

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель программы
аспирантуры
профессор О.В. Черемисина

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Область науки:	1. Естественные науки
Группа научных специальностей:	1.4 Химические науки
Научная специальность:	1.4.4. Физическая химия
Отрасли науки:	Технические
Форма освоения программы аспирантуры:	очная
Срок освоения программы аспирантуры:	4 года
Составитель:	д.т.н., проф. Черемисина О.В.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2022

ВВЕДЕНИЕ. ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Главным содержанием практических занятий является работа каждого обучающегося по овладению практическими умениями и навыками профессиональной деятельности. Практические занятия дополняют основной лекционный курс. Целью практических занятий является совершенствование умений и навыков решения практических задач. Тематика практических занятий сообразно разделам курса представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Темы практических занятий

№ п/п	Раздел	Тематика практических занятий
1	Кинетический подход к описанию процессов	Экспериментальное определение кинетических параметров
2	Уравнения формальной кинетики простых реакций	Моделирование сложных химических реакций
3	Кинетика гетерогенных систем; электрохимические реакции	Теоретические представления о видах и моделировании диффузионных процессов
4	Кинетика каталитических реакций	Применение каталитических реакций

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Кинетика – область знаний преимущественно эмпирическая. В этом заключается её основное отличие от термодинамики. Прежде, чем описать кинетические особенности процесса, экспериментально получают зависимости концентрации исходных веществ или продуктов реакции от времени – кинетические кривые.

Кинетическая кривая – график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени (рисунок 1). Обычно строят в координатах «концентрация – время» или функция концентрации (логарифм концентрации, обратная концентрация, степень превращения, количество вещества и т.п.) – время.

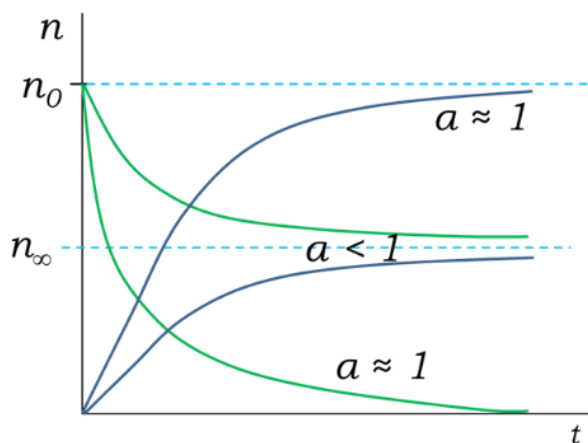


Рисунок 1 – Пример кинетической кривой. Синим цветом показано изменение количества продукта реакции, зелёным – изменение количества исходного вещества.

При степени превращения вещества, близком к 1 реакцию считают формально необратимой. В состоянии близком к равновесию количество исходного вещества стремится к нулю. При степени превращения заметно меньше 1, т.е. для обратимого

процесса, количество исходных веществ и продукта реакции стремятся к некоторому равновесному значению, которое можно вычислить, пользуясь законами термодинамики.

Кинетические кривые реагентов обычно получают при недостатке исследуемого вещества и при избытке остальных. Тогда при обработке кинетических кривых получают показатели процесса именно по данному веществу, например, порядок реакции.

Несколько менее распространённым вариантом эксперимента является использование эквимолекулярных или стехиометрических количеств реагентов. При этом получают общие характеристики процесса, например, суммарный порядок реакции.

После обработки зависимости получают эмпирическое математическое уравнение, описывающее изменение концентрации вещества (или величины с ней связанной) во времени – уравнение кинетической кривой.

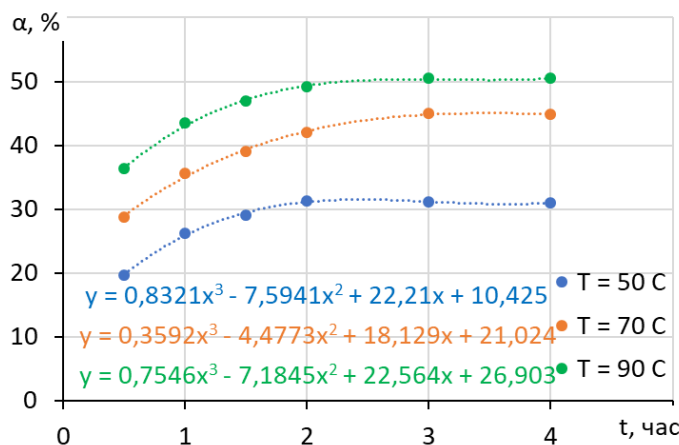
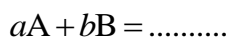


Рисунок 2 – Пример кинетической кривой с уравнениями аппроксимации.

Уравнение кинетической кривой пригодно для локальных высчислений. Однако чаще его применяют для получения кинетического уравнения. В этом случае в обработку берут данные эксперимента, далёкие от состояния равновесия. На рисунке 2 – до времени, равного 2 часам. Основной задачей получения и обработки кинетической кривой является вывод кинетического уравнения, содержащего зависимость скорости реакции от концентрации реагентов и температуры. Кинетическое уравнение позволяет описать не только скорость реакции, но показатели с ней связанные: пробег реакции, степень превращения, количества реагентов и продуктов реакции, время, необходимое для получения требуемой степени превращения или наработки продукта реакции и т.д.

Для реакции



Современная запись закона действующих масс

$$w = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$$

Стехиометрические коэффициенты a и b заменены на абстрактные показатели степени n_1 и n_2 , называемые «порядок реакции».

В общем случае запись кинетического уравнения:

$$w = kC_1^{n_1}C_2^{n_2}C_3^{n_3} = k \prod C_i^{n_i},$$

где k – константа скорости реакции; ее физический смысл – скорость реагирующих веществ при их единичной концентрации; показывает зависимость скорости реакции от температуры; при данной температуре при данной реакции $k = \text{const}$; n – порядок реакции по каждому реагенту.

Порядок реакции является формальным значением. Может быть как целым, так и дробным числом. Дробное значение указывает на сложный механизм процесса.

Определение порядка реакции методом подстановки Этот метод заключается в подстановке экспериментальных данных в соответствующее кинетическое уравнение.

$t, \text{ч}$	0	6,6	19	26,2	42,8
[NaOH], моль/л	0,0515	0,0454	0,0365	0,0321	0,0246
$n = 1$					
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$		$\frac{1}{6,6} \ln \frac{0,0515}{0,0454} = 0,019$	$\frac{1}{19} \ln \frac{0,0515}{0,0365} = 0,018$	$\frac{1}{26,2} \ln \frac{0,0515}{0,0321} = 0,018$	$\frac{1}{42,8} \ln \frac{0,0515}{0,0246} = 0,017$
$n = 2$					
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right)$		$\frac{1}{6,6} \left(\frac{1}{0,0454} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,395$	$\frac{1}{19} \left(\frac{1}{0,0365} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,42$	$\frac{1}{26,2} \left(\frac{1}{0,0321} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,448$	$\frac{1}{42,8} \left(\frac{1}{0,0246} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,496$

Рисунок 3 – Пример использования метода подстановки.

В ходе реакции должно сохраняться (в пределах допустимых ошибок) постоянство константы для любых двух экспериментальных точек. Если постоянства константы не наблюдается при использовании любых из указанных выше уравнений, то реакция имеет более сложное кинетическое уравнение.

Порядок реакции можно установить, если графически определить, какая функция от концентрации линейно зависит от времени с наименьшим среднearифметическим отклонением.

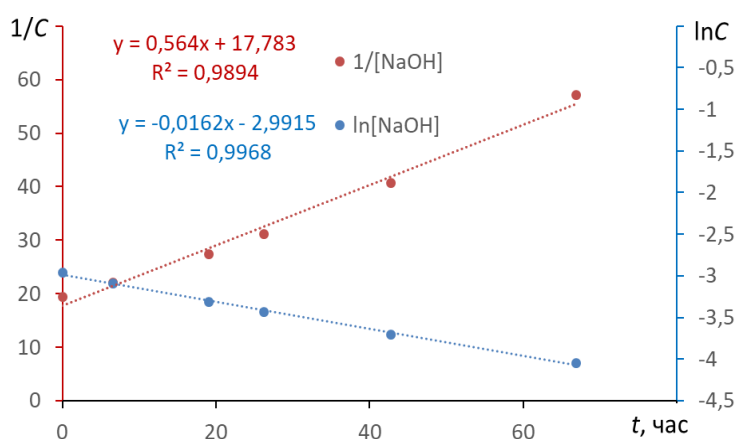


Рисунок 4 – пример применения графического метода определения порядка реакции. Сообразно коэффициенту аппроксимации порядок реакции равен 1 – линейная зависимость в полулогарифмических координатах; константа скорости реакции равна угловому коэффициенту.

Предпочтение отдается тому варианту, где наблюдается равномерный разброс точек по обе стороны от прямой, а дисперсия R^2 минимальна.

Зависимость скорости гомогенной реакции от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа, согласно которому при увеличении температуры на 10 градусов скорость химических реакций возрастает в 2 – 4 раза.

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где k_{T_1} и k_{T_2} – константы скорости при температурах T_2 и T_1 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), который обычно изменяется в пределах 2÷4.

Более точно и теоретически обосновано зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

где E_a – энергия активации, A - постоянная (предэкспоненциальный множитель).

В логарифмической форме уравнение имеет вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

На графике в координатах $\ln k - 1/T$ опытные точки располагаются на прямой линии с угловым коэффициентом, равным $-E_a/R$, откуда можно рассчитать E_a .

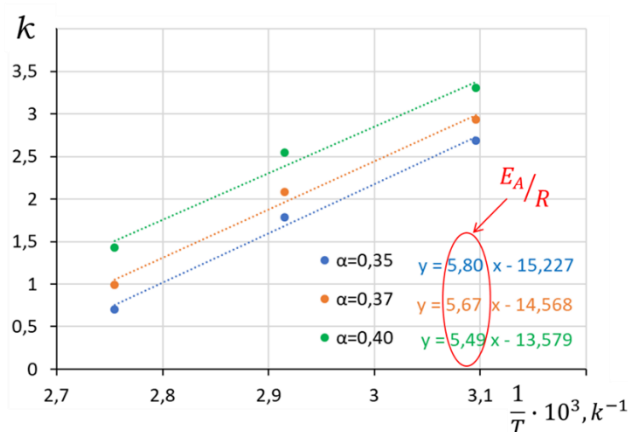


Рисунок 5 – Пример определения энергии активации графическим методом

Энергию активации можно определить, зная константы скорости лишь при двух температурах, по уравнению

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \text{ при } T_2 > T_1$$

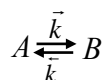
Связь между энергией активации и температурным коэффициентом γ .

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{10} \ln \gamma$$

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1. ДВУСТОРОННИЕ (ОБРАТИМЫЕ) РЕАКЦИИ

Двусторонние реакции первого порядка состоят из прямой и обратной элементарных реакций первого порядка:



Материальный баланс этой реакции:

	A	B
$t = 0$	$C_{A,0}$	$C_{B,0}$
$t > 0$	$-x$	$+x$
$t = \infty$	$C_{A,0} - x_\infty$	$C_{B,0} + x_\infty$

Здесь следует учесть принцип детального равновесия: в состоянии равновесия любая элементарная стадия протекает с одинаковой скоростью как в прямом, так и в обратном направлении.

Общая скорость протекания процесса будет определяться разностью скоростей прямой и обратной реакций.

$$w = \vec{w} - \overleftarrow{w}$$

В приближении первого порядка реакции:

$$\vec{w} = -\frac{dC_A}{dt} = \vec{k}C_{A,t} = \vec{k}(C_{A,0} - x);$$

$$\overleftarrow{w} = -\frac{dC_B}{dt} = \overleftarrow{k}C_{B,t} = \overleftarrow{k}(C_{B,0} + x)$$

Дифференциальное уравнение общей скорости процесса через пробег реакции:

$$\frac{dx}{dt} = \vec{k}(C_{A,0} - x) - \overleftarrow{k}(C_{B,0} + x).$$

После интегрирования получаем

$$\vec{k} + \overleftarrow{k} = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}$$

$$\text{где } A = \frac{\vec{k}C_{A,0} - \overleftarrow{k}C_{B,0}}{\vec{k} + \overleftarrow{k}} = \frac{KC_{A,0} - C_{B,0}}{K + 1}$$

K – константа равновесия реакции; $K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{C_{B,0} + x_\infty}{C_{A,0} - x_\infty}$

Решая полученную систему получим:

$$\vec{k} = \frac{1}{t} \cdot \frac{K}{K + 1} \ln \left(\frac{A}{A - x} \right)$$

$$\overleftarrow{k} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{K + 1} \ln \left(\frac{A}{A - x} \right)$$

$$C_A = \frac{C_{A,0} - C_{B,0}}{K + 1} + \frac{KC_{A,0} - C_{B,0}}{K + 1} \cdot e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t}$$

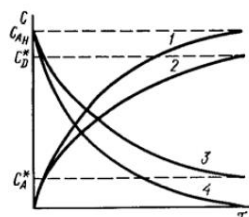
$$C_B = \frac{K(C_{A,0} + C_{B,0})}{K + 1} - \frac{KC_{A,0} - C_{B,0}}{K + 1} \cdot e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t}$$

Замечание: если при $t = 0$ $C_{B,0} = 0$, то

$$A = \frac{\vec{k}C_{A,0}}{\vec{k} + \overleftarrow{k}}$$

$$K = \frac{x_\infty}{C_{A,0} - x_\infty}$$

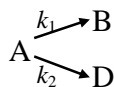
Пример 1. Для простых процессов типа $A = R$, протекающих в реакторе идеального вытеснения, концентрация исходного вещества (A) изменяется от начальной до практически нулевой (равновесной). Концентрация продукта наоборот увеличивается от нуля до равновесного значения.



Зависимости концентрации от времени: 1 – продукта необратимой реакции, 2 – продукта обратимой реакции, 3 – исходного вещества в обратимом процессе, 4 - исходного вещества в необратимом процессе.

2.2. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Параллельные реакции протекают в нескольких направлениях. Для двух односторонних реакций 1-го порядка



Скорости первой и второй реакций не зависят друг от друга. Общая скорость процесса (расхода исходного вещества) определяется суммой скоростей реакций $w = w_1 + w_2$. Соответственно общая константа скорости $k = k_1 + k_2$.

Материальный баланс этой реакции:

	A	B	D
$t = 0$	$C_{A,0}$	$C_{B,0}$	$C_{D,0}$
$t > 0$	$-x = -(x_1 + x_2)$	$+x_1$	$+x_2$
	($C_{A,0} - x$	$C_{B,0} + x_1$	$C_{D,0} + x_2$

Пробег реакции

$$w_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1 C_{A,t} = k_1 (C_{A,0} - x);$$

$$w_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2 C_{A,t} = k_2 (C_{A,0} - x)$$

Изменение концентрации вещества A в единичный момент времени $dx = dx_1 + dx_2$.
Общая скорость параллельной реакции равна сумме скорости отдельных параллельных реакций:

$$w = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1 (C_{A,0} - x) + k_2 (C_{A,0} - x) = k (C_{A,0} - x),$$

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{w_1}{w_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} \text{ или } \frac{x_1}{x_2} = \frac{C_{B,t}}{C_{D,t}} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}$$

Концентрация продуктов реакции в любой момент времени пропорциональна соответствующим константам скорости.

Соотношение $\frac{C_{B,t}}{C_{D,t}} = \frac{k_1}{k_2}$ называется селективностью реакции.

Интегральная селективность реакции $\sigma = \frac{C_B}{C_D + C_B} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$ – отношение концентрации целевого продукта к общей концентрации всех продуктов, полученных в результате процесса.

Вывод уравнений констант скорости

Скорость реакции:

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A = (k_1 + k_2) C_A \Rightarrow C_A = C_{A,0} e^{-kt} = C_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Реакция $A \xrightarrow{k_1} B$

Скорость образования вещества B

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A,0} e^{-kt} = k_1 C_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)t} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dC_B = (k_1 C_{A,0} e^{-kt}) dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-kt}) = \frac{k_1}{k} (C_{A,0} - C_{A,t})$$

Константа скорости данной реакции определяется селективностью процесса:

$$k_1 = \frac{\frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}}}{\frac{C_{B,t}}{C_{D,t}} + 1}$$

Реакция $A \xrightarrow{k_2} D$

Скорость образования вещества D

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A = k_2 C_{A,0} e^{-kt} = k_2 C_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow$$

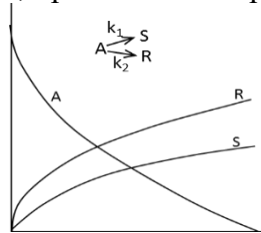
$$\Rightarrow dC_D = (k_2 C_{A,0} e^{-kt}) dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_D = \frac{k_2 C_{A,0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (C_{A,0} - C_{A,t})$$

Константа скорости данной реакции также определяется селективностью процесса:

$$k_2 = \frac{\frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}}}{\frac{C_{B,t}}{C_{D,t}} + 1} \cdot \frac{C_{B,t}}{C_{D,t}}$$

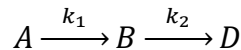
Пример 2. Параллельная реакция, протекающая в реакторе идеального вытеснения



Изменение концентраций исходного вещества A и продуктов реакции целевого R и побочного S, если константа скорости $k_2 > k_1$.

2.3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим реакцию, состоящую из двух последовательных стадий первого порядка:



Для вывода уравнений зависимости степени превращения веществ от времени потребуется составить материальный баланс:

	A	B		D
	Реакция 1: A = B			Реакция 2: B = D
t = 0	$C_{A,0}$	$C_{B,0}$		$C_{A,0}$ $C_{D,0}$
t > 0	-x	+x		-y +y
	($C_{A,0} - x$	$C_{B,0} + x - y$		$C_{D,0} + y$

t

Скорость первой реакции (считая ее протекающей по первому порядку):

$$w_1 = \frac{dx}{dt} = k_1 (C_{A,0} - x) \Rightarrow x = C_{A,0} (1 - e^{-k_1 t}).$$

Скорость образования продукта реакции:

$$w_2 = \frac{dy}{dt} = k_2(x - y) = k_2(C_{A,0}(1 - e^{-k_1 t}) - y) \Leftrightarrow$$

$$\text{или } \Leftrightarrow \frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 C_{A,0}(1 - e^{-k_1 t})$$

Решение этого дифференциального уравнения дает:

$$y = C_{D,t} = C_{A,0} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right);$$

$$x - y = C_{B,t} = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} t = 0 \Rightarrow C_B = 0 \\ t = \infty \Rightarrow C_B = 0 \end{cases}$$

т.е. на кинетической кривой $C_B = f(t)$ для промежуточного вещества B должен быть максимум. Координаты этого максимума (t_B^{max}) определяются из условия $(dC_B/dt)_{max}$.

$$t \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{k_2}{k_1} - 1\right) k_1} \frac{\ln \gamma}{(\gamma - 1) k_1} \quad , \quad max$$

Времени t_{max} отвечает максимальная концентрация промежуточного вещества B :

$$C_B^{max} = \frac{C_{A,0}}{\gamma - 1} \left(\gamma^{-\frac{1}{\gamma - 1}} - \gamma^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \right)$$

$$C_B^{max A,0} \frac{\gamma}{1 - \gamma}$$

При $k_1 \ll k_2$, $\gamma \rightarrow \infty$, т.е. медленной первой стадии $C_B^{max A,0}$;

при $k_1 \gg k_2$, $\gamma \rightarrow 0$, т.е. медленной второй стадии $C_B^{max A,0}$;

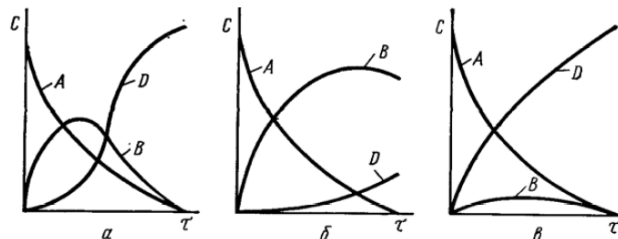
при $k_1 = k_2$, $C_B^{max A,0}$.

Уравнения для констант скоростей реакций отвечают стандартным уравнениям первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} \quad k_2 = \frac{1}{t_{max} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{B,max}}}$$

Пример 3. Для последовательных реакций $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ соотношение концентраций исходного, промежуточного и конечного веществ определяется соотношением констант скоростей стадий процесса.

Для оптимального выхода продукта D необходимо не только большое соотношение k_1/k_2 , но и оптимальное время процесса: при увеличении продолжительности процесса сначала растет количество целевого продукта, а затем и количество продукта промежуточного.



Изменение концентраций для последовательной необратимой реакции: а) $k_1 = k_2$; б) $k_1 \gg k_2$; в) $k_1 \ll k_2$.

2.4. СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ

По определению Н.А. Шилова, при протекании сопряженных процессов самопроизвольно идущая в системе реакция вызывает протекание другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой. Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются сопряженными.

Сопряженную реакцию можно представить в виде схемы:

Вещество А, реагируя с веществом В, дает вещество М: $A + B = M$.

Вещество А без вещества В с веществом С не взаимодействует: $A + C \neq N$.

При взаимодействии А, В и С образуются вещества М и N: $A + B + C = M + N$.

Вещество А, которое участвует в обеих реакциях, называется *актором*. Вещество В, реагирующее с веществом А (актором) и индуцирующее реакцию А и С, называется *индуктором*. Вещество С, взаимодействие которого с актором возможно только при наличии химической индукции, называется *акцептором*.

Количественная характеристика эффективности химической индукции называется фактором индукции:

$$\Phi = \frac{w_A}{w_{Ind}}$$

Фактор индукции равен отношению скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора.

Сопряженные реакции осуществляются в том случае, если промежуточные вещества первой стадии служат исходными для последующей стадии, вступая во взаимодействие с акцептором.

В сопряженных химических реакциях энергия Гиббса, выделяемая при самопроизвольном процессе, в котором участвует актор, расходуется для протекания второй реакции, протекание которой сопровождается увеличением энергии Гиббса и без сопряженной реакции невозможна.

2.5. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакция называется автокаталитической, если она ускоряется одним из продуктов реакции. При автокатализе концентрация катализатора увеличивается, следовательно, автокаталитические реакции к классическим случаям катализа (признак – постоянство концентрации катализатора) не относятся.

Зависимость скорости автокаталитической реакции от концентрации, времени и т.п. зависит от условий ее проведения.

Для закрытых систем общим является наличие максимума на зависимости скорости реакции от концентрации катализатора или времени и наличие индукционного периода, если начальная концентрация продукта-катализатора мала.

Для закрытых систем основными стадиями автокаталитической реакции являются:



А – исходное вещество, В – промежуточное соединение; В – продукт реакции, который является катализатором.

Начальная скорость автокаталитической реакции при $t = 0$, $C_A = C_{A,0}$, $C_B = C_{B,0}$;

$$w_0 = k_1 C_{A,0} C_{B,0}$$

При дальнейшем развитии процесса $t > 0$ скорость его увеличивается

$$w = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{B,t} C_{A,t}$$

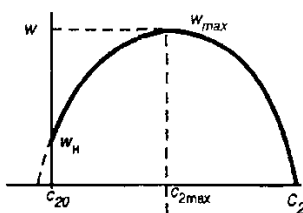
и достигает максимального значения

$$w_{1B,0max}$$

при концентрации продукта-катализатора $CA, 0_{B,max}$, которая соответствует времени полупревращения исходного вещества A :

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_{A,0} k_1} \ln \frac{C_{B,0}}{C_{A,0}}$$

При $t = \infty$ (состояние равновесия) $C_A = 0$, $C_B = C_{A,0}$.



Зависимость скорости автокаталитической реакции от концентрации продукта-катализатора

Если концентрация продукта-катализатора B в начальный период времени мала, то реакция вначале практически не протекает. Этот период времени называют периодом индукции. Он характерен для автокаталитических реакций в закрытой системе. Определение продолжительности периода индукции связано с возможностями анализа. Когда продукт-катализатор можно обнаружить в системе – конец периода индукции.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВИДАХ И МОДЕЛИРОВАНИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. УРАВНЕНИЯ ФИКА

Гетерогенные процессы протекают на границе двух фаз. Примеры: кристаллизация, испарение, конденсация, химические гетерогенные процессы, электрохимические процессы на границе электрод – раствор электролита и т.п.

Гетерогенные процессы могут протекать на границе раздела: Г–Ж, Ж–Ж, Г–Т, Ж–Т, Т–Т.

Гетерогенный процесс состоит из следующих основных стадий:

- =доставка реагента к поверхности
- =химическая реакция
- =отвод продуктов реакции от реакционной поверхности

Каждая из перечисленных стадий может являться лимитирующей. Если лимитирующей стадией является химическая реакция, то это вопрос формальной кинетики и описывается уравнениями формальной кинетики.

В данном разделе будут рассматриваться процессы доставки – отвода реагентов.

Доставка вещества к реакционной поверхности может идти двумя способами:

- =диффузия
- =конвекция

Конвекция – перемещение всей среды в целом. Конвекция на границе Ж–Т может возникать:

- = из-за разной плотности раствора в объеме и вблизи твердой поверхности из-за разности концентраций или температур
- = при перемешивании.

Диффузия – перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации. Скорость диффузии – количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени.

Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика.

Первое уравнение Фика:

$$\frac{dm}{dt} = -Ds \frac{dC}{dx}$$

Скорость диффузии $\frac{dm}{dt}$ пропорциональна площади поперечного сечения s и градиенту концентрации $\frac{dC}{dx}$. Коэффициент пропорциональности D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – скорость диффузии через единичное сечение (1 м^2) при единичном градиенте концентрации (1 моль/м^4);

$$D = \frac{dm/dt}{s(dC/dx)}$$

← $\frac{\text{направление диффузии} (\downarrow C)}{\text{увеличение расстояния от реакционной поверхности} (\uparrow x)}$ →

поэтому $\frac{dC}{dx} > 0$

Величина коэффициента диффузии зависит от вязкости среды. При увеличении температуры вязкость увеличивается согласно уравнению:

$$\eta = \eta_0 e^{E_\eta/RT},$$

следовательно, коэффициент диффузии тоже увеличивается.

$$\uparrow T \Rightarrow \uparrow \eta \Rightarrow \uparrow D$$

Взаимосвязь коэффициента диффузии и вязкости описывается уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta N_a}$$

Второе уравнение Фика описывает диффузию в пространстве (n-мерном)

Для одномерного пространства:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

Для трехмерного пространства:

$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C = D \left(\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right)$$

Уравнение скорости гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии, получают при интегрировании второго уравнения Фика при конкретных начальных и граничных условиях.

Различают диффузию:

=линейную (происходит в одном направлении)

=пространственную (происходит во всех направлениях)

=стационарную (концентрация вещества в любой точке пространства не меняется)

=нестационарную (концентрация вещества в любой точке пространства меняется)

=бесконечную (фронт диффузии не успевает достигнуть границы системы)

=ограниченную (фронт диффузии успевает достигнуть границы системы)

Фронт диффузии – граница внутри раствора, где еще не заметны изменения в концентрации, вызванные процессом диффузии.

Кинетика гетерогенных процессов сводится к созданию и проверке на практике определенных физико-математических моделей. К рассмотрению предлагаются наиболее «обкатанные» и древние.

3.2. МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ ДИФФУЗИИ

Физическая модель: реакционная поверхность – сфера. Скорость процесса определяется диффузией вещества из раствора к этой поверхности.

Начальные условия:

= концентрация вещества вблизи поверхности равна концентрации в объеме раствора:

$$t = 0 \Rightarrow C_s = C_0;$$

= реакция на поверхности протекает быстро.

Граничные условия:

= в любой момент времени концентрация вещества у поверхности равна 0:

$$t > 0 \Rightarrow C_s = 0;$$

= при полубесконечной диффузии концентрация внутри раствора – величина постоянная:

$$\left. \begin{array}{l} t > 0 \\ x = \infty \end{array} \right\} \Rightarrow C_{x,t} = C_0.$$

При решении второго уравнения Фика:

$$w = D \left(\frac{\partial C_{x,t}}{\partial x} \right)_{x=r} \Rightarrow$$
$$w = \frac{DC}{r} + \frac{C_0}{\sqrt{t}} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

где r – радиус сферы.

По истечении длительного времени ($t \rightarrow \infty$) скорость гетерогенного процесса на сферической поверхности падает до некоторого постоянного значения

$$w_{t \rightarrow \infty} = \frac{DC}{r}$$

3.3. СТАЦИОНАРНАЯ КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ

Если раствор перемещается относительно реакционной поверхности, то перенос вещества идет двумя путями: за счет перемешивания (конвекции) и за счет диффузии, т.е. за счет конвективной диффузии.

Теория Нернста или модель эффективного диффузионного слоя

1. Вблизи поверхности твердого тела даже при наличии конвекции имеется неподвижный слой жидкости – эффективный диффузионный слой δ .

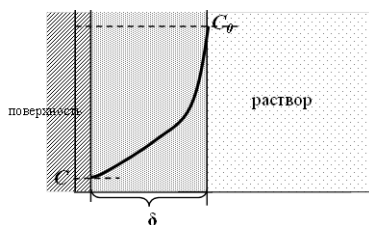
2. Толщина диффузионного слоя составляет несколько тысяч размеров молекулы (0,01 – 0,1 мм).

3. Внутри диффузионного слоя конвекция отсутствует.

4. Концентрация вещества в эффективном диффузионном слое на границе с раствором равна концентрации в объеме раствора C_0

5. Концентрация вещества в эффективном диффузионном слое от границы с раствором к поверхности твердого тела падает.

6. Концентрация вещества в диффузионном слое у поверхности раздела фаз имеет некоторое постоянное значение C_s .



7. Эффективная толщина диффузионного слоя [не имеет физического смысла и] представляет собой эмпирический коэффициент.

8. Внутри диффузионного слоя доставка вещества к реакционной поверхности только за счет диффузии.

Условие стационарной линейной диффузии: $\frac{\partial C}{\partial t} = const$

При стационарной линейной диффузии второй закон Фика:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = const = \frac{C_0 - C_s}{\delta}$$

концентрация реагирующего на поверхности вещества меняется внутри диффузионного слоя линейно с расстоянием от поверхности твердого тела.

Скорость гетерогенной реакции, лимитируемой процессом стационарной линейной диффузии, будет тогда описываться таким дифференциальным уравнением:

$$w = -\frac{1}{s} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{x=0} = \frac{D}{\delta} (C_0 - C_s) = \beta (C_0 - C_s)$$

β – коэффициент массопередачи, D – коэффициент диффузии, s – поверхность, на которой протекает гетерогенная реакция.

Если сама химическая реакция протекает достаточно быстро, то $C_s = 0$ и уравнение скорости реакции:

$$w = \beta C_0$$

уравнение реакции первого порядка!!!

Скорость стационарного гетерогенного процесса, лимитируемого диффузией подчиняется уравнению реакций первого порядка

$$\ln \frac{m_t}{m_0} = -\beta' t$$

$$\beta' = \beta \frac{s}{V} = \frac{D s}{\delta V}$$

где m_0 – количество вещества в растворе в начальный момент времени, m_t количество вещества в растворе в текущий момент времени, t – продолжительность протекания процесса; V – объем раствора, s – площадь реакционной поверхности.

Количество вещества, прореагировавшее за время t :

$$m_0 - m_t = m_0 (1 - e^{-\beta' t})$$

При растворении твердого тела в перемешиваемом растворе у поверхности твердого тела поддерживается концентрация насыщенного раствора $C_{нас.}$, а внутри раствора концентрация будет меньше и равна $C_0 < C_{нас.}$ При этом для скорости растворения твердого тела:

$$w = \beta (C_{нас.} - C_0).$$

При $C_0 = 0$

$$w = \beta C_{нас}$$

Такому же уравнению подчиняется также стационарный процесс растворения газа в перемешиваемой жидкости, если доставка газа из газовой фазы не является лимитирующей стадией.

В действительности в перемешиваемой жидкости диффузионный слой отсутствует и осуществляется процесс конвективной диффузии. Поэтому для теоретического расчета количества вещества, доставляемого к реакционной поверхности, следует учитывать не только диффузию, но и конвекцию. Последняя может осуществляться в ламинарном и турбулентном режимах.

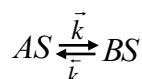
Для примера. Скорость гетерогенного процесса на поверхности вращающегося диска при конвективной диффузии и ламинарном потоке (В.Г.Левичев):

$$w = -\frac{1}{s} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{x=0} = 3,9 \cdot 10^{-8} D^{2/3} \left(\frac{d}{\eta} \right)^{1/6} n^{1/2} C_0$$

3.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

СХЕМА: ВНЕШНЕДИФфуЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ – ДИФфуЗИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА.

Модель: двусторонняя элементарная мономолекулярная реакция



= A, B, – реагенты, адсорбированы на катализаторе,

= Схема реакции Ленгмюра-Хиншельвуда;

= S – активный центр поверхности катализатора;

= Адсорбция-десорбция идет по модели Ленгмюра.

Скорость процесса определяется скоростью массопередачи (доставки) исходного вещества А из потока к поверхности катализатора.

Массоперенос подчиняется модели Нернста (стационарная конвективная диффузия с эффективным диффузионным слоем δ)

Скорость будет тогда описываться уравнением:

$$w = \beta (C_{A,0} - C_{A,s})$$

$$\beta = \frac{D}{\delta}$$

β – коэффициент массопередачи, D – коэффициент диффузии, s – поверхность, на которой протекает гетерогенная реакция.

Если сама химическая реакция протекает достаточно быстро, то $C_s = 0$ и уравнение скорости реакции:

$$w = \beta C_0$$

Если взаимодействуют два реагента, подводимые из потока к поверхности зерна, то это уравнение остается правильным, т.к. процесс будет тормозиться подачей того вещества, коэффициент массопереноса которого минимален или которое имеет наименьшую концентрацию.

Константа внешнего массообмена (коэффициент массопереноса) увеличивается с уменьшением размера гранул и толщины диффузионного слоя. Толщина диффузионного слоя уменьшается при увеличении скорости движения потока жидкости или газа относительно твердой поверхности.

СХЕМА: ВНУТРИДИФфуЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ – ДИФфуЗИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА.

Распределение концентраций реагента у внешней поверхности и внутри пористой гранулы катализатора. I – газовая или жидкая фаза, II – диффузионный слой у внешней поверхности гранулы, III – пористая гранула. 1 – диффузия к поверхности, 2 – диффузия внутри гранулы.

В пористом катализаторе диффузия протекает не по всему объему катализатора, а лишь в объеме пор. Закономерности диффузии вещества внутри пор зависят, в частности, от соотношения между длиной свободного пробега молекул λ и диаметром поры d .

Если $\lambda > d$, то велика вероятность столкновения молекулы со стенкой поры – т.н. Кнудсеновское течение.

При $\lambda < d$ перенос вещества может быть описан законами Фика. При этом коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега.

Диффузия реагирующих веществ в пористом катализаторе протекает за счет разности концентраций на внешней поверхности C_S и в объеме гранулы C_P .

Если диффузия в пористом катализаторе подчиняется законам Фика, то используется эффективный коэффициент диффузии D_3 , величина которого зависит от пористости катализатора и геометрического характера пор.

$$D_3 = D \frac{\varepsilon}{r} = D\Pi$$

Π – проницаемость пористой гранулы катализатора, ε – пористость (объем пор в единице объема пористой системы), r – фактор извилистости. Значения Π для большинства катализаторов 0,1–0,3.

При внутренней диффузии следует учитывать параллельное протекание каталитической реакции на стенках пор, что приводит к уменьшению концентрации реагента от поверхности к центру гранулы. Поэтому полученное из опыта значение скорости процесса обычно меньше вычисленного.

Соотношение скоростей процесса теоретической и практической

$$\frac{w}{w^T} = \eta$$

называется фактором эффективности или степенью использования поверхности и характеризует степень использования внутренних слоев гранулы катализатора.

Скорость реакции при внутридиффузионной кинетике описывается уравнениями:

Для зерна катализатора

$$w = sC_S\sqrt{k_3D_3}$$

Отнесенная к единице объема катализатора:

$$w = \frac{s}{V_{kat}} C_S\sqrt{k_3D_3} = \frac{6}{d_{kat}} C_S\sqrt{k_3D_3}$$

s – площадь зерна катализатора, V_{kat} – объем зерна катализатора, d_{kat} – диаметр зерна катализатора, C_S – концентрация реагирующего вещества на поверхности катализатора, D_3 – эффективный коэффициент диффузии, k_3 – эффективная константа скорости реакции.

Особенности поведения катализатора во внутридиффузионной области

1. Скорость процесса зависит как от скорости диффузии (D_3), так и от скорости самой химической реакции (k_3). Во внутридиффузионной области нет лимитирующей стадии.

2. В работе катализатора участвует не вся внутренняя поверхность, т.к. реакция может закончиться раньше. Зависит от соотношения $L = \sqrt{D_3/k_3}$.

При большой константе скорости реакции (L мало) реакция успевает закончиться на поверхности зерна и процесс переходит во внешнекинетическую область.

3. Чем меньше диаметр зерна d_{kat} , тем больше скорость процесса на единицу объема катализатора.

4. Зависимость константы скорости реакции от температуры в данном случае описывается уравнением:

$$\sqrt{k_3} = \sqrt{Ae^{-E_a/RT}}$$

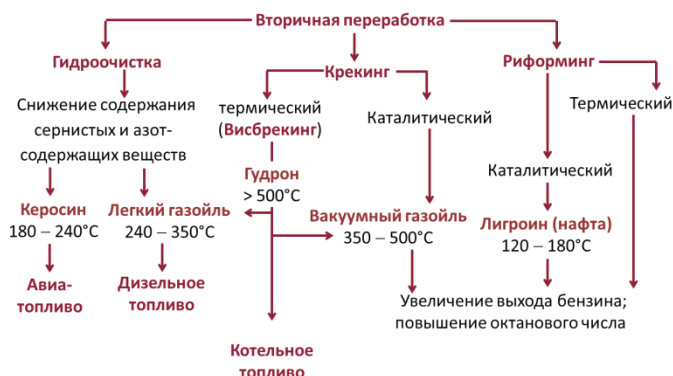
При внутридиффузионном режиме работы катализатора наблюдаемая энергия активации в два раза меньше истинной.

5. Характерно сильное влияние теплопередачи, которая имеет ту же природу и тот же механизм, что и массопередача. Из-за этого при быстрой химической реакции (что всегда есть при внутридиффузионном режиме) теплота не успевает отводиться из зерна сорбента в общий поток, поверхность катализатора имеет более высокую температуру, чем поток реакционной массы. При протекании экзотермических реакций это может приводить к перегреву катализатора и его порче или, как минимум, снижению каталитической активности.

4. ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. ПРОЦЕССЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Подразделяются на термические и каталитические.



4.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

По агрегатному состоянию реагирующих веществ и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе – гомогенный катализ. Когда каталитическая система включает несколько фаз гетерогенный катализ. В нефтепереработке гетерогенный катализ, особенно с твердым катализатором, распространен значительно больше, чем гомогенный.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ и катализатора катализ принято подразделять на следующие три класса:

1) гомолитический катализ, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму; протекает по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производство водорода и синтез газов, метанола, элементарной серы)

Каталитической активностью в отношении таких реакций обладают переходные металлы (с незаполненными *d*- или *f*-оболочками) первой подгруппы (Cu, Ag) и восьмой группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы Д. И. Менделеева, их окислы и сульфиды, их смеси (молибдаты никеля, кобальта, ванадаты, вольфраматы, хроматы), а также карбонилы металлов и др.

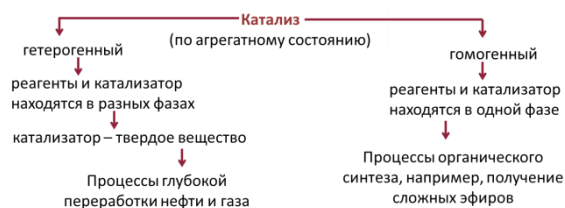
2) гетеролитический (ионный) катализ — в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия; протекает по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.)

Гетеролитический, или так называемый ионный, катализ, имеет место в каталитических реакциях крекинга, изомеризации, циклизации, алкилирования,

деалкилирования, полимеризации углеводов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, гидролиза и многих других химических и нефтехимических процессах.

К катализаторам ионных реакций относят жидкие и твердые кислоты и основания (по этому признаку гетеролитический катализ часто называют кислотно-основным): H_2SO_4 , HF , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , AlCl_3 , BF_3 , SbF_3 , окислы алюминия, циркония, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы, щелочи и др.

3) гидрокаталитические реакции могут протекать как по гомолитическому пути разрыва химической связи, так и по гетеролитическому; протекают по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрообессеривание, гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).



4.3. СВОЙСТВА/ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

определяется удельной скоростью данной каталитической реакции, т. е. количеством продукта, образующегося в единицу времени на единицу объема катализатора или реактора.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

Селективность катализатора – свойство катализатора ускорять химическое превращение только в одном направлении. Селективность катализатора зависит от условий проведения и степени завершенности процесса. Селективность является важным технологическим свойством катализатора, т.к. ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ, а значит снизить количество отходов производства и повысить качество конечного продукта. Различают дифференциальную и интегральную селективность. **Интегральная селективность** – доля реагента, превратившегося в целевой продукт. **Дифференциальная селективность** – отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям. В нефтепереработке иногда селективность условно выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например таких, как бензин/газ, бензин/кокс или бензин/газ + кокс.

СТАБИЛЬНОСТЬ

является одним из важнейших показателей качества катализатора, характеризует его способность сохранять свою активность во времени. От нее зависят стабильность работы установок, продолжительность их межремонтного пробега, технологическое оформление, расход катализатора, материальные и экономические затраты, вопросы охраны окружающей среды и технико-экономические показатели процесса и др.

В процессе длительной эксплуатации катализаторы с определенной интенсивностью претерпевают физико-химические изменения, приводящие к снижению или потере их каталитической активности (иногда селективности), т. е. катализаторы подвергаются физической и химической дезактивации.

ФИЗИЧЕСКАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ (СПЕКАНИЕ) КАТАЛИЗАТОРА

происходит под воздействием высокой температуры (в некоторых каталитических процессах) и водяного пара и при его транспортировке и циркуляции.

Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) катализатора, так и активного компонента (в результате рекристаллизации — коалесценции нанесенного металла с потерей дисперсности).

ХИМИЧЕСКАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

обуславливается:

1) отравлением его активных центров некоторыми содержащимися в сырье примесями, называемыми ядом (например, сернистыми соединениями в случае алюмоплатиновых катализаторов риформинга);

2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или металлоорганическими соединениями, содержащимися в нефтяном сырье.

В зависимости от того, восстанавливается или не восстанавливается каталитическая активность после регенерации катализатора, различают соответственно обратимую и необратимую дезактивации. Однако даже в случае обратимой дезактивации катализатор в конечном счете «стареет» и приходится выгружать его из реактора.

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга

НОСИТЕЛЬ И МОДИФИКАТОР

Цели введения **модификаторов** разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), его избирательности и стабильности, улучшение механических и структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу и пористую структуру поверхности катализатора.

Пример:

Так, Co или Ni в отдельности обладают высокой де- и гидрирующей активностью, но исключительно чувствительны к отравляющему действию сернистых соединений. Mo в отношении этой реакции малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соединениям. Катализаторы, в которых одновременно присутствуют Mo и Co или Ni в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в реакциях гидрогенолиза сернистых и других гетероорганических соединений нефтяного сырья.

Подбором **носителя** достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость. В качестве носителей используют окиси алюминия, алюмосиликаты, окиси хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур и другие природные и синтетические материалы.



4.4. ТРЕБОВАНИЯ К ГЕТЕРОГЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 4) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации;
- 5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 6) оптимальные форма и геометрические размеры, обуславливающие гидродинамические характеристики реактора;
- 7) небольшие экономические затраты на производство катализатора.

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

4.5. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Еще в 1919–1920 гг. академиком Н. Д. Зелинским была предложена идея осуществления низкотемпературного каталитического крекинга (≈ 200 °С) нефтяного сырья на хлориде алюминия. На основе его работ была создана и испытана установка по получению бензина

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля

Основное целевое назначение каталитического крекинга — производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов — сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метил-трет-бутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов — как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга в течение многих десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава (от 350 до 500 °С). В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения от 540 до 620 °С. На специально запроектированных установках каталитическому крекингу подвергают остаточное сырье: мазуты и даже гудроны или их смеси.

к сырью процесса предъявляются следующие требования:

— практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на октановое число бензина;

— ограниченное (до 10 %) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;

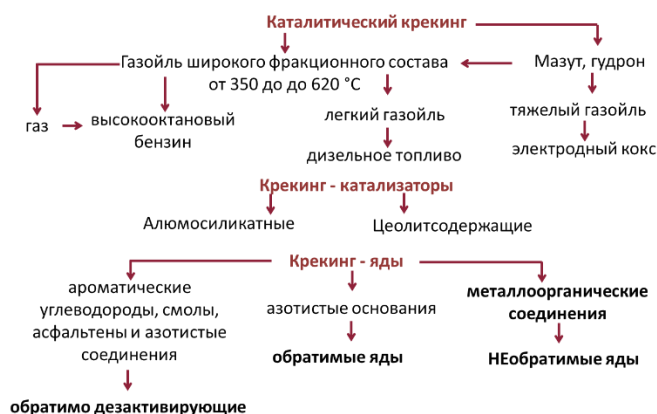
— ограниченная температура конца кипения (от 500 до 620 °С), что обуславливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смола и асфальтенов) и гетероорганических соединений и металлов.

Наилучшим для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса.

К компонентам, **обратимо дезактивирующим катализаторы** крекинга, относят полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на кислотных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотистые соединения большей молекулярной массы.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к **необратимо дезактивирующим** компонентам сырья крекинга.



4.6. ПРОЦЕССЫ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО) КАТАЛИЗА

промышленное применение получили следующие:

- 1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
- 2) окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса);
- 3) окислительная демеркаптанация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
- 4) гидрирование-дегидрирование нефтяных фракций.

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Конверсия углеводородного сырья C_nH_m водяным паром протекает по следующим уравнениям: $C_nH_m + nH_2O = nCO + (n + 0,5m)H_2$ и $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

где n и m — число атомов соответственно углерода и водорода в молекуле углеводорода.

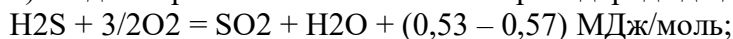
Естественно, что выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятное сырье — метан. Паровую конверсию оксида углерода проводят в две ступени: сначала при температуре от 480 до 530 °С на среднетемпературном железо-хромовом катализаторе, затем при температуре от 400 до 450 °С на низкотемпературном цинк-хром-медном катализаторе. Сырье (природный или нефтезаводской газ)

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ СЕРОВОДОРОДА В ЭЛЕМЕНТНУЮ СЕРУ (ПРОЦЕСС КЛАУСА)

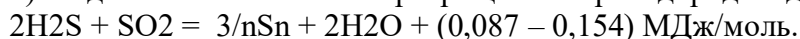
Сероводород, получаемый с гидрогенизационных процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газоконденсатов и установок аминной очистки нефтяных и природных газов, обычно используют на НПЗ для производства элементной серы, иногда для производства серной кислоты. Наиболее распространенным и эффективным промышленным методом получения серы является процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса.

Процесс Клауса осуществляется в две стадии:

1) стадия термического окисления сероводорода до диоксида серы:



2) стадия каталитического превращения сероводорода и диоксида серы:



Традиционным катализатором в процессе Клауса вначале являлся боксит. На современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе из оксида алюминия.

ОКСИТЕЛЬНАЯ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ

газовых конденсатов из месторождений, прилегающих к прикаспийской впадине. Ряд из них, например оренбургский, карачаганакский и астраханский газоконденсаты, характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (от 40 до 70 % от общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (от 0,8 до 1,5 %). По этому признаку их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионно-активного углеводородного сырья. Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется преимущественно в головных фракциях газоконденсатов — сжиженных газах и бензинах

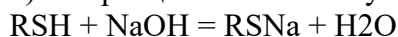
«Бендер»

используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также реактивного топлива от меркаптанов при малом их содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора — сульфид свинца.

«Мерокс»

применяется преимущественно для демеркаптанации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанации сырья осуществляется в следующие три стадии:

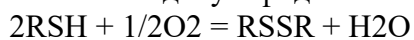
1) экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи:



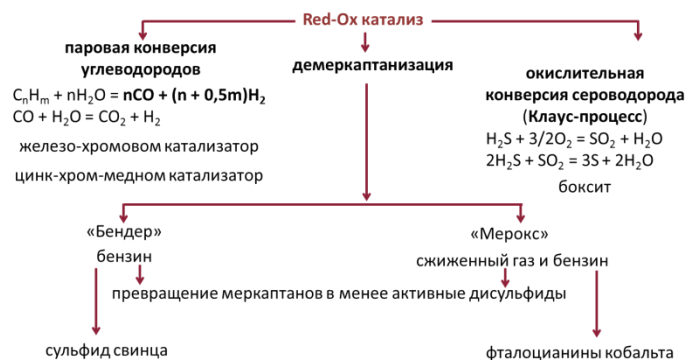
2) превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:



3) перевод неэкстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:



Наиболее активными и распространенными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлоорганические внутрикомплексные соединения — хелаты) в растворе щелочи или нанесенные на твердые носители (активированные угли, пластмассы и др.).



4.7. ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Гидрокаталитические процессы в современной мировой нефтепереработке получили среди вторичных процессов наибольшее распространение, а такие как **каталитический риформинг** и **гидроочистка** являются процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей

химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например каталитического риформинга, и расходуемого в других;

химические превращения нефтяного сырья в гидрокаталитических процессах осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия.

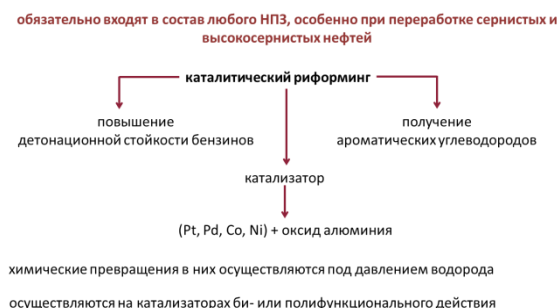
в составе всех без исключения катализаторов гидрокаталитических процессов содержатся компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола, ксилолов — сырья нефтехимии

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах

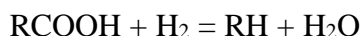
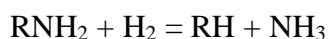
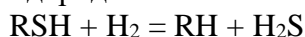
Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности.



ГИДРООЧИСТКА

Гидроочистка фракций нефти необходима для уменьшения в товарных нефтепродуктах содержания соединений, которые включают в себя серу. Параллельно этому происходит уменьшение смол и соединений, содержащих кислород, насыщение непредельных углеводородов и гидрокрекинг молекул углеводорода. Гидроочистка – это самый частый процесс переработки нефти и через неё проходят следующие её фракции: бензиновые, керосиновые, фракции масел, а также дизельное топливо и вакуумный газойль.

Гидроочистка происходит за счет реакции гидрогенолиза и деструкции молекул в водородосодержащем газе. Органические соединения азота, кислорода, серы, хлора и металлов, которые содержатся в сырье, становятся аммиаком, водой, сероводородом, хлороводородом и соответствующими углеводородами:



На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений. Скорость гидрогенолиза в общем возрастает в ряду тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрогенолиза понижается в ряду гетероорганических соединений: сероорганические < кислородоорганические < азотоорганические.

Среди азотсодержащих углеводородов циклические соединения подвергаются гидрогенолизу значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах.

Катализаторы гидроочистки:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
- 3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью (оксиды алюминия, кремния, магния)

Гидроочистка **бензина** происходит при давлении от 1 до 3 МПа и температуре от 370 до 380 °С. В качестве катализатора используется кобальт-молибденовый.

Гидроочистка **керосиновых** фракций необходима на уменьшение в реактивном топливе количества смол и серы, которые приводят к коррозии в летательных машинах топливной конструкции и закоксовывают форсунки в двигателе. Процесс осуществляют при давлении от 1,5 до 2,2 МПа и температуре порядка 300-400 °С. Катализатор в данном случае тот же, что и при гидроочистке прямогонных бензиновых фракций.

Гидроочистка **дизельного** топлива необходима для уменьшения полиароматических углеводородов и серы. Процесс гидроочистки происходит при давлении от 1,8 до 2 МПа и температуре от 350 до 420 градусов, с никелем-молибденовым в качестве катализатора.

Гидроочистка **вакуумного газойля** нужна для уменьшения количества серы и полиароматики. Гидроочистка вакуумного газойля осуществляется при давлении 8-9 МПа и температуре от 370 до 410 градусов, с катализатором никель-молибденовый.

Гидроочистка нефтяных масел нужна для их осветления, повышения химической стойкости, экологичности, антикоррозийности, и проходит таким же образом, как и гидроочистка вакуумных газойлей. Кроме того, она улучшает показатель индекса вязкости моторного масла.



СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Темы практических занятий	2
1. Экспериментальное определение кинетических параметров	2
2. Моделирование сложных химических реакций	5
2.1. Двусторонние (обратимые) реакции	5
2.2. Параллельные реакции первого порядка	7
2.3. Последовательные реакции первого порядка	8
2.4. Сопряженные реакции	10
2.5. Автокаталитические реакции	10
3. Теоретические представления о видах и моделировании диффузионных процессов	11
3.1. Уравнения Фика	11
3.2. Модель нестационарной сферической полубесконечной диффузии	13
3.3. Стационарная конвективная диффузия	13
3.4. Моделирование каталитического процесса	15
4. Применение каталитических реакций	17
4.1. Процессы вторичной переработки нефти	17
4.2. Классификация катализа и каталитических реакций	17
4.3. Свойства/характеристики катализаторов	18
4.4. Требования к гетерогенным катализаторам	20
4.5. Гетеролитический катализ. Каталитический крекинг	20
4.6. Процессы гомолитического (окислительно-восстановительного) катализа	21
4.7. Гидрокаталитические процессы	23