Лекція 1

Основні поняття хімічної технології.

Хімічна технологія—це наука про методи і процеси переробки сировини у предмети споживання і засоби виробництва.

Сукупність основних факторів (параметрів), які впливають на швидкість процесу, вихід і якість продукту називають технологічним режимом. Для більшості хіміко-технологічних процесів основними параметрами режиму є температура, тиск, застосування каталізаторів і їх активність, концентрація взаємодіючих речовин, спосіб і степінь перемішування реагентів.

Параметри технологічного режиму визначають принципи конструювання відповідних реакторів. Оптимальному значенню параметрів технологічного режиму відповідає максимальна продуктивність апаратів і продуктивність праці обслуговуючого персоналу. Тому характер і значення параметрів технологічного режиму покладені в основу класифікації хіміко-технологічних процесів. Однак параметрів дуже багато, тому вибирають ті, які мають вирішальний вплив. На конструкцію реакторів і швидкість процесів сильно впливають спосіб і степінь перемішування реагентів. В свою чергу спосіб і інтенсивність перемішування реагуючих мас залежить від агрегатного стану останніх. Власне агрегатний стан перероблюваних речовин визначає способи їх технологічної переробки і принципи конструювання апаратів. Тому при вивченні загальних закономірностей хімічної технології прийнято ділити процеси і відповідні їм реактори перш за все по агрегатному (фазовому) стану взаємодіючих речовин.

По цій ознаці всі системи взаємодіючих речовин і відповідні їм технологічні процеси діляться на однорідні, або гомогенні, і неоднорідні, або гетерогенні.

Гомогенними системами називаються такі системи, в яких всі реагуючі речовини знаходяться в одній якій-небудь фазі: газовій (Г), рідкій (Р), твердій (Т). В гомогенних системах взаємодіючих речовин реакції відбуваються, як

правило, швидше ніж в гетерогенних, механізм всього технологічного процесу простіший і відповідно, керування процесом легше, тому технологи на практиці часто прагнуть до гомогенних процесів, тобто переводять тверді реагуючі речовини, або по крайній мірі одну з них, в рідкий стан плавленням чи розчиненням; з цією метою проводять абсорбцію газів, або їх конденсацію.

Гетерогенні системи включають дві або більшу кількість фаз, які також можуть бути однорідними, або неоднорідними. Можна уявити наступні двох-фазні системи: газ-тверде тіло; рідина-рідина (незмішуючі); рідина-тверде тіло і тверде тіло-тверде тіло. У виробничій практиці найбільш часто зустрічаються системи Г-Т, Г-Р, Р-Т. Нерідко виробничі процеси протікають в багатофазних гетерогенних системах, наприклад, Г-Р-Т, Г-Т-Т, Р-Т-Т, Г-Р-Т-Т і т.п. Гетерогенні процеси більш розповсюджені в промисловій практиці, ніж гомогенні. При цьому, як правило, гетерогенний стан процесу (масопередача) має дифузійний характер, а хімічна реакція протікає гомогенно в газовім або рідкім середовищі. Однак в ряді виробництв протікають гетерогенні реакції на кордоні Г-Т, Г-Р, які і визначають загальну швидкість процесу. Гетерогенні реакції відбуваються, наприклад, при горінні (окисненні) твердих речовин і рідин, при розчиненні металів і мінералів у кислотах і лугах.

Послідовний опис всіх операцій, які відбуваються у відповідних апаратах і машинах, пов’язаних з виробництвом тієї чи іншої продукції називається технологічною схемою. Практика здійснення всіх операцій, пов’язаних з виробництвом певного продукту, називається технологічним процесом. За способом організації і механізмом перебігу основні процеси хімічної технології поділяються на періодичні, безперервні і напівбезперервні (комбіновані).

Періодичні процеси характеризуються тим, що всі стадії процесу відбуваються в одному апараті, а фізико-хімічні умови—концентрація реагуючих речовин, температура, тиск тощо—з часом змінюються, тобто періодичні процеси характеризуються єдністю місця здійснення всіх стадій процесу і зміною в часі його хімічних і фізичних умов. Після закінчення

процесу продукцію вивантажують, відповідним чином підготовляють апарат, завантажують нові порції реагентів і процес повторюють. Прикладом періодичного процесу може бути виробництво сталі в мартенівських і конвекторних печах.

Характерною рисою безперервного процесу є незмінність умов здійснення всіх стадій процесу з часом, при проведені їх в різних апаратах, послідовно з'єднаних між собою, або в різних частинах того самого апарату. При безперервному процесі сировина надходить в апарат безперервно або періодично окремими порціями, в міру готовності її вивантажують, але в апараті всі стадії процесу відбуваються одночасно в різних зонах, а фізико-хімічні умови окремих стадій процесу залишаються незмінними.

Часто на виробництві вдаються до комбінованих—періодично-безперервних процесів, до яких можна віднести виплавку чавуну. При таких процесах завантаження сировини і випуск продукції проводяться періодично, через певні проміжки часу, а всі стадії в цілому відбуваються безперервно.

Безперервні процеси порівняно з періодичними мають ряд істотних переваг:

1. Створення сталого технологічного режиму;
2. Краще використання тепла реакції;
3. Механізація і автоматизація керування процесом;
4. Відсутність затрат часу на вивантаження і завантаження апаратури, на промивання апаратури, охолодження печі і т.п.

Все це створює кращі умови праці і сприяє підвищенню продуктивності праці і якості продукції, веде до зменшення об'єму апаратури, а також капіталовкладень.

В окремих випадках, в основному, при малих масштабах виробництва або при переробці дорогої сировини, безперервний процес може виявитися менш економічним, ніж періодичний.

Схеми руху матеріальних та енергетичних потоків.

За кратністю обробки сировини процеси можна поділити на процеси з відкритим ланцюгом і кругові, або циркуляційні процеси, в яких сировина, що не прореагувала за один цикл, разом з новою порцією сировини повертається в голову процесу.

Процес одноразової обробки сировини називається процесом з відкритим ланцюгом, або розімкненим. Прикладом одноразової обробки сировини можна назвати окислення SO_2 в SO_3 на поверхні твердого каталізатора під час проходження газової суміші через контактний апарат.

У круговому (циклічному) процесі частина сировини циркулює в замкненому циклі. Прикладом циклічного процесу може бути синтез NH_3 з H_2 і N_2, коли азотоводнева суміш, яка не прореагувала при проходженні через контактний апарат, відокремлюється від NH_3 і знову направляється в контактний апарат для подальшого контактування.

Як розімкнуті, так і циркуляційні процеси можуть відбуватися при різних матеріальних і теплових напрямках потоків (Рис. 1.1)

Прямотечійні, або паралельнотечійні процеси характеризуються рухом матеріалів і теплових потоків в одному напрямку.

Протитечійні процеси, навпаки, відбуваються при протилежному русі реагентів або матеріалів і теплових потоків.

Якщо потоки реагентів або матеріалів і теплові потоки рухаються під кутом один до одного, то схему процесу називають перехресною.

Прямотечійний рух матеріалів і теплових газів створює велику різницю температур і концентрацій на вході в апарат і м’які умови на виході при закінченні процесу. Це дуже важливо, коли готова продукція не витримує високих температур.

Протитечійні схеми процесів у багатьох випадках мають значні переваги перед прямотечійними. Протитечійний напрям забезпечує більш повний перебіг процесу, наприклад при розчиненні, вилуговуванні, або промиванні

твердої речовини, при абсорбції газів рідиною і т.п. При цьому краще використовується тепло і полегшується автоматизація і механізація процесів.

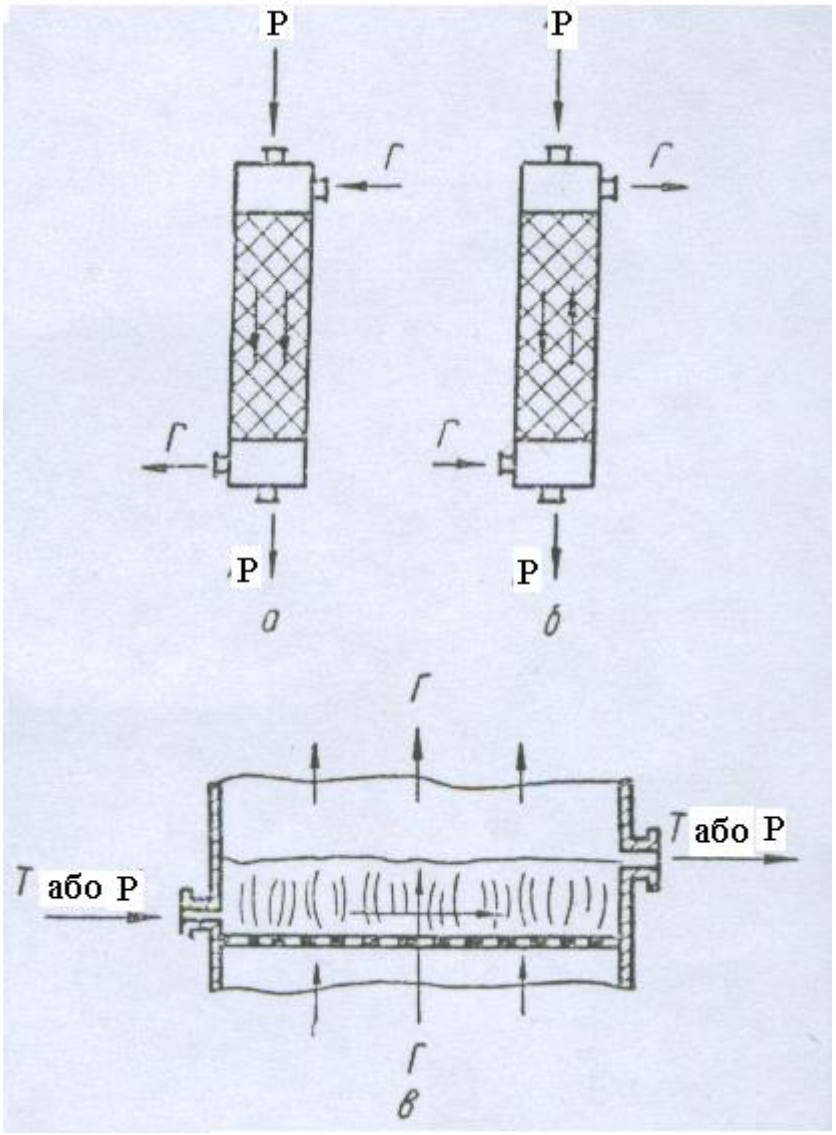

Рис. 1.1. Напрям руху потоків у двохфазній системі Г-Р:
а) прямотечія у башті з насадкою; б) протитечія у башті з насадкою;
в) перехресна течія на полиці апарату з завислим шаром рідини або твердого зернистого матеріалу у потоці газу.

Лекція 2

КАТАЛІЗ.

Каталіз—найбільш ефективний, а іноді незамінний засіб прискорення хімічних реакцій. Каталітичні процеси застосовуються в промисловості в широких масштабах, причому область їх застосування прогресивно росте: біля 90% нових виробництв освоєних за останні роки хімічною промисловістю включають каталітичні процеси.

Каталітичні реакції підкоряються загальним законам хімії і термодинаміки, але дія каталізаторів значно полегшує практичне здійснення ряду хімічних реакцій. В присутності каталізаторів ці реакції прискорюються в тисячі і мільйони разів, протікають при більш низьких температурах, що економічно вигідно. Ряд промислових процесів вдалося здійснити тільки дякуючи застосуванню каталізаторів.

Впливаючи на хід хімічного процесу, самі каталізатори лишаються незмінними і на відміну від температури, тиску і концентрації реагентів не змінюють стану рівноваги, а лише прискорюють досягнення її системою. В присутності каталізатора в рівній мірі збільшуються константи швидкості прямої і зворотної реакцій і тому положення рівноваги не змінюється. Оскільки каталізатор не впливає на рівновагу, то каталіз є м’яким прийомом інтенсифікації хімічних реакцій, який не має обмежень характерних, наприклад, для застосування високих температур чи тисків.

Важливою якістю каталізатора є його активність, яка вимірюється дією каталізатора на швидкість реакції і залежить від характеру самого каталізатора, його поверхні та температури процесу. Від активності каталізатора залежить температура запалювання—мінімальна температура реагуючої суміші, при якій процес відбувається з достатньою для виробництва швидкістю.

Отже каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій або їх збудження внаслідок дії речовин – каталізаторів, які беруть участь у процесах,

але по закінченню їх залишаються хімічно незмінними. Каталізатори не зв'язані стехіометричними співвідношеннями з реагуючими речовинами.

Каталізатори можуть застосовуватися у вигляді газів, рідин і твердих речовин. За принципом фазового стану реагентів і каталізаторів каталітичні процеси поділяються на гомогенні і гетерогенні. В окрему групу виділяють мікро гетерогенні і ферментативні каталітичні процеси.

При гомогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини перебувають в одній фазі (гази, або рідини);при гетерогенному каталізі—в різних фазах. Мікро гетерогенний каталіз відбувається в рідкій фазі з участю колоїдних часточок металів, які відіграють роль каталізатора. При ферментативному каталізі, який відбувається в рослинних і тваринних клітках, каталізаторами є також білкові часточки—ферменти, які прискорюють складні органічні процеси живої природи.

Під словом каталіз розуміють таке явище, коли в присутності каталізатора відбувається "позитивний каталіз", тобто коли швидкість реакції прискорюється. Іноді застосовують речовини, які сповільнюють швидкість реакції. Такі речовини називаються антикаталізаторами, або інгібіторами, а саме явище називається негативним каталізом.

Суть прискорюючої дії каталізаторів полягає в знижені енергії активації хімічної реакції через зміну шляху по якому йде реакція з участю каталізатора, або здійснення реакції за ланцюговим механізмом внаслідок дії каталізатора. Відомо, що швидкість реакції значно збільшується навіть при невеликому зниженні енергії активації. Це добре видно з рівняння Арреніуса

$$K = K_0 \bullet e^{-\frac{E}{RT}} ; \ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT} \ln e$$

Розглянемо енергетичну картину реакційної системи, наприклад для бімолекулярної реакції

$$A + B = Д + \bullet\bullet\bullet$$

яка проходить у відсутності каталізатора по схемі

$$A + B = AB^{*} = Д + \bullet\bullet\bullet$$

через утворення активного комплексу AB^*

В присутності каталізатора реакція йде по іншому шляху, через декілька елементарних стадій

$$A + [Кат] = A^* [Кат] \qquad (а)$$

$$A^* [Кат] + B = AB^* [Кат] \qquad (б)$$

$$AB^* [Кат] = B + [Кат] \qquad (в)$$

На рис. 1.2. показано зміну енергії реагуючої системи без каталізатора і при участі каталізатора для даної реакції. Якщо Е—енергія активації некаталітичної реакції, $E_к$—енергія активації каталітичної реакції (по лімітуючому етапу), e_1 і e_2—енергії активацій проміжних стадій (а) і (б), то при $E_к<E$ каталіз позитивний.

Прискорююча дія каталізатора вимірюється його активністю А, яка визначається співвідношенням констант швидкостей реакції з каталізатором $k_к$ і без каталізатора k

$$A = \frac{K_k}{K} = \frac{e^{-\frac{E_k}{RT}}}{e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \qquad \Delta E = E\text{-}E_к$$

де ΔE – зниження енергії активації каталітичної реакції порівняно з некаталітичною.

Застосування каталізатора може викликати значне зниження енергії активації ΔE, що приведе до значного збільшення швидкості реакції. Якщо, наприклад, $\Delta E = 10^4$ кал/моль, то при $T=600^0К$ швидкість каталітичної реакції вища швидкості некаталітичної в $4•10^3$ раз.

Зниження енергії активації не єдина причина різкого збільшення швидкості каталітичних реакцій порівняно з некаталітичними. Відомо багато прикладів, коли різні каталізатори по різному змінюють швидкість хімічної реакції без значної зміни енергії активації при переході від одного каталізатора до другого. Очевидно причина зміни швидкості реакції полягає в зміні величини передекпоненціального множника $К_0$ в рівнянні Арреніуса. На

рис.1.2. видно, що хоча енергія активації зворотної реакції більше прямої, але значення $\Delta E = E\text{-}E_к$ однакове в обох напрямках.

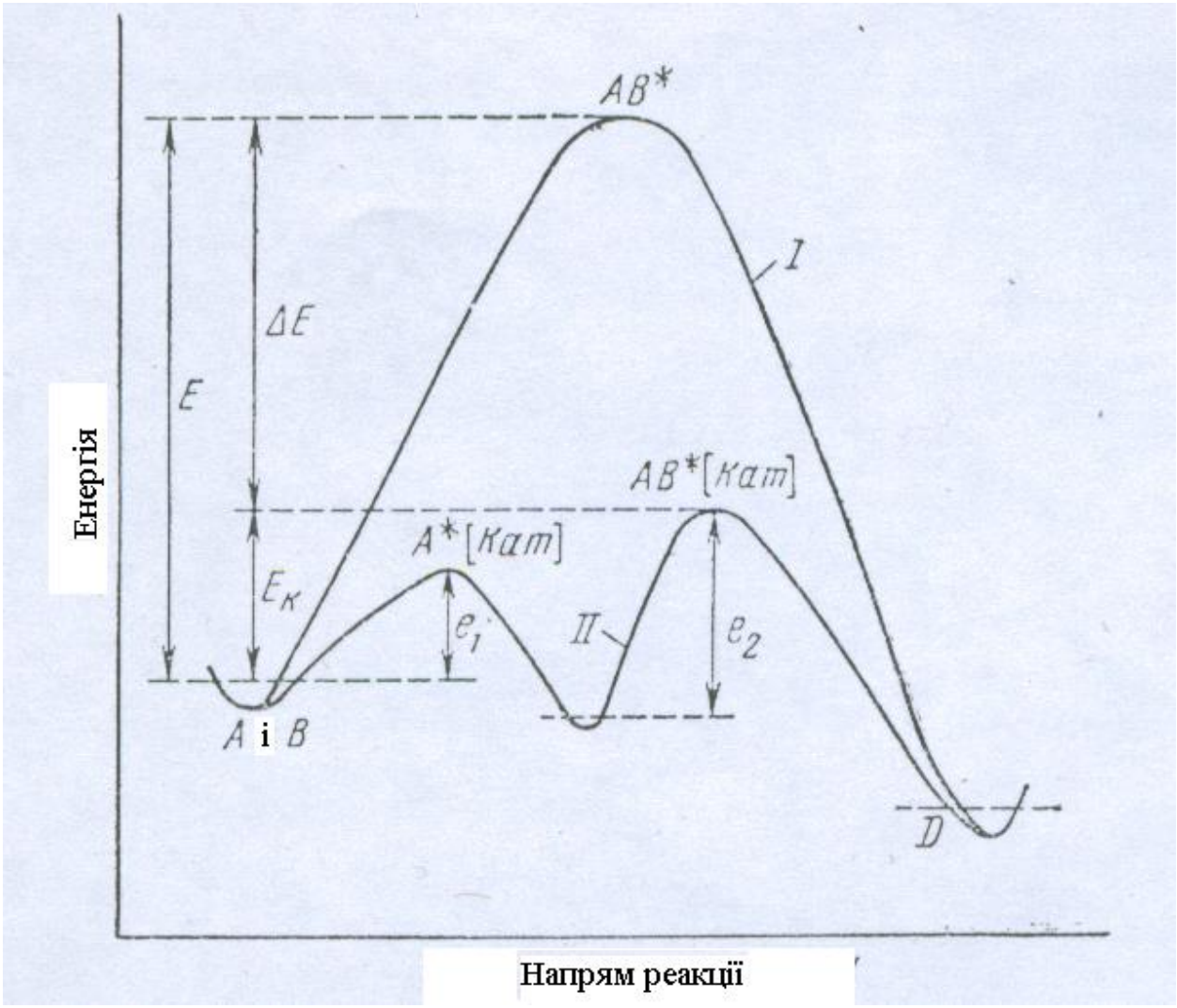

Рис. 1.2. Зміна енергії реагуючої системи при некаталітичній (I) і каталітичній реакції (II)

Таким чином, каталізатор є активним учасником процесу, утворює з реагуючими речовинами нестійкі проміжні сполуки—активні комплекси, після розпаду яких каталізатор регенерується. Однак на практиці в промислових умовах склад і властивості каталізатора частково змінюються і його прискорюючи дія зменшується. Характеристика каталізаторів пов’язана з їх основними властивостями: активністю, продуктивністю, температурою, температурою запалювання, селективністю, отруйністю і ін.

Каталітичні процеси поділяються на два основних класи:

1 – окислювально-відновної взаємодії речовин з каталізатором;

2 – кислотно-основної взаємодії речовин з каталізатором.

За типом реакцій кожен клас поділяється на групи:

I

А. Окислення

Повне окислення: окислення SO_2 в SO_3; CO до CO_2;

Неповне окислення: окислення аміаку до оксиду азоту, окислення метану водяною парою, окислення CO водяною парою.

Деструктивне окислення: окислення формальдегіду.

Б. Гідрування, дегідрування: синтез аміаку, гідрування ненасичених сполук, наприклад етилену, гідрування ароматичних сполук, наприклад бензолу; деструктивне гідрування твердого і рідкого палива…, дегідрування етилбензолу, бутану і т.п.

II

А. Гідратація, дегідратація, гідроліз, поліконденсація: гідратація етилену, ацетилену; дегідратація оцтової кислоти, етилового спирту; гідроліз хлорбензолу; поліконденсація фенолу з формальдегідом.

Б. Крекінг і ізомеризація, алкілування, полімеризація.

Типовими каталізаторами для окислювально-відновних реакцій є метали (провідники), або оксиди і сульфіди металів (напівпровідники).

Метали—платина, нікель, мідь, срібло, молібден.

Оксиди—п’ятиоксид ванадію, оксид заліза, оксиди Mn, Cu, Co, Hg, Cr.

Сульфіди—заліза, молібдену, вольфраму.

Для кислотно-основних каталітичних реакцій типовими каталізаторами є:

— Розчинні кислоти і основи: H_2SO_4, H_3PO_4, HCl і їх солі, NaOH, KOH і ін.
— Тверді інертні речовини, просочені кислотами або основами;
— Тверді кислотні або основні каталізатори—іонні кристали або іонні аморфні гелі.

Всі тверді каталізатори кислотно-основних реакцій є ізоляторами. Така специфічність каталізаторів зв’язана з різним механізмом електронного окислювально-відновного і іонного каталізів.

Загальний механізм електронного окислювально-відновного каталізу полягає в обміні електронами між каталізатором і реагентами, який полегшує електронні переходи в реагуючих молекулах. Механізм звичайного іонного кислотно-основного каталізу полягає в обміні протонами або іонами (катіонами і аніонами) між каталізатором і реагуючими молекулами. Утворені проміжні заряджені комплекси нестійкі і розпадаються або реагують з іншою молекулою. В обох випадках каталізатор регенерується.

В ряді випадків одні і ті ж каталізатори можуть прискорювати багато різного роду реакцій. Так, для реакцій I-го класу можна назвати універсальними каталізаторами платину і нікель, які прискорюють як окислення, так і гідрування, а для реакцій II-го класу—іони водню, які прискорюють реакції гідролізу, гідратації, ізомеризації, поліконденсації.

Вибірковий (селективний) каталіз, при якому каталізатор прискорює тільки одну реакцію з кількох можливих, є дуже важливим каталітичним процесом, особливо у виробництві органічних продуктів, коли вибірковим застосуванням різних каталізаторів можна з одних і тих самих вихідних речовин добувати різні продукти.

Наприклад, дегідрування ізопропілового спирту в присутності металічного срібла дає ацетон

$$C_3H_7OH \xrightarrow{Ag} (CH_3)_2CO + H_2$$

а дегідратація в присутності оксиду алюмінію—пропілен

$$C_3H_7OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_3H_6 + H_2O$$

Дегідрування етилового спирту при допомозі оксиду цинку або міді приводять до утворення ацетальдегіду

$$C_2H_5OH \xrightarrow{ZnO} CH_3CHO + H_2$$

Дегідратація етилового спирту в паровій фазі при допомозі твердого каталізатора алюмосилікату, або Al_2O_3 приводить до утворення етилену

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

Прикладом такої вибірковості (селективності каталізатора при можливості декількох паралельних реакцій одного і того ж типу може служити окислення аміаку до оксиду азоту на платиновому каталізаторі.

В присутності платини реакція

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 900 \text{ кДж}$$

Протікає практично повністю (при умові оптимального режиму) за десятитисячні долі секунди, в той час як паралельні напрями, більш вигідні термодинамічно,

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O + 1100 \text{ кДж}$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + 1300 \text{ кДж}$$

не прискорюються платиновим каталізатором і тому подавляються.

Високу індивідуальну специфічність, а також надзвичайно високу активність мають природні високомолекулярні каталізатори-ферменти, які прискорюють строго визначені перетворення тільки однієї з речовин.

Автокаталітичними хімічними реакціями називаються такі реакції, в яких каталізатором є один з проміжних або кінцевих продуктів реакції. Так, у ланцюгових реакціях автокаталізаторами є вільні радикали. До автокаталітичних реакцій можна віднести деякі реакції розкладу вибухових речовин, горіння, полімеризації та ін. Для автокаталітичних реакцій характерна мала швидкість реакції на початку процесу, який називається періодом індукції, і швидке наростання виходу продукту в наступному періоді внаслідок збільшення кількості каталізатора. Далі вихід продукту збільшується відповідно до закону діючих мас, як і для звичайних реакцій.

Для збудження ланцюгових реакцій у вихідну суміш як правило вносять речовину—ініціатор, яка, реагуючи з вихідною речовиною, викликає зародження ланцюга, тобто утворення перших вільних радикалів, і таким чином прискорює реакцію, подібно до каталізатора. Однак, ініціатори, на відміну від типових каталізаторів, витрачаються у процесі реакції.

Гомогенний каталіз.

При гомогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини перебувають у одній фазі, в газовій або рідкій. Процеси гомогенного каталізу класифікуються за типами взаємодії (окислювально-відновні і кислотно-основні), фазовим станом (рідкофазні і газофазні) і механізмами каталізу (іонні, радикальні і молекулярні).

Каталізаторами в розчинах є кислоти (катіони H^+), основи (аніони OH^-), іони металів (Me^+, Me^{2+}), а також речовини, що сприяють утворенню вільних радикалів. Каталіз в розчинах здійснюється частіше всього по іонному механізму.

Головний тип іонного каталізу—кислотно-основний, механізм якого полягає в тому, що відбувається обмін протонами між каталізатором і реагуючими речовинами, який супроводжується внутрішньомолекулярними перетвореннями.

При кислотному каталізі протон (або позитивний іон) переходить спочатку від каталізатора в реагуючу молекулу, а при основному каталізі каталізатор служить спочатку акцепторм протону або донором аніону по відношенню до молекули реагенту.

Активність каталізаторів у кислотно-основній взаємодії зростає зі зростанням константи дисоціації кислот та основ. По такому типу протікають реакції гідратації, дегідратації, гідролізу, етерифікації, поліконденсації в розчинах.

Прикладом кислотно-основного каталізу в розчині може служити гідратація олефінів у спирти, яка каталізується кислотами (HA). В загальному вигляді

$$RCH{=}CH_2 + HA \rightarrow RCH_2\text{-}CH_2^+ + A^-$$

$$RCH_2\text{-}CH_2^+ + H_2O \rightarrow RCH_2\text{-}CH_2OH_2^+$$

$$RCH_2\text{-}CH_2OH_2^+ + A^- \rightarrow RCH_2\text{-}CH_2OH + HA$$

В цьому випадку відбувається приєднання каталізатора до молекули реагента, яке супроводжується розривом подвійного зв'язку, утворенням іонної проміжної сполуки, яка швидко реагує з другим реагентом, і, на кінець, відщеплення протону з регенерацією каталізатора.

По такому типу йде, наприклад сірчанокисла гідратація етилену в розчині, з утворенням в якості продукту етилового спирту.

При молекулярному механізмі каталітичної реакції відбувається обмін атомами між каталізатором і реагуючими речовинами. Прикладом молекулярного механізму газових каталітичних реакцій може служити перенос атому кисню або хлору; так протікає окислення двооксиду сірки окислами азоту:

$$\frac{1}{2}O_2 + NO \rightarrow NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

Радикальний механізм гомогенного каталізу можливий як в газовій так і в рідкій фазі. В цьому випадку каталізатор служить ініціатором, який направляє реакцію по ланцюговому механізму. Прискорення появляється в результаті появи багатих енергією частинок—вільних радикалів в процесі самої реакції в газах, полімеризація в рідкій фазі і т.п. Типовим прикладом газофазної каталітичної реакції радикального типу може служити дія оксидів азоту на окислення алканів, зокрема метану в формальдегід. Взаємодія метану з оксидами азоту викликає ланцюгову реакцію з відносно легким зародженням ланцюгів і високою швидкістю їх обриву. Механізм цього процесу очевидно такий:

1) Зародження ланцюга

$$2CH_4 + NO_2 \rightarrow 2CH_3^{\bullet} + H_2O + NO$$

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

2) Продовження ланцюга

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_2O + OH^{\bullet}$$

$$CH_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O \text{ і т.д.}$$

3) Обрив ланцюга

$$CH_3^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3OH$$

Швидкість гомогенного каталітичного процесу залежить від:

а) концентрації реагуючих компонентів;

б) концентрації каталізатора;

в) температури

г) тиску;

д) інтенсивності перемішування.

Залежність швидкості процесу від концентрації реагентів і каталізатора визначається перш за все співвідношенням швидкостей елементарних стадій каталітичного акту і умовами їх рівноваги.

Вплив температури, тиску і перемішування на швидкість гомогенно-каталітичних реакцій аналогічний загальним кінетичним закономірностям гомогенних процесів.

Основний недолік гомогенного каталізу полягає в труднощах виділення каталізатора з готового продукту, через що забруднюється продукт і втрачається частина каталізатора.

Гетерогенний каталіз.

При гетерогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини перебувають у різних фазах. Він застосовується в промисловості набагато частіше, ніж гомогенний каталіз. При гетерогенному каталізі газова або рідка реакційні суміші легко відділяються від твердого каталізатора, а проміжні сполуки виникають на поверхні каталізатора і не утворюють окремих фаз.

Гетерогенно-каталітичні процеси також поділяються на два основних класи.

До першого класу—електронного каталізу – належать окислювально-відновні реакції, де каталізаторами є провідники електричного струму—метали, напівпровідники (оксиди і сульфіди металів).

До другого класу—кислотно-основного, або іонного – належать реакції гідратації, дегідратації, амінування, ізомеризації, алкілування і т.п. Каталізаторами для цих реакцій є тверді кислоти або основи, які мають лише іонну провідність. До кислотних каталізаторів відносяться мало леткі кислоти (H_2SO_4, H_3PO_4), нанесені на пористі носії, кислі солі (фосфати, сульфати), а також тверді неорганічні речовини, здатні передавати іони (алюмосилікати, частково гідратовані оксиди Al, Si, W, галоген іди металів). До основних каталізаторів відносяться гідроксиди і оксиди лужних і лужноземельних металів на носіях і без них, лужні і лужноземельні солі слабких кислот (карбонати, сульфіди) і т.п.

Механізм іонного гетерогенного каталізу аналогічний гомогенному кислотно-основному, тобто зводиться до обміну протонами або іонами (катіонами і аніонами) між каталізатором і реагуючими молекулами.

При електронному каталізі елементарний механізм каталітичного акту, характер і властивості поверхневих сполук ще не повністю вияснені і тому підбір каталізаторів—металів і напівпровідників проводиться поки що дослідним шляхом. Безперечно, що каталітичні властивості цих каталізаторів визначається їх електронною структурою.

Як показують досліди, найбільшу каталітичну активність і різноманітність каталітичної дії мають перехідні метали, такі як Cu, Ag, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Pt, Pd. Оскільки у цих металів заповнена d-оболонка, вони мають спільні характерні властивості—змінну валентність, схильність до комплексоутворення, невисоку роботу виходу електрону тощо, що сприяє їх каталітичній активності.

Активність напівпровідникового каталізатора тим вища, чим більше активних центрів хемосорбції (вільних електронів і дірок) є на його поверхні.

Каталітична активність каталізатора визначається не тільки хімічною природою, а й способом його виготовлення. На активність каталізатора значно впливає величина і характер його робочої поверхні, пористість його зерен.

Швидкість каталітичного процесу і продуктивність каталізатора, тобто кількість продукту в одиницю часу з одиниці об'єму каталізатора, зростає зі збільшенням питомої поверхні останнього (поверхні одиниці об'єму). В багатьох випадках внутрішня поверхня каталізатора, тобто поверхня стінок пор, в сотні і тисячі разів перевищують зовнішню поверхнею зерна. Виготовляють і застосовують каталізатори, як правило, у вигляді невеликих зерен, таблеток, гранул з неоднорідною поверхнею, так як чим більш неоднорідна поверхня каталізатора, тим він активніший.

Особливо важливу роль для каталізу грають активні центри, тобто ділянки поверхні, які володіють підвищеною активністю. Це геометричні неоднорідності поверхні: піки, кути, ребра, або мікроструктурні дефекти поверхні кристалів. Активні центри можна розглядати, як групи атомів, найменше зв'язаних з поверхнею і які знаходяться в найбільш сприятливих умовах для електронного або протонного обміну внаслідок наявності ненасичених валентних зв'язків у цих атомів. Адсорбція реагентів відбувається на активних центрах в першу чергу.

Процес каталізу на поверхні твердого пористого каталізатора відбувається в кілька елементарних стадій:

1. Дифузія реагуючих речовин із ядра потоку до поверхні зерен каталізатора;
2. Дифузія реагентів в порах зерна каталізатора;
3. Активована адсорбція (хемосорбція) на поверхні каталізатора з утворенням активованих комплексів (реагент – каталізатор);
4. перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів (продукт-каталізатор);

5. Десорбція продукту з поверхні;
6. Дифузія продукту в порах зерен каталізатора;
7. Дифузія продукту від поверхні зерен каталізатора в газовий об’єм.

Загальна швидкість гетерогенного каталітичного процесу визначається відносними швидкостями окремих стадій і обмежується найповільнішою з них. Швидкості окремих стадій в свою чергу визначаються параметрами технологічного режиму. III і IУ стадії мають хімічний характер і прискорюються перш за все підвищенням температури. Якщо найбільш повільними стадіями, лімітуючими загальну швидкість каталізу, є I або УII, то процес відбувається у загально дифузійній області і найбільш ефективним засобом його прискорення служить перемішування реагуючих фаз. Процес йде в області внутрішньої дифузії, коли найбільш повільними стадіями є II і УI. Найбільш ефективними прийомами інтенсифікації процесу в цьому випадку служить зменшення розміру зерна і збільшення розміру пор.

Підвищення концентрації реагуючих речовин, або тиску прискорює як дифузійні, так і кінетичні стадії каталізу. Зі зміною складу реакційної суміші у ряді випадків міняється також склад і активність каталізатора.

При збільшені часу контактування реагуючих речовин з каталізатором швидкість реакції знижується, а вихід продукту збільшується, так само як і для некаталітичних процесів.

При наявності каталізатора певної активності найбільш практичне значення має температурний режим каталітичних процесів. Для процесів, які йдуть в каталітичній області, підвищення температури завжди збільшує швидкість приближення процесу до стану рівноваги, але рівноважний вихід продукту з підвищенням температури збільшується для ендотермічних і зменшується для екзотермічних процесів.

Найважливішим фактором технологічного режиму, специфічним для гетерогенних каталітичних процесів, є чистота вихідних речовин, тобто відсутність у них домішок, які можуть бути отрутами для каталітичної маси.

Отруєння каталізатора.

Отруєння каталізатора—це часткова або повна втрата активності внаслідок дії невеликої кількості домішок – речовин, які здатні паралізувати активні центри: механічно вкрити поверхню каталізатора або ж утворити з ним неактивні хімічні сполуки. Ці речовини називають контактними отрутами. Механізм отруєння специфічний для цієї отрути і каталізатора.

Отруєння може бути зворотним і незворотним. При зворотному отруєнні активність каталізатора знижується тільки при наявності отрути в реагуючій суміші, при надходженні нової порції чистої суміші активність каталізатора відновлюється.

Незворотне отруєння є сталим і, щоб повернути активність каталізатора, його вивантажують з апарату і регенерують відповідними засобами.

Найбільш чутливі до отрути металічні каталізатори, особливо благородні метали. Отрутами для платинового каталізатора, який широко застосовується в процесах окислення є сірководень і інші сірчисті сполуки, сполуки миш'яку, фосфін, іони металів Pb^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+} і інші.

Для запобігання отруєння каталізаторів реакційну суміш попередньо очищають від контактних отрут. При цьому застосовуються методи абсорбції отрут із газових сумішей вибірковими розчинювачами, сорбції їх твердими поглиначами, конденсації і уловлюванні крапель в електрофільтрах і т.п. Очисна апаратура, як правило, більш громіздка, ніж контактні апарати, і складніша в експлуатації. Тому пошуки нових каталізаторів, що не зазнають дії каталітичних отрут—одне з найважливіших завдань технічного прогресу.

Властивості твердих каталізаторів і їх виготовлення.

Промислові тверді каталізатори (їх ще називають контактами), як правило, представляють собою складну суміш, яка називається контактною масою. В контактній масі одні речовини є справді каталізаторами. Інші активаторами.

Активатори або промотори—це речовини, що підвищують активність каталізатора. Так, у ванадієвій контактній масі, яку застосовують у виробництві H_2SO_4, активуючими добавками до основного компоненту V_2O_5 є оксиди лужних металів.

Носіями або трегерами, називаються термостійкі інертні пористі речовини, на які різними способами наносять каталізатор. Завдяки цьому збільшується поверхня каталізатора, контактна маса набуває пористої структури, підвищується її міцність, вдається запобігти спіканню та перекристалізації активної поверхні, крім того здешевлюється контактна маса.. В деяких випадках носії діють як активатори. Як носії застосовують пемзу, азбест, силікагель, кераміку, каолін, вугілля та різні солі.

Активність каталізатора визначається не тільки його хімічним складом, але і способом виготовлення, величиною зерен, їх пористістю, розмірами і характером пор і т.п.

При виготовленні каталізаторів необхідно враховувати вимоги, які пред’являє технологія тобто умови, в яких повинна працювати контактна маса. Промислові каталізатори повинні:

a) бути досить активними до даної реакції;
b) бути якомога більш стійкими до дії контактних отрут;
c) бути порівняно дешевими;
d) володіти фізичними властивостями, які дозволяють успішно використовувати їх в контактних апаратах: механічною міцністю, термостійкістю, певною теплопровідністю і т.п.

Основні методи виготовлення активних каталізаторів такі:

1. осадження гідроксидів або карбонатів з розчинів їх солей разом з носіями або без них, з наступним формуванням і прожарюванням контактної маси;
2. сумісне пресування порошку каталізатора, активатора та носія з в’яжучою речовиною;

3. сплавлення кількох речовин, іноді з наступним вилуговуванням одного із них (скелетні каталізатори), або з наступним відновленням металів з їх оксидів воднем чи іншими газами;
4. насичення пористого носія розчином, в якому міститься каталізатор і активатор, з наступним прожарюванням маси.

Іноді каталізатор використовують у вигляді найтонших сіток з дроту, виготовленого зі сплавів різних металів, як наприклад, платино-родієві сітки для окислення NH_3. Для проведення процесів у завислому стані каталізаторну контактну масу виготовляють і використовують у вигляді маленьких кульок діаметром від 0,5 до 3 мм. Як каталізатори використовують також деякі мінерали та їх суміші, такі як алюмосилікати, оксиди заліза, боксити та ін. Контактну масу формують у вигляді таблеток, зерен, гранул.

Визначаючи оптимальний режим каталізаторного процесу виділяють два основних критерії:

- хімічний, тобто одержання максимальних виходів з можливо меншою кількістю каталізатора;
- економічний, тобто мінімальні витрати на одиницю добутого продукту.