когда одни реагенты вводятся непрерывно, а другие – периодически. Подобные процессы используют, как правило, в случае высокоэкзотермических реакций.

Наиболее широкое распространение в технологии основного органического и нефтехимического синтеза получили непрерывные процессы. Эти процессы имеют следующие преимущества: более низкие по сравнению с периодическими процессами эксплуатационные расходы из-за отсутствия таких операций, как многократные загрузки и выгрузки аппаратов; легко поддаются автоматизации, что также снижает эксплуатационные расходы; устойчивость технологического режима, так как легко поддерживать постоянными параметры процесса. Это, в свою очередь, приводит к стабильности качества выпускаемого продукта.

К циклическим или сменно-циклическим процессам относятся такие, в которых для достижения непрерывности применяется каскад реакторов. Причем в разных реакторах могут протекать разнонаправленные по теплоте химические реакции, а через определенный промежуток времени реакторы переключают и в них осуществляют другие стадии или циклы процесса. Обычно такое переключение реакторов происходит автоматически.

По характеру движения исходных реагентов и продуктов реакций процессы могут быть подразделены на *прямоточные, перекрестноточные*, процессы с *постепенным добавлением реагентов* и *противоточные*.

С точки зрения гидродинамики процессы, протекающие в реакторах, могут быть подразделены на процессы с *полным перемешиванием* реагентов, с *многоступенчатым (секционным) перемешиванием* и *без перемешивания*. Другими словами, может происходить полное перемешивание (идеальное смешение реагентов) как во всем реакторе, так и в отдельных его секциях, а также вытеснение реагентов.

В настоящем учебном пособии рассмотрены теоретические основы гетерофазных реакций, гетерогенного катализа и гетерогенно-каталитических реакций.

Nitro PDF Trial
www.nitropdf.com

1. ГЕТЕРОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

Значительное число процессов органического синтеза проводят в гетерофазных условиях, а именно в системах из газа и жидкости или из двух несмешивающихся жидкостей. При этом в жидкой либо в одной из жидких фаз находятся один из реагентов, гомогенный катализатор, продукт реакции или растворитель, а в другой – второй реагент или даже оба.

В системах *жидкость – жидкость* обычно реализуются гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных при помощи водных растворов щелочей, сульфирование и нитрование ароматических соединений, алкилирование изобутана *n*-бутенами (когда во второй жидкой фазе находится катализатор – серная кислота или безводный фторид водорода) и т. д.

В системах из газа и жидкости осуществляют многие процессы хлорирования молекулярным хлором или газообразным HCl, окисления органических веществ воздухом или кислородом, реакции сульфохлорирования и сульфоокисления (когда в газовой фазе находятся два из трех реагентов: SO₂ и Cl₂ или SO₂ и O₂), процессы оксосинтеза и др. Имеются и трехфазные системы, например алкилирование бензола этиленом или пропиленом в присутствии малорастворимого в углеводородах жидкого комплекса хлорида алюминия.

Особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи, существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями, кинетическими моделями и методикой исследования, которые усложняются по сравнению с гомофазными процессами.

1.1. Равновесие в гетерофазных системах

1.1.1. Равновесие при физической абсорбции газов

При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией (или, по крайней мере, эта реакция не оказывает заметного влияния на процесс). В данном случае над раствором существует более или менее значительное парциальное давление компонента и поглощение последнего происходит лишь до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления над раствором. Полное извлечение компонента из газа при этом возможно только при противотоке и подаче в абсорбер чистого поглотителя, не

содержащего поглощаемого компонента. Для физической абсорбции обычно применяются вода, органические растворители, не реагирующие с растворяемым газом, и их водные растворы.

Зависимость растворимости от давления при небольших концентрациях газа в растворе (точнее, при $x \rightarrow 0$) и небольших парциальных давлениях описывается законом Генри:

$$P = K_{\Gamma} x, \quad \text{или} \quad P = H_{\Gamma} C_{\Gamma, ж}, \quad (1.1)$$

где K_{Γ} (H_{Γ}) – коэффициент Генри; P – парциальное давление газа, x – мольная доля газа в растворе, $C_{\Gamma, ж}$ – концентрация газа в растворе.

Влияние повышенного давления на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости передается уравнением Кричевского-Казарновского

$$\ln \frac{f_{\Gamma}}{x_{\Gamma}} = \ln K_{\Gamma} + \frac{\bar{v}_{\Gamma}}{RT} (P - P_p^0), \quad (1.2)$$

где f_{Γ} – летучесть газа над раствором; \bar{v}_{Γ} – парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе, P_p^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя.

При значительной растворимости газа, а также при наличии в растворе других примесей – растворенных газов, воды, солей – необходимо учитывать влияние изменения состава раствора на растворимость. В общем случае зависимость растворимости газа от его концентрации в растворе и от концентрации третьего компонента в разбавленном растворе при малой величине P_{Γ} описывается уравнением Сеченова

$$\ln K_{\phi} = \ln(P_{\Gamma} / x_{\Gamma}) = \ln K_{\Gamma} + ax_{\Gamma} + bx_3 + \dots, \quad (1.3)$$

где $K_{\phi} = P_{\Gamma} / x_{\Gamma}$ (при $x \neq 0$) – коэффициент физической растворимости; x_3 – концентрация третьего компонента в растворе. Коэффициенты a и b не зависят от состава раствора. Значения коэффициентов a , b и величины \bar{v}_{Γ} обычно определяют из экспериментальных данных.

Зависимость растворимости от температуры описывается термодинамическим уравнением

$$\ln K_{\Gamma, T} = \ln K_{\Gamma, 0} + \frac{\Delta H}{RT}, \quad (1.4)$$

или

$$\ln \frac{K_{\Gamma, 1}}{K_{\Gamma, 2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1.5)$$

где $K_{\Gamma, 1}$ и $K_{\Gamma, 2}$ – коэффициент Генри при температурах T_1 и T_2 соответственно; ΔH – энтальпия растворения газа (точнее, изменение энтальпии раствора при растворении газа по сравнению с энтальпией исходных

компонентов). В ограниченном интервале температур теплота растворения ΔH есть величина постоянная.

От теплоты растворения зависит знак и скорость изменения растворимости с температурой. При физической абсорбции не происходит сильного взаимодействия молекул газа с молекулами растворителя, теплота растворения невелика и составляет обычно не более 20 кДж/моль. В этом случае растворимость относительно мало зависит от температуры, поэтому десорбцию целесообразнее проводить в основном путем снижения давления, а не повышения температуры. В промышленных условиях регенерация физических абсорбентов осуществляется, как правило, снижением давления до атмосферного или до остаточного давления 0,02 – 0,03 МПа (0,2 – 0,3 ат) либо за счет отдувки газом.

1.1.2. Равновесие при абсорбции с обратимой химической реакцией

Хемосорбция – абсорбция, сопровождаемая химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения. При необратимой реакции равновесное давление компонента над раствором ничтожно мало и возможно полное его поглощение. При обратимой реакции над раствором существует заметное давление компонента, хотя и меньшее, чем при физической абсорбции. Большинство реакций при хемосорбции являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных компонентов.

Растворимость газа при хемосорбции зависит от физической растворимости газа, константы равновесия химической реакции, стехиометрических соотношений при реакции и других факторов. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в неравномерном росте растворимости при увеличении давления: чем выше давление, тем медленнее (по мере расхода хемосорбента) повышается растворимость.

В отличие от физической абсорбции теплота растворения при хемосорбции велика – до 80 – 200 кДж/моль; соответственно растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях давление его над раствором резко уменьшается с понижением температуры. Это позволяет достигать более тонкой очистки, чем при физической абсорбции, следовательно, при тонкой очистке хемосорбция более эффективна.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе. Из сказанного выше следует, что регенерацию хемосорбентов нужно проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

Расход энергии на хемосорбцию, как правило, заметно возрастает с увеличением количества извлекаемого компонента. Следовательно, при высокой концентрации примеси целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Для химической абсорбции характерны следующие особенности:

- возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа вследствие более высокой поглотительной способности раствора;

- относительно низкая циркуляция раствора и соответственно малый расход электроэнергии;

- регенерация растворителя путем нагревания (либо в сочетании со сбросом давления), вследствие уменьшения растворимости с ростом температуры;

- достижение более полного извлечения компонента из газовой фазы, чем при физической абсорбции;

- более высокая селективность абсорбента и, следовательно, отсутствие рециркуляции газовых потоков;

- возрастание коррозии и протекание побочных реакций, что обусловлено применением повышенных температур и щелочных реагентов - сильных и слабых электролитов;

- возрастание расхода энергии при увеличении количества извлекаемого компонента.

При повышенных давлениях, пониженных температурах и грубой очистке физическая абсорбция потребляет меньше энергии. В этих случаях она является предпочтительной. При высоком парциальном давлении примеси и в случае необходимости тонкой очистки целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Промышленное проведение абсорбции может сочетаться или не сочетаться с десорбцией. Если десорбцию не производят, поглотитель используется однократно. При этом в результате абсорбции получают готовый продукт, полупродукт или, если абсорбция проводится с целью

санитарной очистки газов, отбросный раствор, сливаемый (после обезвреживания) в канализацию.

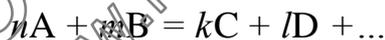
Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно использовать поглотитель и выделять абсорбированный компонент в чистом виде. Для этого раствор после абсорбера направляют на десорбцию, где происходит выделение компонента, регенерированный (освобожденный от компонента) раствор вновь возвращают на абсорбцию. При такой схеме (круговой процесс) поглотитель не расходуется, если не считать некоторых его потерь, и все время циркулирует через систему *абсорбер – десорбер – абсорбер*.

Условия, благоприятные для десорбции, противоположны условиям, способствующим абсорбции. Поглотители, абсорбция в которых сопровождается необратимой химической реакцией, не поддаются регенерации путем десорбции. Регенерацию таких поглотителей можно производить химическим методом.

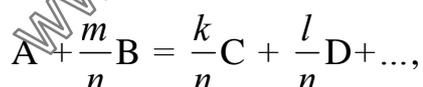
Одним из наиболее простых случаев равновесия системы *газ - жидкость* при хемосорбции является равновесие при следующих условиях:

- 1) в растворе протекает только одна химическая реакция;
- 2) коэффициенты активности компонентов не зависят от состава и в простейшем случае равны единице;
- 3) физическая растворимость газа x_f мала по сравнению с химической растворимостью x_x , т. е. общая растворимость $x = x_f + x_x \approx x_x$.

В этом случае уравнение химической реакции может быть записано следующим образом:



или



где A – растворяемый газ; B – хемосорбент; C и D – продукты реакции; n, m, k, l – стехиометрические коэффициенты.

Учитывая второе условие, константу равновесия можно записать через концентрации реагирующих компонентов. Если при равновесии прореагировало x молей газа A, то в растворе останется $(B_0 - \frac{m}{n}x)$ молей хемосорбента (B_0 – количество молей хемосорбента в начале) и появится $\frac{k}{n}x$ молей вещества C, $\frac{l}{n}x$ молей вещества D и т. д. Следовательно,

$$K_p = \frac{\left(\frac{k}{n}x\right)^{k/n} \left(\frac{l}{n}x\right)^{l/n} \dots}{x_\phi \left(B_0 - \frac{m}{n}x\right)^{m/n}} = i \frac{x^h}{x_\phi (B_0 - jx)^j}, \quad (1.6)$$

где $i = (\kappa/n)^{k/n} (l/n)^{l/n} \dots$, $h = (k + l + \dots)/n$, $j = m/n$ – коэффициенты, зависящие от стехиометрических соотношений при реакции растворенного газа с хемосорбентом.

Коэффициент h представляет собой общее число молей (или ионов) продукта на 1 моль (ион) прореагировавшего газа. Аналогично коэффициент j равен числу молей (ионов) хемосорбента, реагирующих с 1 молем (ионом) растворенного газа. Если справедливо первое условие, коэффициенты i , h , j являются целыми числами.

Переход от уравнения (1.6) к условиям равновесия с газовой фазой можно осуществить через константы равновесия для физически растворенного газа:

$$x_\phi = \frac{P_A}{K_\phi}$$

Тогда

$$P_A = K_\phi \cdot \frac{i \cdot x^h}{K_p \cdot (B_0 - jx)^j} = K \cdot \frac{x^h}{(B_0 - jx)^j}. \quad (1.7)$$

При принятых допущениях величина K зависит только от температуры и характеризует равновесие *газ – жидкость* с учетом физического равновесия *газ – жидкость* и химического равновесия *растворенный газ – хемосорбент*. Так как

$$K_\phi = K_{\phi,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} \text{ и } K_p = K_{p,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_2}{RT}} \quad (1.8)$$

(где ΔH_1 и ΔH_2 – соответственно изменения энтальпии при растворении газа и при химической реакции), то

$$K = i \cdot \frac{K_\phi}{K_p} = i \cdot (K_{\phi,0} / K_{p,0}) \cdot e^{\Delta H / (RT)} = K_0 \cdot e^{\Delta H / (RT)}, \quad (1.9)$$

где ΔH – общее изменение энтальпии при растворении газа, сопровождаемое химической реакцией.

Уравнение (1.7) иногда удобно применять в таком виде, чтобы в него входила степень использования хемосорбента $\alpha = x/B_0$ (степень насыщения, степень протекания реакции). Тогда

$$P_A = K \cdot \frac{(\alpha B_0)^h}{(B_0 - j\alpha B_0)^j} = K \cdot B_0^{h-j} \cdot \frac{\alpha^h}{(1 - j\alpha)^j}. \quad (1.10)$$

Таким образом, в уравнение равновесия газ – жидкость при хемосорбции входят не менее трех констант. Эти константы могут быть определены либо независимым путем (на основе данных о механизме и константе равновесия реакции, о физической растворимости газа в абсорбенте), либо непосредственной обработкой экспериментальных данных о химической растворимости газа в этой системе.

Из уравнений (1.7) и (1.10) следует, что при равных значениях K и B_0 большое влияние на ход кривой равновесия оказывает стехиометрия процесса. Так, хемосорбенты с высоким значением h ($h > 1$) хуже регенерируются при снижении давления, но выгодны при тонкой очистке и при низких парциальных давлениях исходного газа.

Из уравнения (1.7) видно, что увеличение концентрации хемосорбента B_0 приводит к уменьшению давления газа над раствором при одинаковой концентрации x газа в растворе. Однако при одинаковом значении α влияние концентрации хемосорбента может сказываться по-разному, в зависимости от знака коэффициента $(h - j)$.

Экспериментальные данные в ряде случаев хорошо описываются уравнениями типа (1.7), в которые входят коэффициенты i , h и j , представляющие собой целые числа. В более сложных условиях, когда в процессе абсорбции протекают две или несколько последовательных или параллельных реакций, коэффициенты i , h и j могут быть дробными и будут зависеть от x . Однако во всех случаях их физический смысл остается неизменным и отражает стехиометрические соотношения между реагирующими компонентами.

Чем меньше значения h , j , i , тем выше поглотительная способность абсорбента; однако чем больше коэффициент h , тем более тонкая очистка достигается при использовании данного абсорбента. Из уравнения (1.7) следует: если при химической реакции $h > 1$, емкость абсорбента быстро падает с увеличением концентрации поглощенного вещества (вследствие быстрого возрастания его парциального давления).

После того как хемосорбент полностью прореагирует с поглощаемым веществом, растворимость его с увеличением давления будет возрастать только за счет физической абсорбции.

В отличие от физической абсорбции теплота растворения ΔH при хемосорбции велика; соответственно растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях давление его над раствором резко

уменьшается с понижением температуры. Это позволяет достигать более тонкой очистки, чем при физической абсорбции, следовательно, при тонкой очистке хемосорбция более эффективна.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе. Из сказанного выше следует, что регенерацию хемосорбентов нужно проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

Расход энергии на хемосорбцию, как правило, заметно возрастает с увеличением количества извлекаемого компонента. Следовательно, при высокой концентрации примеси целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией сорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

1.1.3. Равновесие в гетерофазных системах *жидкость - жидкость*

Движущей силой перехода (диффузии) компонентов из одной жидкой фазы в другую является разность концентраций в обеих средах. Как и в других процессах массообмена (абсорбции, ректификации), этот переход прекращается по достижении равновесного состояния системы, т.е. независимо от агрегатного состояния исходной смеси процесс переноса базируется на законах диффузии и равновесного распределения переходящих компонентов между двумя фазами.

Важнейшей характеристикой равновесия в гетерофазных системах *жидкость - жидкость* является коэффициент распределения γ_i (K_p), равный отношению равновесных концентраций переходящего компонента i в жидких фазах $C_{i,2} = \gamma_i C_{i,1}$. Форма этого уравнения подобна форме уравнения (1.1), что еще раз подтверждает единство физических законов для всех процессов массопереноса в гетерофазных системах. Величина γ_i не поддается теоретическому расчету и определяется для каждой индивидуальной системы опытным путем.

Подобно одноименным параметрам других диффузионных процессов величины γ_i растут с повышением температуры. Влияние давления на растворимость и коэффициент распределения γ_i практически очень мало и не оправдывает усложнения аппаратуры и осуществления процесса при избыточных давлениях.

1.2. Кинетика гетерофазных процессов

1.2.1. Кинетика физической абсорбции

Кинетика физической абсорбции изучена относительно хорошо. Для описания процесса межфазного переноса веществ наиболее часто пользуются двухпленочной моделью, согласно которой с обеих сторон поверхности раздела фаз имеются пограничные пленки (рис. 1.1).

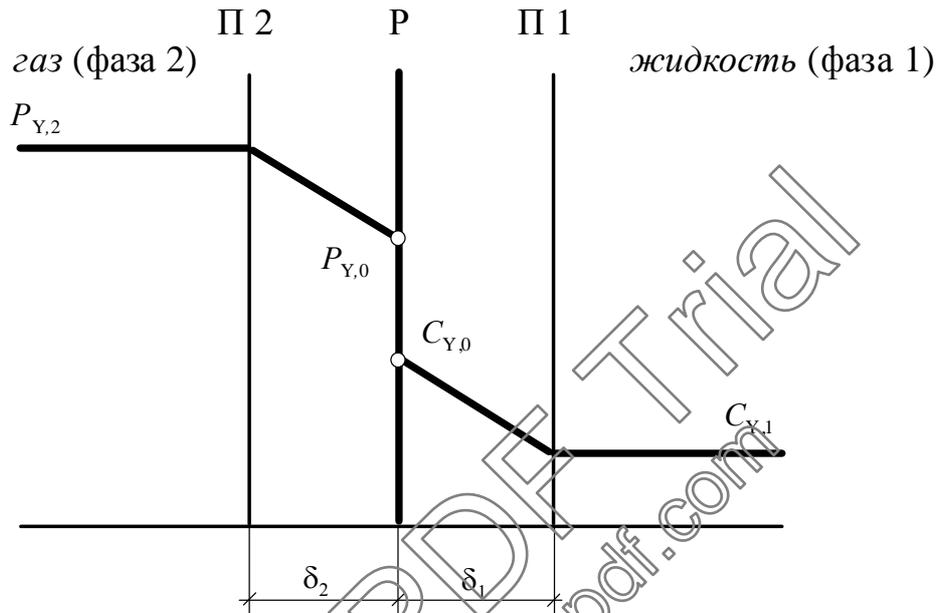


Рис. 1.1. Профиль концентраций у поверхности контакта фаз при переносе вещества Y из газовой фазы в жидкую

Перенос вещества в этих пленках осуществляется за счет молекулярной диффузии, а в объеме фаз – за счет быстрой конвективной или турбулентной диффузии. В результате диффузионное сопротивление сосредоточивается в этих двух пограничных пленках, причем принимается, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие согласно уравнению (1.1). Основное расчетное уравнение

$$r_D = -(D/\delta) \cdot \Delta C = -\beta \cdot \Delta C, \quad (1.11)$$

где r_D - скорость диффузии газа через пограничную пленку, кмоль / (м²·с); D - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; δ - толщина пограничной пленки, м; $\beta = D/\delta$ - коэффициент массоотдачи для каждой из фаз, м/с; ΔC - разность концентрации по обеим сторонам пограничной пленки, являющаяся движущей силой диффузии, кмоль/м³.

Из уравнения равновесия и равенства диффузионных потоков через обе пленки получаем следующее уравнение массопередачи:

$$r_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(H_i \cdot \beta_{i,2})} \cdot \left(\frac{P_{i,2}}{H_i} - C_{i,1} \right), \quad (1.12)$$

где $\beta_{i,1}$ и $\beta_{i,2}$ – коэффициенты массоотдачи в жидкой (индекс 1) и газовой (индекс 2) фазах соответственно.

Движущая сила процесса определяется разностью $P_{i,2}/H_i - C_{i,1}$; коэффициент массопередачи обратно пропорционален сумме диффузионных сопротивлений в каждой из пограничных пленок. В некоторых случаях это сопротивление сосредоточивается в одной из пленок. Так, для газов, хорошо растворимых в жидкости (NH_3 или HCl в воде), H_i очень мало, и поэтому членом $1/\beta_{i,1}$ можно пренебречь по сравнению с величиной $1/(H_i \cdot \beta_{i,2})$. В результате получим, что

$$r_D = H_i \cdot \beta_{i,2} \cdot (P_{i,2}/H_i - C_{i,1}),$$

т. е. диффузионное сопротивление определяется газовой пленкой. Напротив, для газов, плохо растворимых в жидкости (H_2 , O_2 , CO), величина H_i – большая величина, и поэтому членом $1/(H_i \cdot \beta_{i,2})$ можно пренебречь по сравнению с $1/\beta_{i,1}$. В этом случае

$$r_D = \beta_{i,1} \cdot (P_{i,2}/H_i - C_{i,1}),$$

т.е. диффузионное сопротивление сосредоточивается в пограничной пленке жидкости.

Вышеприведенное уравнение относится к единице поверхности раздела фаз. Величина ее обычно неизвестна, и, как правило, пользуются уравнением диффузионного потока, отнесенного к единице объема. Для этого введем параметр, называемый удельной поверхностью раздела фаз, $f = S/V$. Если умножить на f обе части уравнения и обозначить $r_{D,V} = r_D \cdot f$ и $\beta_{i,V} = \beta_{i,f}$, отнесенные к единице не поверхности, а объема, то вид уравнения не изменится.

Удельная поверхность контакта фаз существенно зависит от гидродинамического режима в аппарате, т. е. от интенсивности перемешивания. Так, в аппарате с мешалкой (если он снабжен так называемыми отражательными перегородками, препятствующими вращению жидкости в целом) поверхность контакта фаз при прочих равных условиях пропорциональна числу оборотов мешалки в третьей степени. В барботажных аппаратах поверхность зависит от линейной скорости газа в свободном сечении колонны. При небольшом ее значении поверхность контакта фаз растет примерно пропорционально линейной скорости газа, но затем рост замедляется. Из этого следует, что объемная скорость

массопередачи зависит от гидродинамических условий в аппарате, определяющих возможность интенсификации процессов.

Характерной чертой массообменных процессов является слабая зависимость коэффициента массопередачи от температуры, что обусловлено небольшим увеличением коэффициентов диффузии с температурой. При этом справедливо уравнение типа уравнения Аррениуса

$$\beta_T = \beta_0 \cdot e^{-E_D/(R \cdot T)}, \quad (1.13)$$

но кажущаяся энергия активации массопередачи составляет всего $5 \div 20$ кДж/моль.

1.2.2. Кинетика гетерофазных реакций

Особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями, которые усложняются по сравнению с гомогенными гомофазными процессами.

Кинетическая область гетерофазных реакций

Рассмотрим гетерофазную реакцию



протекающую в гетерофазной системе *газ-жидкость*. Примем, что реагент А находится в жидкой фазе 1, где его концентрация равна $C_{A,1}$, а вещество Y – в газовой фазе 2, где его концентрация или парциальное давление составляют $C_{Y,2}$ или $P_{Y,2}$ (см. рис. 1.2).

В случае, когда массопередача протекает намного быстрее химической реакции, между концентрациями веществ в каждой фазе устанавливается равновесие, соответствующее уравнению (1.1), и общая скорость процесса лимитируется наиболее медленной стадией – самой химической реакцией, протекающей в объеме. Такая область гетерофазных процессов называется кинетической.

При исследовании и количественном описании процесса важно установить, что реакция протекает в кинетической области. Если жидкость реагирует с неразбавленным газом-реагентом и не образуются газообразные продукты, то кинетическая область достигается при такой скорости подачи газа, при которой скорость реакции больше не увеличивается. Труднее решить этот вопрос для реакции с газами, парциальное давление которых меняется в ходе процесса (большинство процессов санитарной очистки газов). В любом случае одним из признаков протекания гетерофазной реакции в кинетической области является независимость скорости процесса от внешних гидродинамических усло-

вий. В кинетической области скорость процесса определяется химической реакцией, которая является лимитирующей.

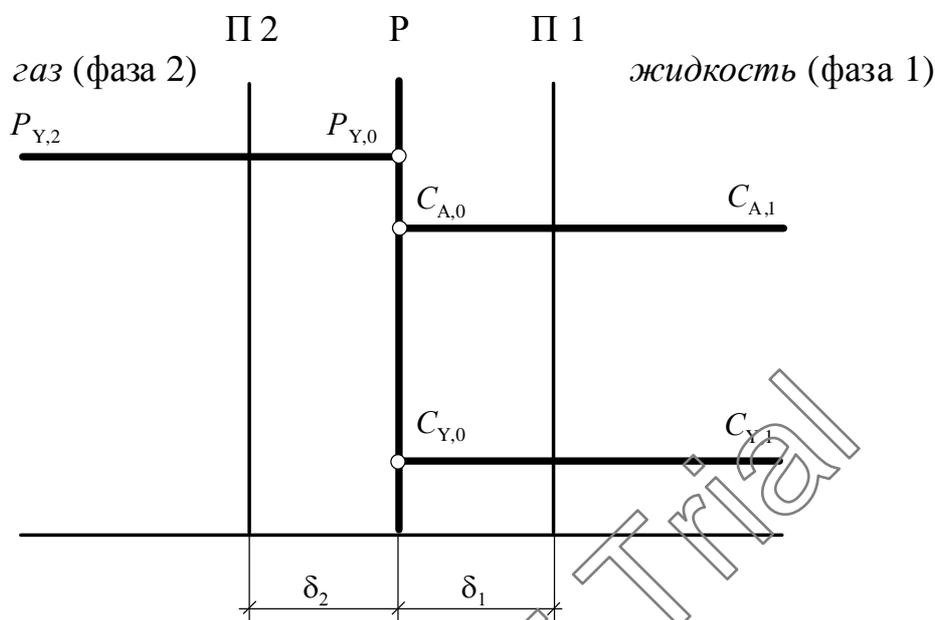


Рис. 1.2. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в кинетической области

Рассмотрим несколько типичных случаев построения кинетических моделей для простых реакций.

Реакция протекает в одной жидкой фазе, что наиболее типично для систем газ–жидкость. Допустим, что скорость реакции описывается уравнением

$$r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}.$$

Концентрацию второго реагента Y в фазе 1, где протекает реакция, находим из уравнения (1.1)

$$C_{Y,1} = P_{Y,2} / H_Y,$$

и тогда скорость реакции, отнесенная к единице объема этой фазы, будет равна

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot P_{Y,2}^{n_Y}. \quad (1.14)$$

Для других типов кинетических уравнений они сохраняют вид, аналогичный уравнениям для гомогенных реакций, но учитывается межфазное распределение веществ.

Постоянную при данной температуре величину $k/H_Y^{n_Y}$ можно назвать эффективной константой скорости гетерофазной реакции $k_{\text{эф}}$;

она учитывает межфазное распределение одного из реагентов. Входящие в нее коэффициенты Генри зависят от температуры в соответствии с уравнением (1.4)

$$H_T = H_0 \cdot e^{\Delta H / (RT)},$$

где ΔH – энтальпия растворения. Поэтому эффективная энергия активации гетерофазного процесса равна

$$E_{\text{эф}} = E + n_Y \cdot \Delta H. \quad (1.15)$$

Это означает, что, если реагент Y растворяется в фазе 1 с выделением тепла (ΔH – величина отрицательная), эффективная энергия активации уменьшается по сравнению с ее истинным значением, и наоборот.

При изучении зависимости эффективной константы скорости от температуры в системе *газ–жидкость* может встретиться одно усложнение. Когда жидкость достаточно летуча, то при постоянном общем давлении давление насыщенных паров ее растет с температурой, а это снижает парциальное давление газа. При равновесном насыщении газа парами жидкости имеем

$$P_{Y,2} = P_{Y,2}^0 \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}} - P_{\text{пар}}}{P_{\text{общ}}} \right) = P_{Y,2}^0 \cdot \left(1 - \frac{P_{\text{пар}}}{P_{\text{общ}}} \right),$$

где $P_{Y,2}^0$ – парциальное давление газа-реагента в исходной газовой смеси; $P_{\text{общ}}$ – общее давление в аппарате; $P_{\text{пар}}$ – давление насыщенных паров жидкости. Если не учитывать происходящего снижения $P_{Y,2}$, то в аррениусовских координатах $\ln k_{\text{эф}} - 1/T$ получим кривую с уменьшающимся тангенсом угла наклона, а вблизи точки кипения – даже кривую с максимумом.

Кинетическое уравнение (1.14) или другое, построенное из механизма реакции, для гетерофазных реакций может приобретать иные формы, зависящие от межфазного распределения веществ и изменения объема фаз во время реакции. Эти факторы влияют на концентрации веществ, и их следует учитывать при составлении кинетических уравнений или моделей. Концентрацию реагентов выражают с учетом коэффициента изменения объема фазы

$$\varepsilon = (V - V_0) / V_0 = (W - W_0) / W_0, \quad (1.16)$$

где V (W) и V_0 (W_0) – объем (или объемный поток) фазы после полного расходования находящегося в ней реагента и в исходном состоянии. Кроме того, при преобразовании уравнений как функций концентраций ключевых веществ надо иметь в виду, что при общем уравнении балан-

са $\frac{n_i - n_{i,0}}{v_i} = \frac{n_A - n_{A,0}}{v_A}$ каждое из веществ может распределяться меж-

ду обеими фазами. Несколько типичных случаев, которые встречаются как варианты уравнения (1.14), приведены ниже.

1. Вторая фаза состоит из чистого реагента Y, и в нее не переходят какие-либо продукты реакции.

Если вторая фаза жидкая, то $C_{Y,2} = C_{Y,2}^0 \cdot (1 - X_Y) / (1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y)$. При $X_Y = 1$ фаза полностью исчезает и, следовательно, $\varepsilon_2 = -1$, а $C_{Y,2} = C_{Y,2}^0$. Реакция приобретает псевдонулевой порядок по реагенту Y, и при $\varepsilon_1 = 0$ получим

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left(\frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} \right)^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left(\frac{C_{Y,2}^0}{\gamma_Y} \right)^{n_Y} = k_{\text{эф}} \cdot C_{A,1}^{n_A}.$$

Если вторая фаза – газ, то, принимая во внимание, что $C_{Y,2} = P_{Y,2} / (RT)$, получим $P_{Y,2} = P_{Y,2}^0 \cdot (1 - X_Y) / (1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y)$. При $X_Y = 1$ $\varepsilon_2 = -1$, а, следовательно, $P_{Y,2} = P_{Y,2}^0$. При $\varepsilon_1 = 0$ кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left(\frac{P_{Y,2}}{H_Y} \right)^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left(\frac{P_{Y,2}^0}{H_Y} \right)^{n_Y} = k_{\text{эф}} \cdot C_{A,1}^{n_A},$$

где $k_{\text{эф}} = k \cdot \left(\frac{P_{Y,2}^0}{H_Y} \right)^{n_Y}$.

Для установления зависимости скорости от C_Y (P_Y) приходится изменять начальную концентрацию реагента Y, разбавляя его инертным газом либо органическим растворителем.

2. Объем обеих фаз меняется, но реагенты по-прежнему сосредоточены в разных фазах, что дает следующее выражение:

$$\frac{dn_A}{V_1 \cdot dt} = v_A \cdot k_{\text{эф}} \cdot \left(C_{A,1}^0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_1 \cdot X_A} \right)^{n_A} \cdot \left(C_{Y,2}^0 \cdot \frac{1 - X_Y}{1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y} \right)^{n_Y},$$

здесь $n_A = n_{A,0} \cdot (1 - X_A)$, а X_A и X_Y связаны обычным соотношением баланса $n_{A,0} \cdot X_A = (v_A / v_Y) \cdot (n_{Y,0} \cdot X_Y)$, что позволяет преобразовать уравнение как функцию одной переменной.

3. Во второй фазе находятся оба реагента, а в первой, реакционной фазе – гомогенный катализатор. При получении 1,2-дихлорэтана из этилена и хлора ($C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$) оба газа барботируют через жидкую фазу продукта, где растворен катализатор $FeCl_3$; при алкилировании изобутана бутенами ($C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow C_8H_{18}$) реагенты находятся в органической фазе, откуда они поступают в слой гомогенного катализатора H_2SO_4 или HF . К такому же типу принадлежат реакции с некото-

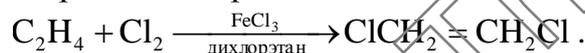
рыми иммобилизованными гомогенными катализаторами, а именно: гелевыми ионитами; включенными в гель катализаторами; гетерогенными контактами, полученными заполнением пор носителя каталитическим раствором (H_3PO_4 или водным раствором ZnCl_2). Во всех этих случаях реагенты переходят в фазу катализатора и там реагируют. При первом порядке по каждому из реагентов и при наличии межфазного равновесия в системе *газ–жидкость* получим

$$r = \frac{k}{H_A \cdot H_Y} \cdot P_A \cdot P_Y \cdot C_{\text{кат,л}} = k_{\text{эф}} \cdot P_A \cdot P_Y \cdot C_{\text{кат,л}}.$$

Следовательно, эффективная константа скорости будет включать коэффициенты распределения обоих реагентов, но концентрационная зависимость скорости не изменится по сравнению с гомогенным процессом.

Пример 1.1

Вывести кинетическое уравнение для гетерофазного процесса хлорирования этилена газообразным хлором:



Известно, что кинетика этого процесса в гомогенных условиях (в растворе дихлорэтана) подчиняется следующему кинетическому уравнению: $r_{\text{ДХЭ}} = k \cdot C_{\text{Э,ж}} \cdot C_{\text{Х,ж}} \cdot C_{\text{кат,ж}}$, где $r_{\text{ДХЭ}}$ – скорость образования дихлорэтана; $C_{\text{Э,ж}}$, $C_{\text{Х,ж}}$, $C_{\text{кат,ж}}$ – концентрации этилена, хлора и катализатора в жидкой фазе. Реакция проводится в барботажной колонне при мольном отношении $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{Cl}_2 = \alpha$. Принять, что этилен и хлор используются в виде чистых газов.

Решение

Примем, что в барботажную колонну подается в виде газов W м³/с хлора и αW м³/с этилена. Суммарный расход газов $(1+\alpha)W$. При полной конверсии хлора остаточный расход непрореагировавших газов $(\alpha-1)W$. Коэффициент изменения объема

$$\varepsilon = \frac{W - W_0}{W_0} = \frac{(\alpha-1)W - (\alpha+1)W}{(\alpha+1)W} = -\frac{2}{(\alpha+1)}.$$

Текущие концентрации этилена и хлора в жидкой фазе:

$$C_{\text{Э,ж}} = \frac{P_0}{H_{\text{Э}}} \cdot \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \frac{1-X_{\text{Х}}}{1+\varepsilon \cdot X_{\text{Х}}} = \frac{P_0}{H_{\text{Э}}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1-X_{\text{Х}})}{\alpha+1-2 \cdot X_{\text{Х}}},$$

$$C_{\text{Х,ж}} = \frac{P_0}{H_{\text{Х}}} \cdot \frac{1}{\alpha+1} \cdot \frac{1-X_{\text{Х}}}{1+\varepsilon \cdot X_{\text{Х}}} = \frac{P_0}{H_{\text{Х}}} \cdot \frac{(1-X_{\text{Х}})}{\alpha+1-2 \cdot X_{\text{Х}}},$$

где P_0 – давление в колонне.

Кинетическое уравнение для гетерофазного процесса хлорирования этилена газообразным хлором

$$r_{\text{ДХЭ}} = k \cdot \frac{P_0}{H_{\text{Э}}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_X)}{\alpha + 1 - 2 \cdot X_X} \cdot \frac{P_0}{H_X} \cdot \frac{(1 - X_X)}{\alpha + 1 - 2 \cdot X_X} \cdot C_{\text{кат, ж}} =$$

$$= k \cdot \frac{P_0^2}{H_{\text{Э}} \cdot H_X} \cdot C_{\text{кат, ж}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_X)^2}{(\alpha + 1 - 2 \cdot X_X)^2} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{кат, ж}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_X)^2}{(\alpha + 1 - 2 \cdot X_X)^2},$$

где $k_{\text{набл}}$ – наблюдаемая константа скорости гетерофазного процесса.

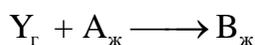
Для частного случая, когда $\alpha = 1$, уравнение примет вид

$$r_{\text{ДХЭ}} = k \cdot \frac{P_0^2}{4 \cdot H_{\text{Э}} \cdot H_X} \cdot C_{\text{кат, ж}} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{кат, ж}},$$

т.е. скорость процесса не зависит от степени конверсии; зависит только от концентрации катализатора в жидкой фазе и от общего давления в колонне.

Пример 1.2

Гетерофазный процесс



протекает в барботажной колонне при следующих условиях: концентрация реагента А на входе в реактор $C_{\text{А},0} = 5$ кмоль/м³; давление газа на входе в колонну $P_0 = 0,15$ МПа; объемная концентрация реагента Y на входе - 50%; скорость подачи газа - 0,1 м³/с; скорость подачи жидкости - 0,01 м³/с; температура в колонне - 40 °С; реакционный объем - 2 м³; доля жидкости в единице реакционного объема $l = 0,8$. Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{\text{гет}} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{А},0} \cdot P_Y$, где $r_{\text{гет}}$ - скорость процесса, отнесенная к единице реакционного объема; $k_{\text{набл}} = 0,00000025$ (Па·с)⁻¹. Гидродинамический режим в колонне – идеального смешения, как по газовой, так и по жидкой фазе.

Исследование кинетики этой же реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению $r_{\text{хим}} = k \cdot C_{\text{А,ж}} \cdot C_{\text{Y,ж}}$.

Определить степень конверсии реагента Y.

Решение

Подобие кинетических уравнений для жидкофазного и гетерофазного процессов указывает на то, что процесс в колонне протекает в кинетической области.

Определим нагрузку на колонну по исходным реагентам.

Мольная скорость подачи реагента А

$$F_{\text{А},0} = C_{\text{А},0} \cdot W_{\text{ж},0} = 5 \cdot 0,01 = 0,05 \text{ кмоль/с.}$$

Скорость подачи газа при нормальных условиях

$$W_{\text{г},0} = \frac{P \cdot W_{\text{г}}}{T} \cdot \frac{T_0}{P_0} = \frac{0,15 \cdot 100000 \cdot 0,1}{101325} \cdot \frac{273}{(273 + 40)} = 0,12912 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Мольная скорость подачи реагента Y

$$F_{Y,0} = C_{A,0} \cdot W_{r,0} = \frac{50}{100} \cdot \frac{0,12912}{22,4} = 0,002882 \text{ кмоль/с.}$$

Нагрузка колонны по реагенту А намного превышает нагрузку по реагенту Y. Т. е. концентрация реагента А практически не меняется и ее можно принять постоянной, равной концентрации на входе в колонну.

Для колонны, работающей в режиме идеального смешения, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{V_{p,ж}}{F_{Y,0}} = \frac{x_Y}{R_Y} \quad \text{или} \quad \frac{l \cdot V_p}{F_{Y,0}} = \frac{x_Y}{k_{набл} \cdot C_{A,0} \cdot P_{Y,0} \cdot \frac{1-x_Y}{1+\varepsilon_r \cdot x_Y}},$$

где $V_{p,ж}$ – реакционный объем жидкой фазы, т.е. объем той фазы, к которому отнесена скорость процесса.

Коэффициент изменения объема ε_r

$$\varepsilon_r = \frac{W_r - W_{r,0}}{W_{r,0}} = \frac{(1-0,5)W_{r,0} - W_{r,0}}{W_{r,0}} = -0,5.$$

Неизвестную величину x_Y найдем графическим методом как точку пересечения функций $y_1 = x_Y$ и $y_2 = \frac{V_{p,ж} \cdot R_Y}{F_{Y,0}}$. Для этого, зададимся рядом значений x_Y и вычислим величины y_1 и y_2 . Результаты расчета представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Исходные данные для определения степени конверсии реагента Y

x_Y	$y_1 = x_Y$	$y_2 = \frac{V_{p,ж} \cdot R_Y}{F_{Y,0}}$	Скорость реакции, R_Y
0,500	0,500	3,516	0,00633
0,600	0,600	3,013	0,00543
0,700	0,700	2,434	0,00438
0,800	0,800	1,758	0,00317
0,900	0,900	0,959	0,00173
0,905	0,905	0,915	0,00165
0,906	0,906	0,906	0,00163
0,910	0,910	0,871	0,00157
0,920	0,920	0,781	0,00141
0,925	0,925	0,736	0,00133
0,930	0,930	0,690	0,00124
0,950	0,950	0,502	0,00090

На рис. 1.3 представлены функции $y_1 = x_Y$ и $y_2 = \frac{V_p \cdot R_Y}{F_{Y,0}}$. Точка пересечения этих функций имеет значение 0,906.

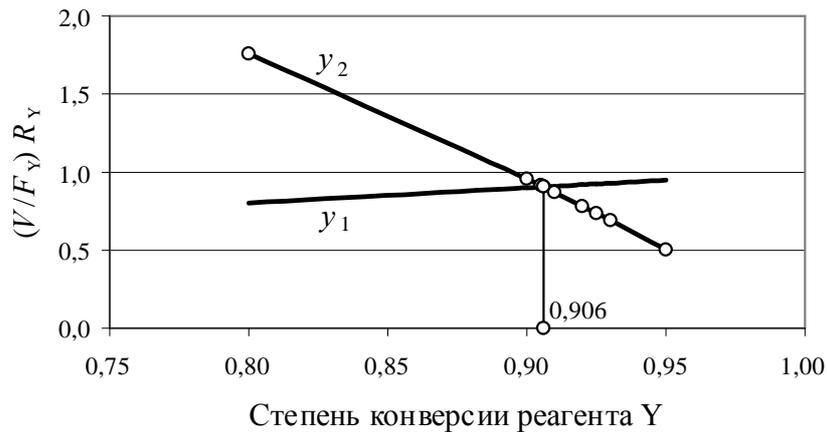


Рис. 1.3. Графический способ определения степени конверсии реагента Y

Искомая степень конверсии реагента Y равна 0,906.

4. Реакция протекает в обеих фазах, что чаще встречается в системах из двух несмешивающихся жидкостей. Обозначим через V_1 и V_2 объемы фаз, в которых находятся основные количества соответственно реагентов A и Y в концентрациях $C_{A,1}$ и $C_{Y,2}$. Концентрации этих веществ в других фазах при равновесии равны

$$C_{A,2} = \gamma_A \cdot C_{A,1}, \quad C_{Y,1} = C_{Y,2} / \gamma_Y.$$

Если отнести скорость к общему объему системы $V = V_1 + V_2$, то

$$V \cdot r = - \frac{dC_{A,1}}{dt} \cdot V_1 - \frac{dC_{A,2}}{dt} \cdot V_2.$$

Обозначим долю первой фазы от общего объема как α , а долю второй - как $(1-\alpha)$. Тогда

$$r = -\alpha \frac{dC_{A,1}}{dt} - (1-\alpha) \cdot \frac{dC_{A,2}}{dt}$$

Можно полагать, что кинетические уравнения одинаковы для обеих фаз, но константы скорости различны и равны соответственно k_1 и k_2 . При этом допущении получим

$$\begin{aligned} r &= \alpha \cdot k_1 \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} + (1-\alpha) \cdot k_2 \cdot C_{A,2}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = \\ &= \left[(\alpha \cdot k_1 / \gamma_Y^{n_Y}) + (1-\alpha) \cdot k_2 \cdot \gamma_A^{n_A} \right] \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = \\ &= \left[\alpha \cdot k'_{эф} + (1-\alpha) \cdot k''_{эф} \right] \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = k_{эф} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Если определить $k_{эф}$ для нескольких соотношений объемов фаз, полученные данные в координатах $k_{эф} - \alpha$ должны уложиться на прямую 1 (см. рис. 1.4). При этом отрезок на оси ординат (при $\alpha = 0$) будет равен $k''_{эф} = k_2 \cdot \gamma_A^{n_A}$, а отрезок, отсекаемый на ординате при $\alpha = 1$, равен

$k'_{эф} = k_1 / \gamma_Y^{n_Y}$. Когда реакция протекает только в одной (первой) фазе, прямая выходит из начала координат - прямая 2. Этим путем можно установить долю участия каждой фазы в химической реакции и найти значения каждой константы скорости.

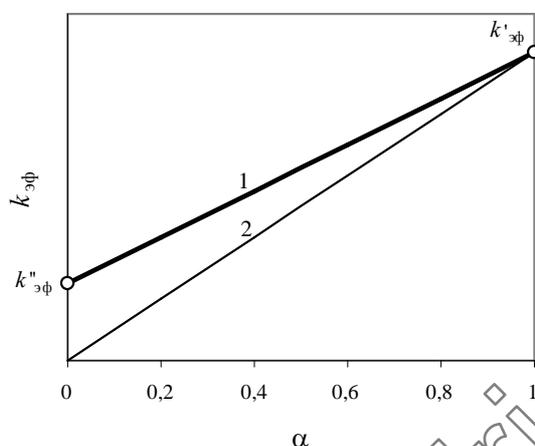
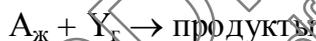


Рис. 1.4. Определение эффективных констант скорости в каждой фазе при протекании гетерофазной реакции в кинетической области.

Пример 1.3

Реакция



проводится в гетерофазной водно-органической системе в кинетической области. Исследование процесса показало, что при разных соотношениях фаз α наблюдаемая константа скорости меняется. Получены следующие результаты:

α	0,2	0,4	0,6	0,8
$k_{набл}, \text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	0,202	0,295	0,402	0,495.

Определить эффективные константы скоростей для каждой фазы. Найти константы скоростей для гомогенных условий, если коэффициенты растворимости равны $\gamma_A = 0,02$ и $\gamma_Y = 20$.

Решение

Методом наименьших квадратов обработаем экспериментальные данные, предполагая линейную зависимость $k_{набл}$ от α . Регрессионное уравнение имеет следующий вид $k_{набл} = 0,493\alpha + 0,102$ (коэффициент корреляции 0,999).

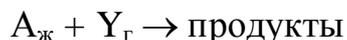
Отрезок на оси ординат (при $\alpha = 0$) будет равен $k''_{эф} = k_2 \cdot \gamma_A^{n_A} = 0,493 \cdot 0 + 0,102 = 0,102$, а $k_2 = 0,102 / 0,02 = 5,1$.

Отрезок, отсекаемый на ординате при $\alpha = 1$, равен $k'_{эф} = k_1 / \gamma_Y^{n_Y} = 0,493 \cdot 1 + 0,102 = 0,595$, а $k_1 = 0,595 / 20 = 0,02975$.

Переходная область без учета реакции в пограничной пленке

Рассмотрим теперь область гетерофазных процессов, в которой определенную роль играет диффузионное торможение, но можно пренебречь взаимодействием в пограничной пленке из-за ее малого объема по сравнению с объемом фазы, где протекает реакция.

Примем, что реакция



идет в жидкой фазе 1 и диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке этой фазы, причем ввиду быстрой конвективной диффузии или перемешивания концентрация реагента Y, перешедшего в фазу 1, постоянна по всему ее объему (рис. 1.5).

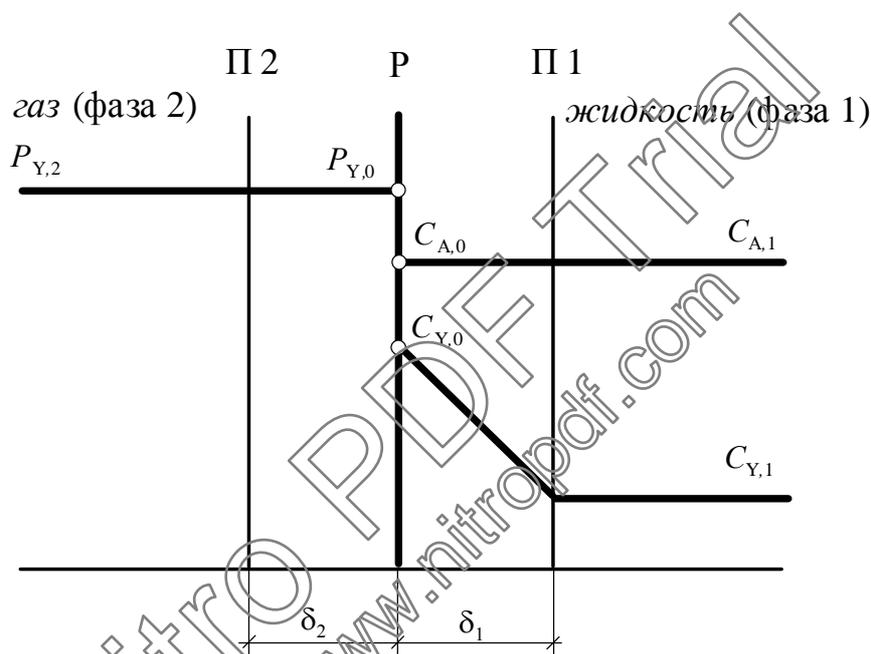


Рис. 1.5. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в переходной области без учета химической реакции в пограничной пленке

В стационарном режиме скорость диффузии реагента Y должна быть равна скорости его превращения по химической реакции в единице объема фазы 1:

$$r = f \cdot \beta_Y \cdot (P_{Y,2}/H_Y - C_{Y,1}),$$

где f – удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Если реагент A находится в фазе 1 с концентрацией $C_{A,1}$, а реакция $A + Y \rightarrow \text{продукты}$ имеет первые порядки по реагентам, то для скорости получим равенство

$$r = k \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,1} = f \cdot \beta_Y \cdot (P_{Y,2}/H_Y - C_{Y,1}),$$

из которого находим неизвестную концентрацию

$$C_{Y,1} = \frac{f \cdot \beta_Y}{k \cdot C_{A,1} + f \cdot \beta_Y} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}.$$

Подставляя найденную величину в уравнение скорости, получим

$$r = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/(k \cdot C_{A,1})} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}. \quad (1.18)$$

Из последнего уравнения видно, что в случае $f \cdot \beta_Y \gg k \cdot C_{A,1}$ диффузионным торможением можно пренебречь, и тогда процесс переходит в кинетическую область, описываемую уравнением (1.14). В переходной области реакция сохраняет первый порядок по реагенту Y, диффундирующему из фазы 2, но имеет сложную зависимость скорости от концентрации реагента A. При низком значении $C_{A,1}$ кажущийся порядок по нему может приближаться к единице, но затем рост скорости от $C_{A,1}$ замедляется. В зависимости от соотношения $f \cdot \beta_Y$ и $k \cdot C_{A,1}$ область низких значений $C_{A,1}$ может соответствовать кинетическому режиму, а для высоких значений $C_{A,1}$ и для случая, когда $f \cdot \beta_Y \ll k \cdot C_{A,1}$, – одной из областей диффузионного режима (когда реакция протекает на внутренней поверхности пористой пленки и ее скорость не зависит от $C_{A,1}$).

Уравнение (1.18) имеет еще несколько частных случаев. При нулевом порядке реакции по реагенту A выражение его концентрации исчезает из уравнения, и тогда оказывается, что величина, обратная эффективной константе скорости – общее сопротивление, равна сумме диффузионного и кинетического сопротивлений, т. е. $\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/k}$ с уже рассмотренными вариантами соотношений между ними. При нулевом порядке по веществу Y и первом по реагенту A получим $r = k \cdot C_{A,1}$.

Таким образом, рассматриваемая здесь область гетерофазных реакций часто приводит к иным зависимостям скорости от концентраций реагентов, чем в кинетической области или тем более в гомогенной среде. Однако во всех случаях можно считать, что общее сопротивление процесса $1/k_{эф}$ равно сумме диффузионного и кинетического сопротивлений. Доля каждого из них зависит от удельной поверхности контакта фаз. Например, при барботаже газа через жидкость скорость реакции и удельной поверхности контакта фаз вначале линейно растут с повышением линейной скорости газа (диффузионная область), а при большой ее

величине скорость оказывается постоянной (кинетическая область). В промежутке между ними, отмеченном на рис. 1.6 отметками (o) и характеризующемся замедлением роста скорости с повышением r и f , наблюдается переходная область гетерофазных реакций. Для нее характерно немного пониженное значение энергии активации из-за наложения диффузионного торможения. Как увидим позднее, эта область встречается при определенном соотношении между толщиной пограничной пленки, константой скорости и коэффициентом молекулярной диффузии.

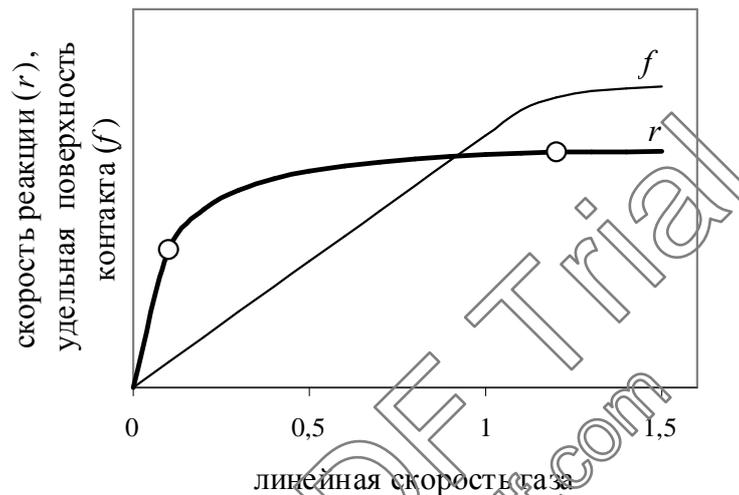


Рис. 1.6. Зависимость скорости реакции r и удельной поверхности контакта фаз f от линейной скорости газа в барботажной колонне

Пример 1.4

Экспериментальные исследования гетерофазного процесса



на опытно-промышленном барботажном реакторе с мешалкой были проведены при большом разбавлении реагента Y инертным газом, мольном избытке реагента A над Y более 50 и при постоянном расходе газа. Полученные результаты свидетельствуют, что гетерофазный процесс протекает в переходной области и значение наблюдаемой константы скорости зависит от начальной концентрации реагента A :

$C_{A,0}$	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$	0,106	0,124	0,143	0,151	0,164.

Определить константу скорости химической реакции k_1 , эффективный коэффициент массоотдачи $f \cdot \beta_Y$.

Решение

Для гетерофазного процесса, протекающего в переходной области и псевдонулевом порядке реакции по реагенту A , справедливо следующее выражение:

$$r_Y = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0}}} \cdot \frac{P_{Y,g}}{H_Y} = k_{\text{набл}} \cdot \frac{P_{Y,g}}{H_Y},$$

где $k_{\text{набл}}$ - наблюдаемая константа скорости, $\frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0}}$.

Величины $f \cdot \beta_Y$ и k_1 можно найти, построив график зависимости $\frac{1}{k_{\text{набл}}}$ от $\frac{1}{C_{A,0}}$. В табл. 1.2 представлены исходные расчетные данные для построения этого графика.

Таблица 1.2

Исходные данные для определения $f \cdot \beta_Y$ и k_1

$C_{A,0}$, кмоль/м ³	$k_{\text{набл}}$, 1/с	$1/C_{A,0}$	$1/k_{\text{набл}}$
2,0	0,106	0,500	9,41
3,0	0,124	0,333	8,08
4,0	0,143	0,250	6,97
5,0	0,151	0,200	6,62
6,0	0,164	0,167	6,09

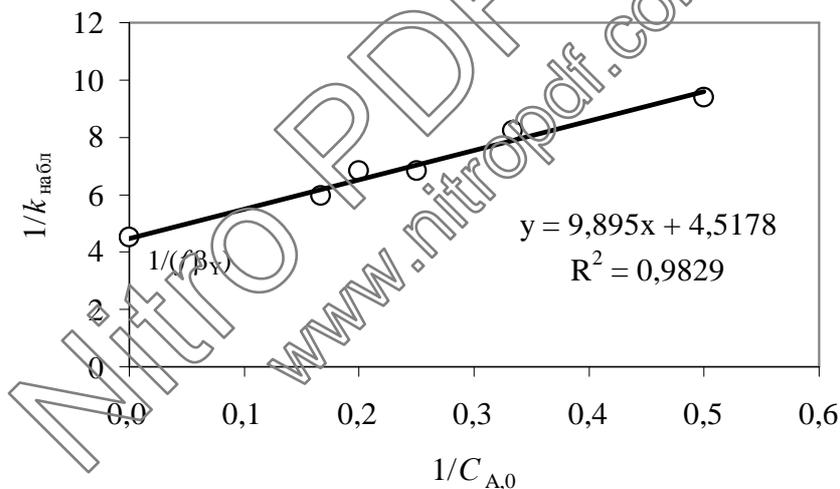


Рис. 1.7. Графический способ определения $f \cdot \beta_Y$ и k_1

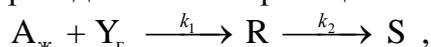
Отрезок, который отсекается на оси ординат, равен $\frac{1}{f \cdot \beta_Y}$. Эффектив-

ный коэффициент массоотдачи $f \cdot \beta_Y = \frac{1}{4,5178} = 0,22 \text{ с}^{-1}$.

Тангенс угла наклона равен $1/k_1 = 9,895$. Константа скорости химической реакции $k_1 = 0,1 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.

Пример 1.5

Определить необходимый реакционный объем барботажного аппарата с мешалкой, чтобы при проведении в нем реакции



где R - целевой продукт; S - побочный продукт, обеспечить оптимальную степень конверсии исходного реагента A $x_A = 0,69$. Условия проведения процесса: концентрация реагента A на входе в реактор $C_{A,0} = 5$ кмоль/м³; давление газа на входе в колонну $P_{Y,0} = 0,35$ МПа; скорость подачи жидкости - 0,01 м³/с; соотношение исходных реагентов – эквимольное; коэффициент заполнения реактора - 0,75. Экспериментально установлено, что $k_1 = 0,1$ м³/(кмоль·с); $f \cdot \beta_Y = 0,22$ с⁻¹; $H_Y = 1000000$ Па·м³/кмоль; доля жидкости в единице реакционного объема $l = 0,8$.

Решение

Мольная скорость подачи реагента A

$$F_{A,0} = C_{A,0} \cdot W_{\text{ж},0} = 5 \cdot 0,01 = 0,05 \text{ кмоль/с.}$$

Для реактора, работающего в режиме идеального смешения, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{V_{\text{р,ж}}}{F_{A,0}} = \frac{x_A}{R_A}, \text{ или } V_{\text{р,ж}} = \frac{F_{A,0} \cdot x_A}{R_A},$$

где $V_{\text{р,ж}}$ – реакционный объем жидкой фазы, т. е. объем той фазы, к которому отнесена скорость процесса.

Коэффициент изменения объема

$$\varepsilon_{\text{г}} = \frac{W_{\text{г}} - W_{\text{г},0}}{W_{\text{г},0}} = \frac{0 - 1}{1} = -1.$$

Скорость гетерофазного процесса

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{1}{\frac{1}{(f \cdot \beta_Y)} + \frac{1}{(k \cdot C_A)}} \cdot \frac{P_Y^{\text{г}}}{H_Y} = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - x_A)}} \cdot \frac{P_{Y,0}}{H_Y} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{0,22} + \frac{1}{0,1 \cdot 5 \cdot (1 - 0,69)}} \cdot \frac{350000}{1000000} = 0,31827 \text{ кмоль/(м}^3 \cdot \text{с)}. \end{aligned}$$

$$\text{Реакционный объем } V_{\text{р,ж}} = \frac{0,05 \cdot 0,69}{0,31827} = 1,084 \text{ м}^3.$$

$$\text{Объем реактора } V = \frac{1,084}{0,8 \cdot 0,75} = 1,81 \text{ м}^3.$$

Переходная область с учетом реакции в пограничной пленке

В предыдущем разделе была рассмотрена переходная область протекания гетерофазных процессов без учета химической реакции в по-

граничной пленке, что является лишь некоторым приближением к реальным процессам, не оправдываемым при сравнительно быстрых реакциях. Из-за химической реакции в пограничной пленке фазы 1 и при условии, что диффузионное сопротивление сосредоточено также в этой пленке, изменение концентрации вещества Y на ней будет описываться уже не прямой, а некоторой кривой (рис. 1.8).

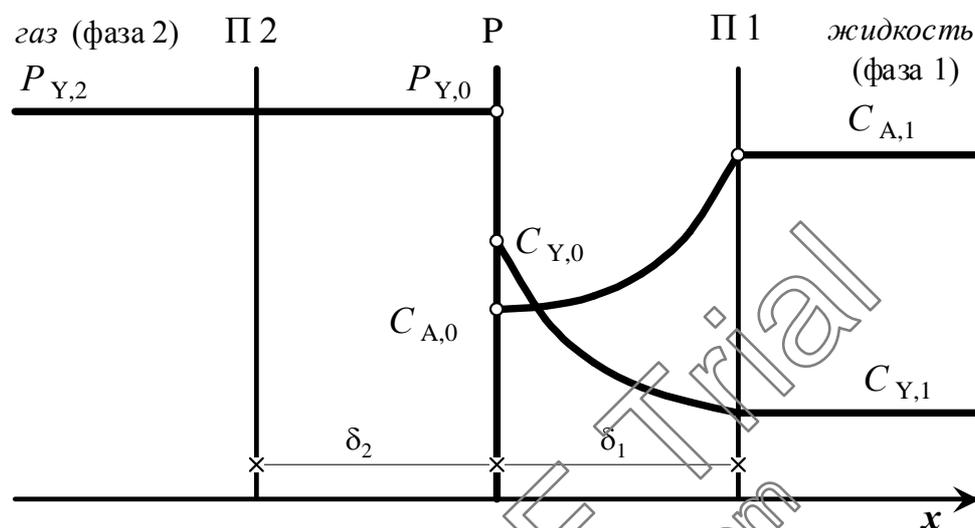


Рис. 1.8. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании химической реакции в пограничной пленке и в объеме реакционной фазы (переходная область)

Это объясняется тем, что количество диффундирующего реагента Y будет постепенно снижаться вдоль оси x из-за его расходования на реакцию. Определенная доля вещества Y , зависящая от относительной скорости реакции, пройдет через пограничную пленку и будет находиться в объеме фазы 1 в концентрации $C_{Y,1}$. Таким образом, химическая реакция будет протекать как в пленке, так и в объеме фазы 1, где находится реагент A .

При дальнейшем рассмотрении мы ограничимся реакцией первого порядка по веществам A и Y , причем будем считать, что концентрация реагента A в жидкой фазе 1 значительно больше, чем $C_{Y,0}$. Это соответствует реакции псевдонулевого порядка по веществу A при его большой концентрации в фазе 1 или при меньшей концентрации A – реакции с веществом Y , плохо растворимом в фазе 1, где протекает реакция. Сделанное допущение позволяет пренебречь изменением концентрации реагента A в пограничной пленке, считая ее постоянной и равной $C_{A,1}$.

Кроме того, примем, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие в фазовом распределении вещества Y, т. е. $C_{Y,0} = P_{Y,2} / H_Y$.

Выделим в пленке элемент объема с сечением $F=1$ и толщиной dx ; объем этого элемента равен $dV=Fdx=dx$. За единицу времени в этот объем входит поток N'_Y , а уходит из него поток N''_Y :

$$N'_Y = -D_Y \frac{dC_Y}{dx}; \quad N''_Y = -D_Y \left[\frac{dC_Y}{dx} + \frac{d^2C_Y}{dx^2} dx \right].$$

Изменение количества вещества Y за единицу времени в объеме dx равно

$$dN_Y = -D_Y \frac{d^2C_Y}{dx^2} dx.$$

Это изменение произошло в результате химической реакции, причем в объеме dx за единицу времени прореагирует

$$-dN_Y = r \cdot dx = k \cdot C_{A,1} \cdot C_Y \cdot dx$$

и, следовательно,

$$k \cdot C_{A,1} \cdot C_Y = D_Y \cdot \frac{d^2C_Y}{dx^2}.$$

Если обозначить $k \cdot C_{A,1} / D_Y = a^2$, предыдущее уравнение можно преобразовать и получить его интегральное решение:

$$\frac{d^2C_Y}{dx^2} = a^2 \cdot C_Y, \quad C_Y = A_1 \cdot e^{ax} + A_2 \cdot e^{-ax}.$$

Из граничных условий:

$$x = 0, \quad C_Y = P_{Y,2} / H_Y = C_{Y,1} \quad \text{или} \quad C_Y = C_{Y,2} / \gamma_Y = C_{Y,0},$$

$$x = \delta, \quad C_Y = C_{Y,1}$$

находим следующие значения постоянных интегрирования A_1 и A_2 :

$$A_1 = \frac{C_{Y,1} - C_{Y,0} \cdot e^{-a\delta}}{2\text{sh}(a\delta)}, \quad A_2 = C_{Y,0} - \frac{C_{Y,1} - C_{Y,0} \cdot e^{-a\delta}}{2\text{sh}(a\delta)}.$$

После их подстановки в уравнение для C_Y получаем

$$C_Y = \frac{C_{Y,1} - C_{Y,0} \cdot e^{-a\delta}}{2\text{sh}(a\delta)} e^{ax} + \left[C_{Y,0} - \frac{C_{Y,1} - C_{Y,0} \cdot e^{-a\delta}}{2\text{sh}(a\delta)} \right] e^{-ax}.$$

Фигурирующие здесь и ниже функции гиперболических синуса, косинуса и тангенса равны соответственно

$$\text{sh } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \text{ch } x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}, \quad \text{th } x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}.$$

С учетом этого после преобразований получаем в явном виде выражение для текущей концентрации вещества Y в пограничной пленке в зависимости от расстояния x от поверхности раздела фаз:

$$C_Y = \frac{C_{Y,1} \cdot \text{sh}(a x) + C_{Y,0} \cdot \text{sh}[a(\delta - x)]}{\text{sh}(a \delta)}. \quad (1.19)$$

Для нахождения диффузионного потока вычислим его движущую силу

$$\frac{dC_Y}{dx} = \frac{C_{Y,1} \cdot a \cdot \text{ch}(a x) - C_{Y,0} \cdot a \cdot \text{ch}[a(\delta - x)]}{\text{sh}(a \delta)}.$$

Тогда диффузионный поток равен

$$N_Y = -D_Y \frac{dC_Y}{dx} = D_Y \cdot a \cdot \frac{C_{Y,0} \text{ch}[a(\delta - x)] - C_{Y,1} \text{ch}(a x)}{\text{sh}(a \delta)}. \quad (1.20)$$

Он, очевидно, уменьшается вдоль оси x, поскольку Y исчезает в результате химической реакции. Для нахождения количества Y, поглощенного из газовой фазы, надо найти поток N_Y при $x=0$, т. е. на поверхности контакта фаз:

$$r_Y = (N_Y)_{x=0} = D_Y \cdot a \cdot \frac{C_{Y,0} \text{ch}(a \delta) - C_{Y,1}}{\text{sh}(a \delta)}.$$

Последнее уравнение легко преобразуется в следующее:

$$r_Y = (N_Y)_{x=0} = \beta_{Y,1} \left[\frac{a \delta}{\text{th}(a \delta)} C_{Y,0} - \frac{a \delta}{\text{sh}(a \delta)} C_{Y,1} \right]. \quad (1.21)$$

Это решение впервые нашел Хатта для реакции нулевого порядка по реагенту A, причем величина

$$\frac{a \delta}{\text{th}(a \delta)} = \frac{a \sqrt{k/D_Y}}{\text{th}[\delta \sqrt{k/D_Y}]} = \text{Ha} \quad (1.22)$$

получила название *критерия Хатта*. Учитывая, что у нас $a^2 = k \cdot C_{A,1} / D_Y$, назовем соответствующую функцию модифицированным критерием Хатта Ha' . Тогда

$$\frac{a \delta}{\text{sh}(a \delta)} = \frac{a \delta}{\text{th}(a \delta) \cdot \text{ch}(a \delta)} = \frac{\text{Ha}'}{\text{ch}(a \delta)}.$$

Уравнение для скорости расходования реагента Y

$$r_Y = (N_Y)_{x=0} = \beta_{Y,1} \cdot \text{Ha}' \cdot \left[C_{Y,0} - \frac{C_{Y,1}}{\text{ch}(a \delta)} \right]. \quad (1.23)$$

Уравнение (1.23) показывает, что количество вещества Y, поглощенное из газовой фазы в результате химической реакции с веществом

А, находящимся в жидкой фазе, можно рассчитать аналогично физической абсорбции, если эффективным коэффициентом массопередачи считать произведение критерия Хатта на коэффициент массопередачи $\beta_{Y,1}$ в жидкой фазе. Роль движущей силы играет в этом случае выражение в квадратных скобках уравнения (1.23). Критерий Na' больше или равен 1 и растет с увеличением соотношения $kC_{A,1}/D_Y$. Таким образом, при наличии химической реакции он является мерой ускорения процесса массопередачи по сравнению с физической диффузией.

Уравнение (1.19) позволяет выявить характер кривых изменения концентраций вещества по толщине пограничной пленки. Принимая, что $C_{Y,1} = 0$, получим

$$\frac{C_Y}{C_{Y,0}} = \frac{\text{sh}[a\delta(1-x/\delta)]}{\text{sh}(a\delta)}. \quad (1.24)$$

Эта зависимость для разных значений $a\delta$ изображена на рис. 1.9 (случай $a\delta = 0$ соответствует массопередаче при отсутствии химической реакции).

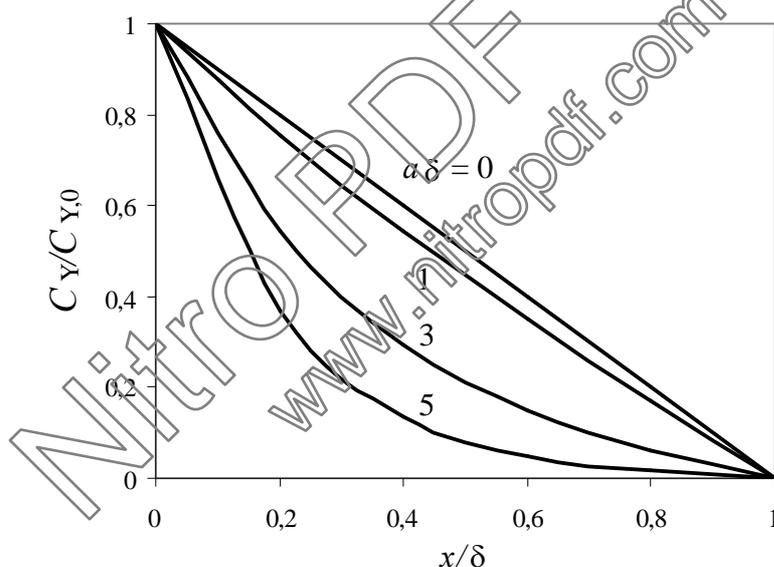


Рис. 1.9. Зависимость концентрации реагента в пленке от соотношения константы скорости и коэффициента диффузии

Чем быстрее идет химическая реакция по сравнению с диффузией, тем круче изгиб кривых и тем больше градиент концентраций на их начальных участках.

Доля вещества Y (φ), не реагирующая в пленке и проходящая в объем жидкости находится по уравнению (полагая, что $C_{Y,1} = 0$)

$$\varphi = \frac{(N_Y)_{x=\delta}}{(N_Y)_{x=0}} = \frac{D_Y \cdot a \cdot C_{Y,0} \cdot \text{ch}[a \cdot (\delta - \delta)] \cdot \text{sh}(a \cdot \delta)}{\text{sh}(a \cdot \delta) \cdot D_Y \cdot a \cdot C_{Y,0} \cdot \text{ch}(a \cdot \delta)} = \frac{1}{\text{ch}(a \cdot \delta)}. \quad (1.25)$$

Эта зависимость графически изображена на рис. 1.10, который показывает, что с ростом $a\delta$ все меньшая доля вещества проходит через диффузионный слой в объем жидкости или, иначе, все большая часть его реагирует в пограничной пленке.

На рис. 1.10 можно выделить две крайние области.

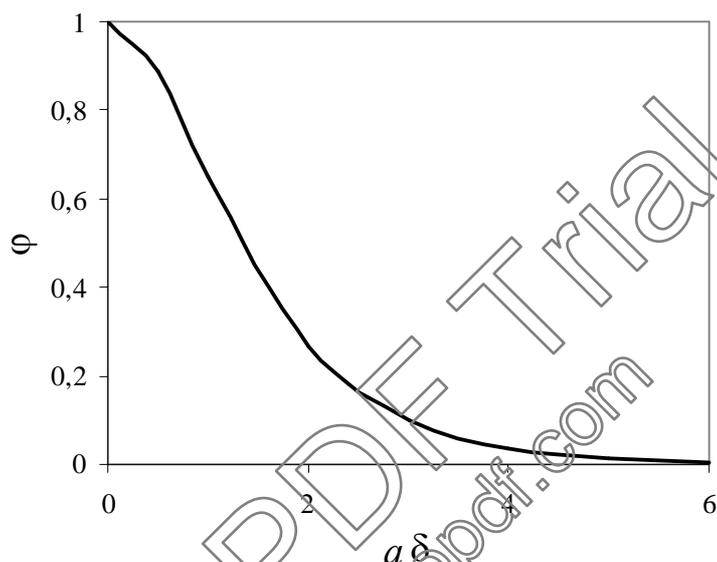


Рис. 1.10. Зависимость доли вещества, проходящего через пленку, от соотношения константы скорости и коэффициента диффузии

1. $a\delta > 5$. В этом случае $\varphi \rightarrow 0$, причем для больших $a\delta$ гиперболический тангенс стремится к 1, т. е. $Ha' \approx \delta \sqrt{k \cdot C_{A,1} / D_Y}$ и

$$r_Y = \frac{D_Y \cdot \delta \cdot \sqrt{k \cdot C_{A,1}}}{\delta \cdot \sqrt{D_Y}} \cdot C_{Y,0} = \sqrt{k \cdot D_Y} \cdot C_{A,1}^{0,5} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}. \quad (1.26)$$

Как видно из уравнения, при быстрой химической реакции, завершающейся на внутренней поверхности пограничной пленки, эффективная константа скорости равна среднему геометрическому из коэффициента диффузии и константы скорости химической реакции. При этом кажущийся порядок реакции по реагенту А равен 0,5, а порядок по Y – единице. Эффективная энергия активации будет равна примерно половине энергии активации той же реакции в гомогенной среде.

2. $a\delta < 0,3$. Здесь можно говорить о том, что $a\delta \rightarrow 0$, а

$$\lim_{a\delta \rightarrow 0} Ha' = \lim_{a\delta \rightarrow 0} \left[\frac{a\delta}{\text{th}(a\delta)} \right] = 1,$$

т. е. уравнение (1.23) превращается в уравнение физической абсорбции. Таким образом, очень медленная химическая реакция не влияет на коэффициент массопередачи, и в этом случае процесс описывается уравнениями, выведенными в предыдущем разделе для условия, что реакция в пограничной пленке отсутствует.

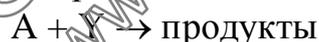
Для промежуточных значений $0,3 < a\delta < 5$ эти упрощения недопустимы, и приходится пользоваться математическим описанием процесса в соответствии с вышеприведенными уравнениями (1.21) и (1.23). Кажущийся порядок по реагенту А в этой области может меняться от 0,5 до 0,8 - 0,9, а эффективная энергия активации — от 0,5 до 0,8 - 0,9 от энергии активации той же реакции в гомогенной среде.

Отметим, что выведенные выше уравнения скорости относятся к единице поверхности контакта фаз, а при переходе к скоростям на единицу объема в числитель следует ввести поправку на удельную поверхность контакта фаз $f = S/V$.

Из реакций органического синтеза к рассмотренной области гетерофазных реакций, видимо, принадлежит сульфирование ароматических соединений олеумом, алкилирование их олефинами в присутствии каталитического комплекса $AlCl_3$ и некоторые другие.

Диффузионная область гетерофазного процесса при мгновенной химической реакции

При наличии очень быстрой химической реакции



вещества диффундируют навстречу друг другу и немедленно реагируют внутри пограничной пленки на некоторой поверхности $\Pi_{1,0}$, где их концентрация должна равняться нулю (см. рис. 1.11). При этом ни один из реагентов не может присутствовать в объеме другой фазы.

Принимая, что реакция протекает в пограничной пленке фазы 1, где находится вещество А, получим следующее равенство диффузионных потоков:

$$r = \beta_{Y,2} \cdot (P_{Y,2} - P_{Y,0}) = \beta_{Y,1} \cdot (C_{Y,0} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{x_0} = \beta_{A,1} \cdot (C_{A,1} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0}. \quad (1.27)$$

Коэффициенты $\beta_{Y,2}$, $\beta_{Y,1}$, $\beta_{A,1}$ относятся соответственно к массопередаче веществ А и Y в пограничных пленках первой и второй фаз, а множители $\frac{\delta_1}{x_0}$ и $\frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0}$ учитывают, что реагентам приходится преодо-

леть только часть сопротивления той пограничной пленки, в которой протекает химическая реакция.

Из равенства (1.27) легко вычисляем неизвестные величины $P_{Y,0}$, $C_{Y,0}$ и x_0/δ_1 , из которых первая и вторая связаны условием равновесия ($P_{Y,0} = H_Y \cdot C_{Y,0}$). В результате находим положение поверхности П 1,0 химической реакции (рис. 1.11):

$$\frac{x_0}{\delta_1} = \frac{P_{Y,2} - (\beta_{A,1}/\beta_{Y,2}) \cdot C_{A,1}}{P_{Y,2} + (H_Y \cdot \beta_{A,1}/\beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}}. \quad (1.28)$$

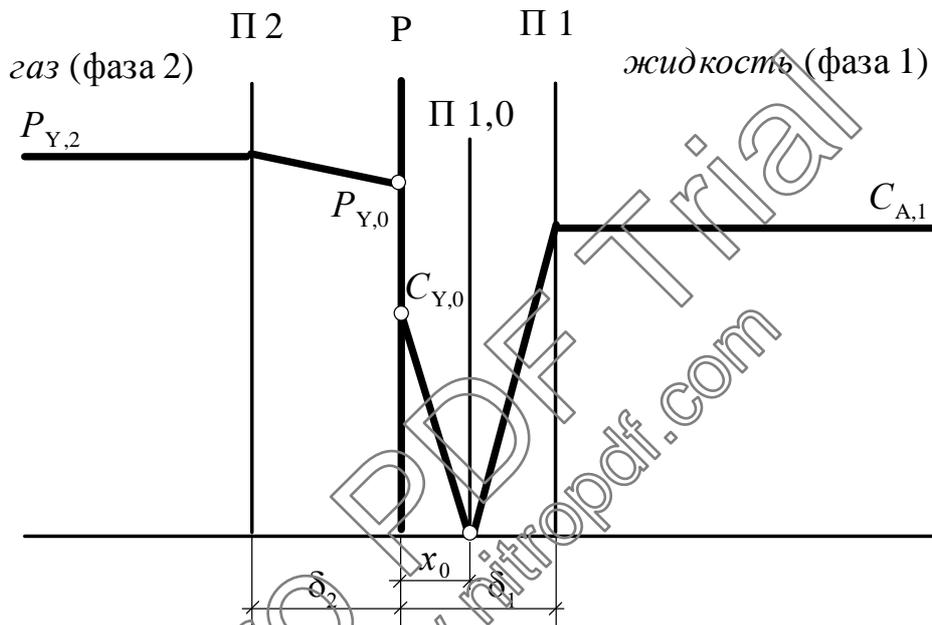


Рис. 1.11. Профиль концентрации реагентов у поверхности контакта фаз при протекании мгновенной химической реакции

Это уравнение показывает, что положение поверхности химической реакции меняется в зависимости от соотношения коэффициентов массоотдачи (диффузии) и концентраций реагентов в объеме соответствующих фаз.

Когда

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} \gg \beta_{A,1} \cdot C_{A,1} \quad \text{и} \quad P_{Y,2} \gg (H_Y \cdot \beta_{A,1}/\beta_{Y,2}) \cdot C_{A,1}$$

x_0/δ_1 стремится к единице и фронт реакции совмещается с внутренней поверхностью пограничной пленки жидкой фазы 1, а при

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} = \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$$

$x_0/\delta_1 = 0$, реакция протекает прямо на границе раздела фаз, причем диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке фа-

зы 2. В этом случае $C_{A,1}$ называется *критической концентрацией хемосорбента А*.

Наконец, при

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$$

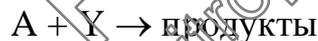
x_0/δ_1 становится отрицательным, что свидетельствует о перемещении зоны химической реакции в пограничную пленку фазы 2. Если же вещество А не может перейти из фазы 1 в фазу 2 (газожидкостные реакции), фронт реакции сохраняется на границе раздела фаз, диффузионное сопротивление остается прежним и дальнейшее увеличение $C_{A,1}$ не должно ускорять реакцию, т. е. бесполезно для интенсификации процесса.

Подставляя x_0/δ_1 в уравнение (1.27), получаем такое выражение для скорости процесса:

$$r = \frac{P_{Y,2}/H_Y + (\beta_{A,1}/\beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}}{1/\beta_{Y,1} + 1/(H_Y \cdot \beta_{Y,2})} = \frac{1}{1/\beta_{Y,1} + 1/(H_Y \cdot \beta_{Y,2})} \cdot \left(\frac{P_{Y,2}}{H_Y} + \frac{\beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} \cdot C_{A,1} \right). \quad (1.29)$$

При сравнении уравнения (1.29) с ранее выведенным (1.12) для случая массопередачи в отсутствие химической реакции видно, что сопротивление, составляющее знаменатель уравнений, остается неизменным. Однако движущая сила процесса, выраженная величиной в числителе, при наличии мгновенной химической реакции существенно возрастает.

Для газожидкостной реакции



при соотношениях коэффициентов массоотдачи и концентраций, обеспечивающих протекание реакции на границе раздела фаз, т. е. при $\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$ уравнения (1.28) и (1.29) становятся неверными. В этом случае все сопротивление сосредоточено в пленке фазы 2 (газовой) и скорость процесса равна

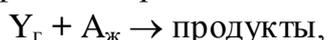
$$r = \beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2}. \quad (1.30)$$

Как и раньше, обе части выведенных уравнений можно умножить на удельную поверхность контакта фаз и получить аналогичные зависимости объемных скоростей реакции от объемных коэффициентов массообмена. Отсюда ясно, что скорость рассматриваемого процесса должна сильно зависеть от интенсивности перемешивания или линейной скорости газа в свободном сечении при его барботировании через жидкость. Эта связь такая же, как при массопередаче в отсутствие химической реакции, что показывает путь интенсификации подобных процессов.

В органическом синтезе в диффузионной области гетерофазных реакций, видимо, протекает взаимодействие органических веществ с газообразным SO_3 , с олеумом, реакции нейтрализации карбоновых или сульфокислот щелочами и др. Наиболее часто эта область встречается в процессах очистки отходящих газов от кислых примесей (HCl , H_2S , CO_2) водными растворами щелочей.

Пример 1.6

Исследования гетерофазного процесса



протекающего в полой распылительной колонне с форсунками для распыления поглотительного раствора, показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от давления жидкости перед форсункой.

В какой области находится гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

Решение

Изменение порядка реакции по реагенту A от 0 до 1 свидетельствует о том, что гетерофазный процесс находится в переходной области.

Для механических форсунок средний диаметр капле жидкости, образующихся при распылении жидкости, может быть рассчитан по уравнению [Перри Д. Г. *Справочник инженера-химика*. Т.2, Л.: Химия, 1969. С. 81]

$$d_0 = A \cdot Q^a \cdot \Delta p^b \cdot \mu^c \cdot \sigma^d,$$

где d_0 – средний объемно-поверхностный диаметр капле; Q – расход жидкости; Δp – перепад давления на форсунке; μ – динамическая вязкость жидкости; σ – поверхностное натяжение жидкости; A, a, b, c, d – эмпирические константы, зависящие от конструкции форсунки. Значение коэффициента b для большинства форсунок находится в пределах от -1 до 0 , т. е. увеличение перепада давления на форсунке ведет к образованию более мелких капле жидкости. В свою очередь, удельная поверхность зависит от диаметра капле в соответствии с уравнением

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{d_0}.$$

При малом перепаде давления жидкости на форсунке поверхность контакта фаз мала и скорость процесса лимитируется диффузионными процессами в соответствии с кинетическим уравнением $r = k \cdot P_{Y,2}$. Увеличение перепада давления жидкости на форсунке ведет к увеличению поверхности контакта фаз, увеличивается скорость диффузии и гетерофазный процесс переходит последовательно в переходную область и далее в кинетическую.

Интенсификация процесса сводится к переводу процесса в кинетическую область. В соответствии с вышеприведенными уравнениями для этого необходимо увеличить расход жидкости через форсунку и/или увеличить перепад давления на форсунке.

1.2.3. Катализ межфазного переноса

Этот вид катализа своеобразен и не связан с каким-либо активированием молекул органических веществ. Он открыт совсем недавно, но его уже используют для проведения ряда гетерофазных реакций (гидролиза, и щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных, замещения атома хлора в хлорпроизводных на другие галогены, SO_2ONa -группу и т. д.). Успехи экспериментальной и теоретической химии межфазного катализа (МФК) обеспечили возможность интенсификации технологических процессов с участием несмешивающихся фаз и организации этих процессов на качественно новом уровне. В настоящее время МФК – наиболее бурно развиваемое направление в химической, нефтехимической, фармацевтической отраслях промышленности.

Катализаторы межфазного переноса — преимущественно четвертичные аммониевые соединения $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, имеющие в своем составе достаточно длинную алкильную группу и называемые катаминами, например $\text{R}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{X}^-$, где R содержит 12–18 атомов углерода. Подобные вещества имеют двойственный (липофильный и гидрофильный) характер, вследствие чего способны растворяться как в водной, так и в органической фазе. Например, при взаимодействии хлорпроизводных со щелочами катализатор в гидроксильной форме переходит в органическую фазу, где и протекает химическая реакция



Образующаяся хлоридная форма катамина переходит в водную фазу, где вновь превращается в аммониевое основание.

В обычных условиях подобные реакции протекают в водной фазе, где растворимость хлорпроизводных мала и процесс идет при повышенных температурах, нередко под давлением. Применение катализаторов межфазного переноса позволяет провести процесс в мягких условиях, что объясняется тремя причинами:

а) переводом реакции в органическую фазу с низкой диэлектрической проницаемостью, что приводит к увеличению скорости химической реакции между ионом и диполем;

б) более высокой концентрацией щелочного реагента в органической фазе по сравнению с концентрацией хлорпроизводного в водной фазе при обычных условиях реакции;

в) увеличением поверхности контакта фаз в присутствии катаминов, являющихся поверхностно-активными веществами, что облегчает достижение кинетического режима процесса.

Четвертичные аммониевые соединения в водной фазе находятся в виде свободных ионов, а в органической – преимущественно в состоянии ионных пар. Механизм переноса из водной в органическую фазу можно представить следующим образом: в пограничной пленке вначале происходит ассоциация ионов, и образовавшаяся ионная пара переходит в органическую фазу. По этой причине равновесие межфазного распределения включает ассоциацию ионов $R_4N^+ + X^-$ и собственно распределение ионной пары между фазами. В данном случае распределение мы будем характеризовать константой равновесия K_b , равной произведению коэффициента распределения γ_i на константу диссоциации ионной пары и имеющей размерность моль/л. Исходя из этого, кинетическая модель взаимодействия хлорпроизводных и щелочей (гидролиз, отщепление HCl) в соответствии с представленной выше схемой реакции и с учетом баланса по разным формам катализатора и равновесий в их межфазном распределении, будет:

$$1) r = dn_{RCl} / (V_1 dt) = k \cdot C_{RCl,1} \cdot C_{R_4NOH,1};$$

$$2) C_{R_4N^+,2} \cdot C_{OH^-,2} = K_{OH^-} \cdot C_{R_4NOH,1};$$

$$3) C_{R_4N^+,2} \cdot C_{Cl^-,2} = K_{Cl^-} \cdot C_{R_4NCl,1};$$

$$4) n_K = V_2 \cdot C_{R_4N^+,2} + V_1 \cdot (C_{R_4NOH,1} + C_{R_4NCl,1});$$

$$5) n_{RCl,0} - n_{RCl} = V_2 (C_{HO^-,0} - C_{HO^-,2}) = V_2 C_{Cl^-,2}.$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют органической и водной фазам, причем объем последней принят постоянным. Из уравнений 2 – 4 можно

найти концентрацию R_4NOH в органической фазе, тогда кинетическое уравнение будет иметь вид

$$\frac{dn_{RCl}}{V_1 dt} = k \cdot \frac{C_{RCl,1} (n_k / V_2) \cdot (C_{HO^-} / K_{HO^-})}{1 + V_1 / V_2 (C_{HO^-,2} / K_{HO^-} + C_{Cl^-,2} / K_{Cl^-})}, \quad (1.31)$$

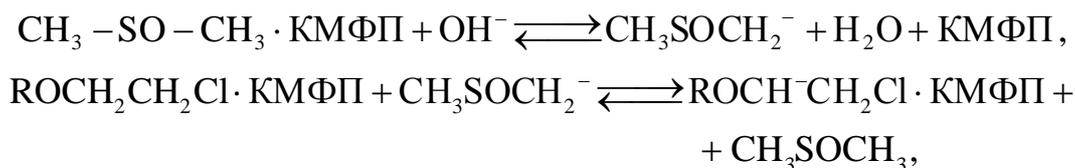
где n_k / V_2 – концентрация исходной формы катализатора в водной фазе, в которой он первоначально находится.

Как видно из уравнения (1.31), скорость реакции линейно возрастает с концентрацией катализатора, увеличивается при росте концентрации щелочи и замедляется образующимися хлорид-ионами. Оптимальный катализатор межфазного переноса должен иметь небольшое значение K_{HO^-} (т. е. его гидроксильная или иная реакционная форма должна относительно хорошо растворяться в органической фазе) и высокое значение K_{Cl^-} (т. е. его хлоридная или другая продукционная форма должна сравнительно плохо растворяться в органической фазе).

В промышленности успешно реализован ряд технологических процессов щелочного дегидрохлорирования в двухфазных системах, например, получение трихлорбензола и 1,1,2,3-тетрахлорпропена – полупродукта синтеза гербицида триаллата; при этом выявлен ряд эксплуатационных преимуществ по сравнению с термическим дегидрохлорированием. В еще большей мере это относится к получению дивинилового эфира (ДВЭ) дегидрохлорированием β, β' -дихлордиэтилового эфира (хлорекса), поскольку последний при температуре $150^\circ C$ начинает разлагаться с образованием летучих продуктов.

Дегидрохлорирование хлорекса до ДВЭ осуществляют путем проведения процесса в суперосновной реакционной среде в условиях МФК. Органическая фаза состоит из диметилсульфоксида (ДМСО), хлорекса, побочных продуктов и катализатора межфазного переноса (КМФП). В качестве КМФП используют четвертичные аммониевые соли – триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА), тетраалкиламмонийхлорид, краунэфиры (дибензо-18-краун-6, 15-краун-5), полиэтиленгликоли (ПЭГ) 1000 ÷ 6000 и третичные амины. КМФП в 80 – 85 %-м водном растворе NaOH выполняет двоякую роль: с одной стороны, он активировывает молекулу хлорекса, связывая ее в полярный комплекс, а с другой – образует комплекс с ДМСО, облегчая генерирование из него на поверхности раздела фаз диметилсульфонат-аниона (ДМС⁻). Наличие ДМС⁻ обеспечивает суперосновность среды, при этом последний выступает в качестве депротонирующего хлорекс-агента:



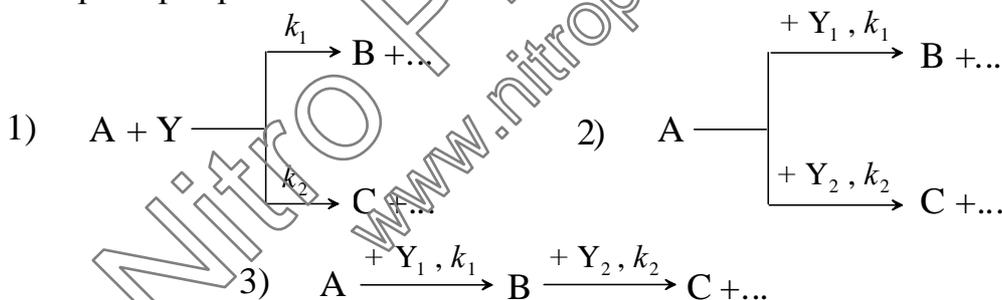


где $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Элиминирование хлор-иона от образовавшегося карбаниона в соответствии с механизмом, близким к $\text{E}_{1\text{cB}}$ (мономолекулярное отщепление от сопряженного основания) завершает первую стадию дегидрохлорирования хлорекса до β -хлорэтилвинилового эфира (полухлорекс). ДМСО и КМФП регенерируются и включаются в новый реакционный цикл. Механизм образования ДВЭ из полухлорекса аналогичен, но, в силу анхимерного содействия винилокисигруппы, дегидрохлорирование протекает с большей скоростью и не требует столь жестких условий. Наибольший выход ДВЭ (80,1 %) достигается при молярном отношении реагентов хлорекс:щелочь:ДМСО:ТЭБА = 1:(3 - 5):0,21:0,03, температуре 150 °С и времени контакта 1 ч в условиях интенсивного перемешивания сосуществующих фаз.

1.2.4. Селективность сложных гетерофазных реакций

Гетерофазные процессы имеют особенности, которые излагаются ниже на примере трех типичных систем:



Кинетическая область

Примем, что порядки реакций по каждому из реагентов равны единице, вещество А находится в фазе 1, где протекает реакция, а реагенты Y , Y_1 , Y_2 поступают из второй, жидкой или газовой фазы.

Для параллельных реакций одинакового порядка соотношение продуктов составит:

а) для гетерофазного процесса *жидкость – жидкость*

$$\frac{dC_{\text{B}}}{dC_{\text{C}}} = \frac{k_1/\gamma_{\text{Y}}}{k_2/\gamma_{\text{Y}}} \cdot \frac{C_{\text{A},1} \cdot C_{\text{Y},2}}{C_{\text{A},1} \cdot C_{\text{Y},2}} = \frac{k_1}{k_2},$$

б) для гетерофазного процесса *газ – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/H_Y}{k_2/H_Y} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot P_{Y,2}}{C_{A,1} \cdot P_{Y,2}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (1.32)$$

т. е. будет таким же, как для гомогенного процесса.

Для параллельных реакций с разными вторыми реагентами оно составит:

а) для гетерофазного процесса *жидкость – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/\gamma_{Y_1}}{k_2/\gamma_{Y_2}} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot C_{Y_{1,2}}}{C_{A,1} \cdot C_{Y_{2,2}}} = \frac{k_1 \cdot \gamma_{Y_2}}{k_2 \cdot \gamma_{Y_1}} \cdot \frac{C_{Y_{1,2}}}{C_{Y_{2,2}}};$$

б) для гетерофазного процесса *газ – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/H_{Y_1}}{k_2/H_{Y_2}} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot P_{Y_{1,2}}}{C_{A,1} \cdot P_{Y_{2,2}}} = \frac{k_1 \cdot H_{Y_2}}{k_2 \cdot H_{Y_1}} \cdot \frac{P_{Y_{1,2}}}{P_{Y_{2,2}}}, \quad (1.33)$$

т. е. здесь необходимо учитывать межфазное распределение реагентов Y_1 и Y_2 . По этой причине, при использовании метода конкурирующих реакций для изучения относительной реакционной способности веществ Y_1 и Y_2 при гетерофазных реакциях, селективность процесса определяется соотношением не истинных, а эффективных констант скорости, включающих коэффициенты распределения.

Наконец, для последовательной реакции имеем:

а) для гетерофазного процесса *жидкость – жидкость*

$$\varphi_B = \frac{dn_B}{-dn_A} = \frac{dF_B}{-dF_A} = \frac{(k_1/\gamma_Y) \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,2} - (k_2/\gamma_Y) \cdot C_{B,1} \cdot C_{Y,2}}{(k_1/\gamma_Y) \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,1}}{C_{A,1}};$$

б) для гетерофазного процесса *газ – жидкость*

$$\varphi_B = \frac{(k_1/H_Y) \cdot C_{A,1} \cdot P_{Y,2} - (k_2/H_Y) \cdot C_{B,1} \cdot P_{Y,2}}{(k_1/H_Y) \cdot C_{A,1} \cdot P_{Y,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,1}}{C_{A,1}}. \quad (1.34)$$

Следовательно для всех систем, в которых промежуточный продукт В остается в реакционной фазе, дифференциальная селективность будет такой же, как для гомогенных процессов. Это особенно характерно для реакций между газом и жидкостью.

В системах *жидкость – жидкость* промежуточный продукт В может распределяться между фазами, причем $C_{B,1}$ легко найти из уравнения баланса

$$n_B = V_1 C_{B,1} + V_2 C_{B,2} = V_1 C_{B,1} + V_2 \gamma_B C_{B,1}$$

или

$$C_{B,1} = \frac{n_B}{V_1 + V_2 \gamma_B}, \quad (1.35)$$

которое является составной частью кинетической модели процесса. При повышении γ_B , т. е. снижении растворимости вещества В в реакционной фазе, $C_{B,1}$ уменьшается, а селективность растет, значительно превышая величину, характерную для гомогенного процесса. Дополнительно увеличить селективность иногда можно применением растворителя, экстрагирующего целевой продукт из реакционной зоны.

Отдельно рассмотрим последовательные реакции для систем, в которых реагенты и продукты находятся в одной фазе, а катализатор – в другой, где протекает химическое превращение. Здесь для кинетической области реакции каждый из реагентов и промежуточный продукт находятся в межфазном равновесии, что дает следующее выражение:

$$\varphi_B = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,2}/\gamma_B}{C_{A,2}/\gamma_A} \cdot \frac{C_{Y,2}/\gamma_Y}{C_{Y,2}/\gamma_Y} = 1 - \frac{k_2 \gamma_A}{k_1 \gamma_B} \cdot \frac{C_{B,2}}{C_{A,2}} \quad (1.36)$$

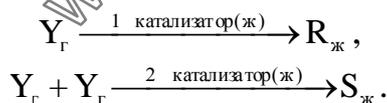
Таким образом, селективность зависит не только от соотношения концентраций и констант скорости последовательных стадий реакции, но и от соотношения коэффициентов межфазного распределения исходного реагента и промежуточного продукта. Для селективности выгодно, чтобы промежуточный продукт хуже растворялся в фазе катализатора, чем исходный реагент А. По этой причине гидратация этилена в этанол



протекает более селективно на гетерогенном фосфорнокислом катализаторе, чем в гомогенных условиях.

Пример 1.7

Выведите уравнение дифференциальной селективности гетерофазного процесса газ–жидкость по продукту R для следующей схемы параллельных реакций:



Скорости реакций описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot \frac{P_Y}{H_Y} \cdot C_{\text{кат}}; \\ r_2 &= k_2 \cdot \left(\frac{P_Y}{H_Y} \right)^2 \cdot C_{\text{кат}}. \end{aligned}$$

Процесс протекает в кинетической области. Как влияет парциальное давление реагента Y на селективность процесса?

Решение

Дифференциальная селективность гетерофазного процесса равна отношению скорости реакции образования продукта R к скорости расходования исходного реагента A:

$$\Phi_R^A = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \cdot \left(\frac{P_Y}{H_Y}\right)^2 \cdot C_{\text{кат}}}{k_1 \cdot \frac{P_Y}{H_Y} \cdot C_{\text{кат}}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{P_Y}{H_Y}}$$

В соответствии с полученным уравнением увеличение парциального давления реагента Y в газовой фазе будет приводить к увеличению знаменателя в уравнении, а значит и к уменьшению селективности процесса по целевому продукту R.

Переходная область без учета реакции в пограничной пленке

Если реагент, диффундирующий из фазы 2, расходуется только по одной из реакций, то кинетика последней описывается уравнением (1.18). Для первой и третьей из рассматриваемых нами систем реагент Y расходуется по двум реакциям, и поэтому член $1/(k_1 \cdot C_{A,1})$ уравнения (1.18) приобретает соответственно формы $\frac{1}{(k_1+k_2) \cdot C_{A,1}}$ и

$$\frac{1}{(k_1 \cdot C_{A,1} + k_2 \cdot C_{B,1})}, \text{ т. е.}$$

$$r = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{(k_1+k_2) \cdot C_{A,1}}} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \quad (1.37)$$

для первой схемы реакций и

$$r = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,1} + k_2 \cdot C_{B,1}}} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \quad (1.38)$$

для третьей.

Уравнения (1.37) и (1.38) описывает в этом случае общую скорость расходования реагента Y. Соотношение же продуктов или дифференциальная селективность останутся такими же, как для кинетической области, – это формулы (1.32) и (1.34).

В отличие от этого для второй из рассматриваемых систем, когда в реакционную фазу диффундируют два реагента (Y_1 и Y_2), соотношение продуктов будет равным:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{r_{Y_1}}{r_{Y_2}} = \frac{1/(f\beta_{Y_2}) + 1/(k_2 C_{A,1})}{1/(f\beta_{Y_1}) + 1/(k_1 C_{A,1})} \cdot \frac{H_{Y_2} P_{Y_1,2}}{H_{Y_1} P_{Y_2,2}}. \quad (1.39)$$

Если $f\beta_{Y_1} \approx f\beta_{Y_2}$, то при прочих равных условиях замедляющее влияние диффузионного сопротивления сильнее скажется на более быстрой из параллельных реакций. Это означает, что при $k_1 > k_2$ селективность по продукту В снизится по сравнению с таковой в кинетической области, а при $k_1 < k_2$, наоборот, повысится. Кроме того, она зависит от коэффициентов межфазного распределения реагентов Y_1 и Y_2 .

Переходная область с учетом реакции в пограничной пленке

Здесь для первой и третьей из рассматриваемых систем реакций уравнения (1.21) и (1.23) описывают общую скорость расходования реагента Y, причем a^2 равна соответственно

$$\frac{(k_1 + k_2) \cdot C_{A,1}}{D_Y} \text{ и } \frac{k_1 C_{A,1} + k_2 C_{B,1}}{D_Y}$$

При этом соотношение продуктов для параллельных реакций одинакового порядка оказывается таким же, как и в кинетической области или в гомогенной среде, т. е. справедливо уравнение (1.32). Остается верным и уравнение (1.34) для последовательных реакций, но в нем $C_{B,1}$ означает концентрацию промежуточного продукта в месте протекания химической реакции, т. е. в пограничной пленке и в объеме фазы 1 (в последнем случае – когда часть реагента Y проникает в объем). Общее решение для селективности такой системы отсутствует, но очевидно, что при очень быстрых последовательных реакциях промежуточный продукт В не успевает покинуть пограничную пленку, подвергаясь в ней последующим превращениям. В результате селективность по В меньше, чем в кинетической области.

Для второй из рассматриваемых систем реакций с двумя диффундирующими из второй фазы реагентами Y_1 и Y_2 кинетика расходования каждого из них описывается уравнениями (1.25) и (1.26). Общее решение для соотношения продуктов этих параллельных реакций тоже отсутствует, но в частном случае завершения реакций на внутренней поверхности пограничной пленки, при делении уравнений (1.26) для Y_1 и Y_2 друг на друга, получим

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{r_{Y_1}}{r_{Y_2}} = \frac{\sqrt{k_1 D_{Y_1}}}{\sqrt{k_2 D_{Y_2}}} \cdot \frac{H_{Y_2} P_{Y_{1,2}}}{H_{Y_1} P_{Y_{2,2}}} \quad (1.40)$$

При приблизительном равенстве D_{Y_1} и D_{Y_2} это означает, что соотношение продуктов зависит от $\sqrt{k_1/k_2}$ и коэффициентов распределения. При $k_1 > k_2$ селективность по продукту В понизится по сравнению с кинетической областью, а при $k_1 < k_2$, наоборот, повысится (такое же явление наблюдается для этой системы в переходной области без учета реакции в пограничной пленке, но здесь оно выражено в большей степени).

Диффузионная область

В этой области уравнения (1.29) и (1.30) справедливы для первой и третьей из рассматриваемых систем сложных реакций в отношении общей скорости расходования реагента Y. Соотношение продуктов для параллельных реакций одинакового порядка останется таким же, как в кинетической области. Для последовательно-параллельных реакций промежуточный продукт еще в большей степени, чем в предыдущей области протекания процесса, не успевает покинуть поверхность реакции и селективность по нему падает.

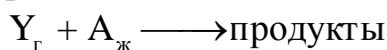
В случае параллельных реакций с разными вторыми реагентами общее решение для соотношения продуктов отсутствует. В частном случае завершения реакции на поверхности раздела фаз деление кинетических уравнений (1.30) для Y_1 и Y_2 друг на друга дает

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_{Y_1}}{k_{Y_2}} \cdot \frac{\beta_{Y_1}}{\beta_{Y_2}} \cdot \frac{C_{Y_{1,2}}}{C_{Y_{2,2}}} \quad (1.41)$$

При примерном равенстве β_{Y_1} и β_{Y_2} их соотношение близко к единице и соотношение продуктов не зависит от констант скорости химических реакций и коэффициентов распределения. Для этой системы превращений ясно прослеживается последовательное изменение соотношения продуктов от кинетической к диффузионной области с изменением соотношения эффективных констант от $k_1 H_{Y_2} / (k_2 H_{Y_1})$ через $H_{Y_2} / H_{Y_1} \sqrt{k_1/k_2}$ к $\beta_{Y_1} / \beta_{Y_2} \approx 1$.

Задания к главе 1

1. Гетерофазный процесс



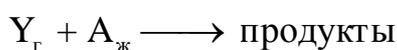
протекает в насадочной колонне. Исследование кинетики этой реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению $r_{\text{хим}} = k \cdot C_{\text{A,ж}} \cdot C_{\text{Y,ж}}$. Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

а) скорость процесса подчиняется уравнению $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{A,0}} \cdot P_{\text{Y}}$;

б) эффективная энергия гетерофазного процесса, кДж/моль, $E_{\text{набл}} = E_{\text{хим.,ж}} - 10,0$.

В какой области протекает гетерофазный процесс и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень конверсии вещества Y) не заменяя технологическое оборудование?

2. Исследование гетерофазного процесса показало, что гетерофазная реакция

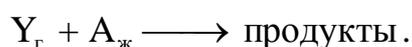


(продукты остаются в жидкой фазе) подчиняются уравнению $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{A,0}}$. Газовая фаза на 100 % состоит из компонента Y.

В какой области протекает гетерофазный процесс? Как изменится степень конверсии вещества Y, если в тарельчатой колонне заменить существующие колпачковые тарелки более эффективными – ситчато-клапанными?

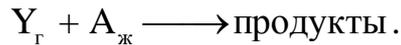
3. Газовая фаза содержит 2 компонента, которые могут реагировать друг с другом в присутствии гомогенного катализатора (реакция в растворе). Какой вид будет иметь выражение для скорости гетерофазного процесса, если известно, что процесс протекает в кинетической области? (Вывод сделать, приняв предположение, что реакция имеет 1-й порядок, как по исходным реагентам, так и по катализатору). Что Вы можете предложить для интенсификации этого процесса?

4. Компонент Y, находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента A в газопромывателе с 1-й ситчатой тарелкой. При этом протекает реакция



Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл}} \cdot P_{\text{Y}}$. Величина $k_{\text{набл}}$, в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры. В какой области протекает гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

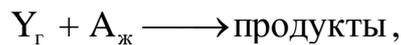
5. Компонент Y, находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента A в полый барботажной колонне, снабженной барботажным устройством. При этом протекает реакция



Исследования показали, что интенсификация барботажа, посредством замены барботажного устройства, не приводит к увеличению степени очистки.

В какой области протекает гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

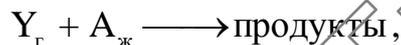
6. Установлено, что гетерофазный процесс



протекающий в полой барботажной колонне, находится в диффузионной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень конверсии Y . (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

7. Исследования гетерофазного процесса



протекающего в барботажной колонне, показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от гидродинамических условий в аппарате.

В какой области находится гетерофазный процесс?

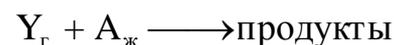
8. Сравнительно медленная химическая реакция



имеет выведенное из ее механизма кинетическое уравнение $r_{хим} = k \cdot C_{Y,ж}$. Реакция протекает в переходной области (без учета реакции в пограничной пленке), причем $H_Y = 80 \text{ МПа} \cdot \text{л/моль}$; $k_{хим} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$; $f \cdot \beta_{Y,ж} = 2,5 \text{ ч}^{-1}$; $P_{Y,r} = 0,1 \text{ МПа}$.

Найдите концентрацию растворенного газа в объеме жидкости и скорость процесса, сравнив их с теми же величинами для кинетической области. Сделайте вывод о предпочтительности переходного или кинетического режима для увеличения скорости процесса.

9. Установлено, что гетерофазный процесс



протекает в диффузионной области.

Какой аппарат обеспечит более высокую скорость процесса?

Варианты ответа:

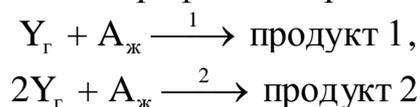
а) пустотелая колонна с распылителями жидкости в виде форсунок;

- б) насадочная колонна;
- в) барботажная колонна, секционированная ситчатыми тарелками по высоте.

Обоснуйте свой выбор.

Примечание: время контакта газа с жидкостью и линейная скорость газа (фиктивная) в сечении колонны одинаковы для всех случаев.

10. Установлено, что гетерофазный процесс



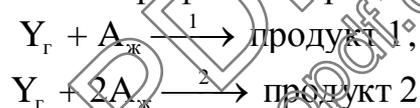
протекает в диффузионной области. Порядок реакции 1 по Y – первый; реакции 2 – второй. Накопление продукта 2 в реакционном растворе нежелательно.

Какой из факторов будет наиболее сильно влиять на селективность процесса? Варианты ответа:

- а) парциальное давление реагента Y ;
- б) исходная концентрация реагента A в растворе;
- в) время контакта газа с жидкостью.

Как этот фактор влияет на селективность процесса?

11. Установлено, что гетерофазный процесс



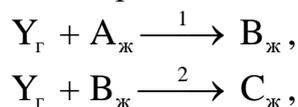
протекает в диффузионной области. Порядок реакции 1 по Y – первый; реакции 2 – первый; порядок реакции 1 по A – первый; реакции 2 – второй. Накопление продукта 2 в реакционном растворе нежелательно.

Какой из факторов будет наиболее сильно влиять на селективность процесса? Варианты ответа:

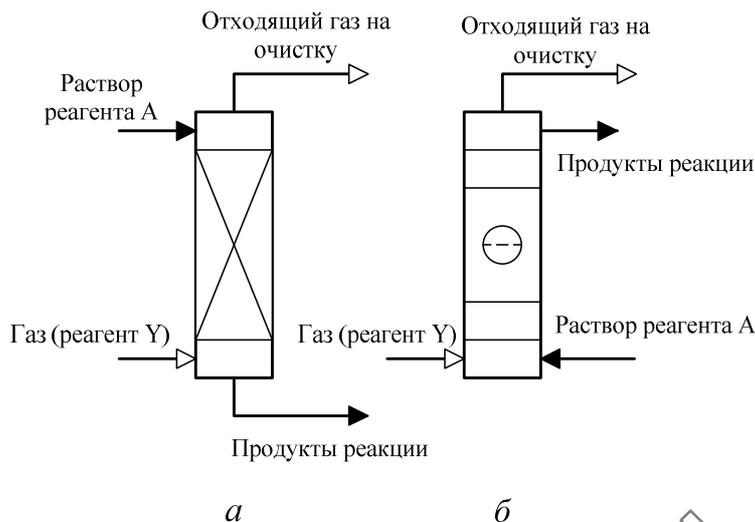
- а) парциальное давление реагента Y ;
- б) исходная концентрация реагента A в растворе;
- в) время контакта газа с жидкостью.

Как этот фактор влияет на селективность процесса?

12. Гетерофазный процесс происходит по схеме

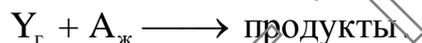


где B и C – продукты реакции. C – нежелательный продукт, содержание которого в растворе ограничивается технологическими требованиями.



Реакции 1 и 2 имеют 1-е порядки по реагентам. Какой из аппаратов Вы выберете для проведения процесса (а или б)?

13. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной колонне водным раствором реагента А по реакции

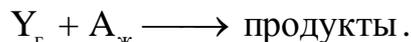


Исследование кинетики реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению $r_{\text{хим}} = k \cdot C_{A,\text{ж}} \cdot C_{Y,\text{ж}}$. Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

- а) скорость процесса подчиняется уравнению $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл.}} \cdot C_{A,0} \cdot P_Y$;
- б) эффективная энергия гетерофазного процесса, кДж/моль, $E_{\text{набл.}} = E_{\text{хим.,ж}} - 15,0$.

В какой области протекает гетерофазный процесс и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень очистки), не заменяя технологическое оборудование?

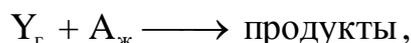
14. Компонент Y, находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента А в насадочной колонне. При этом протекает реакция



Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл.}} \cdot P_Y$. Величина $k_{\text{набл.}}$ в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры.

В какой области протекает гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

15. Исследования гетерофазного процесса



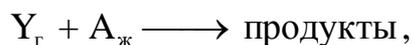
протекающего в барботажной колонне, показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A равен 0.

В какой области находится гетерофазный процесс?

16. Установлено, что гетерофазный процесс



протекающий в полый барботажной колонне, находится в переходной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень конверсии Y . (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

Nitro PDF Trial
www.nitropdf.com

2. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

С помощью гетерогенного катализа осуществляются процессы обезвреживания отходящих газов от оксидов азота, оксидов серы, оксида углерода, органических соединений, сероводорода и т. д. Преимущества гетерогенного катализа перед гомогенным состоят в малом расходе катализатора, в снижении или полном устранении токсичных сточных вод, отсутствии стадии отделения катализатора от реакционной массы. Кроме того, при гетерогенном катализе меньше коррозия аппаратуры, капитальные затраты.

По способу осуществления разделяют следующие гетерогенно-каталитические процессы:

а) со стационарным (неподвижным) катализатором, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0,3 - 1,0 см);

б) с подвижным катализатором (плавающим, диспергированным или псевдооживленным), когда его применяют в измельченном виде и катализатор способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

2.1. Гетерогенные катализаторы

К гетерогенным катализаторам принадлежат следующие вещества:

1. Переходные металлы I подгруппы (Cu, Ag) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) Периодической системы элементов. Они используются в процессах селективного гидрирования органических соединений, восстановления оксидов азота, процессах полного окисления органических соединений.

2. Оксиды металлов, являющиеся полупроводниками (MgO, ZnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅ и др.), или смеси оксидов, в том числе системы, содержащие фазы оксидов и их соединений, например: хромиты (CuO - Cr₂O₃, ZnO - Cr₂O₃), молибдаты (Bi₂O₃ - 2MoO₃), вольфраматы (CoO - WO₃), ванадаты и др. В большинстве случаев они являются оксидами переходных металлов, причем в состав катализаторов часто входят оксиды, модифицирующие свойства контакта. Эти катализаторы особенно широко применяют в процессах гидрирования, полного окисления органических соединений.

3. Оксиды металлов (Al₂O₃, SiO₂), их нейтральные и кислые соли, в том числе природные и синтетические алюмосиликаты [(Al₂O₃)_m·(SiO₂)_n·(H₂O)_p] и цеолиты, являющиеся изоляторами или ионными проводниками. На таких катализаторах протекают реакции кислотного-основного катализа.

4. Кислоты или соли на носителе, которые в зависимости от их природы осуществляют кислотный или металлокомплексный катализ. Катализаторы этого типа можно отнести к иммобилизованным гомогенным катализаторам.

5. Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликат) и переходного металла или его оксида. Их применяют для проведения совмещенных реакций разного вида, требующих комбинированных катализаторов.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям, основные из которых следующие:

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно высокая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 4) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 5) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении срока службы и способность к их восстановлению при регенерации;
- 6) небольшие экономические затраты на катализатор при производстве единицы продукции.

Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава катализатора и способа его получения.

В состав гетерогенных катализаторов часто вводят различные добавки, получившие название модификаторов. Цели введения их разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), избирательности и стабильности работы, улучшение механических или структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу твердого катализатора или пористую структуру его поверхности. Некоторые модификаторы существенно повышают стабильность работы катализатора или сильно изменяют характер его каталитической активности.

К числу модификаторов можно отнести и носители, особенно часто применяемые в случае дорогостоящих металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni, Co). Носители повышают активную поверхность, увеличивают термостойкость и механическую прочность катализатора и т. д. В качестве носителей используют алюмосиликаты, оксиды алюминия, хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур, пористую керамику и металлокерамику, металлические сетки и другие природные

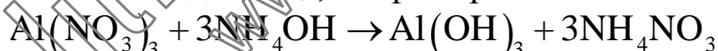
и синтетические материалы. Роль носителя как модификатора свойств катализатора может быть очень значительной, и выбор носителя является важным при создании «оптимального» катализатора для данного процесса.

Различают следующие виды промышленных катализаторов:

- 1) осажденные (солевые, оксидные) – монолитные, таблетированные или формованные из порошка;
- 2) катализаторы на носителях (солевые, оксидные, металлические) – зерненные, таблетированные, формованные;
- 3) природные (силикаты и алюмосиликаты);
- 4) плавленные (металлические, оксидные), в том числе металлы в виде проволочных сеток, спиралей и т. д.;
- 5) скелетные (металлические).

Большое влияние на свойства катализатора оказывает способ его получения. Поскольку химическая реакция протекает на поверхности, в большинстве случаев очень важно получить катализатор с максимально развитой поверхностью, т. е. с большим числом пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также комбинация широких (транспортных) пор с более узкими. Не менее важны форма и размер зерен катализатора – они определяют удельную производительность и гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Наконец, и сама активность единицы поверхности катализатора зависит от способа приготовления, а не только от его состава.

Все способы получения катализаторов делят на мокрые и сухие, из которых наиболее распространен первый. Он состоит в осаждении активной основы катализатора в виде геля из водного раствора соли под действием различных осадителей, например:



Соосаждением двух или более гидроксидов из смеси солей легко готовить промотированные, смешанные либо солевые катализаторы. Этим же способом получают синтетические носители.

На свойства катализатора влияет как выбор используемых реагентов, так и степень их чистоты. Активность и пористая структура катализатора (или носителя) существенно зависят от температуры и скорости осаждения, концентрации растворов, времени созревания осадка, pH среды и т. д. Структура катализатора зависит и от последующей обработки геля, состоящей в его отмывке от посторонних ионов, фильтрации, сушке и прокаливании. При некоторых из этих операций и происходит образование пор за счет выщелачивания примесей и удаления влаги.

Для окончательного придания катализатору нужной формы и гранулирования имеется несколько способов, которые должны обеспечить ему необходимую прочность. Иногда это достигается прокаливанием высушенного геля, когда образуется монолит, который затем дробят до гранул нужного размера. Для порошкообразных или специально измельченных материалов используют формование во влажном состоянии или таблетирование. В первом случае прочность достигается за счет «схватывания» частиц при последующем прокаливании, во втором – за счет механического сжатия, для чего нередко требуются пластичные добавки (глина, графит, тальк). Эти способы интересны возможностью получения комбинации микропор (при синтезе) и макропор (при формовании).

Катализаторы на носителях готовят методом пропитки. Обычно носитель (в заранее приданной ему форме) пропитывают несколько раз водным раствором соли или другим веществом, пока не будет достигнуто нужное содержание компонентов, после чего следует фильтрование и при необходимости – сушка и прокаливание. Если активным началом катализатора является оксид металла, пропитку ведут термически нестабильными солями или их смесями (нитратами, оксалатами, аммониевыми солями кислот данного металла), которые при последующем прокаливании превращаются в оксиды. В случае металлических катализаторов на носителях эти оксиды затем восстанавливают водородом до свободного металла.

Менее распространены сухие методы приготовления катализаторов. Таким способом получают, например, плавные катализаторы (оксидные и металлические). К сухим методам относится и получение диспергированных катализаторов путем термического разложения их солей.

2.2. Общие принципы гетерогенного катализа химических реакций

Пути ускорения реакций за счет участия в них катализатора и механизмы катализа разнообразны, однако всем им свойственны общие принципиальные особенности.

Первым общим принципом является представление о наличии на поверхности катализатора реакционных точек – активных центров. Вследствие энергетической неоднородности атомов поверхности адсорбция реагентов и их взаимодействие могут происходить не на всех, а только на некоторых – активных центрах. Неоднородность может иметь разную природу: различное положение атомов на гранях и углах кристаллической решетки, связанное с большей или меньшей степенью координационной ненасыщенности; дефекты решетки, имеющие те же

следствия; чисто химическая природа атома и др. Для платинового металлического катализатора экспериментально показано, что именно атомы на ступеньках, гранях и других дефектах поверхности являются каталитически активными. В пересчете на единицу площади активные центры могут составлять только незначительную долю поверхности катализатора, например 4 % для некоторых алюмосиликатов.

Вторым общим принципом в катализе является принцип энергетического соответствия. В самом общем виде он может быть сформулирован следующим образом. Активному катализатору соответствует оптимальная величина координационной ненасыщенности активных центров. При слишком малой величине последней адсорбция реагентов незначительна, при слишком большой теряется обратимость адсорбции, необходимая для осуществления каталитического акта.

Третьим общим принципом гетерогенного катализа можно считать принципиальное единство явлений гетерогенного и гомогенного катализа. Принципиальный характер химического взаимодействия реагента с катализатором не меняется от переноса реакции из гомогенной жидкой системы в поверхностный адсорбционный слой. Это подтверждается многочисленными литературными данными по катализу химических реакций кислотами и комплексами металлов как в жидкой гомогенной среде, так и в гетерогенных условиях.

2.3. Адсорбционные явления при катализе

Независимо от типа катализаторов первичным актом химического превращения, протекающего на их поверхности, является адсорбция реагентов. Последнюю подразделяют на физическую адсорбцию, определяемую дисперсионными силами, и хемосорбцию, зависящую от химического связывания адсорбата с активными центрами поверхности катализатора. Четкую грань между физической адсорбцией и хемосорбцией провести невозможно.

Способность сорбированной молекулы к химическим превращениям определяется прочностью ее связи с катализатором и структурой адсорбционного комплекса. Даже на самых простых монометаллических катализаторах одна и та же молекула может образовывать большое число различных форм комплексов. Это связано с многообразием центров на поверхности металлических частиц. Кроме того, на одном центре возможно образование нескольких различающихся по структуре сорбционных комплексов. Не все они участвуют в каталитической реакции. Наиболее слабо адсорбированные молекулы не претерпевают значительных структурных изменений. Их электронное строение сходно со строением исходных молекул. Они легко десорбируются, не вступая

во взаимодействие с другими реагентами. Если молекула адсорбирована очень прочно, то она теряет способность к десорбции и оказывается выключенной из дальнейших превращений. При необратимой хемосорбции поверхность блокируется адсорбатом, что приводит к дезактивации катализатора. Таким образом, в катализе принимают участие обратимо хемосорбированные молекулы, интенсивность взаимодействия которых с катализатором достаточна для обеспечения протекания химической реакции.

Сила хемосорбционной связи зависит от химической природы катализатора, координационной ненасыщенности атомов на поверхности, пространственного расположения молекулы по отношению к поверхностным атомам, степени диссоциации адсорбированной молекулы и т. д. Например, для массивных монокристаллических металлов и высокодисперсных металлических частиц самые прочные связи адсорбированные молекулы образуют с атомами на ступеньках, уступах и ребрах кристаллов, а также с другими поверхностными атомами, обладающими высокой координационной ненасыщенностью. Более сложной является зависимость энергии хемосорбции от того, с каким числом поверхностных атомов связана адсорбированная частица. Экспериментально наблюдаются различные формы адсорбции:

- 1) терминальная (линейная), при которой частица взаимодействует с единственным атомом катализатора;
- 2) мостиковая, связывающая два поверхностных атома;
- 3) многоцентровые, включающие три, четыре и более атома катализатора.

Относительные энергии той или иной формы адсорбционного взаимодействия определяются электронным строением адсорбированной частицы и катализатора, а также расстояниями между атомами на его поверхности.

Отмеченная особенность хемосорбции в значительной мере обуславливает влияние таких факторов, как температура, давление, состав реакционной среды на активность и селективность каталитических процессов, стабильность работы катализаторов, поскольку при изменении внешних условий могут измениться преимущественные формы адсорбции, а следовательно и химизм процесса.

Хемосорбция атомов и молекул на поверхности полупроводников и диэлектриков, также как и хемосорбция на переходных металлах, в существенной мере определяется локальными взаимодействиями между адсорбатом и активным центром. Сложные и многообразные явления, происходящие на поверхности в этом случае, сохраняя общие для процесса хемосорбции закономерности, имеют ряд особенностей. Они

связаны с чередованием основных и кислотных центров, наличием гидроксильного покрова, специфическим строением дефектов и другими структурными и электронными факторами.

Так как хемосорбция зависит от химического связывания адсорбата с активными центрами поверхности катализатора, то важными характеристиками гетерогенных катализаторов являются величина их поверхности, размер и структура пор, равновесие и энергетика взаимодействия адсорбата с адсорбентом-катализатором.

Удельную поверхность катализатора определяют по объему газа, адсорбированного на его поверхности с образованием мономолекулярного слоя

$$S_{\text{уд}} = \frac{a \cdot V \cdot N_L}{m_k \cdot V_0}, \quad (2.1)$$

где a – площадь, занимаемая одной молекулой; N_L – число Лошмидта; V_0 – мольный объем газа при нормальных условиях; V – объем адсорбированного газа, приведенный к нормальным условиям; m_k – масса катализатора. Для определения V чаще всего используют низкотемпературную адсорбцию инертного газа (азота, гелия, криптона, бутана), обрабатывая полученные данные по изотерме БЭТ (см. ниже), описывающей физическую адсорбцию:

$$V_{\text{адс}} = \frac{V \cdot C \cdot (P/P_0)}{(1 - P/P_0) \cdot (1 - P/P_0 + C \cdot P/P_0)}, \quad (2.2)$$

здесь $V_{\text{адс}}$ – объем газа, адсорбированного при равновесном давлении P ; P_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре опыта; C – постоянная, $C = e^{-(\Delta H_{\text{адс}} + r_k)/(RT)}$; $\Delta H_{\text{адс}}$ – энтальпия адсорбции первого монослоя; r_k – мольная теплота конденсации адсорбата.

Экспериментальное определение удельной поверхности гетерогенных катализаторов показало, что она изменяется в широких пределах – от 1 – 2 до 800 – 5000 м²/г. Очевидно, первые являются мало- или широкопористыми, а вторые – высокопористыми телами (к последним принадлежат активированные угли и цеолиты).

Пористостью катализатора называют долю (или процент) пор в его зерне:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}}, \quad (2.3)$$

где удельный объем пор $V_{\text{п}}$ определяется по вытесненному объему гелия, заполняющего все поры, а удельный объем зерна $V_{\text{к}}$ – по вытес-

ненному объему ртути, не заполняющей поры. Из удельного объема пор и удельной поверхности в предположении цилиндрической формы пор вычисляют их средний радиус:

$$r_{\text{п}} = 2V_{\text{п}} / S_{\text{уд}}. \quad (2.4)$$

Адсорбционное взаимодействие гетерогенного катализатора с реагентом (адсорбатом) характеризуют изотермами адсорбции, ее энергетикой и кривыми термодесорбции. Впервые уравнение изотермы адсорбции было выведено Лэнгмюром. Для количественного рассмотрения процесса хемосорбции удобно использовать модель адсорбционного слоя. Лэнгмюр исходил при этом из следующих постулатов:

- поверхность адсорбента состоит из определенного числа одинаковых адсорбционных центров и вероятность адсорбции на всех центрах одинакова (энергетически однородная поверхность и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности);
- каждый адсорбционный центр может удерживать только одну частицу (молекулу или атом) и поэтому процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности сорбента слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой);
- силами притяжения и отталкивания между молекулами или атомами, адсорбированными на соседних центрах, можно пренебречь;
- характер поверхности не меняется в ходе адсорбции.

На основании этих допущений должен выполняться следующий кинетический закон действующих поверхностей: скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента; скорость десорбции пропорциональна числу занятых мест на поверхности; скорость реакции между адсорбированными молекулами пропорциональна произведению величин адсорбции каждого из веществ.

Хотя, как было показано выше, постулаты Лэнгмюра соблюдаются далеко не всегда, логика его рассуждений используется при выводах более сложных адсорбционных закономерностей, а его уравнение изотермы адсорбции хорошо описывает многие экспериментальные данные и является удобной формой аппроксимации истинных закономерностей. Рассмотрим поэтому, следуя Лэнгмюру, кинетический вывод изотермы адсорбции, который был позже подтвержден более строгими термодинамическими рассуждениями, при сохранении исходных постулатов.

Для одного вещества скорость адсорбции пропорциональна доле твердой поверхности, свободной от молекул адсорбата $(1 - \theta)$ и концентрации адсорбата в объеме (C) . Скорость десорбции

должна быть пропорциональна доле поверхности, занятой адсорбтом (θ). В условиях равновесия скорости обоих процессов равны:

$$k_{\text{адс}} \cdot C \cdot (1 - \theta) = k_{\text{дес}} \cdot \theta, \quad (2.5)$$

где $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ – константы скорости адсорбции и десорбции.

После элементарного преобразования и введения адсорбционного коэффициента $b = k_{\text{адс}} / k_{\text{дес}}$ уравнение (2.5) принимает вид

$$\theta = b \cdot C / (1 + b \cdot C). \quad (2.6)$$

Коэффициент b является константой адсорбционного равновесия и выражается формулой

$$b_T = b_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}, \quad (2.7)$$

где $\Delta H_{\text{адс}}$ – энтальпия адсорбции.

Из уравнения (2.6) следует, что при $b \cdot C \ll 1$ адсорбция следует закону Генри, т. е. $\theta = b \cdot C$. При $b \cdot C \gg 1$ происходит насыщение поверхности.

Для случая адсорбции смеси веществ можно показать, что доля поверхности, занятая i -м веществом, описывается формулой

$$\theta = \frac{b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot C_j}, \quad \text{где } i = 1, \dots, j. \quad (2.8)$$

Отклонение от Лэнгмюровских постулатов может быть вызвано следующими причинами:

- 1) поверхность энергетически неоднородна;
- 2) имеет место отталкивание адсорбированных молекул;
- 3) происходит многослойная адсорбция;
- 4) имеет место объемное растворение адсорбата в твердом теле.

В действительности разные центры поверхности энергетически неоднородны, что доказывается изменением дифференциальных теплот сорбции. Поэтому уравнение Лэнгмюра не описывает всю область хемосорбции и пригодно лишь для малых и больших заполнений поверхности, когда энергетическая неоднородность ее наименее заметна.

Математическая теория адсорбции на неоднородной поверхности развита Рогинским. В основу ее положено представление о неоднородной поверхности как бесконечной сумме элементарных участков, на каждом из которых реализуется изотерма Лэнгмюра с соответствующим значением теплоты адсорбции λ_i ($-\Delta H_{\text{адс},i}$). Конкретный вид изотермы адсорбции зависит от функции распределения активных центров по теплотам адсорбции. Наиболее часто встречаются следующие ее формы:

экспоненциальная $\varphi(\lambda) = He^{-\alpha\lambda}$, степенная $\varphi(\lambda) = H\lambda^\alpha$, равномерная $\varphi(\lambda) = H$, где H и α - константы. В первом случае мы имеем известную изотерму адсорбции Фрейндлиха

$$\theta = A \cdot C^n - B, \quad (2.9)$$

а во втором и третьем случаях (после сведения вместе различных констант) – логарифмическую изотерму

$$\theta = A \cdot \ln C + B. \quad (2.10)$$

Изотерма Фрейндлиха часто используется для описания хемосорбции газов на металлах в области средних заполнений ($0,3 < \theta < 0,7$).

При физической адсорбции, если энергии межмолекулярных связей соизмеримы, после насыщения первого адсорбционного слоя наступает полимолекулярная адсорбция с образованием второго и последующих адсорбционных слоев. Теплота адсорбции последующих слоев близка к теплоте конденсации паров или превышает ее за счет поляризации молекул в первом слое и индуцированной поляризации в последующих слоях. При большой разнице в теплотах адсорбции первого и последующих адсорбционных слоев, что вероятно для катализаторов в каталитических реакциях, уравнение полимолекулярной адсорбции удовлетворительно аппроксимируется уравнением БЭТ (теория Брунауэра, Эммета, Теллера, см. уравнение 2.2).

Расчеты показали, что для многих технически важных органических соединений и процессов при повышенных давлениях имеет место полимолекулярная адсорбция, и это необходимо учитывать при выводе кинетических уравнений соответствующих реакций.

В цеолитных катализаторах (кристаллических алюмосиликатах) молекулы сорбата проникают в глубь кристаллической решетки, характеризующейся наличием полостей. Поэтому понятие поверхностной адсорбции здесь неприменимо. Теория адсорбции на цеолитах развита Дубининым, и им предложено уравнение для этого случая:

$$\lg W = \lg (W_0/v) - BT^2 [\lg (P_0/P)]^2, \quad (2.11)$$

где W - адсорбированный объем (в жидком состоянии); W_0 - объем пор; v - мольный объем жидкого адсорбата; P - равновесное давление адсорбата при температуре T , P_0 - давление насыщенных паров адсорбата при температуре T , B - константа. Однако применимость этого уравнения ограничена сравнительно низкими значениями P_0/P , которые часто не имеют места при техническом и препаративном катализе. Поэтому приходится пользоваться и эмпирической формулой для описания адсорбции на цеолитах:

$$a = A \cdot P / (1 + B \cdot P^g), \quad (2.12)$$

где a - количество адсорбированного вещества; P - равновесное давление; A, B, g ($0 < g < 1$) - эмпирические константы для данного типа адсорбата.

В общем аналогичная картина имеет место и при использовании в качестве катализаторов органических ионообменников. Чем менее «сшиты» полимеры, тем больше их сорбционная емкость. Однако в случае газофазных процессов, когда скорость диффузии в тело полимера значительно ниже скоростей поверхностной адсорбции и последующей реакции, явление объемного растворения не влияет на кинетику каталитической реакции и в расчетах можно использовать изотерму Лэнгмюра. В жидкофазных процессах при каталитических реакциях объемное растворение не доходит до равновесия и поэтому также не учитывается в соответствующих кинетических уравнениях.

Пример 2.1

При изучении адсорбции оксида углерода на твердом сорбенте получены следующие данные для 300 К: при давлении газа 26,0 кПа адсорбируется 0,44 мг СО; при 3,0 кПа масса поглощенного СО равна 0,19 мг.

Найдите степени заполнения поверхности адсорбента при каждом значении давления, считая, что адсорбция СО подчиняется изотерме Лэнгмюра.

Решение

Согласно уравнению изотермы Лэнгмюра

$$\theta = \frac{b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}}{1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}},$$

следовательно

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},1} \cdot (1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},2})}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},1}) \cdot b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},2}} = \frac{P_{\text{CO},1}}{P_{\text{CO},2}} \cdot \frac{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},2})}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},1})}.$$

Решая полученное уравнение относительно b_{CO} , находим

$$b_{\text{CO}} = \frac{\frac{m_1 \cdot P_{\text{CO},2}}{m_2 \cdot P_{\text{CO},1}} - 1}{1 - \frac{m_1}{m_2}} \cdot \frac{1}{P_{\text{CO},2}} = \frac{0,44 \cdot 3,0}{0,19 \cdot 26,0} - 1}{1 - \frac{0,44}{0,19}} \cdot \frac{1}{3,0} = 0,19 \text{ кПа}^{-1}.$$

Зная b_{CO} , легко найти степень заполнения при каждом давлении

$$\theta_1 = \frac{b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},1}}{1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO},1}} = \frac{0,19 \cdot 26,0}{1 + 0,19 \cdot 26,0} = 0,83; \quad \theta_2 = \frac{0,19 \cdot 3,0}{1 + 0,19 \cdot 3,0} = 0,36.$$

Пример 2.2

При изучении адсорбции этилена на твердом сорбенте установлено, что при $T = 290$ К и давлении 490 кПа адсорбируется 0,921 см³ С₂Н₄ на 1 г

сорбента. При $T = 350$ К такое же количество адсорбата достигается только при увеличении давления до 1,2 МПа.

Определите энтальпию адсорбции этилена на этом сорбенте.

Решение

Примем, что адсорбция этилена на твердом сорбенте подчиняется уравнению изотермы Лэнгмюра. Тогда

$$\theta_{290} = \frac{b_{\text{эт},290} \cdot P_{\text{эт},290}}{1 + b_{\text{эт},290} \cdot P_{\text{эт},290}} \quad \text{и} \quad \theta_{350} = \frac{b_{\text{эт},350} \cdot P_{\text{эт},350}}{1 + b_{\text{эт},350} \cdot P_{\text{эт},350}}$$

Так как $\theta_{290} = \theta_{350}$, то

$$\frac{b_{\text{эт},290} \cdot P_{\text{эт},290}}{1 + b_{\text{эт},290} \cdot P_{\text{эт},290}} = \frac{b_{\text{эт},350} \cdot P_{\text{эт},350}}{1 + b_{\text{эт},350} \cdot P_{\text{эт},350}}$$

Последнее соотношение справедливо, если $b_{\text{эт},290} \cdot P_{\text{эт},290} = b_{\text{эт},350} \cdot P_{\text{эт},350}$ или $b_{\text{эт},350} / b_{\text{эт},290} = P_{\text{эт},290} / P_{\text{эт},350}$. Используем интегральное уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{b_{\text{эт},2}}{b_{\text{эт},1}} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Решая его относительно $\Delta H_{\text{адс}}$, получим

$$\Delta H_{\text{адс}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{b_{\text{эт},2}}{b_{\text{эт},1}}}{(T_2 - T_1)} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{P_{\text{эт},1}}{P_{\text{эт},2}}}{(T_2 - T_1)} = \frac{8,314 \cdot 290 \cdot 350 \cdot \ln \frac{490}{1200}}{(350 - 290)} = -12600 \text{ Дж/моль}$$

2.4. Механизм гетерогенно-каталитических реакций

В настоящее время доказано существование ряда конкретных механизмов гетерогенного катализа.

В зависимости от природы активных центров и вида их взаимодействия с субстратом в свое время была распространена классификация гетерогенно-каталитических реакций на два крайних типа: гомолитические и гетеролитические. В первом случае происходит разрыв электронной пары субстрата с образованием поверхностных радикалоподобных соединений и осуществляется так называемый электронный катализ; во втором имеет место связывание за счет пары электронов и осуществляется ионный катализ. При этом (особенно для электронного катализа на металлах и полупроводниках) получили распространение теории, основанные на существовании коллективных электронных состояний (зонная теория металлов и полупроводников).

Согласно Ф. Ф. Волькенштейну, активными центрами полупроводниковых катализаторов являются локальные уровни нейтрального, донорного (свободный электрон) или акцепторного (дырка) типа. Адсорбированные частицы также считаются примесями или дефектами

решетки, вызывающими появление соответствующих примесных уровней энергии. При взаимодействии реагента с активным центром может образоваться, в зависимости от уровня Ферми, слабая $\left(S^* \cdots A \right)$, сильная донорная $\left(S^- - A^+ \right)$ или акцепторная $\left(S^+ - A^- \right)$ связь. В результате двух последних из нейтральной молекулы А образуются катион- или анион-радикалы, активные (как промежуточные частицы) при гомолитических реакциях.

В реакции участвуют только те молекулы или частицы, которые находятся в определенных формах связи с поверхностью, обусловленных механизмом реакции и уровнем Ферми для полупроводника. В результате должна наблюдаться (и она действительно обнаружена) корреляция между работой выхода электрона полупроводникового катализатора и, например, его активностью или селективностью. Достоинством этой теории является то, что она хорошо объясняет влияние промоторов и каталитических ядов как примесей, изменяющих уровень Ферми и работу выхода электрона, а в ряде случаев даже предсказывает направление действия разных добавок. Вместе с тем такой корреляции часто не обнаруживают. Кроме того, как недостаток теории отмечается следующее несоответствие: с точки зрения теории полупроводников катализаторы – абсолютно «грязные» тела и введение дополнительных примесей не должно оказывать заметного влияния, каталитические свойства определяются главным образом основным веществом, а не примесями и т. д.

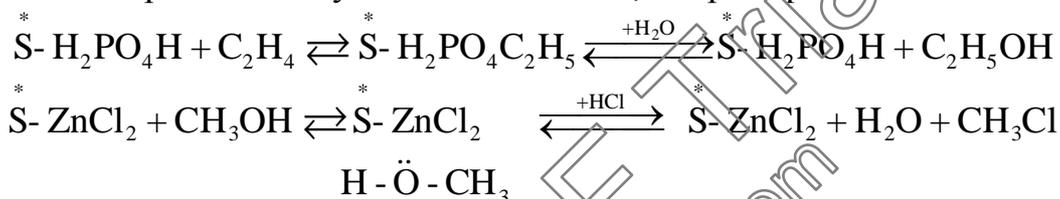
Коллективные свойства поверхности катализатора фигурируют и в мультиплетной теории Баландина. Согласно этой теории адсорбция реагентов происходит на ряде активных центров (мультиплете) катализатора, которые должны обладать геометрическим и энергетическим соответствием со структурой реагента или образующегося переходного состояния. Такое соответствие было в некоторых случаях обнаружено, но его можно объяснить и другими причинами. Главным же недостатком теории считается маловероятная многоточечная адсорбция реагента, требующая особой структуры поверхности.

В последнее время в области механизма гетерогенного катализа все более распространяются взгляды, получившие широкое подтверждение в гомогенном катализе и основывающиеся на структуре и свойствах отдельных активных центров поверхности и их взаимодействии с реагентом. В связи с этим, наряду с ранее принятым термином кислот-

но-основного катализа на твердых поверхностях, получает признание и точка зрения, что катализ на переходных металлах и их оксидах аналогичен гомогенному металлокомплексному катализу. Таким образом, классификация на гомо- и гетеролитические механизмы, ионный и электронный катализ утрачивает свое значение.

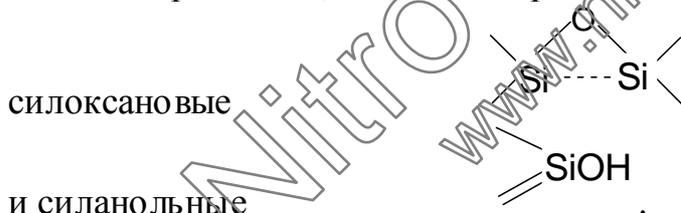
2.4.1. Кислотно-основной гетерогенный катализ

Как и в гомогенном катализе, кислотно-основной катализ на поверхности сводится к активированию реагента за счет кислотно-основного взаимодействия между адсорбатом и кислотным (или основным) активным центром поверхности. Например, в катализаторах H_3PO_4 и $ZnCl_2$ на носителях или $CaHPO_4$ таковыми являются соответствующие протонные или апротонные кислоты. При их взаимодействии с реагентом-основанием происходит активирование реагента с образованием сильно полярных молекул или даже ионов, например:



Протонные (бренстедовские) и апротонные (льюисовские) активные центры имеются и на ряде оксидных катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2), алюмосиликатах и цеолитах.

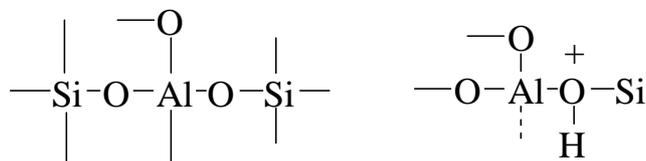
Кристаллическая решетка SiO_2 состоит из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами, и на ее поверхности находятся два типа групп:



Первые малоактивны, а вторые обладают определенной кислотностью и способны действовать как протонные кислоты.

На $\gamma-Al_2O_3$, часто используемом в качестве катализатора и носителя, имеется несколько типов OH -групп, различающихся окружением и протонной кислотностью, а также льюисовские активные центры, представляющие собой координационно-ненасыщенный ион алюминия Al^{3+} с дефицитом электронов. Эти виды активных центров можно отличить по ИК-спектрам адсорбированного пиридина или аммиака. При постепенном обезвоживании Al_2O_3 во время прокаливания число протонных центров снижается, а льюисовских, наоборот, увеличивается.

Два упомянутых типа активных центров имеются и в алюмосиликатах, но их протонные центры обладают большей кислотностью, чем на Al_2O_3 . Появление их обусловлено образованием поверхностных группировок с координационно-насыщенными и ненасыщенными ионами алюминия:

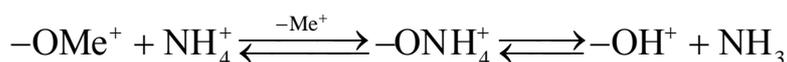


Соотношение активных центров двух типов и их кислотность зависят от соотношения Al/Si и степени гидратации поверхности.

Цеолиты, используемые и как катализаторы, и как носители, отличаются высокой удельной поверхностью ($400 - 800 \text{ м}^2/\text{г}$) и особой структурой пор. Они являются алюмосиликатами общей формулы $(Me_{2/n}O)Al_2O_3 - MSiO_2 - pH_2O$, где Me – катион с зарядом n , M – модуль, равный мольному отношению SiO_2 к Al_2O_3 .

Из природных и синтетических цеолитов особый интерес в качестве катализаторов представляют морденит ($M=10$), цеолиты типов А ($M = 1,9 \pm 0,9$), X ($M = 2,5 \pm 0,5$), Y ($M = 3,0 - 6,0$) и недавно синтезированные цеолиты типа ZSM. Основные элементы структуры цеолитов – тетраэдрические группировки SiO_4 и AlO_4 , соединенные общими атомами кислорода. Они объединены в кубооктаэдры, состоящие из 24-х ионов Al^{3+} и Si^{4+} и 36-ти ионов O^{2-} . Эти кубооктаэдры связаны друг с другом ионами кислорода. Если связь осуществляется через квадратные грани, то образуется цеолит типа А, характеризующийся малым размером входных отверстий (токов), равных $0,3 - 0,5 \text{ нм}$. При соединении ячеек гексагональными гранями получаются цеолиты типа X и Y. При этом внутри кристаллов образуются большие полости и через их входные отверстия (диаметром $0,75 - 1,0 \text{ нм}$) вполне свободно проходит большинство органических молекул.

Бренстедовские активные центры цеолитов создаются при ионном обмене Me^{n+} на NH_4^+ с последующим термическим разложением NH_4^+ -формы:



Кроме того, определенной кислотностью обладают гидратированные многозарядные катионы металлов, вводимые в цеолиты при ионном обмене:

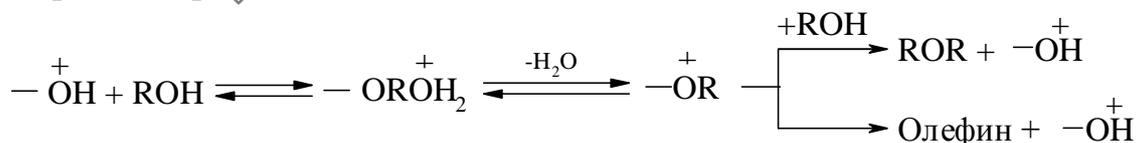


Изменением модуля, введением разных катионов металлов, а также изменением соотношения Н- и Ме-форм достигается широкое варьирование кислотности и каталитических свойств цеолитов.

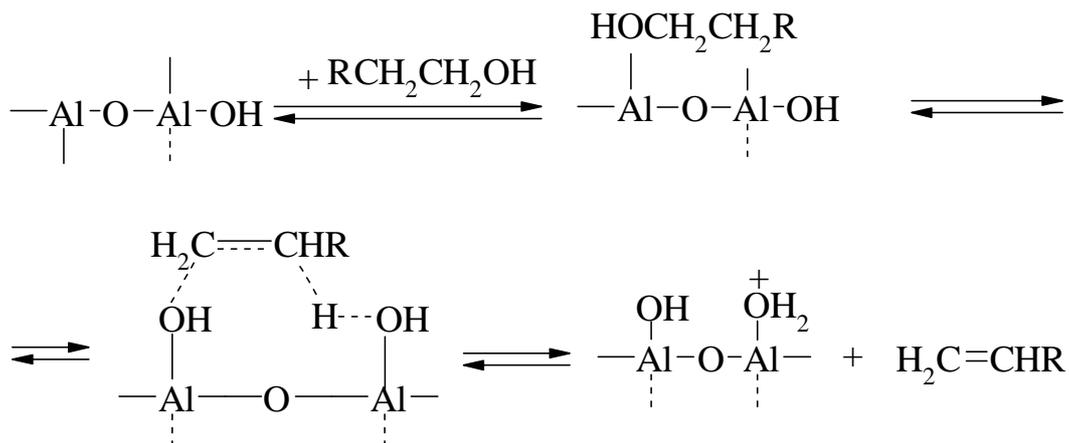
Таким образом, на оксидных и солевых катализаторах кислотного типа имеются бренstedовские и льюисовские кислотные центры разной силы. Их кислотность определяют двумя основными методами. Первый метод основан на определении дифференциальных теплот адсорбции аминов или аммиака (или их десорбции с поверхности). При этом центры с высокой кислотностью насыщаются в первую очередь и с более высокой теплотой сорбции, что позволяет определить не только число активных кислотных центров (по количеству адсорбированного основания), но и их распределение по кислотности (по дифференциальной теплоте адсорбции). Другой метод основан на титровании кислотных центров катализатора основанием (бутиламинол) в присутствии разных индикаторов, как это делается для гомогенных кислот-катализаторов. По изменению окраски индикатора судят о наличии и количестве активных центров разной кислотности h (или функции кислотности $H_0 = -\lg h$).

Полученные этими методами экспериментальные данные показывают, что кислотные центры алюмосиликатов и цеолитов обладают очень высокой кислотностью, сравнимой с сильными неорганическими кислотами. Кислотность Al_2O_3 как протонной кислоты оказывается значительно меньше.

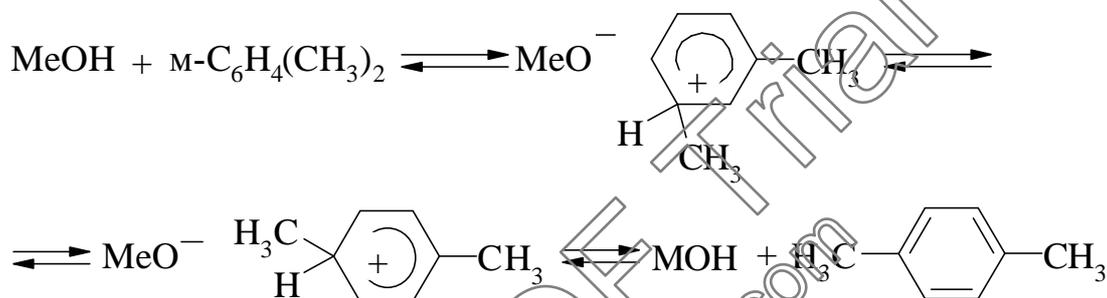
ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия реагентов -оснований с катализаторами кислотного типа показало, что на бренstedовских центрах высокой кислотности (алюмосиликатах, цеолитах) образуются ионы карбония. Это дает основание для распространения обычного механизма гомогенного кислотного катализа и на гетерогенный катализ, но с тем отличием, что промежуточные ионы карбония не выходят в объем, а остаются сорбированными на поверхности, где и завершается реакция



Тем же методом на льюисовских активных центрах установлено образование промежуточных аддуктов за счет пары электронов субстрата. Так, на Al_2O_3 механизм дегидратации спиртов состоит в первичном образовании аддукта и отщеплении протона с участием соседнего основного центра поверхности:



Аналогичен гомогенному и механизм гетерогенно-каталитической изомеризации ксилолов на цеолитах и алюмосиликатах:



В ряде случаев обнаружены зависимости каталитической активности от кислотности активных центров (см. рис. 2.1), подчиняющиеся известному уравнению Бренстеда $\lg k = \lg G - \alpha H_0$, постепенное снижение ее при дезактивации активных центров основаниями и другие явления, свидетельствующие о количественной связи кислотности и каталитической активности катализатора.

Для разных реакций оптимальны активные центры бренстедовского или люисовского типа либо центры, обладающие разной кислотностью. Так, Al_2O_3 активен при дегидратации спиртов, но не катализирует реакции крекинга. На алюмосиликатах и цеолитах в отношении крекинга или скелетной изомеризации активны центры с высокой кислотностью, в то время как миграция двойных связей и дегидратация происходят на центрах средней и даже слабой кислотности. Это очень важно при выборе оптимального катализатора для того или иного процесса, так как при наличии в нем слишком сильных кислотных центров будут протекать побочные реакции, снижающие его селективность. Одним из распространенных способов регулирования селективности катализаторов кислотного типа является нейтрализация наиболее активных центров основаниями (NaOH , Na_2CO_3 , амины). Такой способ применяют

в других типах катализа, когда хотят подавить побочные реакции, протекающие на кислотных центрах поверхности.

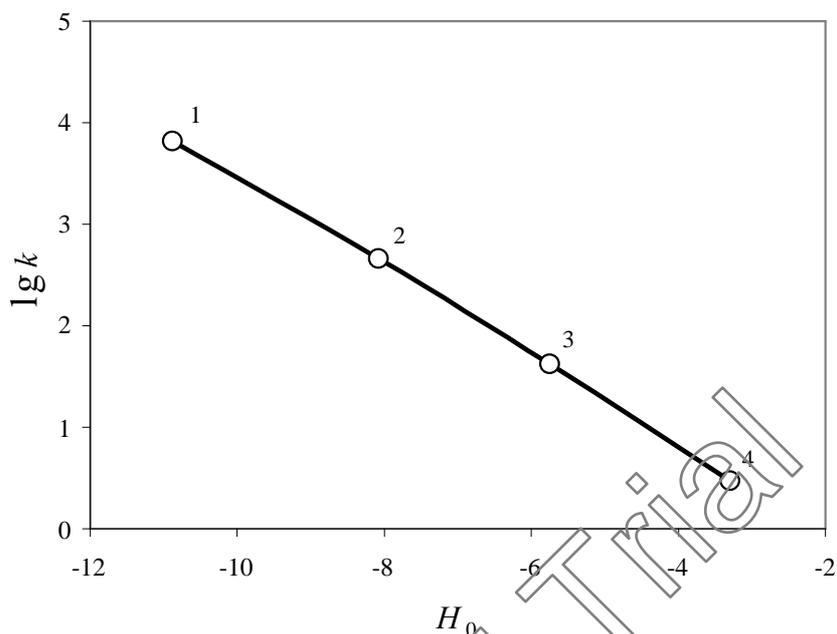


Рис. 2.1. Зависимость скорости дегидратации изопропилового спирта от функции кислотности гетерогенного катализатора:

1 - алюмосиликат; 2 - алюмоцирконат; 3 - ортофосфорная кислота; 4 - метафосфорная кислота на силикагеле

2.4.2. Гетерогенный катализ на переходных металлах и их соединениях

Ранее уже говорилось, что этот тип катализа аналогичен металлокомплексному и обусловлен активированием реагента при его взаимодействии с атомами или ионами переходного металла, происходящему за счет электронов d -орбиталей. При этом хемосорбция рассматривается как локализованный на поверхности процесс координации реагента с активным центром, приводящий к значительному изменению состояния адсорбата. Связь каталитической активности с d -состоянием металлов и их ионов нередко наблюдается в гетерогенном катализе такого типа (см. рис. 2.2).

Для изучения природы активных центров и образующихся при хемосорбции аддуктов широко используют спектральные методы. Кроме ИК- и УФ-спектроскопии применяют электронный парамагнитный резонанс, дифракцию медленных электронов, фотоэлектронную спектроскопию и другие методы. С помощью этих методов исследования постепенно достигается лучшее понимание природы элементарных ак-

тов на поверхности катализатора и механизма реакций в целом, хотя в этом отношении гетерогенный катализ еще сильно отстает от гомогенного. Рассмотрим механизмы хемосорбции и активирования некоторых реагентов на поверхности переходных металлов и их оксидов.

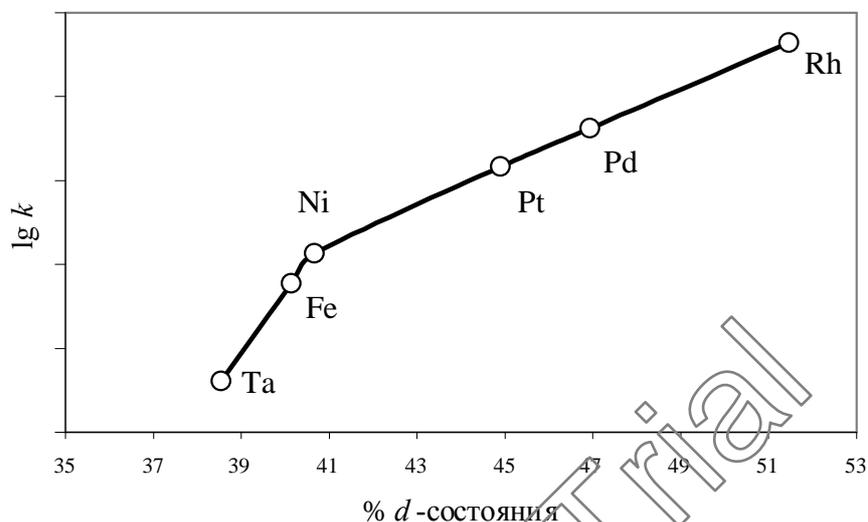
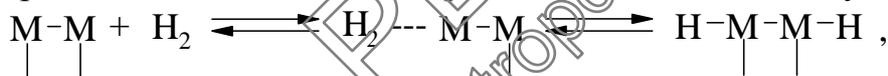


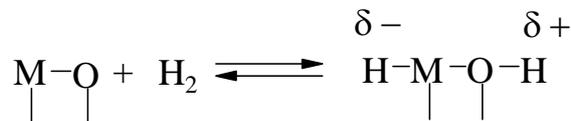
Рис. 2.2. Связь каталитической активности металлов от процента d -состояния их атомов при гидрировании этилена

Хемосорбция водорода на металлах происходит вслед за физической адсорбцией с гомолитическим расщеплением его молекулы



причем d -электроны металла частично смещаются к водороду ($\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$) и образуется аддукт, в котором прослеживается аналогия с гидридными комплексами переходных металлов при гомогенном катализе.

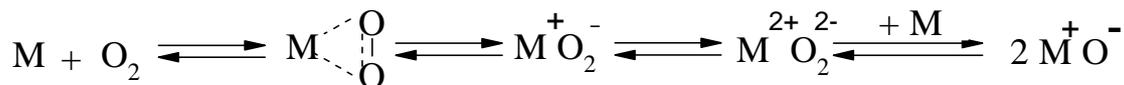
На оксидах металлов, видимо, протекает гетеролитическое расщепление водорода:



Следовательно, в обоих случаях протекает диссоциативная хемосорбция водорода.

Хемосорбция кислорода на металлах обычно происходит с образованием оксидной пленки и в некоторых случаях приводит к общему окислению металла (Cu). Вероятно, вначале образуется поверхностный комплекс донорно-акцепторного типа, в котором один или два d -электрона металла смещаются к кислороду. Эти аддукты рассматрива-

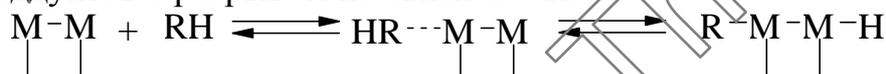
ются как ион-радикалы, причем на последующей стадии протекает диссоциативная адсорбция O_2 :



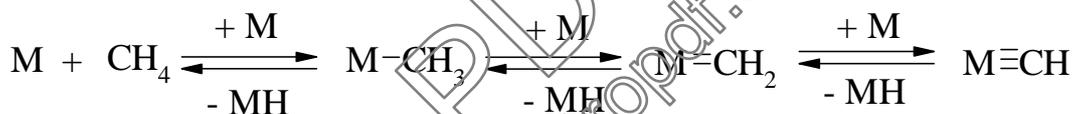
Такие аддукты обнаружены на поверхности металлов спектральными методами, и им придается большое значение в гетерогенном катализе процессов окисления.

Оксид углерода взаимодействует с переходными металлами и их ионами за счет d -орбитали металла или иона и антисвязывающей орбитали CO. Кроме того, от металла к CO передается пара электронов и образуется аддукт, который в гетерогенном катализе изображают таким образом: $M = C = O$.

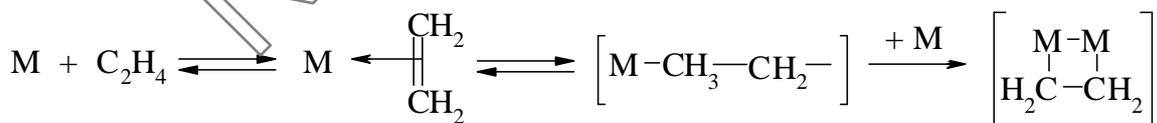
Насыщенные углеводороды после слабой физической адсорбции подвергаются диссоциативной адсорбции с образованием радикалоподобных аддуктов с разрывом по связи C – H:



Спектральными методами обнаружено, что далее может протекать диссоциация с образованием поверхностных карбенов и более ненасыщенных частиц:



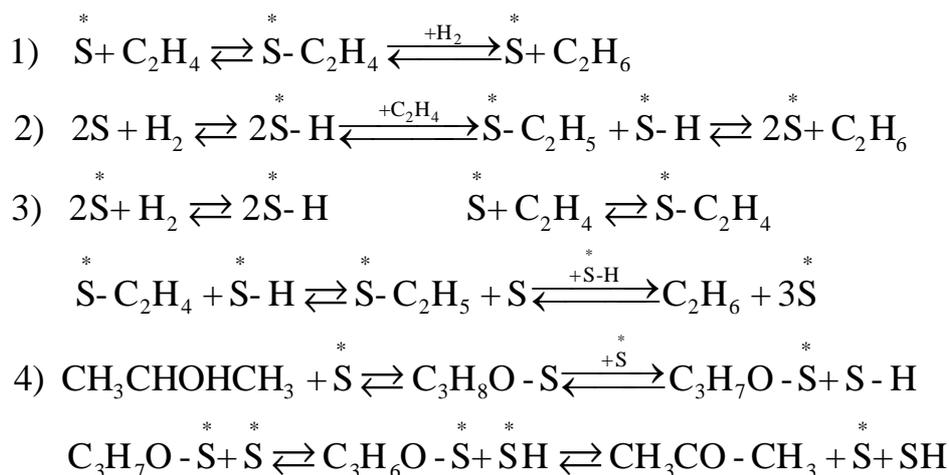
Олефины дают с переходными металлами и их ионами прежде всего π -комплексы со смещением электронов от олефина к металлу, как это установлено для металлокомплексного катализа. Кроме того, в гетерогенном катализе нередко принимают менее вероятное образование последующих аддуктов, которые в следующей схеме взяты в скобки:



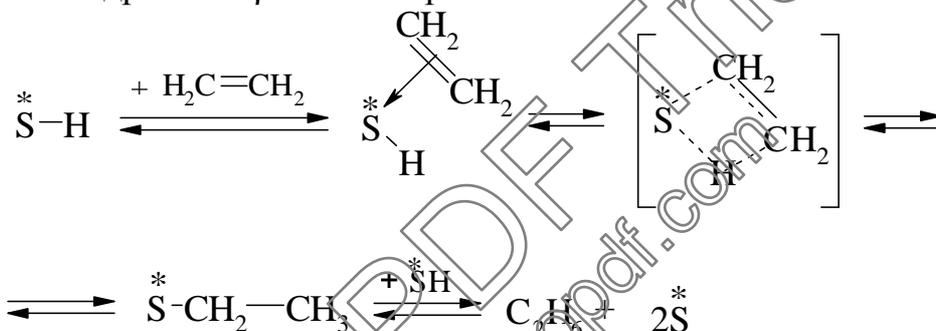
Диссоциативная адсорбция олефинов может протекать двумя путями: за счет расщепления C – H-связей у ненасыщенных атомов углерода:



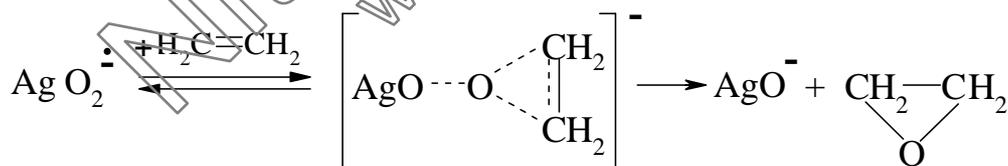
или в аллильном положении, когда образуется хемосорбированный π -аллильный радикал:



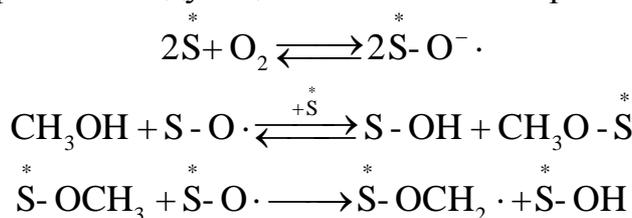
С точки зрения гомогенного металлокомплексного катализа наиболее существенно активирование молекулы водорода и вероятен следующий механизм основного акта реакции на поверхности с обратными стадиями внедрения и β -элиминирования:

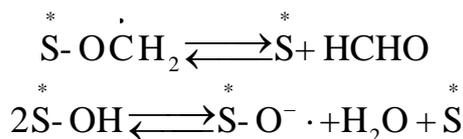


Другим важным классом гетерогенно-каталитических реакций является окисление на переходных металлах и оксидах. Окисление этилена на серебре с образованием этиленоксида объясняют взаимодействием поверхностного ион-радикала кислорода с этиленом:



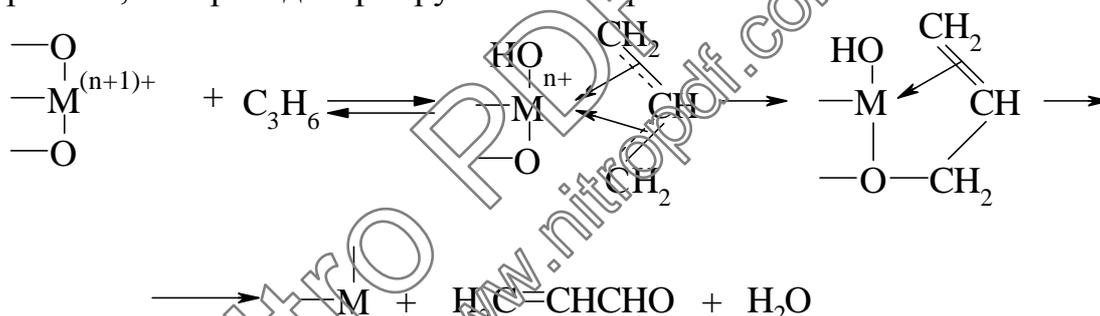
При других реакциях активным в окислении может быть диссоциативно адсорбированный кислород. Так, при окислении метанола в формальдегид принята следующая схема элементарных стадий:



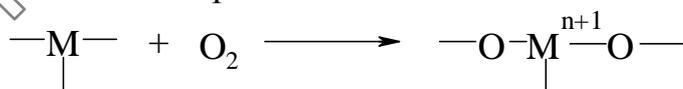


Во многих процессах окисления на оксидах металлов и их смесях обнаружено, что в реакции участвует кислород решетки катализатора, который затем вновь окисляется кислородом до высшего валентного состояния (окислительно-восстановительный механизм). По такому механизму окисляются пропилен и изобутен в альдегиды и карбоновые кислоты, *o*-ксилол и нафталин - во фталевый ангидрид. Так протекают реакции окислительного аммонолиза в нитрилы. Подтверждением этого служат изотопные исследования, а также то, что при введении одного органического реагента без кислорода образуются одни и те же продукты и процесс можно даже провести путем попеременного ввода органического реагента и кислорода со стадиями восстановления и реокисления катализатора.

В случае окисления пропилена в акролеин на первой стадии образуется сорбированный π -аллильный радикал с восстановлением иона металла, затем π -аллильный радикал окисляется кислородом решетки в акролеин, который десорбируется с поверхности:



В заключение катализатор реокисляется в первоначальную форму находящимся в смеси кислородом:



Отметим, что механизм многих гетерогенно-каталитических реакций, особенно на переходных металлах и оксидах, является еще дискуссионным, и поэтому мы ограничимся только рассмотренными выше примерами.

2.4.3. Полупроводниковая теория гетерогенного катализа на переходных металлах и их соединениях

Механизм гетерогенного катализа в самом общем виде определяется состоянием электронов поверхности катализатора как твердого те-

ла. В полупроводниках вследствие перекрывания волновых функций электроны валентных оболочек перемещаются в пространстве, в результате чего происходит переход электронов от атома к атому, т. е. электроны обобществляются. Таким образом, электронные характеристики кристалла в целом и его поверхности являются результатом коллективных свойств электронов твердого тела, в конечном счете связанных с положением атомов тела в Периодической системе элементов Менделеева.

Для механизмов катализа существенно наличие двух типов полупроводников: *n*-полупроводников с электронным типом проводимости и *p*-полупроводников с дырочным типом проводимости. Рассмотрим эти понятия. Если в результате дефекта поверхности или решетки кристалла, включения примеси, нарушения стехиометрии в многокомпонентном полупроводнике на одном из атомов решетки образуется избыточный отрицательный заряд, то он будет «странствовать» по решетке, создавая электронную проводимость. Кристалл при этом остается электронейтральным, что, например, видно при включении нейтрального атома Cu в решетку Cu_2^+O^- . Аналогично наличие электронной вакансии, т. е. свободной дырки, означает, что один из атомов решетки несет избыточный положительный заряд, например ион Cu^+ в той же решетке Cu_2^+O^- . В энергетическом спектре полупроводника появление таких избыточных электронов или образование дырок приводит к появлению соответственно донорных или акцепторных локальных уровней, с которых либо электроны легко переходят в зону проводимости, образуя электронный полупроводник, либо переходят на акцепторный уровень, создавая «странствующие» дырки в валентной зоне, образуя дырочный полупроводник с дырочным типом проводимости.

Адсорбированные на катализаторе молекулы можно рассматривать как находящиеся на поверхности кристалла примеси, приводящие к появлению на ней избыточных зарядов. В силу электронейтральности кристалла в целом такой заряд нейтрализуется соответствующим обратным по знаку зарядом в приповерхностной области кристалла. В этой области (так называемой «области пространственного заряда») происходит искривление энергетических зон кристалла и формируются дырочные и электронные квазиуровни Ферми, определяющие энергетическое состояние этих объектов в приповерхностной зоне в реальном примесном (легированном) полупроводнике.

Систематическая теория электронного механизма катализа на полупроводниках была впервые разработана Волькенштейном. В ней направление и степень каталитического воздействия полупроводника определялись типом проводимости и значением уровня Ферми. Однако в ре-

альных полупроводниках дело обстоит значительно сложнее. Во-первых, как указывалось, энергетика поверхностных электронов и дырок определяется не единым уровнем, а квазиуровнями Ферми, большинство реальных катализаторов относится к широкозонным полупроводникам с низкой проводимостью при обычной температуре, у которых возможны более сложные механизмы проводимости. Кроме того, концентрация примесей в реальных катализаторах высока и их следует рассматривать как сильно легированные полупроводники. Наконец, поверхность, видимо, представляет собою неупорядоченную систему вследствие многочисленности дефектов и изменения межатомных расстояний. Поэтому к ней следует применять соответствующую трактовку электронных явлений. По этим причинам к настоящему моменту вряд ли возможна однозначная трактовка электронного механизма адсорбции и катализа на полупроводниках. Однако, с нашей точки зрения, принципиальным является вопрос о существовании механизмов катализа, определяемых коллективными свойствами полупроводника, т. е. не только параметрами элементов, входящих в катализатор, но также и физическими характеристиками катализатора в целом как твердого тела.

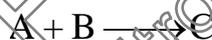
Видимо, правильными являются представления о влиянии типа проводимости на направление каталитической реакции. Дырочная проводимость должна способствовать донорному типу первичного акта хемосорбции субстрата с переходом электронов последнего в энергетическую зону катализатора. На полупроводниках с электронной проводимостью должен превалировать акцепторный тип хемосорбции с затягиванием электронов катализатора адсорбатом. Соответственно, субстрат образует с атомами катализатора донорные или акцепторные связи, аналогичные координационным. Потенциальными центрами образования таких связей могут быть биографические дефекты катализатора, вблизи которых стабилизируются дырки и избыточные электроны. Такие дефекты можно рассматривать как квазисвободные радикалы, что подтверждается спектральными исследованиями. Различное каталитическое воздействие электронных и дырочных полупроводников можно иллюстрировать на примере окисления ароматических углеводородов. На таких электронных полупроводниках, как V_2O_5 и MoO_3 , бензол и нафталин образуют при окислении производные фурана – соответственно малеиновый и фталевый ангидриды, стабильные в условиях реакции. На дырочных же полупроводниках CuO и Cu_2O реакция протекает аналогично объемному радикальному механизму, с полным окислением молекулы при промежуточном образовании фенолов и продуктов конденсации фенильного радикала.

Для неупорядоченных (аморфных) полупроводников характерно чрезвычайно слабое влияние примесей на их проводимость. Поскольку поверхность кристалла можно рассматривать как неупорядоченную систему, то становится объяснимым казавшийся парадоксальным факт, что полупроводниковые катализаторы мало чувствительны к отравлению.

У некоторых полупроводников с узкой зоной проводимости возможно сохранение индивидуальности атомов и механизма проводимости за счет присутствия в эквивалентных позициях кристаллической решетки идентичного металла в разных валентных состояниях с переходом электронов между ними. Для неупорядоченных широкозонных полупроводников этот тип проводимости, именуемый «прыжковой», подробно рассмотрен Моттом. Для таких типов полупроводников механизм катализа, видимо, протекает через образование поверхностных координационных соединений. При высоких скоростях химического взаимодействия поверхности катализатора с субстратом и больших скоростях диффузии атомов в твердом теле в окисных полупроводниковых катализаторах будет иметь место механизм попеременного окисления – восстановления.

2.4.4. Механизм промежуточного взаимодействия и поверхностное комплексобразование

Одним из первых объяснений явления гетерогенного катализа была теория промежуточных соединений. Действительно, если реакция



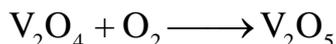
в присутствии катализатора протекает по схеме



и энергии активации каждой из этих реакций ниже, чем некаталитической, то участие катализатора в реакции приведет к ее ускорению, тем большому, чем больше разность указанных энергий активации. Выявление зависимости активности гетерогенных катализаторов от условий приготовления, явления отравления и старения катализаторов привели на первых порах к отказу от теории промежуточных соединений. Однако с дальнейшим развитием знаний о гетерогенном катализе стало ясно, что образование промежуточных соединений может являться одним из механизмов гетерогенного катализа. Достаточно обоснованным такой механизм можно считать для ряда реакций окисления на окислах металлов переменной валентности.

Для реакции окисления нафталина во фталевый ангидрид на V_2O_5 схема реакции имеет вид





Хотя последующие исследования показали, что при окислении нафталина имеет место и чисто адсорбционный механизм, однако механизм промежуточного взаимодействия вносит свой вклад в общую скорость реакции. Механизм промежуточного взаимодействия обоснован для реакции образования малеинового ангидрида в процессе окисления бензола на катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$, а в последнее время на основе кинетических и рентгенографических исследований для реакции окисления этана на сложных молибденовых катализаторах, оксида углерода, метанола, этана на кобальтовых катализаторах и некоторых других реакций окисления.

Строго говоря, нельзя разделять механизм катализа через промежуточные соединения и механизм катализа через образование поверхностных комплексов. Однако специфика координационных соединений делает такое разделение целесообразным.

Представление о роли поверхностного комплексообразования в гетерогенном катализе развивалось в двух направлениях: с одной стороны, сам акт адсорбции рассматривался как образование поверхностного комплекса, а с другой, после привития поверхности комплексных соединений, – выявлялись возможности и особенности проведения на поверхности реакций, протекающих по механизму гомогенного катализа с теми же комплексами.

Было выдвинуто представление о хемосорбции как о процессе образования комплекса между координирующим атомом поверхности и адсорбатом в качестве лиганда. Соответственно в реакциях, лимитируемых стадиями адсорбции или десорбции, в результате энергии стабилизации кристаллическим полем следует ожидать минимума скоростей реакций для ионов с d^0 , d^5 и d^{10} оболочками в слабом поле и с d^0 и d^{10} оболочками в сильном поле. Максимальной активностью должны обладать ионы с d^3 и $d^6 - d^8$ оболочками в слабом поле. Действительно, двухпиковая активность наблюдалась для ряда реакций ($\text{H}_2 - \text{D}_2$ обмен, диспропорционирование циклогексена, дегидрирование пропана и др.) на Cr_2O_3 -, Co_3O_4 - и NiO -катализаторах. Однако такая зависимость отнюдь не универсальна, и одной из причин этого является непригодность схемы двухпиковой активности для хемосорбции через стадию образования π -комплекса. Основываясь на данных современных физических методов исследования твердой поверхности при адсорбции и каталитических реакциях, было высказано заключение об идентичности в ряде случаев структуры промежуточных комплексов в гетерогенном и гомогенном катализе, протекающем на одних и тех же ионах переходных

металлов. Это подтверждает роль координационного взаимодействия как одного из механизмов гетерогенного катализа.

Еще одним, хотя и косвенным, доказательством координационного механизма в гетерогенном катализе является возможность проведения одной и той же реакции с гомогенным и гетерогенным катализаторами, содержащими одинаковый атом-комплексообразователь. Впервые на это было указано на примере замещения хлора на ОН-группу в хлорбензоле с комплексами меди и на поверхности металлической меди. Затем этот факт был установлен для реакции окисления этилена в ацетальдегид на палладиевых комплексах и металлическом палладии (в последнем случае в газовой фазе) и, наконец, для реакции восстановления воды окисью углерода на Pd- и Pt-комплексах и на тех же металлических поверхностях.

Создание новых гетерогенных катализаторов путем посадки (прививки) гомогенных комплексов-катализаторов на твердую поверхность рассматривается сейчас как весьма перспективное направление технического катализа, хотя еще и не приведшее к промышленному использованию. Такой метод получил наименование «гетерогенизации комплексов». Для примера можно использовать результаты исследований реакции гидроформилирования, гидрирования и изомеризации олефинов на катализаторе, представляющем собой родиевый комплекс с окисью углерода, координационно-связанный с сополимером стирола и дивинилбензола через фосфиновую группу и посаженный на силикагель. Сам факт осуществления одной и той же реакции гидроформилирования на идентичных родиевых комплексах в растворителе и в фиксированном виде на поверхности доказывает, что процессы замещения в сфере лигандов, без чего реакция не может осуществляться, происходят по хемосорбционному механизму. Проведение реакции по гетерогенному варианту в газовой фазе указывает, что участие растворителя отнюдь не обязательно в механизме реакции. Наконец, протекание реакции на неподвижных комплексах свидетельствует о возможности осуществления реакции только путем внутрисферного лигандного механизма без цепного процесса с участием ненасыщенных комплексов. Исследования, аналогичные изложенным, проведены и на других комплексах и для других реакций: полимеризация этилена на закрепленных комплексах Zn и Ti, карбонилирование метанола на закрепленном родиевом комплексе, димеризация C₂H₄ на никелевом комплексе в жидкой и газовой фазах и т. д.

Существует группа гетерогенных катализаторов, являющихся по своей природе органометаллическими комплексами. Это полиядерные комплексы переходных металлов, обладающие остаточными координа-

ционными валентностями. Наиболее изученными из них являются азоаналоги порфиринов – фталоцианины. Фталоцианиновые комплексы – весьма термостабильные соединения, нерастворимые не только в воде, но почти во всех органических растворителях, если в них не вводить специальных функциональных заместителей. Ненасыщенные координационные валентности, перпендикулярные к плоскости сложного органического ядра, и развитая система π -связей обуславливают высокую каталитическую активность фталоцианинов в ряде реакций окисления, дегидратации, демеркаптизации и т. д. в жидкой и газовой фазах.

2.4.5. Особенности процессов в жидкой фазе

Исследования гетерогенного катализа в значительной степени посвящены газофазным процессам. Поэтому целесообразно кратко рассмотреть специфику жидкофазных процессов.

Отличия гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в жидкой фазе, от таковых в газовой фазе в основном следующие:

- 1) в разнице в скорости данной реакции на идентичном катализаторе;
- 2) в разнице состава получаемых продуктов в том же случае;
- 3) в существенном повышении вероятности объемного продолжения реакции.

Кроме того, наличие растворителя влияет на кинетические закономерности жидкофазных процессов. В данном разделе отметим, что вследствие низких значений коэффициентов диффузии в жидкофазных процессах раньше и сильнее сказывается влияние внутридиффузионного торможения.

Рассмотрим наиболее существенные аспекты теории гетерогенно-каталитических реакций в жидкой фазе. Жидкофазные реакции отличаются от газофазных, как минимум, тремя факторами:

- 1) термодинамическим состоянием системы;
- 2) наличием сольватационного слоя над поверхностью катализатора, создающего некоторое подобие сплошного клеточного эффекта, аналогичного таковому в объемных жидкостных реакциях;
- 3) возможностью прямых электрохимических механизмов в среде даже слабых электролитов.

Термодинамический фактор имеет в основном энтропийную природу. С одной стороны, тепловой эффект реакции в жидкой фазе отличается от теплового эффекта в газовой фазе на разность теплот испарения и растворения продуктов и реагентов, которая должна иметь заметную величину в реакциях, сопровождающихся изменением числа молей. Это приводит к соответствующему существенному изменению энтро-

пии реакции. С другой стороны, жидкость является «полуупорядоченной системой» и существует ближний порядок в расположении молекул, т. е. определенная их ориентация и взаимное влияние. Вследствие этого имеет место существенное уменьшение энтропии при образовании активированного комплекса реагентов с катализатором, что резко сказывается на скорости процесса. Также вероятно, что объединение молекул в сольватационные комплексы может сопровождаться понижением эффективной энергии активации реакции подобно тому, как это имеет место при интермолекулярных превращениях. Указанные факторы могут приводить к значительному ускорению реакций в жидкой фазе. Так, по проведенным расчетам скорость восстановления ароматических нитросоединений на близких по составу катализаторах превышает таковую в газовой фазе на 3 - 5 порядков.

Изменение в составе продуктов реакции за счет появления промежуточных соединений, значительная вероятность выхода гетерогенно-каталитической реакции в объем при переносе процесса из газовой в жидкую фазу также определяются термодинамическими факторами. Диффузия в объем метастабильных промежуточных продуктов больше в жидкой фазе, чем в газовой, поскольку в первом случае меньше время пребывания продукта в сорбционном состоянии $\tau_{ад}$. Действительно, в соответствии с уравнением Френкеля $\tau_{ад} = \tau_0 \cdot e^{\lambda_c / (RT)}$, где τ_0 - период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности. При наличии ближнего порядка растворителя над поверхностью катализатора амплитуда и, следовательно, период колебания адсорбированной молекулы будут сокращены. Кроме того, в жидкости $\lambda = \lambda_r - \lambda_c$, где λ_r - теплота адсорбции молекулы из газа, λ_c - теплота сольватации. Отсюда при $\lambda_c > 0$ имеем $\lambda < \lambda_r$. Оба указанных обстоятельства могут привести к значительному понижению времени сорбционного состояния молекул в жидкой фазе. Изложенные соображения применимы и к выходу в объем радикалов, образовавшихся на поверхности катализатора.

В качестве примера изменения состава продуктов реакции при переносе реакции в жидкую фазу можно сравнить результаты газовой и жидкофазной окисления парафинов нормального строения на оксидных катализаторах. На ванадий-вольфрамовом катализаторе при газовой окислении *n*-гептана не удается получить продукты неполного окисления, кроме формальдегида. Для той же реакции и катализатора в жидкой фазе, при подавлении объемного продолжения, образуются с почти количественным выходом сумма кислот, альдегидов и кетонов $C_3 - C_7$ с заметным содержанием энантовой кислоты.

Явлению выхода гетерогенно-каталитических реакций в жидкой фазе в объеме, характерному для реакций окисления, посвящено значительное количество исследований. Обосновывается механизм зарождения свободных радикалов на поверхности оксидов металлов. На примере окисления пропанола на платине дается оценка доли объемной и поверхностной (30 %) реакций образования альдегида. Показана возможность ингибирования объемного продолжения каталитической реакции растворимыми или твердыми ингибиторами. Показано также наличие критических явлений при реакциях окисления на твердой поверхности изопропилбензола на Co_2O_3 .

Наличие сольватационного слоя может объяснить наблюдавшееся четкое влияние свойств растворителя (вязкости, поверхностного натяжения) на скорость гидрирования триена, аналогичное таковому, выведенному численно для математической модели объемной реакции в клетке. С наличием указанного слоя, видимо, связано и тормозящее действие на реакцию увеличения полярности апротонного растворителя, а также адсорбция парафинов «стоймя», что приводит к упоминавшемуся окислению по концевой группе, не наблюдаемому ни в газовых гетерогенно-каталитических реакциях, ни в цепных.

Специфика жидкофазных процессов проявляется при проведении реакций, связанных с передачей электронов, таких, как окисление, восстановление, гидрирование и т. п. В этом случае, при наличии вокруг катализатора проводящей среды, вступают в действие чисто электрохимические механизмы. Твердый катализатор, помещенный в электропроводящую жидкость, можно рассматривать как электрод, на котором возникает электрохимический потенциал. Возникший потенциал будет стимулировать адсорбцию соответствующего реагента (окислителя или восстановителя), который при этом принимает электроны катализатора или отдает их ему. Образовавшиеся при этом ионы обладают, очевидно, повышенной реакционной способностью. Прямой электрохимический механизм катализа хорошо иллюстрируется сравнением результатов окисления на Pt-черни водных растворов спиртов и абсолютного изопропилового спирта. В первом случае реакция полностью гетерогенна с доказанным механизмом электронного переноса через ионы OH^- воды. Во втором случае доля гетерогенной реакции составляет только 30 %. При электрохимическом механизме рН раствора также сказывается на ходе процесса, поскольку он влияет на потенциал электрода-катализатора. Так, при гидрировании водноспиртового раствора винилацетилена на палладиевом катализаторе изменение рН от 1,4 до 14 приводит к двухкратному ускорению реакции и увеличению конверсии в бутилены от 0 до 11 %.

3. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как правило, гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд последовательных стадий, существенно различающихся по механизму. Это:

- 1) диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Любая из этих стадий может оказаться самой медленной (лимитирующей) и, следовательно, определяющей скорость процесса в целом. Кинетические закономерности, таким образом, могут контролироваться как законами диффузии или адсорбции, так и законами химической кинетики, а в промежуточных случаях – их совокупностью. Это определяет некоторую специфику кинетики гетерогенного катализа по сравнению с кинетикой гомогенного катализа.

Принято различать кинетически и диффузионно контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов. В случае кинетически контролируемых, общую скорость процесса определяет собственно химическая реакция на поверхности, а для диффузионно контролируемых – диффузия реагентов. Кроме того, существуют области, контролируемые сорбцией реагентов или десорбцией продуктов. Более детально различают следующие пять основных областей.

1. Внешнедиффузионная – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или скоростью диффузии продуктов от нее в поток).

2. Внутريدиффузионная – скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности (или, наоборот, – для продуктов реакции).

3. Внешнекинетическая, лимитируемая самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если ее скорость значительно превосходит скорость внутренней диффузии

(стадии 2 или 6), но значительно меньше скорости внешней диффузии (стадии 1 или 7).

4. ВнутрикINETическая – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней, и внутренней диффузии.

5. Сорбционная – скорость определяется адсорбцией реагента или десорбцией продукта.

Строгие границы между этими областями отсутствуют, они перекрываются так называемыми переходными областями, в которых сочетаются закономерности разных областей.

При экспериментальном исследовании и расчетах гетерогенно-каталитических процессов важно знать область, в которой протекает реакция, от чего зависит вид описывающих ее кинетических уравнений. Очевидно, что при лимитировании скорости химической реакции на всей поверхности катализатора (внутрикINETическая область) скорость диффузии не играет роли и результаты процесса не будут зависеть от размера зерен катализатора. Наоборот, при внешне- или внутрИДИФфузионных областях размер зерна играет большую роль, так как скорость диффузии на единицу массы катализатора зависит от величины внешней поверхности, которая определяет и диффузию в поры. Таким образом, проводя серию опытов с катализатором разного размера зерна и наблюдая за изменением степени конверсии, можно различить кинетическую и диффузионные области, а также определить размер зерна катализатора, необходимый для достижения кинетической области.

Внешне- и внутрИДИФфузионные области гетерогенного катализа различают следующим образом. При первой из них определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, а следовательно и диффузионное сопротивление зависит от линейной скорости газа. Линейную скорость газа при прочих равных условиях можно варьировать, проводя серию опытов с разной высотой слоя катализатора и соответственным изменением объемного потока реакционной массы, чтобы сохранить постоянным условное время контакта $\tau_k = V_k / W_0$ (τ_k - условное время контакта, с; V_k - объем катализатора, м³; W_0 - объемная скорость потока реакционной массы, м³/с). Изменение или постоянство степени конверсии в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедИФфузионного торможения.

3.1. Кинетическая область гетерогенного катализа

3.1.1. Кинетика реакций на однородной поверхности

Аналогом закона действующих масс выступает здесь закон действующих поверхностей, согласно которому скорость реакции пропорциональна двумерной (поверхностной) концентрации реагентов (η , моль/м²). Если на единице поверхности имеется n активных центров, каждый из которых способен сорбировать одну молекулу или частицу, то делением на число Авогадро N получим максимальную сорбционную способность единицы поверхности n/N . Однако адсорбированным веществом занята лишь часть поверхности (или ее активных центров) θ_i , откуда поверхностная концентрация вещества равна $n_i = \theta_i \cdot (n/N)$. Тогда, например, для мономолекулярной реакции получим

$$r_s = k_s \cdot (n/N) \theta_i, \quad (3.1)$$

где r_s и k_s – скорость реакции и ее константа, отнесенные к единице поверхности катализатора.

Поверхность катализатора часто неизвестна, и удобнее относить скорость реакции и ее константу к единице массы катализатора, что дает выражение

$$r = k_s S_{уд} \theta_i n/N, \quad (3.2)$$

где $S_{уд}$ – действующая при катализе удельная поверхность катализатора. В последнем уравнении, при постоянном числе и равнодоступности всех активных центров и постоянной поверхности, множитель $S_{уд} n/N$ можно ввести в константу скорости и получить

$$r = k \cdot \theta_i. \quad (3.3)$$

В кинетической области на стадиях сорбции и десорбции достигается равновесие, и долю занятой веществом однородной поверхности θ_i можно найти из изотермы Ленгмюра. Получаемые при этом уравнения получили название *кинетики Ленгмюра - Хиншельвуда*. Рассмотрим их на нескольких типичных примерах.

Реакция с мономолекулярной лимитирующей стадией $A \rightarrow B + Z$

Для нее при лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_Z \cdot P_Z). \quad (3.4)$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, что дает

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A = k_{эф} \cdot P_A. \quad (3.5)$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Для начальных скоростей или при слабой адсорбции продуктов можно пренебречь слагаемыми знаменателя для В и Z:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A). \quad (3.6)$$

Это уравнение дает переменный и дробный наблюдаемый порядок реакции по веществу А. Однако для мономолекулярных реакций более типичен случай, когда ввиду большей основности или ненасыщенности один из продуктов реакции адсорбируется сильнее:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B). \quad (3.7)$$

В пределе слагаемое $b_A \cdot P_A$ может вообще выпасть из знаменателя уравнения, а при сильной адсорбции продукта В и высокой его концентрации можно пренебречь и единицей. Для этих вариантов уравнения типично характерное для многих реакций гетерогенного катализа самоторможение процесса образующимися продуктами, ведущее к прогрессивному снижению скорости не только из-за уменьшения концентрации реагента, но и из-за увеличения концентрации продуктов.

При лимитирующей стадии взаимодействия сорбированного вещества со свободными активными центрами их долю можно определить по уравнению

$$\theta_0 = 1 - \frac{\sum (b_i \cdot P_i)}{1 + \sum (b_i \cdot P_i)} = \frac{1}{1 + \sum (b_i \cdot P_i)}$$

Тогда скорость реакции составит

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_0 = \frac{k \cdot b_A \cdot P_A}{[1 + \sum (b_i \cdot P_i)]^2}. \quad (3.8)$$

В кинетическом уравнении появляется квадрат знаменателя, причем снова возможен ряд частных случаев, подобных рассмотренным выше.

Реакция с бимолекулярной лимитирующей стадией $A + Y \rightarrow B$

При необходимости хемосорбции обоих реагентов долю занятой поверхности для каждого из них находят из изотермы адсорбции Лэнгмюра, а при их умножении получают кинетическое уравнение с квадратом знаменателя:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot P_A \cdot P_Y}{(1 + b_A \cdot P_A + b_Y \cdot P_Y + b_B \cdot P_B)^2}. \quad (3.9)$$

Если же один из реагентов не сорбируется, а «налетает» из объема, имеем

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot P_A \cdot P_Y}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B}. \quad (3.10)$$

При заметной адсорбции продукта здесь также наблюдается само-торможение реакции, при сорбции реагентов – переменная и дробная зависимость скорости от их концентраций. В области изотермы Генри пренебрежение всеми слагаемыми знаменателя по сравнению с единицей дает выражение

$$r = k_{\text{эф}} \cdot P_A \cdot P_Y. \quad (3.11)$$

В более сложном виде аналогичные зависимости наблюдаются при гетерогенно-каталитическом окислении парафинов, олефинов и ароматических соединений.

В некоторых случаях адсорбция реагентов может происходить на разных активных центрах, и тогда конкуренция за них возникает лишь между веществами, способными адсорбироваться на этих центрах. Например, если для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$ A и B адсорбируются на центрах одного, а Y и Z – на центрах другого типа, получим

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot P_A \cdot P_Y}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B) \cdot (1 + b_Y \cdot P_Y + b_Z \cdot P_Z)}. \quad (3.12)$$

Следовательно, в знаменателе появляется произведение адсорбционных многочленов для двух типов центров, причем кинетическое уравнение может иметь ряд частных случаев, аналогичных рассмотренным выше.

Во всех предыдущих механизмах предполагалась ассоциативная адсорбция реагентов, однако, как мы видели выше, при ряде реакций происходит диссоциативная сорбция $A_2 + 2S \rightarrow 2S-A$. Для нее в числителе и знаменателе кинетического уравнения появляются члены, содержащие корень квадратный из $b_i \cdot P_i$, например, для бимолекулярной реакции с сорбцией обоих реагентов, но диссоциативной адсорбции только одного из них – Y уравнение для скорости имеет вид

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot \sqrt{b_Y} \cdot P_A \cdot \sqrt{P_Y}}{(1 + b_A \cdot P_A + \sqrt{b_Y \cdot P_Y} + b_B \cdot P_B)^2}. \quad (3.13)$$

Такому уравнению соответствует процесс окисления метанола.

В полученных уравнениях эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ равны $k \cdot b_A$, $k \cdot b_A \cdot b_Y$, $k \cdot b_A \cdot \sqrt{b_Y}$ и т. д. Они включают адсорбционные коэффициенты, зависимость которых от температуры связана с энтальпией адсорбции уравнением

$$b_{i,T} = b_{i,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}. \quad (3.14)$$

Зависимость эффективной константы скорости от температуры является сложной, и для случая, когда $k_{\text{эф}} = k \cdot b_A$, получим

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{эф},0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{эф}}}{RT}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot b_{A,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}. \quad (3.15)$$

Отсюда $E_{\text{эф}} = E + \Delta H_{\text{адс}}$, где $\Delta H_{\text{адс}}$ имеет отрицательное значение, поскольку процесс адсорбции экзотермичен. Энтальпия адсорбции может быть очень большой, причем иногда $E_{\text{эф}}$ становится отрицательной и скорость реакции падает с повышением температуры.

Нетрудно заметить, что вид уравнений гетерогенного катализа по Лэнгмюру—Хиншельвуду подобен таковому для гомогенного катализа, причем появление в них знаменателей объясняется одной и той же причиной – нахождением катализатора (или его поверхности) в разных формах (или сорбционных состояниях).

В рассмотренной кинетике Лэнгмюра—Хиншельвуда предполагалось, что реакция на поверхности является элементарной или имеет единственную лимитирующую стадию. Для неэлементарных реакций более удобный и общий способ нахождения долей занятых поверхностей θ_i состоит не в прямом использовании изотерм адсорбции, а в применении равенства сорбционного и десорбционного потоков вещества при равновесии на однородной поверхности $k_{a,i} \cdot P_i \cdot \theta_0 = k_{d,i} \cdot \theta_i$, где $k_{a,i}$ и $k_{d,i}$ – константы скорости сорбции и десорбции. Из него вытекает, что $\theta_i = (k_{a,i}/k_{d,i}) P_i \theta_0 = b_i P_i \theta_0$.

Примем, как и раньше, что адсорбция и десорбция веществ протекают быстро (т. е. с установлением адсорбционного равновесия), но имеются две элементарные стадии химической реакции $A \rightarrow B$:



Из условия задачи ясно, что $\theta_A = b_A \cdot P_A \cdot \theta_0$ и $\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_X$, а неизвестную величину θ_X находим методом стационарных поверхностных концентраций:

$$\frac{d[\theta_X]}{dt} = k_1 \theta_A - k_{-1} \theta_X - k_2 \theta_X = 0, \quad \theta_X = \frac{k_1 \theta_A}{k_{-1} + k_2}.$$

Тогда скорость реакции будет равна

$$r = k_2 \cdot \theta_X = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \theta_A}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot P_A}{k_{-1} + k_2} \cdot \theta_0.$$

Величину θ_0 находим из баланса по активным центрам:

$$\theta_0 = 1 - \theta_A - \theta_X - \theta_B = 1 - \theta_0 \cdot \left(b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A}{k_{-1} + k_2} \right),$$

откуда

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A}{k_{-1} + k_2}}$$

Следовательно, скорость реакции будет равна

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot P_A}{(k_{-1} + k_2) \cdot (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B) + k_1 \cdot b_A \cdot P_A} \quad (3.16)$$

Если $k_{-1} \ll k_2$, то обычно и $k_1 \cdot b_A \cdot P_A \ll k_2$. Пренебрегая соответствующими членами, после сокращений получим

$$r = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B} \quad (3.17)$$

В этом случае скорость лимитируется первой элементарной стадией, а кинетика описывается обычным уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Наоборот, при $k_{-1} \gg k_2$ пренебрегаем членом k_2 в первой скобке уравнения (3.16) и после несложных преобразований получаем следующее выражение:

$$r = \frac{K_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot P_A}{1 + (K_1 + 1) \cdot b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B} \quad (3.18)$$

Уравнение также получилось идентичным с кинетикой Лэнгмюра-Хиншельвуда, но с иным значением эффективной константы скорости и адсорбционного члена для А. Очевидно, такой случай соответствует лимитирующей второй стадии химической реакции с установлением равновесия на первой стадии.

Аналогичным образом, пользуясь методом стационарных поверхностных концентраций, можно строить кинетические уравнения и для других последовательностей элементарных реакций на однородной поверхности катализатора.

3.1.2. Кинетика реакций на неоднородной поверхности

Как мы видели при рассмотрении адсорбционных явлений при катализе, поверхность катализаторов в действительности неоднородна, что особенно заметно при средних ее заполнениях. Поэтому кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда справедлива лишь при малых и больших заполнениях поверхностей. Применение ее в других случаях может привести к неудовлетворительным результатам или к аппроксимации экспериментальных данных определенным типом уравнений, в которых константы скорости и адсорбционные коэффициенты – величины кажущиеся, а само уравнение описывает опыты в сравнительно узкой области изменения параметров.

Для построения кинетических уравнений для неоднородной поверхности развиты специальные формализованные приемы. Этим путем для разных реакций построены кинетические уравнения для неоднородной поверхности. Так, для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$, имеющей одну лимитирующую стадию, получено такое уравнение:

$$r = k \frac{P_A \cdot P_Y}{\left[\sum b_{i,0} \cdot P_i \right]^\alpha}, \quad (3.19)$$

где $b_{i,0}$ – коэффициенты адсорбции каждого из веществ при нулевом заполнении поверхности; α – коэффициент заполнения поверхности. Для обратимой реакции



со второй лимитирующей стадией имеем

$$r = \frac{k_{1,0} \cdot b_{A,0} \cdot P_A \cdot P_Y - k_{-1,0} \cdot P_B \cdot P_Z}{(b_{A,0} \cdot P_A)^\alpha \cdot P_Z^{1-\alpha}}, \quad (3.20)$$

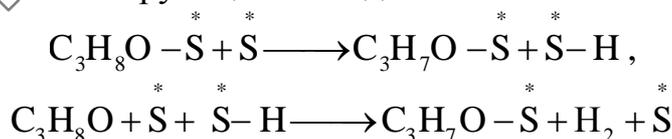
в то время как при кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда получилось бы выражение

$$r = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A \cdot P_Y - k_{-1} \cdot P_B \cdot P_Z}{1 + b_{A,0} \cdot P_A}$$

Следует отметить особенность кинетических уравнений на неоднородной поверхности – появление дробных показателей степени (порядков реакций), причем часто $\alpha \approx 0,5$. Так, при дегидрировании изопентенов в изопрен на цинк-хромовом катализаторе найдено, что

$$r = k \frac{P_{C_5H_{10}}}{(k_1 \cdot P_{C_5H_{10}} + k_2 \cdot P_{C_3H_8})^\alpha}.$$

При двухмаршрутной реакции дегидрирования изопропилового спирта с двумя лимитирующими стадиями



получено следующее уравнение:

$$r = k \frac{P_{C_3H_8O} \cdot (1 + k' \cdot P_{H_2}^{0,5})}{(1 + k_1 \cdot P_{C_3H_8O} + k_2 \cdot P_{C_3H_6O} + k_3 \cdot P_{H_2}^{0,5})^{2\alpha}},$$

где $\alpha = 0,5$.

Уравнения кинетики реакций на неоднородной поверхности оказываются верными в широком диапазоне изменения параметров процес-

са. При малом заполнении поверхности ($\alpha = 0$) они принимают вид, характерный для области Генри, а при больших заполнениях ($\alpha = 1$) – вид, характерный для уравнений Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В заключение отметим некоторые характерные особенности внутрикинетической области гетерогенного катализа, отличные от других. Реакция имеет наиболее высокую наблюдаемую энергию активации, так как наложение диффузионных влияний из-за их малой зависимости от температуры всегда ведет к снижению энергетического барьера. В этой области работают все поры катализатора, и так как их поверхность преобладает по сравнению с внешней, скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но сильно увеличивается при росте его удельной поверхности. Следовательно, для протекания реакции во внутрикинетической области наиболее подходят катализаторы со сравнительно крупными зёрнами (что снижает сопротивление слоя катализатора) и развитой поверхностью микропор. Внутрикинетическая область характеризуется самой высокой производительностью катализатора. Последний при этом работает в умеренном температурном режиме, без перегрева поверхности зерен, так как при нелимитирующей скорости диффузии теплопередача, имеющая тот же диффузионный механизм, происходит быстрее химической реакции. Таким образом, внутрикинетическая область со всех точек зрения предпочтительна при гетерогенном катализе.

Пример 3.1

Гетерогенно-каталитическая реакция $A+Y \rightarrow B$ протекает в кинетической области и имеет уравнение скорости

$$r = k \frac{P_A \cdot P_Y}{b_A \cdot P_A + b_Y \cdot P_Y}.$$

Найдите аналитическое решение для максимума начальной скорости процесса в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов, если процесс проводится при постоянном общем давлении P_0 в отсутствие посторонних разбавителей. Проанализируйте полученное уравнение. Какой вывод следует из этого для реакции гидрирования ненасыщенных веществ, адсорбционный коэффициент которых больше, чем у водорода?

Решение

Обозначим мольное отношение реагента Y к реагенту A в газовой смеси – α . Учитывая, что $P_A + P_Y = P_0$, парциальные давления реагентов равны:

$$P_A = P_0 \cdot \frac{1}{1 + \alpha}; P_Y = P_0 \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

Подставив парциальные давления в выражение скорости процесса, получим

$$r = k \frac{P_0 \cdot \frac{1}{1+\alpha} \cdot P_0 \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha}}{b_A \cdot P_0 \cdot \frac{1}{1+\alpha} + b_Y \cdot P_0 \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha}} = k \cdot P_0 \cdot \frac{\alpha}{(1+\alpha) \cdot (b_A + \alpha \cdot b_Y)}$$

Производная скорости процесса по мольному отношению реагентов равна

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\alpha} &= k \cdot P_0 \cdot \frac{(1+\alpha) \cdot (b_A + \alpha \cdot b_Y) - \alpha \cdot [(b_A + \alpha \cdot b_Y) + (1+\alpha) \cdot b_Y]}{[(1+\alpha) \cdot (b_A + \alpha \cdot b_Y)]^2} = \\ &= k \cdot P_0 \cdot \frac{b_A - \alpha^2 \cdot b_Y}{[(1+\alpha) \cdot (b_A + \alpha \cdot b_Y)]^2} \end{aligned}$$

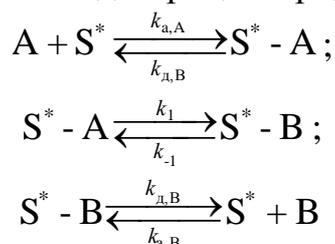
Максимум начальной скорости процесса будет наблюдаться при условии $b_A - \alpha^2 \cdot b_Y = 0$, т. е. при $\alpha = \sqrt{\frac{b_A}{b_Y}}$.

Таким образом, начальная скорость процесса зависит от общего давления в системе и мольного отношения реагентов α . Причем повышение общего давления прямо пропорционально увеличивает скорость процесса, а зависимость скорости процесса от мольного отношения исходных реагентов имеет максимум.

Для реакции гидрирования ненасыщенных веществ, адсорбционный коэффициент которых больше, чем у водорода, отношение $b_A/b_Y > 1$. Это означает, что процесс необходимо проводить при избытке водорода. Оптимальное соотношение реагирующих веществ, обеспечивающее максимум начальной скорости процесса, равно $\alpha = \frac{P_Y}{P_A} = \sqrt{b_A/b_Y}$.

3.2. Сорбционная и переходная с ней области

При рассмотрении кинетической области катализа предполагалось, что по сравнению с химической реакцией, протекающей на поверхности, не только диффузия, но и сорбция реагентов и продуктов протекают очень быстро, вследствие чего устанавливается сорбционное равновесие. В действительности при большой скорости диффузии процесс все же складывается из трех стадий – сорбции реагентов, химической реакции на поверхности и десорбции продуктов:



Здесь через $k_{a,A}$ и $k_{a,B}$ обозначены константы скорости адсорбции веществ А и В; $k_{д,А}$ и $k_{д,В}$ – константы скорости их десорбции с поверхности; k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций на поверхности, отношение которых равно константе равновесия поверхностной реакции

$$K_S = [S^* - B] / [S^* - A] = k_1 / k_{-1}.$$

Примем, что поверхность катализатора энергетически однородна и при лимитирующей стадии адсорбции или десорбции одного из реагентов или продуктов на поверхности катализатора устанавливается химическое равновесие. Если лимитирующей является скорость адсорбции реагента А, то общая скорость реакции будет равна

$$r = r_{a,A} - r_{д,А} = k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{д,А} \cdot \theta_A. \quad (3.21)$$

При этом поверхностные концентрации всех других веществ будут определяться сорбционными равновесиями, что позволяет определить неизвестную величину θ_0 . Так, для рассматриваемого случая соотношение между константами равновесия реакции на поверхности и в объеме будет таким:

$$K_S = \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{b_B \cdot P_B}{b_A \cdot P_A} = \frac{b_B \cdot K_p}{b_A} = K_p \cdot \prod_{i=1}^n b_i^{v_i}$$

Сорбционное равновесие для вещества В дает

$$\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_0.$$

Отсюда имеем

$$\theta_A = \frac{\theta_B}{K_S} = \frac{b_A \cdot b_B \cdot P_B \cdot \theta_0}{b_B \cdot K_p} = \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} \cdot \theta_0,$$

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^n \theta_i = 1 - \theta_0 \cdot \left(\frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right),$$

$$\theta_0 = \frac{1}{\left(1 + \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение скорости, получим

$$r = k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{д,А} \cdot \theta_A = \frac{k_{a,A} \cdot \left(P_A - \frac{P_B}{K_p} \right)}{\left(1 + \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)}. \quad (3.22)$$

При другой стехиометрии реакции член P_B / K_p , находящийся и в числителе и в знаменателе, приобретает иной вид, а именно:

$P_B \cdot P_Z / K_p$	для реакции	$A \rightleftharpoons B + Z$,
$P_B / (P_Y \cdot K_p)$	для реакции	$A + Y \rightleftharpoons B$,
$P_B \cdot P_Z / (P_Y \cdot K_p)$	для реакции	$A + Y \rightleftharpoons B + Z$

Соответственно знаменатель дополняется адсорбционными членами для вещества Y или Z (т. е. $b_Y \cdot P_Y$, $b_Z \cdot P_Z$ или $b_Y \cdot P_Y + b_Z \cdot P_Z$).

Аналогичным образом выводится кинетическое уравнение для лимитирующей стадии десорбции одного из продуктов реакции. Так, для обратимого превращения $A \rightleftharpoons B$ имеем

$$r = \frac{k_{д,В} \cdot (K_p \cdot P_A - P_B)}{1 + b_A \cdot P_A + K_p \cdot b_B \cdot P_A}. \quad (3.23)$$

Приведенные кинетические уравнения для лимитирующей стадии адсорбции или десорбции оказались полезными для количественного описания ряда реакций, особенно идущих с диссоциативной адсорбцией реагента либо с образованием прочно сорбирующихся веществ.

Вполне реальны и случаи, когда скорости адсорбции или десорбции сравнимы со скоростью химической реакции на поверхности. Для этого случая имеем:

$$\begin{aligned} r_{a,A} &= k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{д,A} \cdot \theta_A \\ r_1 &= k_1 \cdot \theta_A - k_{-1} \cdot \theta_B \\ r_{д,B} &= k_{д,B} \cdot \theta_B - k_{a,B} \cdot P_B \cdot \theta_0. \end{aligned}$$

Из условия стационарности $r_{a,A} = r_1 = r_{д,B}$ можно определить неизвестные θ_0 , θ_A и θ_B и получить кинетические уравнения. Так, при быстрой десорбции продукта B, но сравнимой скорости адсорбции A и химической реакции θ_B определяется из адсорбционного равновесия ($\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_0$). Далее, приравнявая скорости адсорбции вещества A и химической реакции с учетом баланса по активным центрам ($\theta_0 + \theta_A + \theta_B = 1$), получим такое кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_{a,A} \cdot k_1 \cdot P_A - k_{д,A} \cdot k_{-1} \cdot b_B \cdot P_B}{k_{д,A} + k_1 + k_{a,A} \cdot P_A + (k_{д,A} + k_1 + k_{-1}) \cdot b_B \cdot P_B}. \quad (3.24)$$

Напротив, при быстрой адсорбции вещества A, но сравнимой скорости химической реакции и десорбции продукта B находим

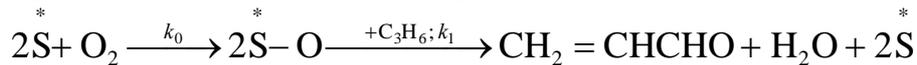
$$\theta_A = b_A \cdot P_A \cdot \theta_0.$$

Из равенства двух последних скоростей и баланса по активным центрам получаем кинетическое уравнение

$$r = \frac{k_1 \cdot k_{д,B} \cdot b_A \cdot P_A - k_{-1} \cdot k_{a,B} \cdot P_B}{k_{-1} + k_{д,B} + (k_1 + k_{-1} + k_{д,B}) \cdot b_A \cdot P_A + k_{a,B} \cdot P_B}. \quad (3.25)$$

Из обоих уравнений при лимитирующей стадии химической реакции на поверхности членами k_1 и k_{-1} в знаменателе можно пренебречь. Делением числителя и знаменателя уравнения (3.24) на $k_{дА}$ (или на $k_{дВ}$ уравнения (3.25)) получаем уравнение скорости, соответствующее кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Примером совместного влияния адсорбции и химической реакции является окисление пропилена по окислительно-восстановительному механизму, которое можно описать упрощенной схемой:



Первая реакция соответствует окислению восстановленных центров с диссоциативной адсорбцией кислорода, а вторая – окислению пропилена кислородом решетки катализатора (ее окисленными центрами). Первая из них описывается уравнением

$$r_0 = k_0 \cdot P_{O_2} \cdot (1 - \theta)^2,$$

а вторая уравнением

$$r_1 = k_1 \cdot P_{C_3H_6} \cdot \theta^2,$$

где θ – доля окисленных центров. При этом предполагается, что долей центров, занятых адсорбированным пропиленом, можно пренебречь. В стационарных условиях эти скорости равны друг другу, откуда получаем:

$$k_0 \cdot P_{O_2} \cdot (1 - \theta)^2 = k_1 \cdot P_{C_3H_6} \cdot \theta^2;$$

$$\theta = \frac{(k_0 \cdot P_{O_2})^{0.5}}{(k_0 \cdot P_{O_2})^{0.5} + (k_1 \cdot P_{C_3H_6})^{0.5}};$$

$$r = k_1 \cdot P_{C_3H_6} \cdot \theta^2 = \frac{k_0 \cdot k_1 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{O_2}}{\left[(k_0 \cdot P_{O_2})^{0.5} + (k_1 \cdot P_{C_3H_6})^{0.5} \right]^2}.$$

При лимитирующей стадии окисления пропилена в π -аллильный радикал это общее уравнение переходит в простую форму $r = k_1 \cdot P_{C_3H_6}$, часто описывающую процессы окисления по окислительно-восстановительным механизмам.

В сорбционных областях гетерогенного катализа энергия активации близка к теплоте хемосорбции и составляет более 80 кДж/моль, что близко к значениям в кинетической области катализа. Она неотличима от последней и по отсутствию влияния на скорость размера зерна катализатора (если в сорбции принимает участие вся поверхность), а различие проявляется в форме кинетических уравнений. С точки зрения прак-

тической работы катализатора сорбционная и кинетическая области также близки друг к другу.

3.3. Внешнедиффузионная и переходные с ней области

В реальных условиях проведения гетерогенно-каталитического процесса самой медленной стадией, определяющей общую скорость, может оказаться стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или переноса продуктов от него в поток). Кинетика процесса в таком случае будет определяться не столько скоростью химической реакции, сколько массопередачей. Последняя, как известно, описывается в стационарных условиях потока уравнением

$$r_D = \beta \cdot (C - C_n), \quad (3.26)$$

где $\beta = D/\delta$ – коэффициент массопередачи; δ – толщина пограничного диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии; C и C_n – концентрации в потоке и у поверхности твердого тела (рис 3.1).

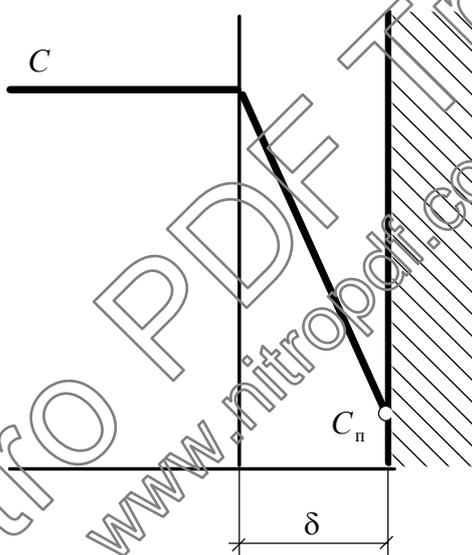


Рис. 3.1. Изменение концентраций реагента у поверхности катализатора при совместном влиянии химической кинетики и диффузии

При совместном влиянии внешней диффузии и химической кинетики общее уравнение скорости может быть получено исходя из непрерывности потока в стационарных условиях: на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи из потока, т. е. $r_D = r_S$. Для реакции первого порядка



в области небольших заполнениях поверхности (область Генри) будем иметь

$$\beta \cdot (C - C_n) = k \cdot C_n, \quad (3.27)$$

откуда вычисляем экспериментально не определимую приповерхностную концентрацию

$$C_{\text{п}} = \frac{\beta}{k + \beta} C.$$

Подставляя ее в уравнение скорости химической реакции, получим

$$r_s = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} C = \frac{1}{1/\beta + 1/k} C = k_{\text{эф}} \cdot C, \quad (3.28)$$

где наблюдаемая константа скорости равна обратной величине суммы химического и диффузионного сопротивлений:

$$1/k_{\text{эф}} = 1/\beta + 1/k. \quad (3.29)$$

Отсюда следует два частных случая.

1. $\beta \gg k$, что ведет к $k_{\text{эф}} = k$ и $r = k \cdot C$. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора. Процесс идет во внешнекинетической области, закономерности которой рассмотрены выше. Для нее

$$C_{\text{п}} = \frac{\beta}{k + \beta} C = C.$$

2. $\beta \ll k$, что дает $k_{\text{эф}} = \beta$ и $r_s = \beta \cdot C$.

Итак, общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора. Это и есть внешнедиффузионная область, для которой

$$C_{\text{п}} = \frac{\beta}{k + \beta} C = 0.$$

Когда взаимодействуют два реагента, уравнение обычно остается верным, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или концентрацию. Следовательно, наблюдаемый порядок химической реакции всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи, зависящего от гидродинамического состояния системы, возможен лишь для простейших случаев. Поэтому на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные с помощью теории размерностей и теории подобия.

Например, для описания массопередачи в неподвижном слое твердых зерен разной формы и разной плотности упаковки рекомендуется уравнение, верное в интервале $50 < \text{Re} < 10000$:

$$\frac{\varepsilon}{f} \cdot \text{Nu}_D \cdot \text{Pr}_D^{-0,33} \cdot \text{Re}^{-1} = \frac{0,30}{\text{Re}^{0,35} - 1,90}, \quad (3.30)$$

где ε – доля свободного объема, не занятого катализатором; f – фактор формы зерен, определяемый как отношение доступной (внешней) поверхности частицы к поверхности сферы того же объема; Nu_D и Pr_D – диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля, Re – критерий Рейнольдса. Эти параметры определяются уравнениями

$$\text{Nu}_D = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad \text{Pr}_D = \frac{\mu}{\rho \cdot D}, \quad \text{Re} = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu},$$

где μ – динамическая вязкость; w – линейная скорость потока; d – определяющий линейный размер.

Механизм тепло- и массопереноса в движущихся жидкости или газе одинаков и закономерности обоих процессов одинаковы по форме. Для описания теплопередачи в неподвижном слое твердых зерен разной формы и разной плотности упаковки рекомендуется уравнение

$$\frac{\varepsilon}{f} \cdot \text{Nu}_h \cdot \text{Pr}_h^{-0,33} \cdot \text{Re}^{-1} = \frac{0,32}{\text{Re}^{0,35} - 1,90}, \quad (3.31)$$

где Nu_h и Pr_h – тепловые критерии Нуссельта и Прандтля.

$$\text{Nu}_h = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}, \quad \text{Pr}_h = \frac{\mu}{\rho \cdot a},$$

где α – коэффициент теплоотдачи; a – коэффициент температуропроводимости.

Коэффициент температуропроводимости имеет ту же размерность, что и коэффициент диффузии D ; более того, в газовых смесях значения a и D весьма близки и часто считаются приближенно равными.

Наиболее характерна для внешнедиффузионной области (в отличие от кинетических) зависимость скорости процесса от линейной скорости газового потока, омывающего катализатор. Это следует из предыдущего уравнения, которое включает критерий Рейнольдса, связанный с линейной скоростью потока. Из других отличительных черт нужно отметить низкую энергию активации, характерную для диффузионного течения (4–20 кДж/моль), и независимость наблюдаемой скорости процесса от активности катализатора и его пористости. Все эти признаки используют для того, чтобы отличить внешнедиффузионную область от других.

Для внешнедиффузионной области характерно также сильное влияние теплопередачи, имеющей тот же диффузионный механизм и почти такую же скорость, как массопередача. Вследствие этого, при быстрой химической реакции тепло не успевает отводиться в объем потока

и поверхность катализатора при экзотермических или эндотермических реакциях имеет соответственно более высокую или низкую температуру, чем поток реакционной массы.

С практической точки зрения внешнедиффузионная область – самая невыгодная для гетерогенной реакции. Здесь работает только внешняя поверхность и не достигаются те скорости и производительность катализатора, которые следуют из химической кинетики; кроме того, возможно спекание и рекристаллизация контакта из-за его высокой температуры при экзотермическом процессе и т. д. Наиболее вероятна внешнедиффузионная область при малой линейной скорости газа и высокой температуре реакции, когда увеличивается различие в константах скоростей химической реакции и массообмена и начинает выполняться неравенство $k \gg \beta$, справедливое для внешнедиффузионной области. Снижение температуры и увеличение линейной скорости газа ведет к переводу процесса во внешнекинетическую или переходную область.

Катализаторы, работающие во внешнедиффузионной или в близкой к ней области, могут быть непористыми, но их внешняя поверхность должна быть достаточно большой. Наиболее типично применение плавленных катализаторов, контактов в виде проволочных сеток, стружек и т. д.

3.4. Внутридиффузионная и переходные с ней области

При постепенном переходе от внешнедиффузионной к внешнекинетической области приповерхностные концентрации реагентов увеличиваются, что создает возможность для их диффузии через устья пор к внутренней поверхности катализатора. Вследствие этого внешнекинетической области в чистом виде не существует, так как на нее накладывается реакция хотя бы в небольшой приповерхностной части пор. Во внутридиффузионной кинетике предполагается, что на внешней поверхности катализатора устанавливается кинетическая область катализа, а, следовательно, концентрации реагентов у внешней поверхности и в устье пор равны концентрациям в объеме. Под влиянием разности концентраций в устье и в порах реагенты проникают в поры, взаимодействуют там и продукты выходят из пор в объем реакционной массы.

Массоперенос внутри узких каналов (пор) имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией, описываемой законами Фика, и может протекать с разными скоростями, в зависимости от природы диффундирующего вещества, свойств твердого пористого тела, стехиометрии и энергетики химической реакции.

Передвижение вещества в порах, которое принято называть «течением», протекает по-разному, прежде всего в силу различного соот-

ношения между длиной свободного пробега молекул λ и диаметром поры d . В очень узких порах, когда $\lambda > d$, велика вероятность удара молекул о стенки поры, при этом оказывается, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру (радиусу) поры (так называемое кнудсеновское течение). В достаточно широких порах, когда $d > \lambda$, перенос вещества практически не зависит от ударов молекул о стенки и описывается известными законами Фика для молекулярной диффузии (так называемое объемное течение). Напомним, что в таком случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул λ .

Особым видом переноса, который приходится учитывать при гетерогенном катализе, является «вынужденное» течение, т. е. перенос вещества под действием разности давлений снаружи и внутри поры. Перепад давлений может быть следствием изменения числа молей вещества при реакции (гидрирование, дегидрирование и др.) или больших абсолютных значений тепловых эффектов, что приводит к перегреву или переохлаждению внутри зерна катализатора, обладающего, как правило, невысокой теплопроводностью. Во всех случаях создается поток вещества внутрь поры или наружу, который отражается на общей диффузионной картине. Вынужденное течение описывается законом Пуазейля, а коэффициент переноса (диффузии) оказывается пропорциональным перепаду давлений ΔP .

В реальном образце катализатора, имеющем определенное распределение пор по диаметрам, в зависимости от протекающей реакции устанавливается усредненное течение вещества в порах, которое можно охарактеризовать эффективным коэффициентом диффузии D^* , в большей или меньшей степени зависящим от указанных выше факторов. Очевидно, однако, что при использовании носителей с очень малым средним диаметром пор (например, оксида алюминия) эффективный коэффициент диффузии в заметной степени зависит от радиуса пор, тогда как для других носителей более выражено влияние иных факторов.

Диффузия вещества А внутрь поры вызывается разностью концентраций в устье и внутри поры и описывается уравнением, аналогичным закону Фика, с эффективным коэффициентом диффузии:

$$r_D = -D^* \cdot dC_A/dx, \quad (3.32)$$

где r_D – скорость диффузии на единицу площади сечения поры; x – расстояние от устья поры. Химическое превращение вещества А в поре происходит вследствие каталитических свойств ее внутренней поверхности и протекает тем быстрее, чем выше концентрация C_A у поверхности. Диффузионный поток вещества А внутри поры будет поэтому постоянно убывать при движении от устья внутрь поры, поскольку часть вещества адсорбируется на поверхности поры и превращается в продук-

ты. Это означает, что уменьшение диффузионного потока между любыми двумя сечениями поры должно равняться скорости химической реакции на поверхности поры, заключенной между этими сечениями.

Собственно внутридиффузионной называют область, в которой концентрация вещества в середине сквозной поры равна нулю. В этом случае скорость процесса для реакций любого порядка описывается уравнением

$$r = \frac{2V_{\text{уд}}}{L} \sqrt{\frac{k_S \cdot D^*}{(n+1) \cdot R}} \cdot C_0^{0,5(n+1)} = k_{\text{эф}} \cdot C_0^{0,5(n+1)}. \quad (3.33)$$

Подставляя вместо радиуса величину $2V_{\text{уд}}/S_{\text{уд}}$, получим

$$\begin{aligned} r &= \frac{2 \cdot V_{\text{уд}}}{L} \cdot \sqrt{\frac{S_{\text{уд}} \cdot k_S \cdot D^*}{2 \cdot (n+1) \cdot V_{\text{уд}}}} \cdot C_0^{0,5(n+1)} = \\ &= \frac{1}{L} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D^*}{n+1}} \cdot V_{\text{уд}} \cdot C_0^{0,5(n+1)}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

В этих уравнениях k_S – константа скорости на единицу поверхности поры; k – константа скорости, отнесённая к единице массы катализатора; $V_{\text{уд}}$ – удельный объем пор; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора; R – средний радиус пор; L – полудлина поры, n – порядок реакции по диффундирующему в поре реагенту; C_0 – концентрация реагента в потоке и в устьях поры.

Из приведённых уравнений видно, что наблюдаемый порядок реакции по реагенту, лимитирующему внутреннюю диффузию, становится средним арифметическим между истинным и первым, т. е. 0,5 - для нулевого, 1,0 - для первого и 1,5 - для второго порядка реакций (при наличии других реагентов порядок по ним равен половине истинного). Наблюдаемая константа скорости оказывается пропорциональной среднему геометрическому между константами скорости химической реакции и внутренней диффузии. Поскольку последняя мало зависит от температуры, то эффективная энергия активации в собственно внутридиффузионной области равна примерно половине энергии активации химической реакции.

Как следует из уравнения (3.33), при одинаковом удельном объеме пор и гидравлическом радиусе зерна катализатора влияние среднего радиуса пор на эффективную константу скорости различно. При достаточно широких порах, где протекает молекулярная диффузия, не зависящая от их размера, скорость реакции обратно пропорциональна квадратному корню из среднего радиуса пор, а в области кнудсеновской

диффузии, коэффициент которой пропорционален радиусу пор, скорость не зависит от их среднего радиуса.

В отличие от внутрикинетической области скорость реакции во внутридиффузионной области обратно пропорциональна гидравлическому радиусу зерна катализатора, на чем основана экспериментальная проверка наличия или отсутствия диффузионного торможения. При постоянстве гидравлического радиуса зерен скорость реакции пропорциональна квадратному корню из удельного объема пор.

При уменьшении размера зерен катализатора, увеличении радиуса пор или снижении константы скорости по сравнению с коэффициентом диффузии концентрация вещества в глубине зерна становится не равной нулю и реакция переходит в область, промежуточную между внутридиффузионной и внутрикинетической. В такой области работают многие промышленные катализаторы. Таким образом, переходу реакции из внутридиффузионной области во внутрикинетическую способствуют уменьшение размера зерна катализатора и повышение радиуса пор.

При снижении радиуса пор и увеличении размера зерна катализатора все более вероятен переход процесса во внешнекинетическую область, которая (при $k_S \approx \beta$) переходит в промежуточную между внешнекинетической и внешнедиффузионной и затем во внешнедиффузионную область.

Пример 3.2

Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка реакции с 1,5 до 1 и при каких изменениях внешних условий это может произойти?

Решение

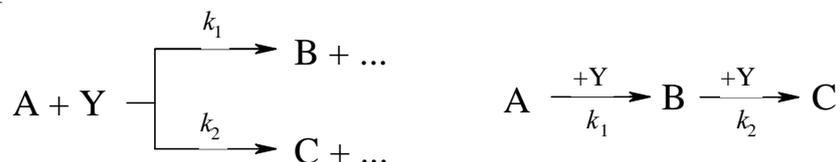
Если наблюдаемый порядок реакции равен 1,5 (при истинном 2), то в соответствии с уравнениями (3.33) и (3.34) реакция протекает во внутридиффузионной области.

Уменьшение наблюдаемого порядка с 1,5 до 1 может произойти при повышении температуры проведения процесса. При повышении температуры скорость химической реакции на поверхности внутренней поры катализатора возрастает в большей степени, чем скорость внутренней диффузии. При этом сама химическая реакция как бы вытесняется на внешнюю поверхность. Порядок реакции 1 соответствует протеканию процесса во внешнедиффузионной области, причем скорость процесса будет лимитироваться диффузией реагента из потока к внешней поверхности зерна катализатора.

3.5. Селективность при гетерогенно-каталитических реакциях

Селективность сложных реакций при гетерогенном катализе определяется очень многими факторами, и в первую очередь природой ка-

тализатора или его активных центров. В этом отношении уже найден ряд корреляций, часть которых рассматривалась выше, но более общей теории подбора оптимальных катализаторов пока не существует. Здесь мы ограничимся рассмотрением влияния на селективность областей протекания гетерогенно-каталитических процессов для следующих сложных реакций



Внешне- и внутрикинетическая области. При одинаковых знаменателях кинетических уравнений соответствующих простых реакций получим для системы параллельных реакций

$$\frac{dn_{\text{B}}}{dn_{\text{C}}} = \frac{k_1 \cdot (b_{\text{A}} \cdot P_{\text{A}})^{n_{\text{A},1}} \cdot (b_{\text{Y}} \cdot P_{\text{Y}})^{n_{\text{Y},1}}}{k_2 \cdot (b_{\text{A}} \cdot P_{\text{A}})^{n_{\text{A},2}} \cdot (b_{\text{Y}} \cdot P_{\text{Y}})^{n_{\text{Y},2}}} \quad (3.35)$$

Следовательно, при одинаковом порядке параллельных реакций соотношение образующихся продуктов будет равно соотношению истинных констант скорости на поверхности катализатора, от которого и зависит селективность. Однако может быть такой случай, когда молекула вещества А сорбируется на поверхности по разным функциональным группам с соответствующими коэффициентами адсорбции b'_{A} , b''_{A} . Тогда при первом порядке параллельных реакций получим

$$\frac{dn_{\text{B}}}{dn_{\text{C}}} = \frac{k_1 \cdot b'_{\text{A}}}{k_2 \cdot b''_{\text{A}}} \quad (3.36)$$

Такая ситуация реализуется, например, при гидрировании ненасыщенных альдегидов, кетонов или карбоновых кислот, когда целевыми могут быть продукты их гидрирования по ненасыщенной связи или, наоборот, по С=О или СООН-группам. Очевидно, в первом случае надо выбрать катализаторы с более высокой сорбционной способностью к ненасыщенным С–С–связям (металлы), а во втором – к кислородсодержащим группам (оксиды металлов), что и делают на практике.

Для последовательных реакций первого порядка по всем реагентам имеем

$$\varphi_{\text{B}} = \frac{-dn_{\text{B}}}{dn_{\text{A}}} = 1 - \frac{k_2 \cdot b_{\text{B}} \cdot P_{\text{B}}}{k_1 \cdot b_{\text{A}} \cdot P_{\text{A}}}, \quad (3.37)$$

т. е. в отличие от гомогенных реакций селективность определяется здесь не только соотношением констант скорости и концентраций (парциальных давлений) веществ, но и соотношением адсорбционных коэффициентов промежуточного продукта и исходного реагента. Выгодно для се-

лективности выбрать катализатор, обладающий малой сорбционной способностью по отношению к целевому продукту по сравнению с исходным реагентом. Такое положение обычно для реакций гидрирования, когда более насыщенный продукт легко десорбируется с поверхности. При дегидрировании и окислении ситуация обратная: для лучшей десорбции целевого продукта и повышения селективности в реакционную смесь часто добавляют вещества, способствующие десорбции, например водяной пар.

Внешнедиффузионная область. В этой области гетерогенного катализа скорость зависит от коэффициента массопереноса β , причем приповерхностная концентрация веществ близка к нулю и реакция на поверхности идет при низких концентрациях реагентов. Тогда для параллельных реакций получим

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\theta_A^{n_{A,1}} \cdot \theta_Y^{n_{Y,1}}}{\theta_A^{n_{A,2}} \cdot \theta_Y^{n_{Y,2}}} \quad (3.38)$$

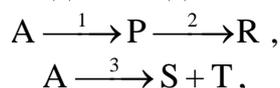
При малых значениях θ_i селективность изменится по сравнению с кинетической областью, где θ_i достаточно велики, в пользу продукта, образующегося по реакции более низкого порядка (например, при $k_1=k_2$, $n_Y=0$, $n_{A,1}=1$, $n_{A,2}=2$ снижение θ_A с 0,1 до 0,01 приводит к изменению dn_B/dn_C с 10 до 100).

Для последовательных реакций удаление с поверхности целевого промежуточного продукта лимитируется его медленной диффузией в объем. Вследствие этого он может подвергнуться последующему превращению на поверхности со значительным снижением селективности. Следовательно, внешнедиффузионная область не выгодна для проведения последовательных реакций.

Переходная от внешнедиффузионной к внешнекинетической области дает результаты, промежуточные между кинетической и внешнедиффузионной.

Пример 3.3

Чем можно объяснить снижение селективности гетерогенно-каталитического процесса с 95% до 10% для сложной параллельной реакции



где P – целевой продукт, при повышении температуры?

Реакции имеют следующие кинетические уравнения:

$$r_1 = k_1 \cdot P_A; \quad r_2 = k_2 \cdot P_P; \quad r_3 = k_3 \cdot P_A.$$

Энергии активации 1-й, 2-й, 3-й реакций примерно равны. Реакция проводится с использованием катализатора в виде металлической сетки.

в отличие от кинетической области в выражение (3.37) вместо k_1/k_2 входит $\sqrt{k_1/k_2}$. Последнее означает, что для параллельных реакций с $k_1/k_2 > 1$ селективность во внутридиффузионной области понизится, а с $k_1/k_2 < 1$ повысится по сравнению с кинетической областью.

При последовательных реакциях образовавшийся промежуточный продукт должен выйти из поры в объем, но в тоже время он может вновь сорбироваться на поверхности поры и вступить в последующее превращение. Следовательно, для селективности последовательных реакций внутридиффузионная область не выгодна.

Очевидно, что области, переходные от внутридиффузионной к внутри- и внешнекинетической, по своему влиянию на селективность занимают промежуточное положение.

Задания к главе 3

1. При изучении реакции $A \longrightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор непористый?

2. При изучении реакции $A \longrightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

3. При изучении реакции $A \longrightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	2,4	2,4	2

В какой области протекает реакция, если катализатор непористый?

4. При изучении реакции $A \longrightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	2,4	2,4	2

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

5. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 12,57 кДж/моль при росте температуры?

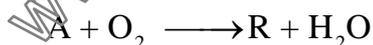
6. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 50,28 кДж/моль с последующим повышением до 83,80 кДж/моль при постепенном уменьшении диаметра пор катализатора?

7. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 50,28 кДж/моль при увеличении диаметра зерна катализатора и прочих равных условиях?

8. Установлено, что истинный порядок гетерогенно-каталитической реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка реакции с двух до полутора при замене одного катализатора другим? Какое изменение в свойствах катализатора может привести к таким результатам?

9. Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка реакции с двух до одного при замене одного катализатора другим? Какое изменение в свойствах катализатора может привести к таким результатам?

10. Исследование гетерогенно-каталитической реакции



показало, что скорость реакции очень мало зависит от температуры (наблюдаемая энергия активации равна 18 кДж/моль). В какой области протекает реакция и какие есть пути ее интенсификации?

11. Исследование гетерогенно-каталитической реакции



показало, что скорость реакции сильно зависит от размеров зерна катализатора и скорости газа в свободном сечении аппарата. В какой области протекает реакция и какие есть пути ее интенсификации?

12. Эксплуатация реактора дожигания отходящих газов со стационарным слоем катализатора показала следующее:

а) температура в слое катализатора повышалась выше верхнего, допустимого по условиям эксплуатации, предела;

б) срок службы катализатора в 1,5 раза ниже, чем гарантирует предприятие-изготовитель.

Что можно предпринять для нормализации работы реактора?

13. При изучении гетерогенно-каталитической реакции

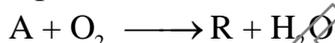


получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Степень очистки газа от А, %	55	55	55

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

14. При изучении гетерогенно-каталитической реакции



получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	20	30
Скорость подачи реагентов	10	10	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Степень очистки газа от А, %	55	85	55

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

15. Очистка отходящих газов от СО, формальдегида и углеводородов осуществляется в адиабатическом реакторе каталитического дожигания.

Институт катализа СО РАН предлагает 2 типа катализатора.

- 1-й тип – платиновый катализатор на корундовом (Al_2O_3) носителе. Носитель в виде шариков $D = 5-7$ мм.

- 2-й тип – блочный платиновый катализатор. Носитель – медная проволочная сетка.

Оба типа катализаторов обладают одинаковой удельной поверхностью; имеют одинаковый удельный объем.

Изготовитель гарантирует сохранение характеристик катализатора в течение двух лет при условии выдерживания температурного режима эксплуатации.

Какой тип катализатора Вы предпочтете, если известно, что:

- оба катализатора работают во внешнедиффузионной области;
- 2-й тип катализатора в 1,5 раза дороже 1-го;

- по условиям производства возможно колебание состава отходящего газа (концентрация основной примеси СО может изменяться в пределах от 1 до 5 %).

16. Очистка отходящих газов от СО, формальдегида и углеводов осуществляется в адиабатическом реакторе каталитического дожигания.

Институт катализа СО РАН предлагает 2 типа катализатора.

- 1-й тип – платиновый катализатор на корундовом (Al_2O_3) носителе. Носитель в виде шариков $D = 5-7$ мм.

- 2-й тип – блочный платиновый катализатор. Носитель – медная проволоочная сетка.

Характеристика катализаторов

Наименование показателя	1-й тип	2-й тип
Удельная поверхность, ус. ед.	100	120
Свободный объем, m^3/m^3	0,35 – 0,37	0,85 – 0,88
Удельная нагрузка, m^3 газа на m^3 катализатора в час (при $350^\circ C$, степень очистки 99 %)	10000	15000
Предельная температура эксплуатации, $^\circ C$	450	450

Изготовитель гарантирует сохранение характеристик катализатора в течение двух лет при условии выдерживания температурного режима эксплуатации.

Какой тип катализатора Вы предпочтете, если известно, что:

- оба катализатора работают во внешнекинетической области;
- 2-й тип катализатора в 2,5 раза дороже 1-го;
- возможно колебание состава отходящего газа (концентрация основной примеси СО может изменяться в пределах от 1 до 5%);
- гидравлическое сопротивление слоя катализатора не должно превышать 50 мм вод. ст.

17. Эксплуатация трубчатого реактора гидрирования бензола до циклогексана с никель-вольфрамовым сульфидным катализатором показала следующее:

- катализатор работает во внутридиффузионной области;
- температура в верхней зоне катализаторной трубки повышалась выше верхнего, допустимого по условиям эксплуатации, предела (исходная газовая смесь бензол – водород подается сверху);
- срок службы катализатора в 1,5 раза ниже, чем гарантирует предприятие-изготовитель.

Что можно предпринять для нормализации работы реактора?

18. Эксплуатация трубчатого реактора гидрирования бензола до циклогексана с никель-вольфрамовым сульфидным катализатором показала следующее:

а) катализатор работает в переходной области (между внутридиффузионной и внутрикинетической областями);

б) температура в верхней зоне катализаторной трубки повышалась выше верхнего, допустимого по условиям эксплуатации, предела (исходная газовая смесь бензол – водород подается сверху);

в) срок службы катализатора в 1,5 раза ниже, чем гарантирует предприятие-изготовитель.

Что можно предпринять для нормализации работы реактора?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
2. Гетерогенный катализ; Физико-химические основы / И. И. Иоффе, В. А. Решетов, А. М. Добротворский. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
3. Основы химической кинетики и катализа: Учеб. пособие / В. М. Байрамов; Под ред. В. В. Лунина. – М.: Академия, 2003. – 253 с.
4. Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями: Учеб. пособие / В. М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 320 с.
5. Механизмы реакций в органической химии: Вводный курс: Пер. с англ. / П. Сайкс. – М.: Химия, 2000. – 172 с.
6. Теоретические основы органической химии; Структура, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений: Учебник / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
7. Джемилев У. М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе: Алициклические соединения / У. М. Джемилев, Н. Р. Поподько, Е. В. Козлова. – М.: Химия, 1999. – 648 с.
8. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – М.: Химия, 1972. – 462 с.
9. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
10. Вебер В. Межфазный катализ в органическом синтезе: Пер. с англ. / В. Вебер, Г. Гокель. – М.: Мир, 1980. – 327 с.

Валерий Владимирович Бочкарев

**ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Гетерофазные и гетерогенно–каталитические реакции

Учебное пособие

Научный редактор
доктор химических наук, профессор В. М. Сутягин

Редактор Н. Т. Синельникова

Подписано к печати
Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.
Плоская печать. Усл. печ. л. 6,74. Уч. изд. л. 6,11.
Тираж экз. Заказ . Цена свободная.
Издательство ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.