

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Ромаденкина С.Б., Кузьмина Р.И., Аниськова Т.В.

**Катализаторы и каталитические процессы химической
технологии топлив**

Саратов, 2018

УДК 541.124

ББК 24.54я73

Б 187

Кузьмина Р.И., Ромаденкина С.Б., Аниськова Т.В.

Промышленный катализ и технологии катализаторов: Учеб. пособие для студентов Института химии. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2018. –с.: ил.

В пособии рассмотрены теоретические и практические аспекты химической кинетики и технологии синтеза катализаторов. Пособие содержит лабораторные работы и задания, тексты задач, вопросы и упражнения для самостоятельной работы.

Пособие предназначено для студентов (магистров и бакалавров) и аспирантов химико-технологических специальностей и направлений высших учебных заведений, может быть использовано работниками химической, нефтеперерабатывающей и смежных отраслей промышленности.

УДК 541.124

ББК 24.54я73

ISBN

© Ромаденкина С.Б., Кузьмина Р.И., Аниськова Т.В. 2018

© ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского», 2018.

Оглавление

		стр.
	Введение	5
Глава 1.	Введение в катализ	6
<i>1.1.</i>	<i>Гомогенный катализ</i>	6
<i>1.2.</i>	<i>Гетерогенный катализ</i>	15
<i>1.3.</i>	<i>Кинетика реакций в растворах</i>	25
<i>1.4.</i>	<i>Кинетическая классификация реакций</i>	26
<i>1.5.</i>	<i>Кинетика гетерогенных процессов</i>	28
Глава 2.	Динамические реакторы	29
<i>2.1.</i>	<i>Кинетика реакций в РИВ</i>	29
<i>2.2.</i>	<i>Кинетика реакций в РИС</i>	31
Глава 3.	Технология приготовления катализаторов	36
<i>3.1.</i>	<i>Основные характеристики катализаторов</i>	36
<i>3.2.</i>	<i>Методы получения катализаторов</i>	44
<i>3.3.</i>	<i>Технология производства осажденных катализаторов</i>	45
<i>3.4.</i>	<i>Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель</i>	50
<i>3.5.</i>	<i>Формование, пористая структура и прочность гранул катализатора</i>	52
<i>3.6.</i>	<i>Термическое разложение гидроксидов и солей и спекание катализаторов при термообработке</i>	54
	Лабораторная работа № 1. Изучение влияния ионной силы раствора на кинетику протекания реакции малахитового зеленого с гидроксид-ионами	55
	Лабораторная работа № 2. Приготовление катализатора методом пропитки	61

	Лабораторная работа № 3. Определение константы скорости гетерогенной реакции	64
	Лабораторная работа № 4. Изучение скорости реакции омыления эфира и определение энергии активации	66
	Лабораторная работа № 5. Определение порядка гомогенной химической реакции и зависимости ее скорости от концентрации катализатора	73
	Лабораторная работа № 6. Определение константы скорости реакции первого порядка	76
	Задачи по курсу промышленный катализ и технологии катализаторов	78
	Вопросы и упражнения для самостоятельной работы	80
	Вопросы к курсу «Промышленный катализ и технология катализаторов»	83
	Список литературы	87

Введение

Непрерывно возрастающее значение катализа в химии, химической технологии и биологии привело к резкому усилению масштабов и темпов каталитических исследований. Одна часть этих исследований посвящена уже известным процессам и катализаторам, другая – поискам новых каталитических процессов и новых катализаторов.

В исследовании каталитических реакций важнейшее место занимает изучение их кинетики. Как один из основных факторов выяснения механизма реакций изучение кинетики показывает на выбор оптимальных параметров проведения процесса.

В пособии рассматриваются основные вопросы гомогенного и гетерогенного катализа: сущность и закономерности его протекания, кинетика и механизм каталитических реакций, параметры катализаторов, способы приготовления катализаторов. Представлены методики проведения лабораторных работ и вопросы и задачи для самостоятельной подготовки.

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В КАТАЛИЗ

1.1. Гомогенный катализ

Для классификации каталитических процессов удобно выделять агрегатное состояние катализаторов и реагентов. Исходя из агрегатного состояния катализаторы могут находиться в газообразном, жидком и твердом. Реагирующие вещества также могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. Если катализатор и реагенты находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то такие системы называются гомогенными и катализ гомогенно-каталитическим.

Если катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, такие системы называются гетерогенными.

В большинстве случаев катализатор участвует в образовании каждой молекулы продукта. При этом химические реакции с участием катализатора протекают циклически, таким образом, что молекула катализатора в конце цикла возвращается к своей исходной форме. Следовательно, кажется, что катализатор вообще не расходуется в ходе процесса. Следует заметить, что достаточно широко распространены и такие реакции, в которых катализатор расходуется или накапливается.

Основными достоинствами гомогенного катализа являются его высокая эффективность: каждая молекула катализатора доступна для реагентов (в отличие от гетерогенного катализа, где работает только поверхность раздела); простота конструкций аппаратов для гомогенно-каталитических процессов, отсутствие местных перегревов и др.

Недостатки же обусловлены в основном трудностью отделения катализатора от реакционной массы и связанными с этим потерями катализатора и загрязнением им целевых продуктов.

Катализаторами гомогенных реакций могут быть вещества с разными химическими свойствами, поэтому и катализ может осуществляться по различным схемам. Эти схемы классифицируют по-разному, например,

достаточно распространено подразделение явлений катализа на такие типы:

- нуклеофильный;
- кислотно-основный и электрофильный;
- металлокомплексный.

Основной принцип действия любого катализатора независимо от схемы катализа сводится к снижению энергетического барьера наиболее медленной стадии реакции, т.е. к уменьшению энергии активации процесса и тем самым к ускорению процесса. Обычный путь снижения энергетического барьера – это образование активного промежуточного комплекса катализатора с одним из реагентов и последующее взаимодействие комплекса с другим реагентом. В результате образуются конечные продукты, и регенерируется исходная форма катализатора. Также возможен вариант изомеризации реагента в комплексе с катализатором, и затем распад комплекса с образованием продукта (изомера) и свободного катализатора. Фактически одна реакция с высокой энергией активации заменяется на ряд последовательных реакций с более низкой E_a .

Пусть протекает реакция $A + Y \rightarrow B + Z$ в присутствии катализатора K , ее ход показан на энергетической диаграммой (рис. 1.1). На этой диаграмме пунктирная кривая показывает энергетический барьер реакции, идущей в отсутствие катализатора (E_a). В присутствии катализатора сначала образуется промежуточный комплекс AK^* , энергия активации этого процесса E_{a1} меньше, чем E_a , а затем комплекс, реагируя с Y , образует продукты, также проходя незначительный энергетический барьер E_{a2} .

Следует заметить, что катализатор только ускоряет реакции, не влияя на их термодинамику. Добавление катализатора в систему не смещает положение равновесия обратимых реакций и, тем более, не позволяет

осуществиться реакциям, термодинамически невозможным в данных условиях.

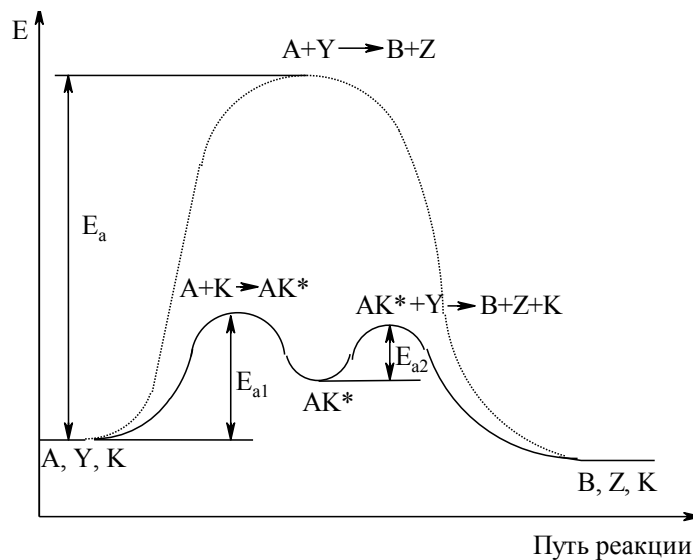


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма некаталитической (---) и каталитической (—) реакций

Нуклеофильный катализ

Нуклеофильный катализ осуществляется частицами, имеющими нуклеофильный характер, т.е. такими, которые обладают избыточной электронной плотностью на одном из атомов. Примерами таких частиц могут быть неорганические анионы Γ^- , Br^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} ; органические анионы RO^- , ArO^- ; нейтральные молекулы H_2O , RO:H , RO:R , $:\text{NH}_3$.

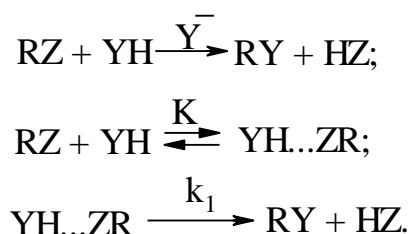
Реакции с участием нуклеофильного катализатора могут протекать через нуклеофильное присоединение катализатора к молекуле исходного вещества или через стадию нуклеофильного замещения катализатором одного из атомов или групп атомов реагента.

Нуклеофильное присоединение имеет место, если в молекуле исходного вещества есть кратные связи. Нуклеофильное замещение: катализатор-нуклеофил.

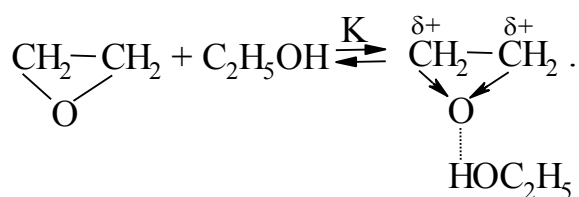
Кинетика нуклеофильного катализа

Независимо от того, идет ли реакция по типу нуклеофильного присоединения или замещения, она может осуществляться по двум основным схемам, одна из которых включает образование промежуточного комплекса между реагентами. Такое комплексообразование вызывает активацию реагентов. Равновесие устанавливается достаточно быстро, затем комплекс при участии катализатора относительно медленно превращается в продукты реакции.

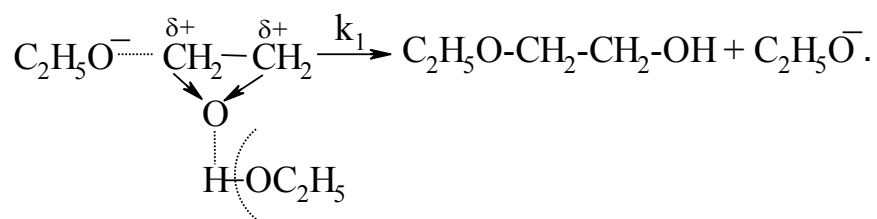
Комплекс обычно образуется за счет водородной связи, катализатором является сопряженное основание реагента. Рассмотрим реакцию:



Примером такой реакции можно привести присоединение молекулы спирта к оксиду этилена при катализе алкохолят-анионом. На атоме кислорода этиленоксида повышена электронная плотность. В результате взаимодействия водорода гидроксила с кислородом оксида этилена быстро образуется комплекс, в котором усилена поляризация связей С–О:



Далее атом углерода цикла с частичным положительным зарядом подвергается нуклеофильной атаке сопряженным основанием. В результате образуется продукт реакции и регенерируется анион катализатора:

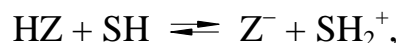


Вторая схема предполагает первоначальное образование промежуточного комплекса одного из реагентов с нуклеофильным катализатором с последующим его превращением в продукты по реакции с другим реагентом.

Кисотно-основный катализ

Такой катализ осуществляется посредством кислот и оснований. Принципиально схема кислотно-основного катализа не отличается от нуклеофильного, но есть и достаточно существенные различия. Они, в основном, связаны с тем, что протонные кислоты и основания находятся в растворах в разных формах, которые в той или иной степени участвуют в катализе. Рассмотрим механизм такого катализа на примере кислотного.

Одноосновная протонная кислота, находящаяся в реакционной массе, обменивается протоном с растворителем по равновесной реакции:



где HZ – кислота; SH – растворитель; Z⁻ – сопряженное основание кислоты; SH₂⁺ – ион лиония.

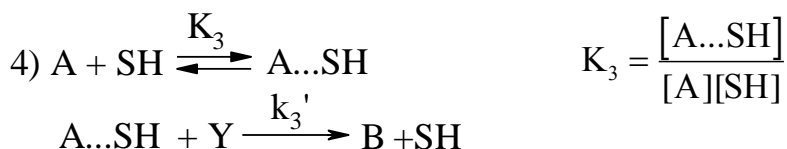
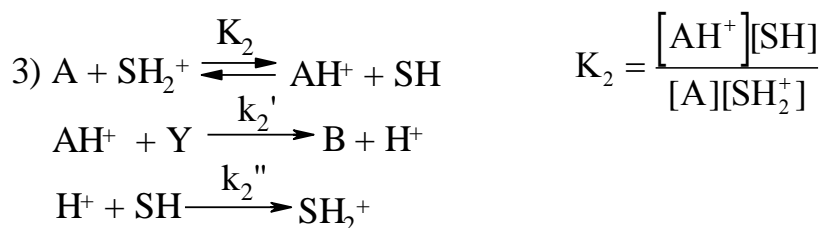
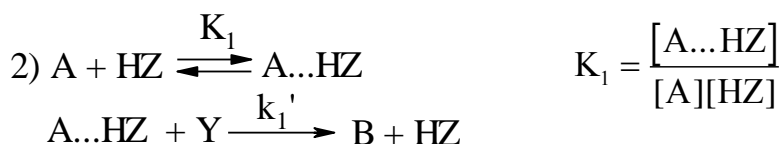
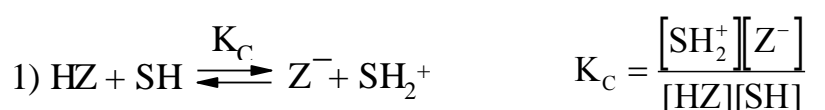
Константа этого равновесия представляет собой константу диссоциации кислоты:

$$K_C = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}][\text{SH}]},$$

а отношение концентрации протонов к общей концентрации катализатора (c_K) $\alpha = \frac{[\text{SH}_2^+]}{c_K}$ носит название *степени диссоциации*.

Когда кислотный катализ осуществляется одновременно ионом лиония, недиссоциированными формами кислоты и растворителя, то

говорят об общем кислотном катализе. Если катализатором является только SH_2^+ , то речь идет о специфическом кислотном катализе. Активация одного из исходных веществ происходит за счет передачи протона реагенту или за счет образования комплекса реагента с недиссоциированной формой катализатора или растворителя. Эти процессы обычно протекают как быстро устанавливающиеся равновесия. Активированная форма реагента медленно взаимодействует со вторым участником процесса. Для реакции $\text{A} + \text{Y} \xrightarrow{\text{HZ}} \text{B}$ рассмотрим схему общего кислотного катализа:



Скорость образования продукта можно записать следующим образом:

$$r_B = k_1'[\text{A}\dots\text{HZ}][\text{Y}] + k_2'[\text{AH}^+][\text{Y}] + k_3'[\text{A}\dots\text{SH}][\text{Y}].$$

Степень диссоциации кислоты определяется выражением

$$\alpha_K = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{HZ}}} = \frac{[\text{SH}_2^+]}{c_{\text{HZ}}} \text{ и } [\text{SH}_2^+] = \alpha_K c_{\text{HZ}}; [\text{HZ}] = (1 - \alpha_K) c_{\text{HZ}}.$$

Тогда итоговое уравнение имеет следующий вид:

$$r_B = [k_1'K_1(1 - \alpha_K)c_{\text{HZ}} + k_2'K_2\alpha_K c_{\text{HZ}} + k_3'K_3][\text{A}][\text{Y}].$$

Степень диссоциации кислоты можно рассчитать, зная константу диссоциации (K_C'):

$$K_C = \frac{[Z^-][SH_2^+]}{[HZ][SH]} \text{ или } K_C' = \frac{[Z^-][SH_2^+]}{[HZ]} = \frac{\alpha_K^2 c_{HZ}}{1 - \alpha_K},$$

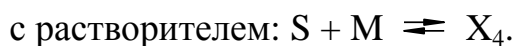
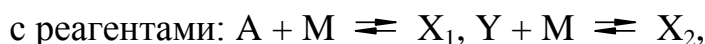
$$\alpha_K = -\frac{K_C'}{2c_{HZ}} + \sqrt{\left(\frac{K_C'}{2c_{HZ}}\right)^2 + \frac{K_C'}{c_{HZ}}}.$$

Металлокомплексный катализ

Активация реагентов при металлокомплексном катализе осуществляется за счет взаимодействия с соединениями металлов (как правило, переходных). Чаще всего такое взаимодействие включает стадию образования промежуточного комплекса с участием d-орбиталей металла. Обычно превращения реагентов или их активация происходят в координационной сфере металла-катализатора. Основные особенности, отличающие металлокомплексный катализ от прочих областей гомогенного катализа, это многостадийность схем механизмов и большое количество комплексов, образующихся в течение процессов. Комплексы, центральным ионом которых является ион переходного металла, в качестве лигандов могут включать молекулы всех реагентов и продуктов реакции, а также промежуточные нестабильные частицы. Каждый из этих комплексов может в той или иной степени ускорять реакцию или, напротив, дезактивировать катализатор.

Кинетика металлокомплексного катализа

Рассмотрим простую реакцию присоединения $A + Y \rightarrow B$, катализируемую соединением переходного металла M в среде растворителя S . В условиях реакции возможно образование комплексов:



Концентрация любого реагента намного превышает концентрацию катализатора. Общая концентрация катализатора в растворе является суммой концентраций всех комплексов и концентрации металла М, не входящего ни в один из них:

$$c_M = [M] + [X_1] + [X_2] + [X_3] + [X_4].$$

Если равновесные концентрации комплексов устанавливаются достаточно быстро, а скорости их расходования малы, то можно воспользоваться принципом квазиравновесия и записать:

$$c_M = [M] + K_1[M][A] + K_2[M][Y] + K_3[M][B] + K_4[M][S]$$

откуда концентрация свободной формы металла

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1[A] + K_2[Y] + K_3[B] + K_4[S]}.$$

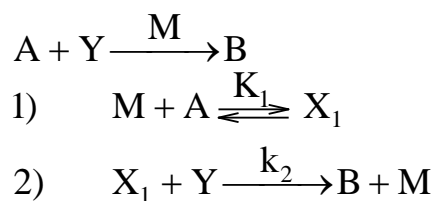
Отношение равновесной концентрации к концентрации свободной формы металла называется *функцией закомплексованности*.

$$\Phi_M = \frac{c_M}{[M]} = 1 + K_1[A] + K_2[Y] + K_3[B] + K_4[S]$$

Она меняется в пределах от 1 (при отсутствии комплексообразования $c_M = [M]$) до ∞ (при практически полностью связанном в комплексы металле $[M] \approx 0$). В лигандную сферу атома металла может входить несколько молекул реагентов, в том числе и различных.

Рассмотрим ряд более простых, типичных для металлокомплексного катализа механизмов.

- Образование активного комплекса X_1 катализатора с одним из реагентов, при его взаимодействии со вторым реагентом получается продукт реакции:

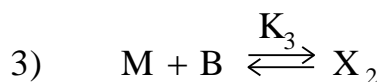
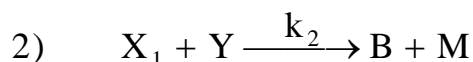
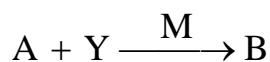


$$[X_1] = K_1[M][A]; \quad c_M = [X_1] + [M] = K_1[M][A] + [M] = [M](1 + K_1[A]);$$

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1 c_A}; \quad r_B = k_2 [X_1][Y] = \frac{k_2 K_1 c_M c_A c_Y}{1 + K_1 c_A}.$$

Зависимость скорости реакции от концентрации реагента А имеет дробно-линейный характер. При низких концентрациях А ($c_A \ll 1$) порядок по А сводится к первому, так как $K_1 c_A \ll 1$ и $r_B = k_2 K_1 c_M c_A c_Y$. При высоких А ($c_A \gg 1$) порядок оказывается нулевым ($r_B = k_2 c_M c_Y$). От концентраций второго реагента и катализатора скорость реакции зависит линейно.

• Образование активного комплекса X_1 катализатора с одним из реагентов, при его взаимодействии со вторым реагентом получается продукт реакции В. Продукт связывает катализатор в неактивный комплекс X_2 :



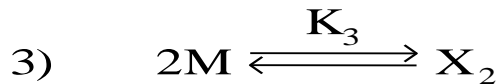
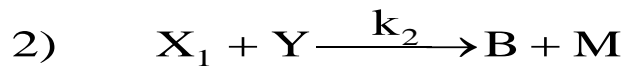
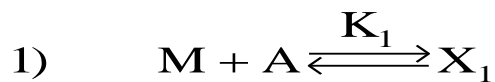
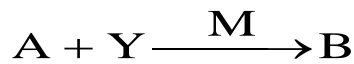
$$[X_1] = K_1 [M][A]; \quad [X_2] = K_3 [M][B];$$

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1 c_A + K_3 c_B}; \quad r_B = k_2 [X_1] c_Y = \frac{k_2 K_1 c_M c_A c_Y}{1 + K_1 c_A + K_3 c_B}.$$

Из соотношений материального баланса $c_B = c_{A,0} - c_A$. Тогда

$$r_B = \frac{k_2 K_1 c_M c_A c_Y}{1 + K_1 c_A + K_3 (c_{A,0} - c_A)} = \frac{k_2 K_1 c_M c_A c_Y}{1 + (K_1 - K_3) c_A + K_3 c_{A,0}}.$$

• Образование активного комплекса X_1 катализатора с одним из реагентов, при его взаимодействии со вторым реагентом получается продукт реакции В. При димеризации молекул катализатора образуется неактивный комплекс X_2 :



$$[X_1] = K_1[M][A]; [X_2] = K_3[M]^2.$$

$$c_M = [M] + [X_1] + 2[X_2] = [M] + K_1[M][A] + 2K_3[M]^2, \text{ или}$$

$$2K_3[M]^2 + [M](1 + K_1[A]) - c_M = 0.$$

Это квадратное уравнение с положительным корнем, равным

$$[M] = \frac{\sqrt{(1 + K_1 c_A)^2 + 8K_3 c_M} - (1 + K_1 c_A)}{4K_3}.$$

Скорость накопления продукта будет равна

$$r_B = k_2[X_1]c_Y = k_2K_1[M]c_Ac_Y$$

или

$$r_B = k_2K_1 \frac{\sqrt{(1 + K_1 c_A)^2 + 8K_3 c_M} - (1 + K_1 c_A)}{4K_3} c_A c_Y.$$

1.2. Гетерогенный катализ

В гетерогенном катализе на твёрдых катализаторах промежуточные химические взаимодействия реагентов с катализатором осуществляются лишь на поверхности, но эти поверхностные химические связи в сильнейшей степени зависят от химического строения всего твёрдого тела. Рассмотрим поэтому вкратце природу тех сил, которые связывают между собой отдельные элементы твёрдого тела, т.е. обуславливают твёрдое состояние вещества.

Можно выделить четыре основных типа связей в твёрдых телах:

- 1) ковалентные
- 2) ионные
- 3) металлические

4) молекулярные.

Ковалентные связи между атомами твердого тела аналогичны ковалентным связям в молекулах и образуются в результате перекрывания связывающих орбиталей. Они обладают строгой направленностью, определяемой достижением максимального перекрывания орбиталей. Вследствие этого электронная плотность в пространстве между ядрами значительна и на определенном расстоянии достигает максимума.

Ионная связь осуществляется в случае значительной разницы электроотрицательностей компонентов, приводящей к образованию ионов с противоположными зарядами, между которыми имеет место кулоновское взаимодействие. При образовании твёрдого тела минимуму энергии отвечает равномерное распределение ионов различного заряда, так что каждый ион окружен группой ионов противоположного заряда. Равновесное расстояние между ионами определяется уравниванием сил кулоновского притяжения и сил отталкивания, возникающих вследствие частичного перекрывания соседних зарядовых облаков. С увеличением расстояния r между ионами, силы отталкивания $F_{от}$ быстро уменьшаются по экспоненциальному закону:

$$F_{от} = b \exp(-r/\rho),$$

где b и ρ – константы. В случае чисто ионной связи электронная плотность снижается по мере удаления от ядер.

В подавляющем большинстве твёрдых тел к ионной связи примешивается в большей или меньшей степени ковалентная связь и в пространстве между ионами наблюдается определённая электронная плотность.

Металлическая связь проявляется при достаточно большом числе связываемых частиц и поэтому характерна для конденсированных систем. В металлах валентные электроны делокализованы в пространстве между положительными ионами. Отсутствие направленности связей приводит к более плотной упаковке ядер, чем в предыдущих случаях, и

соответственно к более высоким координационным числам. Типичными для металлов являются: а) объёмно-центрированная кубическая решётка с координационным числом 14, включая 8 ближайших соседей на расстоянии r и 6 – на расстоянии $1,15r$; б) гранецентрированная кубическая решётка с координационным числом 12 и в) плотноупакованная гексагональная решётка с координационным числом также 12.

Молекулярная связь осуществляется между насыщенными неполярными молекулами или атомами инертных газов при кристаллизации в области низких температур и обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку эти силы притяжения незначительны, связь в молекулярных кристаллах относительно слабая. Молекулярные кристаллы характеризуются, поэтому сравнительно низкой температурой плавления и небольшими величинами теплот плавления и испарения. Силы Ван-дер-Ваальса имеют направленный характер, и компоненты молекулярных кристаллов располагаются по возможности плотно. В случае атомов инертных газов и молекул, форма которых позволяет рассматривать их приближённо как сферические, координационные числа велики. Поскольку промежуточное поверхностное взаимодействие при катализе связано с химическими силами, молекулярные кристаллы крайне редко проявляют каталитические свойства.

Осуществление в твёрдых телах того или иного типа связи определяется электронным строением валентных оболочек и размерами атомов, образующих кристалл. Как правило, отдельные типы связей проявляются не изолированно, а в определённом смешении.

Для твёрдых тел, образованных атомами различных элементов, возможна также и ионная связь. Доля ионного типа связи тем выше, чем больше разница электроотрицательностей связывающихся атомов. Так, в карборунде CSi вследствие малого различия электроотрицательностей углерода и кремния связи ковалентны и каждый атом имеет тетраэдрическое окружение аналогично структуре алмаза.

Структура типа алмаза возникает и в соединениях элементов различных групп при помощи тетраэдрической гибридизации орбиталей sp^3 при суммарном участии в связях 8 валентных электронов обоих атомов. Примером могут служить соединения элементов групп III и V – GaAs, InSb и даже II и VI – ZnS. В этих случаях вследствие смещения электронов атомы заряжаются и различие электроотрицательностей приводит к появлению значительной доли ионной связи. Так, в ZnS при чисто ионной связи сера должна была бы приобрести заряд -2 , в действительности, вследствие большей электроотрицательности сера приобретает небольшой избыток электронов и ее заряд равен $0,33e$. Это свидетельствует о существенном участии в связи ионного взаимодействия. Степень ковалентности всё же достаточно велика для сохранения тетраэдрической направленности связей.

При значительном различии электроотрицательностей доля ионной связи становится преобладающей. Наиболее полно это проявляется у галогенидов щелочных металлов. В этих случаях кристаллическая структура определяется относительными размерами ионов. Хотя электронная плотность с удалением от ядра меняется непрерывно, на определённом расстоянии она сравнительно резко уменьшается до относительно малых величин. Это позволяет ввести условные величины, называемые радиусами ионов, предполагая, что до этих величин сближаются ионы разных знаков при образовании ионных кристаллов. Исходя из этого, ионные радиусы могут быть вычислены из значений параметров ионных кристаллов.

Радиус катиона всегда меньше радиуса аниона с тем же числом электронов. С увеличением заряда ионный радиус уменьшается. При одинаковом заряде с возрастанием порядкового номера ионные радиусы увеличиваются.

В зависимости от соотношения радиусов катиона и аниона наибольшая величина энергии кулоновского взаимодействия достигается

при различных кристаллических структурах. Так, для галогенидов щелочных металлов при отношении радиусов катиона и аниона от 0,414 до 0,732 кристаллы имеют структуру гранцентрированного куба с чередованием разноимённых ионов (структура хлористого натрия), а при соотношении больше 0,732 – структуру хлористого цезия, состоящую из простых кубов, сочлѐнных таким образом, что каждый ион находится в центре куба, образованного ионами другого знака. Величина $0,414 = \sqrt{2}-1$ – минимальное соотношение ионных радиусов, при котором достигается соприкосновение анионов с катионами в решѐтке хлористого натрия, а $0,732 = \sqrt{3}-1$ – минимальное соотношение радиусов, при котором ионы разных знаков соприкасаются в решѐтке хлористого цезия. Известен и ряд отклонений от этого правила, что связано с недостаточной строгостью представления об ионах как о твѐрых сферах.

Так, в шпинелях, оксидах, содержащих два катиона (А и В), общей формулы $A[B_2]O_4$ анионы кислорода образуют кубическую плотную упаковку с пустотами октаэдрической и тетраэдрической координации. Катионы А располагаются в тетраэдрических полостях, занимая одну восьмую от их общего числа, а катионы В занимают половину октаэдрических полостей. Встречаются и другие варианты распределения катионов. В так называемых обратных шпинелях $B[AB]O_4$ в тетраэдрических пустотах располагается половина ионов В, а вторая половина и ионы А находятся в октаэдрических полостях.

В смешанных оксидах, содержащих несколько металлов, могут образовываться твѐдые растворы с сохранением кристаллической структуры, но с некоторым изменением параметров решѐтки либо соединения с новой, существенно изменѐнной кристаллической структурой.

Различают твѐдые растворы замещения, внедрения и вычитания. Для образования твѐдых растворов замещения необходима близость размеров катионов обоих металлов. Если размеры катионов отличаются

незначительно, то чистые оксиды изоморфны и твёрдые растворы образуются при любом соотношении компонентов. При увеличении разницы в размерах катионов области растворимости суживаются. Примером полной растворимости могут служить системы NiO-MgO и CoO-MgO с радиусами катионов Ni^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} , равными соответственно 0,74; 0,74 и 0,78, примером частичной растворимости – твёрдый раствор меди в оксиде магния с ограниченным содержанием меди (до 20%).

В твёрдых растворах внедрения дополнительные ионы располагаются в пространстве между ионами в исходном кристалле. Это возможно, если дополнительные ионы, как правило катионы, обладают малыми ионными радиусами по сравнению с ионами исходной решётки. Примером может служить нестехиометрический оксид цинка, в котором в результате частичного восстановления возникает избыток цинка. Этот избыточный цинк располагается в междоузлиях стехиометрической решётки оксида цинка.

В твёрдых растворах вычитания, наоборот, часть мест, занимаемых в нормальном кристалле катионами или анионами, остаётся свободной. Примером может служить нестехиометрический оксид никеля, содержащий в результате прогрева в окислительной атмосфере избыток кислорода. Электрическая нейтральность достигается переходом части ионов Ni^{2+} в Ni^{3+} , и в соответствии с этим возникают катионные вакансии в количестве, равном половине числа ионов Ni^{3+} .

Для изучения гетерогенного катализа очень важно, что вблизи поверхности структура кристаллов может несколько отличаться от объёмных характеристик. Так, постоянная решётка в приповерхностной области обычно уменьшается, изменяется симметрия, увеличивается число вакансий и часто изменяется химический состав.

Сравнение скоростей реакций гомогенного и гетерогенного катализа

Интересно сопоставить скорость реакций гетерогенного катализа, осуществляемых на поверхности твёрдых катализаторов, со скоростью реакций гомогенного катализа при равной энергии активации.

Различия сводятся к тому, что при гетерогенном катализе концентрация катализатора заменяется числом мест поверхности, на котором может осуществляться промежуточное взаимодействие с реагентами. Кроме того, сумма состояний этих участков поверхности, вследствие отсутствия поступательного движения и вращений, близка к единице. Того же порядка будет и сумма состояний активированного комплекса, если он локализован на определённом участке поверхности. Не исключено двумерное перемещение активного комплекса по поверхности катализатора, но при наличии химических связей с катализатором вероятность этого очень мала.

При локализации активного комплекса на поверхности твёрдого катализатора соотношение скоростей гетерогенной и гомогенной каталитических реакций при одинаковой энергии активации будет определяться соотношением.

$$\frac{W_{\text{гет}}}{W_{\text{гом}}} = \frac{f_{\text{к гом}} c_{\text{к гет}}}{f_{\# \text{ гом}} c_{\text{к гом}}}$$

Здесь $f_{\text{к гом}}$ и $f_{\# \text{ гом}}$ - суммы состояний катализатора и активированного комплекса соответственно; $c_{\text{к гом}}$ - концентрация катализатора при гомогенном катализе; $c_{\text{к гет}}$ - число мест на поверхности твёрдого катализатора, на которых может осуществляться промежуточное химическое взаимодействие.

Отношение $\frac{f_{\text{к гом}}}{f_{\# \text{ гом}}}$ меньше единицы, но не сильно от неё отличается.

Для газообразных систем при атмосферном давлении и содержании катализатора около 10% $c_{\text{к гом}}$ порядка 10^{18} . Для растворов вследствие большей плотности она может достигать $10^{20} - 10^{21}$. Для твёрдых катализаторов число элементарных участков в случае однородности

составляет 10^{15} на 1 см^2 , или 10^{19} на 1 м^2 . Внутренняя поверхность большинства промышленных катализаторов достигает десятков и даже сотен $\text{м}^2/\text{см}^3$. Надо, однако, учитывать, что в большинстве случаев только на этой поверхности могут протекать процессы взаимодействия с реагентами, являющиеся стадией каталитической реакции. Доля таких активных мест меняется для различных катализаторов в широких пределах.

Из соотношения можно заключить, что предэкспоненциальный множитель в выражении скорости реакции не отличается значительно у реакций гетерогенного и гомогенного катализа. Решающее значение для скорости каталитической реакции имеет снижение энергии активированных комплексов всех стадий каталитического пути реакции.

Промежуточное взаимодействие в гетерогенном катализе

Механизм действия твёрдых катализаторов не отличается по своей сущности от действия катализаторов в гомогенных системах. При гетерогенном катализе ускорение реакций также достигается открытием нового реакционного пути благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагирующих веществ с катализатором.

Химическое взаимодействие на поверхности твёрдых катализаторов приводит к образованию более сложных промежуточных продуктов, чем при гомогенном катализе. Это связано с тем, что твёрдые катализаторы представляют собой либо совокупность кристаллов (металлы, оксиды, соли), либо макромолекулы полимерных образований (силикагель, алюмокремнегели, органические и металлоорганические полимеры), включающие очень большое число атомов. При химическом взаимодействии с реагентами связи поверхностных атомов с остальными атомами катализатора не разрываются полностью и промежуточные соединения и активированные комплексы представляют собой очень сложные, многоатомные соединения. Дополнительные трудности возникают вследствие неоднородности энергий связи при поверхностном

взаимодействии, вызванной взаимным влиянием частиц на поверхности, а также нарушениями регулярности в строении поверхности твёрдых катализаторов. Эти нарушения связаны с содержанием примесей или отклонениями от стехиометрии основного состава. Это приводит к разнообразию и богатству возможностей гетерогенного катализа, но вместе с тем и очень затрудняет предвидение каталитического действия.

Интересно отметить, что в теории гетерогенного катализа представления о промежуточном химическом взаимодействии реагентов с твёрдыми катализаторами длительное время не получали признания. Это связано с тем, что химические превращения твёрдых тел рассматривались только как фазовые превращения, а при трактовке каталитических реакций это приводило к большим трудностям и вызывало справедливые возражения. В результате развитие теории катализа на химической основе задержалось, и вместо неё выдвигались предположения о решающей роли различных физических свойств твёрдых катализаторов. Тем не менее, ошибочные представления о роли фазовых превращений в гетерогенном катализе неоднократно появлялись и в более поздних работах.

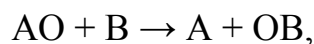
Периодически делаются попытки трактовать механизм отдельных реакций гетерогенного катализа в предположении промежуточного фазового превращения катализатора, например, высшего оксида в низший и обратно, оксида в сульфат и т.п. Путаница связана с тем, что в процессах катализа часто происходят фазовые превращения катализатора, если его первоначальный состав не отвечает стационарному в условиях реакции; важно, что эти фазовые превращения не могут быть промежуточными стадиями нового реакционного пути, открываемого катализатором.

Против представления о том, что промежуточные соединения при гетерогенном катализе образуют отдельные фазы, можно привести возражения общего характера.

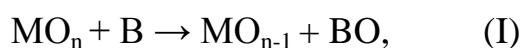
Так, если бы промежуточные соединения образовывали отдельные фазы, то при достижения равновесия они должны были бы, в соответствии

с правилом фаз, исчезнуть, а каталитическая реакция – прекратиться. Между тем экспериментально с помощью меченых атомов показано, что для ряда обратимых реакций гетерогенного катализа в состоянии равновесия прямая и обратные реакции протекают с равными скоростями по тем же кинетическим уравнениям, что и вдали от равновесия.

Невозможность существования промежуточных соединений в форме отдельных фаз в стационарных условиях следует и из общих кинетических соображений. В этом случае реакция, очевидно, должна была бы протекать на границе раздела фаз. Рассмотрим в качестве примера реакцию окисления:



протекающую через промежуточное образование фазы низшего оксида:



Скорости стадий (I) и (II), отнесённых к единице границы раздела, не зависят от положения этой границы, т.е. от количества промежуточного соединения. Поэтому если скорость стадии (I) превышает скорость стадии (II), то граница раздела фаз будет смещаться в сторону, отвечающую уменьшению количества фазы высшего оксида до полного его исчезновения. Если же скорость стадии (I) меньше скорости стадии (II), то граница будет смещаться в сторону уменьшения фазы низшего оксида вплоть до ее исчезновения. Таким образом, сосуществование фаз высшего и низшего оксидов невозможно.

Приведённые соображения доказывают, что в реакциях гетерогенного катализа химическое взаимодействие может приводить лишь к образованию поверхностных соединений. В этом случае при определённой поверхностной концентрации промежуточного соединения будет достигаться стационарное состояние, так как скорости стадий противоположным образом зависят от заполнения поверхности продуктом промежуточного взаимодействия. Так, в рассмотренном примере скорость

взаимодействия катализатора с окислителем уменьшается с ростом заполнения поверхности кислородом.

Сделанный вывод не исключает возможности изменения состава твёрдого катализатора в процессе катализа и превращения его в другое соединение, образующее иную фазу. Более того, эти превращения всегда будут иметь место, если исходный состав катализатора не соответствует стационарному в условиях осуществления каталитической реакции. Так, если для осуществления реакции гидрогенизации берётся никелевый катализатор, содержащий оксид никеля (II), то в результате воздействия реакционной смеси при повышенной температуре будет происходить её восстановление с образованием фазы металлического никеля. Это превращение, однако, не является актом каталитической реакции, а побочным процессом, сопровождающимся изменением каталитической активности. Каталитическая же реакция гидрогенизации протекает по пути промежуточного химического взаимодействия на поверхности кристаллов металлического никеля.

1.3 Кинетика реакций в растворах

Под кинетикой химических реакций понимают учение о скоростях химических реакций, о влиянии на скорость реакции различных факторов (концентрация реагирующих веществ, температура, давление, присутствие катализаторов). В зависимости от того, в каких системах протекают реакции, различают кинетику гомогенных и гетерогенных реакций.

Основной кинетической характеристикой химических реакций является ее *скорость*. Скорость химических реакций определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Различают среднюю и истинную скорость реакции. *Средней скоростью* реакции за данный промежуток времени называется отношение уменьшения концентрации исходного вещества или увеличения концентрации продукта реакции ко времени, в течение которого это

изменение произошло:

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_1 - \tau_2}$$

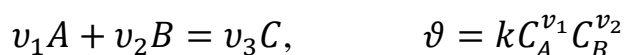
Истинная скорость реакции v в данный момент может быть выражена изменением концентрации, отнесенным к бесконечно малому промежутку времени, т.е. производной от концентрации по времени:

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{v} \frac{dC}{d\tau}$$

где v – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции для соответствующего вещества.

Скорость реакции всегда положительна. Поэтому знак *минус* в правой части приведенного выше уравнения ставится тогда, когда скорость реакции определяется по изменению концентрации *исходного* вещества.

Согласно закону действия масс, скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Например:



где k – коэффициент пропорциональности – константа скорости реакции; C_i – концентрация i -го вещества в момент времени τ .

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при условии, что концентрации всех реагирующих веществ равны единице. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, от среды, в которой происходит реакция, и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

1.4. Кинетическая классификация реакций

В химической кинетике реакции классифицируются по следующим признакам:

1) по числу частиц, участвующих в реакции (молекулярность и порядок реакции);

- 2) по природе частиц, участвующих в элементарном акте реакции (молекулярные, свободно-радикальные, ионные);
- 3) по числу и состоянию фаз, участвующих в реакции (гомогенные и гетерогенные);
- 4) по степени сложности (обратимые и необратимые, изолированные и параллельные, сопряженные, последовательные);
- 5) по наличию или отсутствию катализаторов (каталитические и некаталитические).

Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения. По этому признаку реакции подразделяются на мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные. Реакции более высокой молекулярности маловероятны, т.к. одновременная встреча в элементарном акте даже трех молекул случается редко.

Порядок реакции. Большинство химических реакции протекает в несколько стадий, причем скорость всей реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии. Скорость таких реакций описывается эмпирическим уравнением

$$v = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

где n_1 и n_2 – частные порядки соответственно по веществу A и B . Сумма показателей; $n = n_1 + n_2$ называется порядком реакции.

Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего порядков. Возможен дробный и даже отрицательный порядок. Порядок реакции зависит от условий ее протекания.

Порядок реакции и молекулярность совпадают только в простых реакциях, протекающих в соответствии со стехиометрическим уравнением. Это объясняется тем, что стехиометрическое уравнение, описывающее реакцию в целом, не отражает ее истинного механизма.

1.5 Кинетика гетерогенных процессов

В отличие от гомогенных реакций, при которых реагирующие

вещества взаимодействуют в любой точке объема, гетерогенные процессы протекают только на границе раздела фаз. Для осуществления этих реакций необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и отвод от нее продуктов реакции. Перемещение веществ при этом обусловлено диффузией, которая, как правило, является наиболее медленной стадией всего процесса. Поэтому скорость гетерогенной реакции в целом определяется скоростью диффузии вещества из определенной фазы к поверхности раздела фаз.

К гетерогенным реакциям, протекающим в кинетической области, могут быть применены уравнения гомогенных реакций с тем лишь отличием, что действующей концентрацией является не объемная, а поверхностная C_S :

$$\bar{\vartheta} = -\frac{dC_S}{d\tau} = kC_S S,$$

где k – константа скорости реакции; S – площадь поверхности раздела фаз.

Скорость диффузии вещества, растворенного в какой-либо среде, определяется по закону Фика:

$$\vartheta_{\text{диф}} = -D(dC/dx)_t$$

где D – коэффициент диффузии, зависящий от природы растворенного вещества и растворителя, а также от физического состояния системы; dC/dx – градиент концентраций при температуре t .

В условиях стационарного состояния диффузионного потока скорость гетерогенной реакции определяется уравнением

$$\vartheta = \frac{D}{\delta} C_S S$$

где δ – толщина диффузионного слоя.

Если $S = \text{const}$, то $\vartheta = k_{\text{эф}} C_S$, т.е. получается уравнение реакции первого порядка, где $k_{\text{эф}} = \frac{D}{\delta} S$.

Глава 2. Динамические реакторы

В статических условиях получают продукты в небольших количествах (малотоннажные продукты). Все крупнотоннажные продукты получают в динамических реакторах, в которых непрерывно подается сырье и отводится продукт. Динамические реакторы делятся на два типа: реакторы идеального вытеснения (РИВ) и реакторы идеального смешения (РИС).

В реакторе идеального вытеснения в простейшем случае осуществляется поршневой режим, т.е. отсутствует продольное перемешивание. В любом сечении скорость и концентрация одинаковы вне зависимости от расстояния до оси реактора. Режим идеального вытеснения осуществляется в тех случаях, когда движение турбулентно, и отношение длины реактора к диаметру больше 20 ($l > 20$).

В реакторе идеального смешения осуществляется настолько интенсивное перемешивание, что концентрация во всех точках реактора одинакова и равна концентрации на выходе.

2.1. Кинетика реакций в РИВ

Реактор идеального вытеснения (РИВ) — это трубчатый реактор с постоянным сечением. Все параметры (C_j и T) по сечению трубки однородны и меняются только в зависимости от расстояния от входа ($l=0$). Поток при этом движется вдоль оси трубы по принципу «поршня», т.е. без осевого (продольного или обратного) перемешивания.

$$C_j(R)=\text{const}; T(R)=\text{const};$$

Условия использования модели ИВ для расчета реактора:

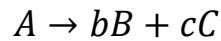
- 1) режим работы должен быть турбулентным (близок к «поршневому»);
- 2) отношение l/D должно быть большим (несколько десятков).

Вообще-то применимость той или иной математической модели проверяется на физической «холодной» модели.

Обозначим объем реактора через V , объемную скорость o , тогда $V/u = \tau$ - время пребывания реагентов в реакторе.

Для реакций, идущих без изменения объема, скорость описывается теми же уравнениями, что в статической системе, с заменой τ на V/u .

Если реакция идет с изменением объема



В реактор (рис. 2.1) входит в единицу времени n_0 молей вещества A ; в элементарный объем dV входит n молей, выходит $(n + dn)$, где dn - приращение в единицу времени.

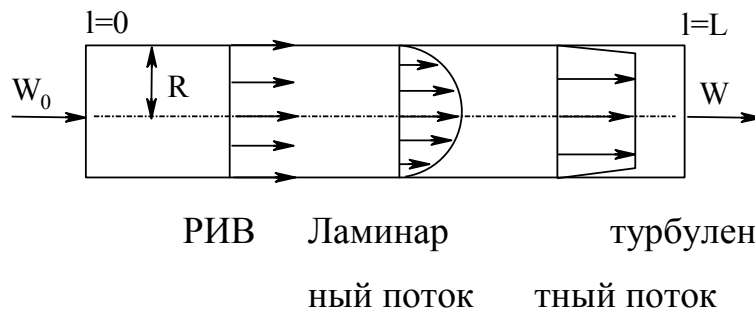


Рис. 2.1. Схема реактора идеального вытеснения

Скорость реакции:

$$W = -\frac{dn}{dV},$$

$$n = n_0(1 - y),$$

$$-\frac{dn}{dV} = -\frac{[dn_0(1-y)]}{dV} = n_0 \frac{dy}{dV},$$

$$n_0 \frac{dy}{dV} = k[A],$$

$$[A] = \frac{n}{V} = \frac{n_0(1-y)}{\sum n_i \frac{RT}{P}},$$

Если $p = 0$, получается уравнение для статической системы $-1p(1-y) = k\tau$, (рис. 2.2)

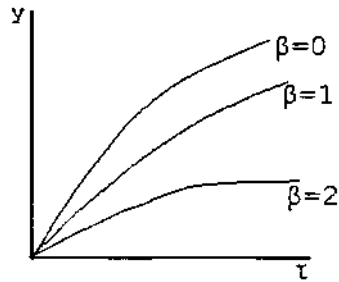


Рис. 2.2. Изменение глубины реакции в зависимости от изменения числа молей для РИВ

Чем больше давление, тем меньше глубина реакции.

2.2. Кинетика реакций в РИС

Реакция без изменения числа молей. Обозначим: u - объемная скорость, $[A]_0$, $[A]$ - начальная и конечная концентрации вещества А (рис. 2.3).

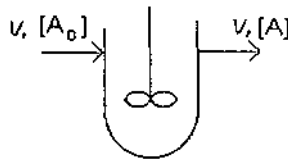


Рис. 2.3. Схема реактора идеального смешения

$u[A]_0 = u[A] + wV$, w - скорость реакции,

$$W = k[A]^n$$

$\tau = V/u$ – время пребывания реагентов в реакторе.

$$[A]_0 = [A] + k[A]^n \cdot \tau,$$

$$k\tau = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]^n},$$

$$[A]_0 - [A] = y[A]_0,$$

$$[A] = [A]_0(1 - y),$$

$$k\tau = \frac{y[A]_0}{(1-y)^n [A]_0^n},$$

$$k\tau = \frac{y}{(1-y)^n [A]_0^{n-1}}.$$

При $n=0$ $k\tau = y[A]_0$,

$$y = \frac{k\tau}{[A]_0} - \text{уравнения для статической системы}$$

$$\text{При } n=1 \quad k\tau = \frac{y}{1-y};$$

$$\text{При } n=2 \quad k\tau = \frac{y}{(1-y)^2 \cdot [A]_0}.$$

Реакции с увеличением числа молей в РИС

Рассмотрим реакцию $aA \rightarrow bB + cC$

Если в реактор входит a молей вещества A , то в единицу времени превращается $n_{0A}y$ молей.

$$n_{0A}y = wV,$$

$$w = k[A],$$

$$[A] = \frac{n}{\text{объём}}$$

$$[A] = \frac{n_A}{\frac{RT}{P} \sum n_i},$$

$$n_A = n_{0A}(1 - y).$$

$$\sum n_i = n_{0A}(1 - y) + n_{0A}y(b + c) = n_{0A}[1 + (b + c - 1)y] = n_{0A}(1 + \beta y)$$

$$[A] = \frac{n_{0A}(1-y)}{\frac{RT}{P} n_{0A}(1+\beta y)}.$$

$$n_{0A}y = k \frac{(1-y)}{(1+\beta y) \frac{RT}{P}} \cdot V,$$

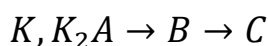
$$\frac{y(1+\beta y)}{1-y} = k \frac{V}{n_{0A} \frac{RT}{P}}$$

Если $\beta=0$

$$\frac{y}{1-y} = k \frac{V}{n_{0A} \frac{RT}{P}} = k \frac{V}{v} = k\tau.$$

Чем больше увеличивается объем (больше v), тем меньше глубина реакции.

Последовательная реакция первого порядка в РИС



Напишем уравнение материального баланса

для А:
$$v[A]_0 = v[A] + k_1[A]V,$$

$$[A]_0 = [A] + k_1\tau[A],$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k_1\tau}.$$

для В:
$$k_1[A]V = v[B] + k_2[B]V,$$

$$k_1\tau[A] = [B] + k_2\tau[B],$$

$$[B] = \frac{k_1\tau[A]}{1+k_2\tau} = \frac{k_1\tau[A]_0}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}.$$

для С:
$$k_2[B]V = v[C],$$

$$[C] = k_2\tau[B],$$

$$[C] = \frac{k_1k_2\tau^2[A]_0}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}.$$

Часто В является целевым продуктом, и нужно подобрать условия его максимального выхода. В этом случае:

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1\tau}{1+k_1\tau+k_2\tau+k_1k_2\tau^2},$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = [A]_0 k_1 \frac{(1-k_1k_2\tau^2)}{(1+k_1\tau)^2(1+k_2\tau)^2},$$

Сравнение эффективности РИВ и РИС

Сравниваются объемы реакторов при равной производительности.

Для реакции первого порядка, идущей без изменения числа молей:

$$k\tau_{РИС} = \frac{y}{1-y}, \tau = \frac{V}{v}, v = const.$$

$$\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} = \frac{V_{РИВ}}{V_{РИС}} = -\frac{(1-y) \cdot \ln(1-y)}{y}$$

Для $y=0,6$: $\frac{V_{РИВ}}{V_{РИС}} = -\frac{0,4 \cdot 2,3 \cdot \lg 0,4}{0,6} = 0,6.$

Для $y=0,8$: $\frac{V_{РИВ}}{V_{РИС}} = -\frac{0,2 \cdot 2,3 \cdot \lg 0,2}{0,8} = 0,4.$

Для $y=0,9$: $\frac{V_{РИВ}}{V_{РИС}} = -\frac{0,1 \cdot 2,3 \cdot \lg 0,1}{0,9} = 0,25.$

- Для реакций более высокого порядка разница между РИВ и РИС еще больше.
- Для реакций нулевого порядка объемы одинаковы.

Выход промежуточного продукта В в последовательных реакциях первого порядка:

в РИВ
$$\frac{[B]_{max}}{[A]_0} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{1-\frac{k_1}{k_2}}} = 0,5$$

в РИС
$$\frac{[B]_{max}}{[A]_0} = \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}\right)^2} = 0,34 \quad \text{при } \frac{k_1}{k_2} = 2.$$

Выход промежуточного продукта в реакторе идеального смешения меньше. Большая эффективность РИВ объясняется более высокой концентрацией исходного вещества в реакторе. Это видно из сравнения рисунков 2.4.

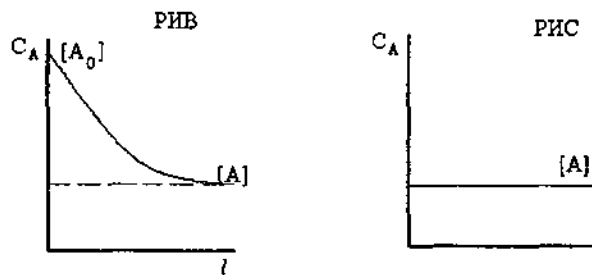


Рис. 2.4. Изменение концентрации реагирующего вещества в РИВ и РИС

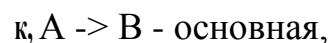
В РИВ концентрация изменяется от начальной $[A]_0$ до конечной $[A]$, в РИС концентрация постоянна и равна концентрации на выходе $[A]$. Соответственно скорости реакции: в РИВ в начале реактора $W_{max} = k[A]_0^n$, конце реактора $W_{min} = k[A]^n$. В РИС в любой точке реактора $w = k[A]^n$.

РИС применяется по двум причинам:

1) В нем одинаковая температура во всех точках. Если идет реакция с большим тепловым эффектом, по длине реактора идеального вытеснения температура будет непрерывно повышаться или понижаться, ее трудно держать постоянной, несмотря на отвод или подвод тепла.

Если реакции идут со значительным тепловым эффектом, и состав продуктов сильно зависит от температуры, лучше применять РИС.

2) Если идут две реакции:



$k_2 2A \rightarrow C$ - побочная,

соотношение их скоростей равно

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1[A]}{k_2[A]^2} = \frac{k_1}{k_2[A]}$$

В РИС концентрация $[A]$ всегда меньше, образуется меньше побочного продукта, если он образуется по реакции более высокого порядка.

Секционирование РИС

Концентрация $[A]$ на выходе из РИС

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k\tau}$$

Разделим реактор на m реакторов объёмом v/m каждый. Концентрация $[A]$ на выходе из первого реактора

$$[A]_m = \frac{[A]_0}{\left(1+k\frac{\tau}{m}\right)^m}$$

Сравним концентрации на выходе:

$$\frac{[A]_m}{[A]} = \frac{1+k\tau}{\left(1+\frac{k\tau}{m}\right)^m}, [A]_m < [A]$$

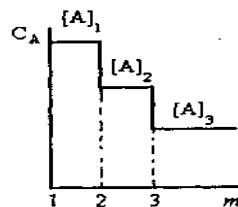


Рис. 2.5. Изменение концентрации реагента А в каскаде РИС

Глубина реакции при секционировании больше. Допустим, порядок реакции $n=1$, глубина превращения $y=0,9$.

При $m=2$ $V=0,48$, при $m=3$ $V=0,32$, при $m=4$ $V=0,29$, при $m=5$ $V=0,28$. Есть смысл делить реактор на три секции. В результате секционирования РИС приближается к РИВ.

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. Основные характеристики катализаторов

Эффективность использования катализаторов в промышленных гетерогенно-каталитических процессах существенно зависит от их технологических характеристик.

1. Каталитическая активность, определяемая количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора в единицу времени при заданных условиях.

2. Температура зажигания катализатора.

3. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенных составе реакционной смеси и температуре.

4. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора.

5. Механическая прочность.

6. Устойчивость (термическая, к действию ядов, к длительности работы).

1. **Активностью катализатора (A)** называется мера ускоряющего воздействия его по отношению к данной химической реакции. Она определяется как отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций:

$$A = \frac{K_K}{K} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_K/RT}}{a_2 \cdot e^{-E/RT}}$$

где E — энергия активации реакции без катализатора, E_K — энергия активации реакции с катализатором.

Для тех случаев, когда каталитическая и некаталитическая реакции имеют один порядок и, следовательно, предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса для них равны, активность катализатора определится как:

$$A = e^{\Delta E/RT}$$

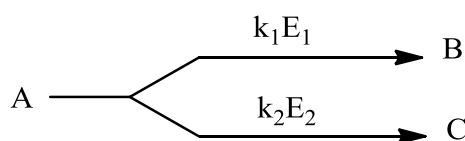
2. Температурой зажигания катализатора T_3 называется минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура его зажигания, то есть:

$$T_3 = \frac{K}{A}$$

где K — константа, зависящая от природы катализатора.

При низкой температуре зажигания расширяется рабочий интервал между T_3 и режимом температуры процесса, упрощается конструкция реактора, уменьшается расход тепла на подогрев реагентов, стабилизируется технологический режим. Для экзотермических каталитических реакций при некотором значении T_3 , скорость выделения тепла становится равной скорости отвода тепла (расход тепла на нагрев реакционной смеси и унос тепла с продуктами реакции). В этом случае T_3 представляет ту минимальную температуру, при которой обеспечивается автотермичность процесса.

3. Селективностью (избирательностью) катализатора называется его способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций. Для сложной параллельной реакции, протекающей по схеме:



и включающей реакции $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$, которые характеризуются, соответственно, константами скорости k_1 и k_2 и энергиями активации E_1 и E_2 , селективность по направлению $A \rightarrow B$ определится как:

$$\sigma = f \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \right)$$

Из нее следует, что при некоторой заданной температуре T можно путем подбора катализатора изменять разность $E_2 - E_1$ и, следовательно, направлять процесс в сторону образования целевого продукта.

Селективность катализатора имеет большое значение в таких химико-технологических процессах как окисление аммиака в производстве азотной кислоты, различных процессах органического синтеза. Используя катализаторы, становится возможным получать из общего сырья различные целевые продукты.

4. Пористость катализатора характеризует его удельную поверхность и, следовательно, влияет на поверхность контакта катализатора с реагентами. Для каталитических процессов большое значение имеет доступность поверхности твердого катализатора для реагирующих веществ, так как чем больше поверхность контакта, тем выше скорость превращения их в целевые продукты в единицу времени на том же катализаторе.

Пористость катализатора выражается отношением свободного объема пор к общему объему катализатора и характеризуется удельной его поверхностью, то есть поверхностью, отнесенной к единице массы или объема катализатора. Современные катализаторы имеют весьма развитую удельную поверхность, достигающую 10—100 м²/г.

5. Механическая прочность контактной массы должна быть такой, чтобы она не разрушалась под действием собственного веса в аппаратах с неподвижным слоем катализатора и не истиралась в аппаратах с движущимся слоем катализатора и аппаратах кипящего слоя.

6. Устойчивость к контактными ядам. Практическому использованию гетерогенно-каталитических процессов препятствует явление снижения активности катализатора в ходе процесса. Причинами этого являются:

- уменьшение активной поверхности катализатора при осаждении на нем пыли или продуктов реакции;
- механическое разрушение катализатора;
- отравление катализатора каталитическими (контактными) ядами.

Отравлением катализатора называется частичная или полная потеря его активности под воздействием незначительного количества некоторых веществ — *контактных ядов*. Контактные яды образуют с активированными центрами катализатора поверхностные химические соединения и блокируют их, снижая активность катализатора.

Отравление катализатора может быть *обратимым*, когда контактные яды снижают активность катализатора временно, пока они находятся в зоне катализа, и *необратимым*, когда активность катализатора не восстанавливается после удаления контактных ядов из зоны катализа. Контактные яды могут содержаться в реагентах, поступающих на каталитический процесс, а также образовываться в качестве побочных продуктов в самом процессе. Устойчивость к контактным ядам является важнейшим свойством промышленных катализаторов.

К числу наиболее распространенных каталитических ядов для металлических катализаторов относятся вещества, содержащие кислород (H_2O , CO , CO_2), серу (H_2S , CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{SH}$ и др.), Se, Te, N, P, As, Sb, а также непредельные углеводороды (C_2H_4 , C_2H_2) и ионы металлов (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Кислотные катализаторы обычно отравляются примесями оснований, а основные – примесями кислот.

Особенно чувствительны к отравлению катализаторы, содержащие восстановленные металлы или ионы металлов в низких степенях окисления. Гетерогенные Ni-, Pt-, Pd-катализаторы гидрирования и дегидрирования теряют свою активность под действием сернистых соединений (H_2S , RSH , SRS'), а также органические соединения фосфора и мышьяка, имеющих свободную пару электронов, или их гидридов.

Гомогенные металлокомплексные катализаторы, обычно представляющие собой металлоорганические соединения, содержащие ионы металлов в низких степенях окисления, наиболее легко отравляются такими каталитическим ядами, как O_2 и H_2O .

Закрепление катализаторов на носителях во многих случаях защищает их от отравления. Так, AlCl_3 , закрепленный на полистироле, в отличие от самого AlCl_3 , практически не чувствителен к влаге.

Действие каталитических ядов очень часто проявляется неодинаково для различных реакций, протекающих на одном катализаторе (специфичность действия). Поэтому возникает возможность так называемого селективного отравления для повышения избирательности действия катализатора. Например, селективное отравление серебряных катализаторов приводит к тому, что полное окисление этилена до H_2O и CO_2 подавляется значительно сильнее, чем образование оксида этилена. В этом случае говорят о модифицировании катализатора. Иногда одно и то же вещество при одних концентрациях и температурах ведет себя как промотор, а при других – как каталитический яд.

Различают также *кумулятивное* (накапливающееся) отравление, которое отражается в прогрессирующей дезактивации катализатора под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах. Если яд хорошо поглощается катализатором, то для очистки реакционной смеси от кумулятивно действующего яда перед контактными аппаратом устанавливают дополнительные форконтакты, действующие как сорбенты ядов (адсорберы с Al_2O_3 для очистки углеводородов от фторидов в процессе алкилирования).

Истинное отравление наступает при химическом взаимодействии яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения или в результате активированной адсорбции яда на неактивных центрах катализатора.

При *химическом* отравлении возрастает энергия активации. В случае *адсорбционного* отравления неоднородной поверхности энергия активации может возрастать монотонно либо ступенчато в результате покрытия сначала более, затем менее активных центров. При этом возможно изменение порядка реакции. Адсорбционное отравление однородного

катализатора (предельный случай) не сопровождается изменением истинной энергии активации, а наблюдаемая активность линейно зависит от концентрации яда на поверхности катализатора.

Адсорбционная связь, посредством которой яд удерживается на контакте, весьма специфична, а химическая природа образования таких связей зависит от типов электронной конфигурации и в катализаторе, и в яде.

Например, при окислении SO_2 соединения мышьяка и другие яды энергично адсорбируются или чисто химически связываются катализатором, рис. 3.1.

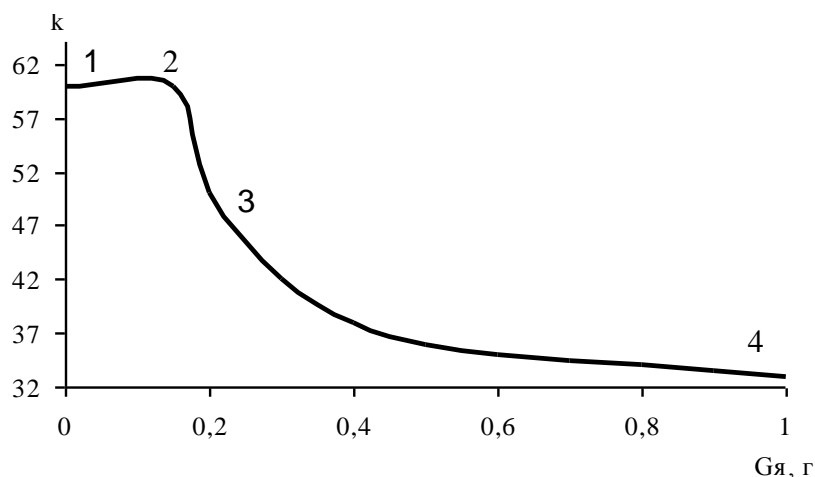


Рис. 3.1. Зависимость константы скорости окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе от количества мышьяка $G_{\text{я}}$

Выражением степени отравления γ_0 является соотношение констант скоростей на отравленном k_0 и неотравленном k катализаторах:

$$\gamma_0 = k_0/k$$

На участке 1–2 рис. 3.1, почти параллельном оси абсцисс $k_0/k=1$, т.е. $k_0=k$ и $A_0/A=1$ ($A_0=A$), где A_0 , A – активности отравленного и неотравленного катализаторов соответственно.

Постоянная активность катализатора на начальном участке объясняется, видимо, либо сорбцией яда каталитически неактивными центрами поверхности (защитное действие носителя), либо избытком катализатора.

Участок гиперболы 2–3 может быть для удобства расчетов аппроксимирован в прямолинейный и охарактеризован соотношением:

$$A_0/A = 1 - \alpha G_{\text{я}},$$

где α – коэффициент отравляемости, который показывает долю занятой частицами яда активной поверхности катализатора, отнесенную к единице массы яда.

Такая линейная зависимость может быть объяснена тем, что молекула яда адсорбируется на активном центре, не воздействуя на соседние. Скорость любой реакции u , в том числе и скорость отравления, имеющей порядок n , равна

$$u = k C_{\text{я}}^n,$$

где $C_{\text{я}}$ – концентрация яда.

Следовательно, линейный участок на кривой отравления может появиться только при каталитическом акте первого порядка (если яд не действует на соседние участки).

На отрезке кривой 3–4 снижение константы скорости происходит по гиперболическому закону:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\beta}{G_{\text{я}}^{\gamma}}$$

Постоянные β и γ находят экспериментально.

Высокую токсичность первых порций яда (отрезки 2–3 и 3–4) можно объяснить либо тем, что доля активной поверхности составляет лишь незначительную часть от всей поверхности, способной адсорбировать реагенты, либо изменением работы выхода электрона из катализатора. Согласно электронной теории катализа, это изменение может повысить энергию активации каталитической реакции и таким образом понизить ее скорость. Повышение температуры, как правило, снижает действие ядов. Иногда яд в очень малых количествах активирует катализатор.

Для расчета отравляемости используют и другие выражения, например, формулу Борескова:

$$\alpha = \frac{2,3}{G_{\text{я}}^{\gamma}} \log_{10} \frac{k}{k_0}$$

Количество яда, достаточное для отравления катализаторов, как правило, очень мало. Так потеря активности никелевым катализатором в реакциях гидрирования наступает в присутствии цианистого водорода в соотношении 1:20 000 000, сероводорода – 1:3 000 000, сулемы (хлорид ртути) – 1:2 000 000. Отравление катализатора увеличивается с уменьшением его удельной поверхности.

Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик, а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (**блокировка**).

Зауглероживание катализаторов наблюдается во многих процессах: крекинг, риформинг, дегидрирование и др. Кокс, образующийся на поверхности катализатора, всегда содержит некоторое количество водорода и по химическому строению представляет собой высококонденсированные ароматические углеводороды. Отлагающийся кокс блокирует устья пор и усиливает диффузионное торможение скорости основной реакции. Кокс на катализаторах откладывается до определенного предела – $C_{\text{пред}}$. Фактическое содержание кокса зависит от температуры, состава сырья, пористой структуры и химического состава катализатора. Обычно в кинетической области $C_{\text{пред}}$ не равно объему пор катализатора, который определяет максимально возможное количество кокса. Так, для алюмосиликатного катализатора $C_{\text{пред}}$ никогда не превышает 48 %, что составляет 56 % объема пор.

Активность контактных масс может также снижаться при изменении пористой структуры под действием высоких температур (**спекание**).

7. Регенерация контактных масс столь же специфична, как и их отравление. Наиболее эффективными являются следующие методы восстановления каталитической активности:

1. Летучий яд может быть удален с поверхности катализатора током чистого газа, жидкости или повышением температуры.

При химическом взаимодействии с реагентами яд может перейти в нетоксичную, слабо адсорбированную форму.

Металлические контакты регенерируют (никелевые) промывкой их щелочами, спиртом, кислотами или др. растворителями.

Полную регенерацию отработанного катализатора осуществляют переплавкой. При этом органические примеси выгорают, а над расплавом собирают шлак, содержащий NiO и Al₂O₃.

Необратимо отравленные Pt-катализаторы на силикатном носителе, серебряные на пемзе, ванадиевые массы регенерируют извлечением их Pt, серебра и ванадия кислотами или щелочами с последующим использованием металлов.

Существуют методы магнитной обработки катализаторов.

Закоксованные катализаторы регенерируют путем выжига кокса кислородом воздуха при 550–700 °С.

Таким образом, рассмотрение вопросов отравления и регенерации катализаторов приводит к заключению, что активность и стабильность контактов определяется как их химическим составом, так и определенной пористой структурой.

3.2. Методы получения катализаторов

Методы приготовления катализаторов для различных процессов весьма разнообразны, однако наиболее употребительные можно разделить на следующие группы:

- а) включающее стадии гелеобразование и осаждения;
- б) основанные на нанесении активного компонента на носитель;
- в) основанные на смешении исходных веществ.

Получение основного компонента катализатора осаждением гидроксидов

При увеличении рН среды добавлением к раствору соли осадителя первой стадией процесса обычно является образование гидроксида, содержащего основные или кислые соли. Продукты гидролиза

подвергаются быстрой полимеризации и конденсации с образованием относительно устойчивых полимолекул, которые можно рассматривать как первичные элементы осадка.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы. К первой группе относятся аморфные, практически не кристаллизующиеся гидроксиды, типичным представителем которых является силикагель. Гидроксиды магния, кадмия и двухвалентного олова, образующие вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удается наблюдать лишь в особых условиях. В третью группу входят гидроксиды титана, циркония, железа, меди и алюминия, а также гидратированные оксиды пентавалентной сурьмы и четырехвалентного олова.

Методы осаждения позволяют в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность получаемых катализаторов и носителей. В технологическом отношении они обладают, однако, серьезными недостатками, заключающимися в значительном расходе реактивов, большом количестве сточных вод. Поэтому для катализаторов и носителей, производимых в количестве нескольких тонн в год, целесообразно искать другие пути диспергирования - термические, механические или путем осуществления химических превращений в твердой фазе. Примером последнего может служить способ получения активного оксида алюминия.

Конечную пористость можно менять, варьируя скорость сушки. На рисунке показано увеличение пористости силикагеля с возрастанием скорости сушки в случае гидрогеля, подвергнутого длительной выдержке для упрочнения контактов между глобулами.

3.3. Технология производства осажденных катализаторов

Методом соосаждения компонентов из раствора получают около 80 % катализаторов и носителей. Этот метод позволяет в широких пределах

варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность катализатора и носителей. Недостатком является значительный расход реактивов и большое количество сточных вод. Для катализаторов и носителей, производимых тыс. тонн в год, целесообразно искать другие пути производства. В зависимости от природы выпадающего осадка контактные массы можно условно подразделить на солевые, кислотные и оксидные.

К оксидным катализаторам относятся оксидножелезные контакты с различными промоторами, используемые для конверсии СО с водяным паром. В этом случае осадок представляет собой аморфный гидроксид железа в смеси с гидроксидами промоторов (хрома, висмута и др.). При дальнейшей термообработке гидроксиды переходят в соответствующие оксиды металлов.

Различные силикагели, алюмогели, применяемые для крекинга, гидратации, дегидратации, алкилирования, изомеризации, имеющие кислую поверхность. В процессе их получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремниевая или алюмокремниевая кислота, гидроксид алюминия.

Образование солевых осажденных катализаторов сопровождается выпадением соли, из-за которой в последующих технологических этапах может измениться состав. Так, в производстве фенола применяют катализатор, полученный осаждением три кальций фосфата аммиаком из раствора CaCl_2 и фосфата натрия.

Осаждение – процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок – совокупность двух процессов: образование зародышей твердой фазы и роста кристаллов или укрупнение гелеобразных частиц при одновременном их осаждении. Число зародышей (центров кристаллизации) n связано со степенью пересыщения C/C_p :

$$n = A\left(\frac{C}{C_p} - 1\right),$$

где A – коэффициент пропорциональности; C – концентрация раствора.

Чем больше $\frac{C}{C_p}$, тем больше образуется центров кристаллизации, тем

более мелкий и активный получается осадок.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на 3 группы:

- аморфные, практически не кристаллизующиеся, например, силикагель;

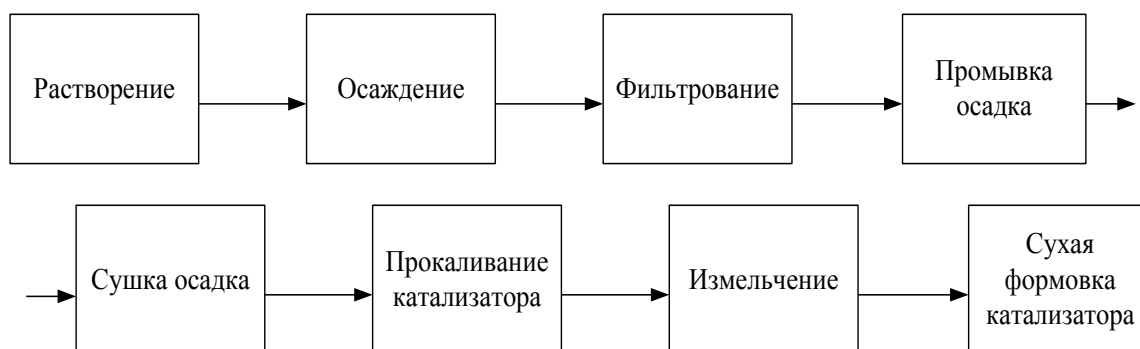
- $Mg(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удается наблюдать лишь в особых условиях;

- аморфные гидроксиды Ti, Zr, Fe, Cu, Al, а также гидратированные оксиды пятивалентной сурьмы, четырехвалентного олова кристаллизуются сравнительно медленно, часто этот процесс сопровождается химическими и фазовыми превращениями.

На рис. 3.2 показана технологическая цепочка получения контактных масс осаждением.

Указанный порядок приготовления в каждом конкретном случае может изменяться, возможно, совмещение отдельных операций или их отсутствие.

A (сухой способ формовки)



B (влажный способ формовки)

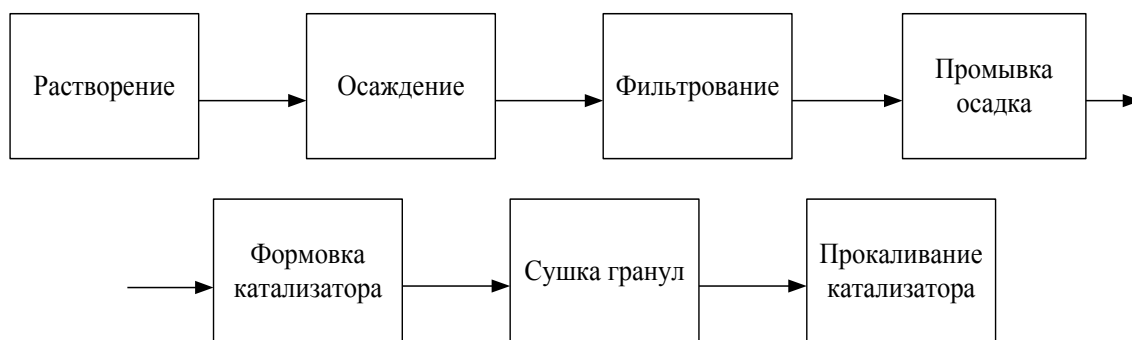


Рис. 3.2. Схема получения осажденных катализаторов

Растворение твердых тел – гетерогенное физико-химическое взаимодействие твердого тела и жидкости, сопровождающееся переходом твердой фазы в раствор. Суммарная скорость процесса, определяемая количеством вещества G_p , которое растворяется за время τ_p :

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \frac{D}{\delta} F_{\bar{n}\delta} (C_p - C_o) = \beta F_{\text{ср}} (C_p - C_o)$$

где D – коэффициент диффузии; δ – толщина диффузионного пограничного слоя; $F_{\bar{n}\delta}$ – средняя во времени поверхность растворения; C_p – концентрация насыщенного раствора; C_o – средняя концентрация растворяющегося вещества в основной массе раствора; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

Перемешивание, позволяющее уменьшить δ и равномерно распределить твердые частицы в жидкой фазе, ускоряет процесс растворения, а также повышение температуры. С ростом температуры увеличиваются коэффициенты диффузии D и массоотдачи β вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы.

Фильтрование. Скорость процесса пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению:

$$\frac{dv_\phi}{d\tau_\phi} = \frac{S_\phi \Delta P}{\mu_{\text{ж}} (R_{\text{ос}} - R_{\text{ф.п.}})}$$

где v_ϕ – объем фильтрата; τ_ϕ – продолжительность фильтрования; S_ϕ – поверхность фильтрования; ΔP – разность давлений; $\mu_{\text{ж}}$ – вязкость жидкой фазы; $R_{\text{ос}}, R_{\text{ф.п.}}$ – общее гидравлическое сопротивление слоя осадка и фильтровальной перегородки.

Промывка осадка на фильтре позволяет вытеснить захваченный осадком фильтрат. Однако осадки на фильтре распределены неравномерно,

поэтому промывка их сопровождается образованием каналов в осадке, и эффективность промывки резко падает. Длительность промывки определяется по уравнению:

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{\mu_{\text{пр}} R_{\text{ос}} \nu_{\text{ос}} \nu_{\text{пр}}^2}{\Delta P_{\text{общ}} F_{\text{общ}}^2}$$

где $\mu_{\text{пр}}$ – вязкость промывных вод; $R_{\text{ос}}$ – удельное сопротивление осадка; $\nu_{\text{ос}}$ – объем осадка; $\nu_{\text{пр}}$ – объем промывных вод; $\Delta P_{\text{общ}}$ – общая потеря напора при фильтровании (давление раствора); $F_{\text{общ}}$ – общая поверхность фильтра.

После фильтрования и промывки осадки содержат обычно около 10–60 % влаги, которую необходимо удалить.

Сушка по способу подвода тепла может быть *конвективной* – непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом, *контактной* – передача тепла от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего и *электрической* – с использованием токов высокой частоты. Также выделяют *распылительную* сушку, при которой твердые сухие частицы получают при испарении влаги из диспергируемого на мелкие капли раствора или суспензии.

В общем случае скорость сушки u определяют по уменьшению влажности материала dW на некоторый бесконечно малый промежуток времени $d\tau$:

$$u = \frac{dW}{d\tau}.$$

В производстве осажденных контактных масс используют туннельные, ленточные, распылительные сушилки, аппараты кипящего слоя, вращающиеся печи.

Прокаливание – одна из важнейших операций при изготовлении контактных масс. При прокаливании получают собственно активное вещество катализатора. Условия прокаливании (температура, время, среда) определяют средний размер диаметра пор и размер поверхности контакта. Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или превышающей температуру каталитической реакции. На этой стадии

применяют прокалочные печи с непосредственным обогревом катализатора нагретым воздухом или дымовыми газами, реакторы шахтного типа и др.

Схемы производства осажденных катализаторов различаются способами формовки. При сухой формовке применяют таблетирование, гранулирование, дробление материала. При влажной формовке используют метод коагуляции, экструзии.

3.4. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель

Преимуществами методов приготовления катализаторов, основанных на нанесении активного компонента на носитель, являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. В зависимости от механизма взаимодействия нанесенные катализаторы можно разделить на два больших класса, которые в дальнейшем будем называть "сорбционными" и "пропиточными". В случае сорбционных катализаторов в процессе приготовления имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности. В случае пропиточных катализаторов такое взаимодействие практически отсутствует и исходное соединение активного компонента находится в растворенном состоянии в порах носителя.

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных катализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

Характерным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по сечению

гранулы. Рядом исследователей принято деление нанесенных катализаторов на четыре основные типа: I - с равномерным распределением; II - "корочковый", у которых активный компонент сосредоточен у периферии гранул; III - активный компонент сосредоточен в центре гранулы (так называемый "яичный желток"); IV - активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна катализатора.

Оптимальная глубина нанесения платины зависит в основном от значения критерия, определяющего соотношение между скоростью реакции и скоростью диффузии. При малых значениях ($< 0,5$), когда реакция протекает в кинетической области, целесообразно наносить платину равномерно по всей внутренней поверхности зерна (см. тип I). Эффект от увеличения концентрации платины в наружных слоях зерна начинает сказываться при (>10). Приготовление так называемых корочковых катализаторов, содержащих активный компонент вблизи наружной поверхности зерна, целесообразно только в условиях высокой скорости реакции.

Для реакций, протекающих в кинетической области (малые значения), в ряде случаев целесообразно располагать активный компонент в центральной части зерна (см. тип III). При этом внешняя, лишенная активного компонента зона носителя может защищать активный компонент от ядов, кокса и т.д., снижать потери активного компонента при истирании катализатора.

Число вариантов распределения существенно увеличивается при переходе к катализаторам с бидисперсной структурой. Направленное чередование зон с разными активными компонентами может являться дополнительным резервом для управления селективностью реакций. Пример такого сложного многокомпонентного катализатора описан сотрудниками фирмы "Дженерал моторс", предложившими катализатор дожигания автомобильных выбросов, в котором у внешней поверхности

размещена платина (II тип распределения), далее по глубине зерна последовательно размещены зоны, содержащие рутений и палладий (распределение IV типа), и, наконец, равномерно по зерну размещен церий (I тип распределения).

Несмотря на разнообразие химического состава, для нанесенных металлооксидных катализаторов можно выделить основные особенности, обусловленные методом нанесения активного компонента: для сорбционного способа характерны высокая, близкая к атомарным, дисперсность частиц активного компонента, сохраняющаяся в широком диапазоне его содержания, и повышенная термостойкость, в случае биэлементных катализаторов.

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д.

От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны, прежде всего, с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей.

3.5 Формование, пористая структура и прочность гранул катализатора

Формование катализатора является одной из наиболее сложных операций. Методы грануляции можно разделить на три группы: 1) формование веществ, находящихся в жидкой фазе, - золь и смеси золь с гелеобразными или твердыми компонентами; 2) формование концентрированных пастообразных масс; 3) формование порошкообразных масс.

Жидкофазное формование. Выбор метода формования катализаторов зависит от свойств формуемой массы и требований, предъявляемых к продукту. Если формовки подлежит разбавленная масса, содержащая 10-20 мас.% твердой фазы, и катализатор используется в кипящем слое, то для грануляции используют "газофазную" формовку. Для этого золь тем или иным способом вводят в полую колонну, в которую одновременно подается теплоноситель (горячие дымовые газы, горячий воздух и т.п.). Этим способом образуются частицы размером до 120 мкм.

Жидкофазный способ грануляции позволяет получать более крупные сферические частицы.

Формование пастообразных масс. Формуемость пастообразных материалов, содержащих 30-70 мас.% твердой фазы, основана на способности материалов под влиянием механических воздействий изменять свои физико-механические свойства, в результате чего масса получает способность приобретать и сохранять придаваемую ей форму. Это свойство обусловлено содержанием в массе тиксотропной коллоидной фракции, которая при механическом воздействии снижает свою пластическую прочность и восстанавливает ее после снятия этого воздействия.

Формование порошкообразных масс. Грануляция порошкообразных масс может производиться несколькими способами. Наиболее употребительными являются окатывание и таблетирование.

Окатывание. Способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во

вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. В процессе грануляции при вращении рабочей части машины (барабана или тарелки) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Гранулирование методом окатывания можно осуществлять как сухим, так и влажным методом. Повышение прочности гранул порошкообразных материалов можно достигнуть также введением ряда поверхностно-активных веществ.

Таблетирование. При использовании метода таблетирования, под влиянием давления, приложенного извне, происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела - таблетки. Важным недостатком способа грануляции прессованием является быстрое изнашивание дорогостоящего пресс-инструмента.

3.6 Термическое разложение гидроксидов и солей и спекание катализаторов при термообработке

Активным компонентом оксидных катализаторов являются не гидроксиды, карбонаты, соли или другие соединения, а продукты их термического разложения или взаимодействия - соответствующие оксиды.

Текстура оксида, образующегося при прокаливании исходного вещества (величина поверхности и пористая структура), зависит от многих факторов: химической природы и текстуры исходных веществ, степени их чистоты от посторонних примесей, состава газовой среды, продолжительности и температуры нагрева.

Стадия термообработке при повышенных температурах часто сопровождается частичным спеканием. При этом происходит стабилизация структуры и фазового состава катализатора. Спекание в ряде случаев приводит к некоторому росту механической прочности, устранению снижающих селективность микропор и т.д.

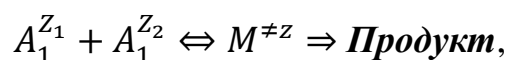
Лабораторная работа № 1.

Изучение влияния ионной силы раствора на кинетику протекания реакции малахитового зеленого с гидроксид-ионами

Цель работы: экспериментальная проверка применимости уравнения Бренстеда – Бьеррума к реакциям в водных растворах на примере взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами в присутствии солей.

Общие теоретические сведения

Ионная сила раствора J оказывает значительное влияние на константу скорости реакции между ионами:



где $J = 1/2 \sum z_i^2 C_i$ – ионная сила раствора (для разбавленных растворов молярности m_i примерно равны молярным концентрациям C_i); z_1, z_2 и z – заряды ионов A_1, A_2 и активированного комплекса M^{z} ; $z = z_1 + z_2$.

Зависимость константы скорости k реакции между ионами от коэффициентов активности f этих ионов в растворе выражается уравнением Бренстеда – Бьеррума:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{f_1 f_2}{f_{M^{z}}} \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости реакции для бесконечно разбавленного раствора, когда $f_1 = f_2 = f_{M^{z}} = 1$.

В разбавленных растворах согласно теории сильных электролитов коэффициент активности иона при 298 К:

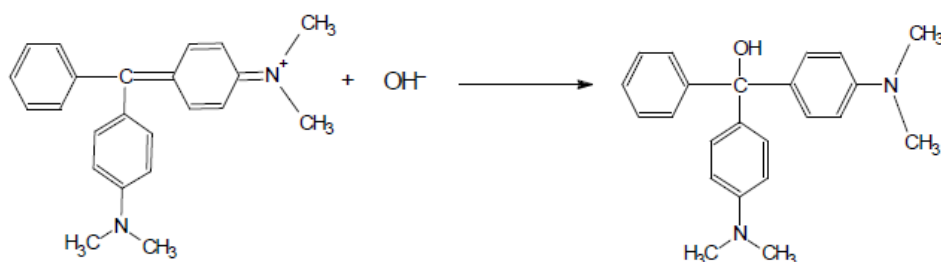
$$\lg f = -0,509 z^2 \frac{J^{1/2}}{1+J^{1/2}} \quad (2)$$

Подставляя $\lg f$ для ионов A_1 и A_2 и активированного комплекса из (2) в (1), получим:

$$\lg k = \lg k_0 + 1,018 z_1 z_2 \frac{J^{1/2}}{1+J^{1/2}} \quad (3)$$

Понятно, что график зависимости $\lg k$ от $J^{1/2} / (1+J^{1/2})$ должен быть линейным с тангенсом угла наклона $1,018 z_1 z_2$. Данный коэффициент может быть положительным или отрицательным в зависимости от величины и знака заряда реагирующих ионов. Скорость реакции, протекающей между ионами одинакового знака, увеличивается с ростом ионной силы раствора, в то время как скорость реакции, протекающей между ионами противоположного знака, уменьшается с увеличением ионной силы. Эти эффекты называются первичными солевыми эффектами.

В данной работе предполагается исследовать влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции на примере взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами в присутствии солей. В щелочной среде малахитовый зеленый превращается в бесцветную карбинольную форму:



В этой элементарной стадии происходит взаимодействие между катионом, образовавшимся в результате диссоциации в воде малахитового зеленого, с зарядом $z_1 = +1$ и гидроксид-ионом $z_2 = -1$. Для данной реакции согласно уравнению (3) теоретическое значение тангенса угла наклона прямой $\lg k = f \frac{J^{1/2}}{1+J^{1/2}}$ равно:

$$\operatorname{tg} \alpha_{\text{теор}} = -1,018.$$

Реактивы и оборудование

Фотоэлектроколориметр КФК-2, стеклянные кюветы $L = 1$ см,

термостат, пипетки, секундомер, два реакционных сосуда.

Водные растворы 0,02 н NaOH, 0,4 н KNO₃, раствор малахитового зеленого (оптическая плотность $D = 0,8 - 1,0$).

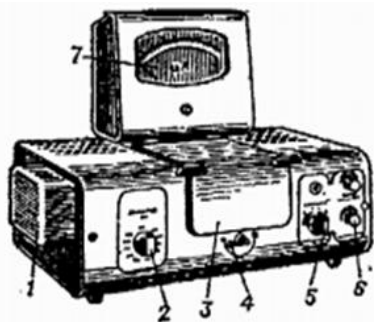
Порядок выполнения работы

Ознакомьтесь с инструкцией к прибору КФК

- 1 - осветитель;
- 2 - рукоятка ввода цветных светофильтров;
- 3 - кюветное отделение;
- 4 - рукоятка перемещения кювет;
- 5 - рукоятка (ввода фотоприемников в световой поток) «Чувствительность»;
- 6 - рукоятка настройки прибора на 100%-е пропускание;
- 7 - микроамперметр.

Рис. Схема фотоэлектроколориметра КФК-2

I. Колориметр включить в сеть за 15 мин до начала измерений. Во время прогрева крышка **1** кюветного отделения должна быть открыта, при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой поток.



II. Ввести необходимый по роду измерения цветной светофильтр (ручка 2).

III. Установить минимальную чувствительность прибора. Для этого при работе со светофильтрами, отмеченными *черным* цветом, ручку **3** установить в положение "**1**", отмеченное *черным* цветом. При работе со светофильтрами, которые отмечены *красным* цветом, ручку **3** установить в положение "**1**", отмеченное *красным* цветом. Ручку **4** установить в крайнее левое положение.

IV. В кюветодержатель поместить кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения. Рабочие поверхности кювет протереть перед каждым измерением. Налить жидкость до метки на

боковой стенке кюветы. Переключение кювет в световом потоке производить поворотом ручки **5** до упора.

V. Закрыть крышку кюветного отделения.

VI. По раствору сравнения ручками **3** и **4** установить 100 % пропускания по верхней шкале. Если потребуется, можно перейти к более высокой чувствительности ручкой **6**.

VII. Поворотом ручки **5** кювету с раствором сравнения заменить кюветой с исследуемым раствором, не открывая кюветного отделения. Снять показания по шкале **7**. Верхняя шкала – отсчет коэффициента пропускания, нижняя – оптическая плотность.

VIII. После окончания измерений вынуть кюветы из кюветодержателя, тщательно их промыть, вывести ручку **4** в крайнее левое положение, а ручку **3** в положение "**1**", выключить прибор из сети.

1. Для исследования влияния ионной силы раствора на скорость данной реакции провести пять кинетических опытов. Реакционную смесь приготовить в двух реакционных сосудах. В один налить растворы 0,02 н NaOH, 0,4 н KNO₃ и дистиллированную воду, а в другой – 10 мл раствора малахитового зеленого, имеющего оптическую плотность ~ 0,8 - 1,0 при толщине кюветы 1 см. Объемы реагентов, необходимые для приготовления реакционной смеси, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Объемы реагирующих веществ, мл

Раствор	Варианты				
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
0,02 н NaOH	5	5	5	5	5
0,4 н KNO ₃	5	4	3	2	1
Дистиллированная вода	0	1	2	3	4

3. Сосуды с растворами поместить в термостат при $t = 25^{\circ}\text{C}$ (если

опыт проводится при комнатной температуре, записать ее значение). Через 10–15 мин растворы смешать и энергично встряхнуть. Раствор реакционной смеси налить в кювету, в кювету сравнения поместить дистиллированную воду. Измерить оптическую плотность раствора через каждую минуту до значения $D = 0,1$ при длине волны $\lambda = 670$ нм и длине кюветы $l = 1$ см. Для каждого раствора провести 5–6 измерений, а для каждого опыта – два параллельных измерения оптической плотности реакционной смеси.

Обработка результатов измерений и содержание отчета

1. Концентрации NaOH и KNO₃ в реакционной смеси рассчитать по формуле

$$C = C_1 V_{1/20},$$

2. Ионную силу раствора рассчитать по уравнению:

$$J = \frac{1}{2} (C_{Na^+} + C_{OH^-} + C_{K^+} + C_{NO_3^-}),$$

так как $z^2 = 1^2 = 1$ (C, моль/л).

В данном случае вкладом раствора малахитового зеленого в ионную силу раствора можно пренебречь, так как его концентрация в реакционной смеси мала ($C \approx 10^{-5}$ моль/л). Кинетические данные для каждого измерения занести в таблицу 2.

Таблица 2

Экспериментальные результаты

№ вар.	C_{KNO_3} , моль/л	J	τ , с	D	$lg D$

3. Построить графики зависимости $lg D = f(\tau)$ для пяти опытов.

На основании опытных данных методом наименьших квадратов по программе “Static” рассчитать уравнения прямых $lg D = a + bx$ (указать коэффициент корреляции) и константу скорости реакции для каждого

опыта $k = -2,3 b$.

4. Результаты расчетов занести в таблицу 3.

Таблица 3

Расчётные данные

№ вар.	k , моль/(л*с)	$lg k$	$\frac{1}{J^2}(1 + \frac{1}{J^2})$

5. Построить график зависимости $lg k = f(\frac{1}{J^2}/(1 + \frac{1}{J^2}))$. По МНК рассчитать уравнение. Значение углового коэффициента сравнить с теоретически рассчитанным по уравнению. Рассчитать $lg k_0$ по уравнению прямой при $\frac{1}{J^2}/(1 + \frac{1}{J^2}) = 0$ и определить k_0 .

6. Сделать вывод о применимости уравнения Бренстеда – Бьеррума к описанию влияния ионной силы раствора на константу скорости реакции.

Контрольные вопросы

1. Что такое солевой эффект? В чем его сущность?
2. Как влияет изменение ионной силы раствора на скорость химической реакции между одноименно и разноименно заряженными ионами?
3. Как влияет ионная сила раствора на скорость реакции между веществами, находящимися в растворе в молекулярной форме?

Лабораторная работа № 2.

Приготовление катализатора методом пропитки

Цель работы является - приготовление катализатора методом пропитки носителя растворами солей, содержащими активный компонент.

Реактивы:

- носитель (γ - Al_2O_3 , цеолит и другие);
- соли металлов (сульфаты или нитраты);
- дистиллированная вода.

Посуда:

- мерные колбы вместимостью 1 л, 50 мл;
- цилиндр;
- фарфоровая чашка;
- весы;
- фарфоровая чашка.

Приборы:

- фотоэлектроколориметр КФК-2 (см. методику выполнения измерений в работе 1).

Ход работы.

По заданию преподавателя взвешивают на технических весах выбранный носитель в количестве 20 г. После чего его измельчают в фарфоровой ступке до диаметра шариков или гранул 2 мм. Измельчённый носитель отсеивают на ситах. Фракцию с соответствующим диаметром помещают в фарфоровую чашку для прокаливания при температуре 400°C в течение двух часов. После носитель охлаждают.

Для нанесения активного компонента на приготовленный носитель растворяют соль соответствующего металла в дистиллированной воде в количестве 1 литра. В этот раствор помещают носитель и оставляют на 24 часа при комнатной температуре пропитываться. Затем носитель сушат при температуре 200°C .

Активный компонент наносят в количестве от 0,5% до 5%, расчёт последнего проводится по формуле:

Для приготовления исходного раствора рассчитаем массу необходимой соли по формуле:

$$m_{\text{соли}} = \frac{m_{\text{носителя}} * \omega_{\text{соли}}}{\omega_{\text{носителя}}}$$

• Рассчитаем массу необходимой соли для приготовления раствора необходимой концентрации по формуле:

$$m_{\text{соли}} = \frac{m_{\text{соли}} * M_{\text{соли}}}{M_{\text{ме}}}$$

Для определения количества нанесенного активного компонента на носитель применяют метод фотоколориметрии.

Определение основано на измерении оптической плотности раствора до и после помещения в него носителя. Количество адсорбированного металла находят по разности концентраций двух растворов, которую находят по графику градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации металла в растворе.

Предварительно проводят выбор длины волны и толщины кюветы для измерения оптической плотности растворов. Для этого в пять мерных колб емкостью 50,0 мл помещают 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 и 25,0 мл исходного раствора соответствующего металла и доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют на фотоколориметре оптические плотности третьего раствора со всеми светофильтрами в кювете с толщиной $l = 1$ см относительно дистиллированной воды. Выбирают светофильтр, при котором оптическая плотность имеет наибольшее значение.

Подбирают кювету таким образом, чтобы измеряемые значения оптических плотностей приготовленных растворов с выбранным светофильтром укладывались в диапазон от 0,12 до 1,2.

Измеряют оптические плотности приготовленных растворов при выбранном светофильтре и в кювете с оптимальной длиной оптического

пути. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации металла.

Для определения концентрации металла в растворе его соли в мерную колбу емкостью 50,0 мл вводят аликвоту (5,0 – 10,0 мл) анализируемого раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор фотометрируют при тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, находят количество металла в растворе.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества могут использоваться в качестве носителя?
2. Какие способы приготовления катализаторов Вы знаете?
3. Требования, предъявляемые к носителям?

Лабораторная работа № 3.

Определение константы скорости гетерогенной реакции

Цель работы: познакомиться с особенностями кинетики гетерогенных химических реакций на примере взаимодействия мрамора с соляной кислотой.

Общие теоретические сведения

Характерной особенностью гетерогенных реакций является влияние на их скорость факторов диффузионного характера: величины реагирующей поверхности и скорости перемешивания (обновление раствора вблизи реагирующей поверхности). В связи с этим при проведении опыта необходимо следить, чтобы скорость вращения мешалки и глубина погружения твердой фазы были постоянными.

Взаимодействие мрамора с раствором соляной кислоты протекает по уравнению



О скорости этой реакции можно судить по убыли концентрации соляной кислоты, содержание которой легко определить титрованием.

Реактивы и оборудование

Реакционный стакан; мешалка; колба для титрования; бюретка; пипетки; мраморный цилиндр.

Растворы: 0,1 н HCl; 0,1 н NaOH; индикатор – метиловый оранжевый.

Порядок выполнения работы

1. Налить в реакционный стакан 150 мл HCl и поставить на магнитную мешалку. Определить концентрацию кислоты, оттитровав 10 мл пробы щелочью.

2. Включить мешалку и опустить мраморный цилиндр в реакционный стакан, записав время начала реакции.

3. С интервалом 2 мин взять пробы раствора кислоты и оттитровать

щелочью (не менее 10–12 проб) в присутствии индикатора.

Обработка результатов измерений и содержание отчета

1. Экспериментальные данные занести в таблицу 1.

Таблица 1

Экспериментальные результаты

№ опыта	Время от начала опыта τ, мин	$C_{НСь}$ моль/л	k, мин⁻¹	$k_{ср}$, мин⁻¹

2. Рассчитать константу скорости гетерогенной реакции для каждого момента времени по формуле

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

где C_0 , C – начальная и текущая концентрации раствора HCl (z -экв/л).

3. Рассчитать $k_{ср}$, стандартное отклонение и коэффициент вариации.
4. Построить график зависимости $\ln C = f(\tau)$, рассчитать уравнение и константу скорости реакции.
5. Сделать вывод о подчинении скорости реакции кинетическому уравнению первого порядка.

Контрольные вопросы

1. Какие признаки взяты за основу классификации реакций в химической кинетике?
2. Как можно определить область протекания реакции?
3. Предложите методику эксперимента, позволяющую изучить влияние площади поверхности раздела фаз на скорость реакции.

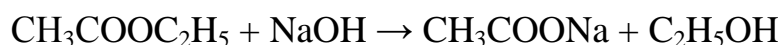
Лабораторная работа № 4.

Изучение скорости реакции омыления эфира и определение энергии активации

Цель работы: определить константу скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира едким натром при двух температурах и рассчитать энергию активации.

Общие теоретические сведения

Реакция омыления уксусноэтилового эфира едким натром в водном растворе:



протекает при небольшом избытке щелочи по второму порядку.

Для вычисления константы скорости практически необратимой реакции второго порядка используется формула (1)

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (1)$$

Вариант 1 выполнения измерений концентраций

Необходимые для вычислений концентрации реагентов определяют посредством титрования одинаковых проб (10 мл) реакционной смеси раствором соляной кислоты с точно установленной концентрацией N_k . Пробы отбирают в различные моменты времени от начала реакции.

Обозначим через V_0 , V_t , V_∞ соответственно объемы кислоты в мл, идущие на нейтрализацию щелочи в пробе до начала реакции, в момент времени t и по окончании реакции. Тогда $a = V_0 \cdot N_k$ – исходное число молей щелочи в пробе. Так как на омыление 1 моля эфира расходуется 1 моль щелочи, то величина $b = (V_0 - V_\infty)N_k$ – исходное число молей эфира в пробе. Количество прореагировавшей щелочи или эфира к данному моменту времени $x = (V_0 - V_t)N_k$. И таким образом, $(a - x) = V_t \cdot N_k$ есть число молей щелочи в пробе в момент времени t , и, соответственно, $(b - x) = (V_t - V_\infty) N_k$ – число молей эфира в тот же момент времени. Количество

не прореагировавшей (избыточной) щелочи в конце реакции – $(a - b) = V_{\infty} \cdot N_k$. Подставив полученные значения в уравнение (1) и приняв во внимание объем пробы, взятой для титрования (10 мл), получим:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot V_{\infty} \cdot N_k} \lg \frac{V_t(V_0 - V_{\infty})}{V_0(V_t - V_{\infty})}. \quad (2)$$

Определяют константу скорости реакции омыления эфира при двух температурах, соответственно k_{T_1} и k_{T_2} . Зная эти константы, не трудно рассчитать энергию активации реакции по уравнению:

$$E^{\ddagger} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} * \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (3)$$

где k_{T_2} и k_{T_1} – константы скорости реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль*град.

Реактивы и оборудование

250 мл мерная колба; секундомер; колба для титрования; пипетка; термостат. Растворы: 5 мл этилацетата; 50 мл раствор 1/40н щелочи; 0,01н раствор HCl; фенолфталеин.

Порядок выполнения работы

1. В мерную колбу на 250 мл налить пипеткой 5 мл этилацетата и разбавить дистиллированной водой до метки. В другую колбу (не мерную) налить пипеткой 50 мл раствора 1/40н щелочи. Обе колбы закрыть пробками и выдержать некоторое время при заданной температуре в термостате. После этого в колбу со щелочью налить раствор эфира и тщательно перемешать. Момент сливания растворов является началом реакции. Из реакционной смеси быстро отобрать пробу 10 мл и внести ее в колбу для титрования с охлажденной до 0°C водой (ответить, для чего используют при титровании охлажденную воду). Титровать 0,01н раствором HCl с фенолфталеином до исчезновения розового окрашивания. Объем кислоты V_t , пошедший на титрование, записывать. Поскольку по мере хода реакции скорость ее убывает, последующие пробы отбирать через 5, 15, 30, 50, 75 и 105 минут от начала опыта. Реакционная смесь

содержит щелочь, поэтому она должна быть закрыта пробкой, колбу открывают только на время отбора пробы.

2. Реакция омыления эфира заканчивается примерно через сутки. Для ускорения реакции и определения величины V_{∞} отдельную порцию раствора нагреть на водяной бане (70-800С) в течение 30 минут (нагревание проводят параллельно с основным опытом). Нагревание должно проводиться в колбе с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. После охлаждения до комнатной температуры пробу объемом 10 мл оттитровать раствором HCl.

Обработка результатов измерений и содержание отчета

1. Экспериментальные данные занести в таблицу 1.

Таблица 1

№ измерения	Время от начала реакции, мин.	Объём кислоты V_t , мл	$V_t - V_{\infty}$	$V_0 - V_{\infty}$	k_t	$k_{cp.}$

2. Рассчитать константы скорости реакции (k_t) для различных моментов времени, кроме $t=0$, вычислить $k_{cp.}$. Опыт проводить при двух температурах и определить энергию активации по формуле (2).

Вариант 2 выполнения измерений концентраций

В этом варианте используют метод pH-метрии со стеклянным электродом.

Стеклянный электрод – ион-селективный по отношению к ионам водорода, находящимся в растворе. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода следующим образом:

$$E_{ст} = E_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{ст}^0 - b pH, \quad (4)$$

где $pH = -lg a_{H^+}$, $a b = RT \ln \frac{10}{F}$

Так как ионное произведение воды $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$ величина постоянная при некоторой температуре, то активность ионов водорода будет связана с активностью гидроксид-ионов и выражение для потенциала электрода будет

$$E_{cm} = E_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} = E_{cm}^0 - b_0 \ln a_{OH^-} \quad (5)$$

Учитывая уравнение связи активности иона с его концентрацией, получим:

$$E_{cm} = E_{cm}'^0 - b_0 \ln(\gamma_{OH^-} c_{OH^-}), \quad (6)$$

$$\text{где } b_0 = \frac{RT}{F} \text{ и } E_{cm}'^0 = E_{cm}^0 + b_0 \ln K_w$$

Таким образом, для определения концентрации гидроксид-ионов некоторого раствора можно составить цепь, состоящую из стеклянного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого сохраняется постоянным в ходе эксперимента. В современной практике в качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Тогда мы можем записать выражение для электродвижущей силы (ЭДС) всей цепи.

$$E = E_{cm} - E_{ХСЭ} = E_{cm}'^0 - b \ln(\gamma_{OH^-} c_{OH^-}) - E_{ХСЭ} \quad (7)$$

Следовательно, потенциал такого элемента будет линейен относительно концентрации гидроксид-ионов при постоянном коэффициенте активности гидроксид-ионов. Согласно правилу ионной силы последнее условие будет соблюдаться при постоянной ионной силе раствора. При проведении реакции омыления эфира в водном растворе при невысоких концентрациях компонентов общее количество ионов в растворе и их зарядность будет сохраняться (практически в растворе будет происходить замена гидроксид-ионов на ацетат-ионы), поэтому ионная сила раствора также будет оставаться постоянной.

Можно выразить $\ln c_{OH^-}$ из выражения (6) и подставить в выражение (5), тогда, сократив величины, остающиеся постоянными в ходе опыта, и выразив измеряемую разность потенциалов, получим простое выражение

$$E_{cmt} = E_0 + k_1 b_0 t \quad (8)$$

где E_{cmt} – измеряемая разность потенциалов в момент времени t от начала опыта, E_0 – разность потенциалов в начальный момент времени.

Следовательно, измеряемая разность потенциалов должна изменяться линейно с течением времени. Построив график в соответствующих координатах, по тангенсу угла наклона можно определить k_t .

$$k_t = \frac{tg\alpha}{b_0} \quad (9)$$

а константу скорости реакции – по уравнению

$$k = \frac{k_t}{c_{эф}} \quad (10)$$

Прямолинейность полученного графика будет указывать на первый порядок реакции по гидроксид-иону. При значении рН раствора менее 9 будет наблюдаться отклонение графика от линейности. Это связано с гидролизом образующегося ацетата натрия, поэтому для определения константы скорости реакции следует использовать только прямолинейный участок графика.

В ходе выполнения работы проводят 2-3 опыта при разных температурах в интервале от комнатной температуры до 35°C (столь невысокое значение верхней границы температуры связано с ограниченным интервалом линейности характеристики стеклянного электрода при повышенных температурах).

При выполнении работы отобрать пипеткой необходимый объем чистого эфира и добавить его прямо в предварительно термостатированный раствор щелочи. При этом не произойдет ощутимого изменения температуры раствора, так как объем раствора щелочи (следовательно, его теплоемкость) намного больше необходимого количества эфира.

Так как стеклянный электрод приходит к равновесию довольно долго, то термостатировать ячейку с раствором щелочи следует прямо с установленными электродами. Во время термостатирования потенциал

электрода приходит к стабильным значениям и последующее постепенное изменение концентрации щелочи в ходе реакции не приводит к значимым погрешностям, которые связаны с неравновесными условиями его измерения.

Реактивы и оборудование

- центральный контролер;
- модуль «Электрохимия» в комплекте со стеклянным и хлоридсеребряным электродами;
- модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 100 см³), мешалкой и датчиком температуры; Лабораторная посуда.

Растворы: Раствор гидроксида натрия или калия 0.01 М, ацетоуксусный эфир; дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Термостат наполняют дистиллированной водой (примерно 100 см³) и устанавливают в него стаканчик с 50 см³ предварительно приготовленного раствора щелочи (0.01М). Термостат закрывают крышкой и устанавливают стеклянный и хлоридсеребряный электроды и термодатчик.
2. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.
3. Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (в первом опыте в этом нет необходимости). Обеспечивают перемешивание раствора в ячейке и, когда температура ячейки установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего пункта.
4. Отбирают пипеткой предварительно рассчитанный объем ацетоуксусного эфира (эфир должен быть взят, по крайней мере, в десятикратном избытке) и вливают его в ячейку. С этого момента начинают отсчет времени опыта.

5. Прекращают перемешивание раствора в ячейке и проводят измерение ЭДС составленного гальванического элемента (E) в течение 10 минут с интервалом в одну минуту.

Обработка результатов измерений и содержание отчета

1. Построить график в координатах $E - t$ и определить тангенс его угла наклона, рассчитать константу скорости реакции.

2. Провести опыт при другой температуре.

3. По значениям констант скоростей реакции при разных температурах рассчитать ее энергию активации и сравнить полученное значение со справочными данными.

Контрольные вопросы

1. В чём сущность ионообменной адсорбции?
2. Какие вещества называются катионитами и анионитами?
3. В чём сущность гидролитической адсорбции?
4. Как можно сразу получить воду, очищенную от катионов и анионов?

Лабораторная работа № 5.

Определение порядка гомогенной химической реакции и зависимости ее скорости от концентрации катализатора

Цель работы: научиться находить среднее значение порядка реакции, на основании значения периода полураспада

Общие теоретические сведения

В работе исследуется реакция между персульфатом аммония и йодистым калием



Порядок данной реакции определяется по зависимости периода полураспада от начальной концентрации реагента. Период полураспада фиксируется по изменению окраски раствора, которое вызывает находящийся в растворе крахмал, являющийся индикатором на свободный йод.

Чтобы изменение окраски происходило через $\tau = \tau_{1/2}$ после начала реакции (7.1), ровно половина выделяющегося йода связывается с помощью добавляемого в пробирку строго определенного количества тиосульфата натрия



Реактивы и оборудование

Мерная колба; секундомер; пробирки.

Растворы: раствор крахмала; персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; йодистый калий.

Порядок выполнения работы

1. Для опытов готовятся растворы заданной концентрации (0,2M; M – молярность, моль/л) (табл. 1). К раствору крахмала, находящемуся в пробирке, добавляют V_1 мл раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, V_2 мл раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, V_3 мл дистиллированной воды. В отдельную пробирку наливают V_4 мл раствора КJ. Для осуществления реакции (1) раствор йодистого калия быстро вливают в первую пробирку и

включают секундомер. По времени изменения окраски раствора во всем объеме фиксируют период полураспада.

2. Найденные значения периода полураспада записывают в табл.1 и вычисляют порядок реакции для четырех пар концентраций 0,05 и 0,04; 0,04 и 0,03; 0,03 и 0,02; 0,05 и 0,02. Рассчитывают среднее значение порядка реакции.

Таблица 1

Исходная конц. $C_0=0,5$ C_{KJ} $=C_{(NH_4)_2S_2O_8}$, моль/л	1-ая пробирка				2-ая пробирка а	$\tau_{1/2}$, с
	Крахмал, число капель	$(NH_4)_2S_2O_8$ V_1 , мл	$Na_2S_2O_3$ V_2 , мл	дистил. вода V_3 , мл	KJ V_4 , мл	
0,04	7-10	5	5	0	10	
0,03	7-10	4	4	4	8	
0,02	7-10	3	3	8	6	
0,05	7-10	2	2	12	4	

3. Затем переходят к изучению влияния концентрации катализатора на скорость реакции. В качестве катализатора используют раствор $CuSO_4$. Для опытов, порядок проведения которых аналогичен предыдущим, выбирают раствор с определенной исходной концентрацией реагентов (например, $C_0 = 0,03$ моль/л). Смешивание веществ проводят в соответствии с табл.2.

Таблица 2

Исходная конц. $C_0=0,5C_{KJ}$ $=C_{(NH_4)_2S_2O_8}$	1-ая пробирка					2-ая пробирка а	$\tau_{1/2}$, с
	Крахма л,	$(NH_4)_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_3$ V_2 , мл	дистил. вода	$CuSO_4$ V_4 ,	KJ V_5 ,мл	

208, моль/л	число капель	V_1 , мл		V_3 , мл	мл		
0,03	7-10	3	3	8	0,1	6	
0,03	7-10	3	3	8	0,2	6	
0,03	7-10	3	3	8	0,3	6	

4. Принимая во внимание, что порядок реакции с участием катализатора в данном случае не изменяется, находят величину константы скорости по уравнению (3) для трех опытов с катализатором и одного опыта без катализатора при той же исходной концентрации реагентов (0,03 моль/л). По результатам опытов строится график зависимости скорости реакции, рассчитываемой по уравнению (4), от концентрации катализатора в растворе, равной

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1}}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (3)$$

$$\vartheta = -\frac{dC_i}{d\tau} = kC_i^n. \quad (4)$$

$$C_{\text{CuSO}_4} = C_{\text{CuSO}_4}^0 \frac{V}{\sum V_i} \quad (5)$$

где $C_{\text{CuSO}_4}^0$ – исходная концентрация катализатора (0,01M); V – объем катализатора CuSO_4 (0,1; 0,2 и 0,3 мл); V_i – объемы растворов реагентов ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O , CuSO_4 и KJ), мл.

Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью гомогенной химической реакции?
2. Что называется порядком химической реакции? Чем порядок отличается от молекулярности?
3. Получите уравнения зависимости концентрации от времени для реакций разных порядков.
4. Получите уравнения для связи периода полураспада с исходной концентрацией в реакциях разного порядка.
5. Что такое катализ? Какими особенностями он обладает?

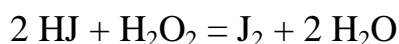
Лабораторная работа № 6.

Определение константы скорости реакции первого порядка

Цель работы: ознакомиться с закономерностями протекания гомогенных реакций на примере окисления иодид-ионов пероксидом водорода и определить константу скорости реакции расчетным методом.

Общие теоретические сведения

Скорость окисления иодид-ионов пероксидом водорода в кислой среде определяется скоростью реакции:

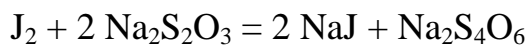


Поскольку концентрация ионов H^+ постоянна (кислота вводится в большом избытке), скорость реакции зависит только от концентрации пероксида водорода:

$$\bar{\vartheta} = -\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = kC_{\text{H}_2\text{O}_2}; \quad k = -\frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (1)$$

где ϑ – скорость реакции, [концентрация]/[время]; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ – концентрация пероксида водорода, [концентрация] в начальный момент времени; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – концентрация пероксида водорода, [концентрация]; k – константа скорости реакции, [время⁻¹].

За скоростью реакции можно следить, отмечая время, за которое образовавшийся I_2 прореагирует с определенным количеством тиосульфата натрия в разные промежутки времени от начала реакции:



По этой реакции иодид-ионы возвращаются в реакционную смесь.

Реактивы и оборудование

Секундомер; пипетки 20 и 10 мл; колба коническая 500 мл; бюретка; мерный цилиндр. КJ (сухой), 1 М раствор H_2SO_4 ; 0,1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,1 н раствор H_2O_2 ; раствор крахмала 1%-й.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить раствор, смешав 2 г КJ с 400 мл воды, прибавить к нему 20 мл 1 н раствора H_2SO_4 .

2. К приготовленной смеси прибавить из бюретки 0,5 мл раствора тиосульфата натрия, немного крахмала и быстро влить 10,0 мл раствора пероксида водорода.

3. В момент появления синего окрашивания включить секундомер и не выключать его до окончания работы.

4. Быстро влить в смесь 0,5 мл раствора тиосульфата натрия и отметить время появления синей окраски. Повторить то же самое 10 – 12 раз, вливая после каждого посинения раствора по 0,5 мл раствора тиосульфата натрия.

Обработка результатов измерений и содержание отчета

Экспериментальные данные внести в таблицу

Экспериментальные результаты

№ измерения	τ , с	V_{τ} , мл	k , с ⁻¹	k_{cp} , с ⁻¹

1. Рассчитать константу скорости реакции первого порядка для каждого промежутка времени:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a-0,5}{a-V_{\tau}} \quad (2)$$

где a – объем раствора H_2O_2 (мл); V_{τ} – объем добавленного к моменту времени τ раствора $Na_2S_2O_3$ (мл).

2. Рассчитать k_{cp} , стандартное отклонение и коэффициент вариации.

3. Сделать вывод по работе.

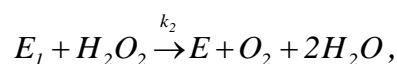
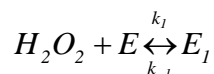
Контрольные вопросы

1. Дайте определение скорости химической реакции. Какие факторы влияют на скорость и константу скорости реакции?

2. Запишите основной закон кинетики. Каков физический смысл константы скорости реакции?

**Задачи по курсу промышленный катализ и технологии
катализаторов**

Задача 1. Каталитическое разложение H_2O_2 в водных растворах в присутствии фермента каталазы (E) происходит по схеме:

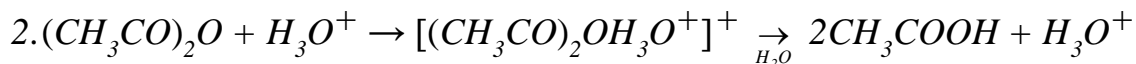


в которой символом E_1 обозначен нестабильный интермедиат. Найти порядок реакции по концентрации перекиси водорода и фермента. Найти скорость реакции при $H_2O_2 = 0,01 \text{ M}$; $k_1 = k_2 = 100 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$; $k_{-1} = 10^{-1} \text{ c}^{-1}$. Концентрацию фермента принять равной 10^{-7} M .

Задача 2. Гидролиз уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ происходит при взаимодействии с OH^- :



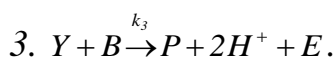
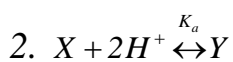
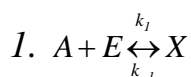
Катализатором гидролиза уксусного ангидрида является H_3O^+ .



Эффективная константа кислотного гидролиза k_2 равна $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

При каком рН водного раствора уксусный ангидрид будет наиболее устойчив?

Задача 3. Найти выражение для стационарной скорости протекания гомогенной каталитической реакции $A + B \rightarrow P$, если ее механизм описывается схемой:



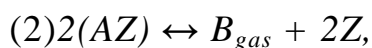
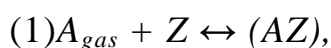
Известно, что равновесия в первой и второй стадиях устанавливаются быстро, и константа кислотной диссоциации Y равна K_a .

Задача 4. Адсорбция азота на слюде при 90 К описывается изотермой Лэнгмюра. При давлениях 5 и 10 бар величина адсорбции (в мм^3 при стандартных условиях) составляет 18 и 30 соответственно. Найти максимальное количество азота, которое может адсорбироваться при этой температуре?

Задача 5. Энергия активации для прыжка из одной элементарной ячейки поверхности в другую элементарную ячейку $E_a=20$ ккал/моль. Оценить на какое расстояние в среднем сместиться адсорбированная частица за 10 с при температуре 400 К.

Задача 6. Двухатомная молекула может при адсорбции ориентироваться параллельно поверхности, занимая два места, и перпендикулярно, занимая одно адсорбированное место. В духе модели Лэнгмюра вывести уравнение изотермы адсорбции.

Задача 7. Реакция $2A_{gas} \leftrightarrow B_{gas}$ идет по схеме:



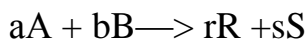
где Z – пустая ячейка. Предполагая, что лимитирующей является вторая стадия, установить соотношение между скоростями прямой и обратной реакции.

Задача 8. Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow B$ скорость реакции, измеренная в проточно-циркуляционной установке, равна $0,2 \text{ см}^3 \text{ н.у./г-кат.}\cdot\text{с}$ при $P_A = 0,25 \text{ атм}$. Определить загрузку катализатора в реактор идеального вытеснения, чтобы достичь степени превращения 50% при скорости потока газа 50 л/час.

Вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Чем различаются определения скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций?

2. Как взаимосвязаны между собой реальные скорости образования или расходования отдельных участников реакции



3. Что такое частный порядок реакции по компоненту J? Как взаимосвязаны частные порядки по разным компонентам и общий порядок реакции?

4. Какие реакции называют простыми, формально простыми, сложными?

5. Как составляют кинетические уравнения простых реакций?

6. Как составляют кинетические уравнения сложных реакций: а) с известным механизмом реакции; б) с неизвестным механизмом реакции?

7. Для реакции n-го порядка

$nA \longrightarrow$ Продукты экспериментально получена зависимость концентрации реагента от времени проведения реакции в периодическом реакторе при постоянной температуре:

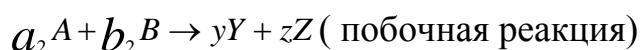
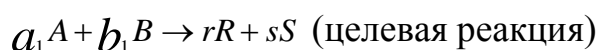
τ , мин0	1	2	3	4	5
c_A , кмоль/ M^32,00	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31

Определите порядок реакции и вычислите константу скорости.

8. Почему эффективность повышения температуры как средства относительного увеличения скорости реакции, выше при низких температурах, чем при высоких?

9. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для двух параллельных реакций одинакового порядка.

10. Две параллельные реакции



характеризуются следующими кинетическими уравнениями:

$$\omega_{rA,цел} = k_1 c_A^{0,8} c_B^{1,54}, \omega_{rA,поб} = k_1 c_A^{1,5} c_B^{0,25} \quad \text{и} \quad \text{энергиями} \quad \text{активации}$$

$E_1 = 45 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 65 \text{ кДж/моль}$. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций: а) от концентрации реагента А; б) от концентрации реагента В; в) от температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса на основе проведенного анализа?

11. Две параллельные реакции характеризуются одинаковым порядком и различными значениями энергии активации: энергия активации целевой реакции равна 84 кДж/моль, энергия активации побочной реакции – 45 кДж/моль. Как повлияет увеличение температуры на дифференциальную селективность? Во сколько раз изменится дифференциальная селективность φ при увеличении температуры проведения реакции со 100 до 500°C?

12. В чем заключается главная кинетическая особенность гетерогенных химических процессов?

13. Какой смысл вкладывается в понятия «кинетическая область гетерогенного процесса», «диффузионная область»?

14. Как увеличить коэффициент массопередачи на стадии внешней диффузии?

15. Сформулируйте основные свойства лимитирующей стадии.

16. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса, экспериментально изучая влияние температуры на скорость образования продуктов в ходе этого процесса?

17. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса в системе «газ – твердое тело», используя теоретические зависимости между временем пребывания в реакторе и степенью превращения твердой фазы для различных областей протекания гетерогенного процесса?

18. Какие вещества называются катализаторами?
19. В чем заключается природа действия катализаторов?
20. Может ли катализатор сместить равновесие химической реакции?
21. Перечислите основные технологические характеристики твердых катализаторов и дайте их определения.
22. Какие отрицательные последствия может вызвать протекание каталитической реакции на твердом катализаторе во внешнедиффузионной области?
23. Почему кажущаяся энергия активации каталитической реакции, как правило, ниже истинной энергии активации?

Вопросы к курсу «Промышленный катализ и технология катализаторов»

1. Общие понятия о катализе и катализаторах. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Основные характеристики катализаторов.

2. Расскажите в чем суть теорий катализа? Назовите основные положения теорий катализа.

3. Как влияет катализатор на энергию активации и скорость реакции? Адсорбция и хемосорбция в гетерогенном катализе и методы их исследования.

4. Стадии гетерогенного катализа. Влияние внешней и внутренней диффузии на скорость реакций.

5. Градиент температуры внутри гранул катализатора. Формальные кинетические модели каталитических реакций.

6. Кислотный катализ. Кислотные центры и их участие в реакциях.

7. Карбокатионы. Их образование, свойства. Типы катализируемых реакций.

8. Окислительно-восстановительный катализ. Катализ на металлах и полупроводниках. Активность и дисперсность металлов.

9. Металлические катализаторы. Теория валентной связи. Зонные модели.

10. Координационно-комплексный катализ. Бифункциональные катализаторы и природа их действия.

11. Промышленные гетерогенные катализаторы и их характеристики. Понятие об активном комплексе и матрице. Промотирование катализаторов.

12. Классификация промышленных катализаторов и их применение в нефте- и газопереработке. Дезактивация катализаторов. Регенерация катализаторов.

13. Методы определения основных характеристик твердых катализаторов.
14. Краткая характеристика активной окиси алюминия, активных углей и аморфных алюмосиликатов.
15. Цеолиты, цеолитсодержащие катализаторы, их строение, химический состав, свойства.
16. Оксидные катализаторы и катализируемые ими реакции.
17. Бифункциональные катализаторы. Используемые носители, промоторы, катализируемые реакции.
18. Синтез и производство аморфных алюмосиликатов.
19. Синтез и производство активной окиси алюминия.
20. Синтез и производство цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов.
21. Технология получения бифункциональных катализаторов.
22. Важнейшие каталитические реакции и катализаторы. Природа действия катализаторов.
23. Применение физической адсорбции для определения величины поверхности катализаторов.
24. Требования, предъявляемые к катализаторам.
25. Весовой, объемный и динамический методы определения удельной поверхности катализатора.
26. Синтез катализаторов, носителей и адсорбентов, основанный на осаждении.
27. Приготовление катализаторов методом механического смешения компонентов.
28. Механизм взаимодействия между частицами твердых веществ при приготовлении катализаторов.
29. Определение активности катализаторов.

30. Общие закономерности и индивидуальные особенности формирования гидроксидов металлов. Основные носители, используемые в катализе.

31. Адсорбционный метод определения радиуса пор катализаторов.

32. Методы приготовления катализаторов нанесением.

33. Изучение кислотных и основных свойств катализаторов.

34. Пропиточные и сорбционные катализаторы. Влияние природы исходного соединения и носителя на активность катализаторов.

35. Методы определения концентрации, силы и типов кислотных центров катализаторов.

36. Плавленные и скелетные контактные массы. Цеолитные катализаторы.

37. Проточный, импульсный и безградиентный проточно-циркуляционный метод определения активности катализаторов.

38. Характеристики и способы производства важнейших носителей.

39. Классификация изотермы адсорбции. Метод БЭТ.

40. Получение и свойства катализаторов очистки газов. Основные требования к катализаторам газоочистки. Общие сведения.

41. Оксидные катализаторы. Нанесенные оксидные катализаторы. Сложные многокомпонентные оксидные катализаторы регулярного строения. Нанесенные металлические и смешанные катализаторы.

42. Катализаторы на металлических носителях. Катализаторы на пористых монолитных керамических носителях. Катализаторы на волокнистых носителях.

43. Катализаторы глубокого окисления органических соединений. Влияние строения органических соединений.

44. Окисление предельных и ароматических углеводородов.

45. Окисление смесей углеводородов с другими соединениями. Окисление непредельных соединений.

46. Окисление кислородсодержащих органических соединений (спиртов, кетонов, альдегидов и ангидридов кислот).
47. Окисление органических соединений, содержащих гетероатомы (азот-, хлор- и фосфорсодержащих).
48. Влияние ядов на процессы очистки промышленных газов.
49. Катализаторы очистки газов от оксидов азота и углерода.
50. Физико-химические методы исследования катализаторов (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия, электронная микроскопия, порометрия, газожидкостная хроматография, термопрограммированная десорбция).
51. Влияние состояния поверхности катализаторов на их активность в процессах обезвреживания газов.
52. Методы снижения количества вредных веществ в выхлопных газах (каталитический, термический, термокatalитический, сорбционные и сорбционнокаталитические методы).
53. Кинетические аспекты селективности. Выражение селективности. Влияние разных факторов на селективность.
54. Основные методы приготовления катализаторов.
55. Проблемы макрокинетики в катализе. Процессы переноса в каталитических реакциях.
56. Ограничения в применении каталитического метода обезвреживания газов.
57. Каталитические яды.
58. Использование новых методов анализа для исследования каталитических характеристик.
59. Расчет количества катализатора, необходимого для обезвреживания газа.
60. Факторы, влияющие на глубину каталитической очистки промышленных газовых выбросов. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде.

Список литературы

1. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт ; пер. с англ. В. И. Ролдугина. - Долгопрудный : Интеллект, 2010. - 500 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа, «Гилем», 2002, 672 с.
3. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов органических веществ и нефтепереработки. СПб. Химиздат, 2005.- 912 с.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа [Текст] : учеб. пособие для студентов хим. фак. ун-тов, обучающихся по специальности 011000 "Химия" и направлению 510500 "Химия" / В. М. Байрамов ; - М. : Академия, 2003. – 251 с.
5. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Технология катализаторов. Часть I. Методы приготовления катализаторов. Учебное пособие. – Томск, из-во ТПУ, 2008. - 50с.
6. Коробочкин В.В. Технология катализаторов. Часть II. Технологические схемы приготовления промышленных катализаторов. Учебное пособие. – Томск, из-во ТПУ, 2008. - 89с.
7. Калинина Т.А., Реутова О.А. Физическая химия: Практикум для студентов химического факультета. Часть 4. Кинетика и катализ. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 48 с.
8. Буланова А.В. Физическая химия. Часть II. Кинетика и катализ: лабораторный практикум. – Самара : Изд-во «Универс-групп», 2006. – 35 с.
9. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие для студентов хим. фак. ун-тов, обучающихся по специальности 011000 "Химия" и направлению 510500 "Химия" / В. М. Байрамов ; под ред. В. В. Лунина. - Москва: Академия, 2003. - 251 с.
10. Комаров В.С. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: Монография / В. С. Комаров, С. В. Бесараб. - 1. - Москва: ООО "Научно-издательский центр ИНФРА-М", 2016. - 203 с.

Учебное издание

Ромаденкина Светлана Борисовна,
Кузьмина Раиса Ивановна,
Аниськова Татьяна Владимировна

**Катализаторы и каталитические процессы химической
технологии топлив**

Учебное пособие

для студентов Института химии, обучающихся по направлению
18.03.01 Химическая технология

Редактор

Корректор

Подписано в печать

Формат

Бумага

Усл. печ.

Тираж

Издательство Саратовского университета,
410012, г. Саратов, Астраханская, 83