Закономерности управления каталитическими процессами

- ✔ Первой документированной датой, относящейся к явлению «катализ», считается 1480 год, когда один из алхимиков наблюдал образование диэтилового эфира из винного спирта в присутствии серной кислоты (купоросного масла) [1].
- ✔ История катализа, как объекта научных исследований, не превышает 200 лет
- ✔ Первые промышленные каталитические процессы появились около 100 лет назад
- ✔ К середине 80-х годов 20 века порядка 80 % химической продукции изготавливалась каталитическим путем [2]
- ✔ В начале 21 века с помощью катализа получают 85 - 90 % продуктов химической переработки [3].

1. Промышленный катализ в лекциях. Выпуск 1 // под ред. Проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2005. – 136 с.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ, М.: Наука, 1986 г., 304 с.
3. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet Copyright _ 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30574-2

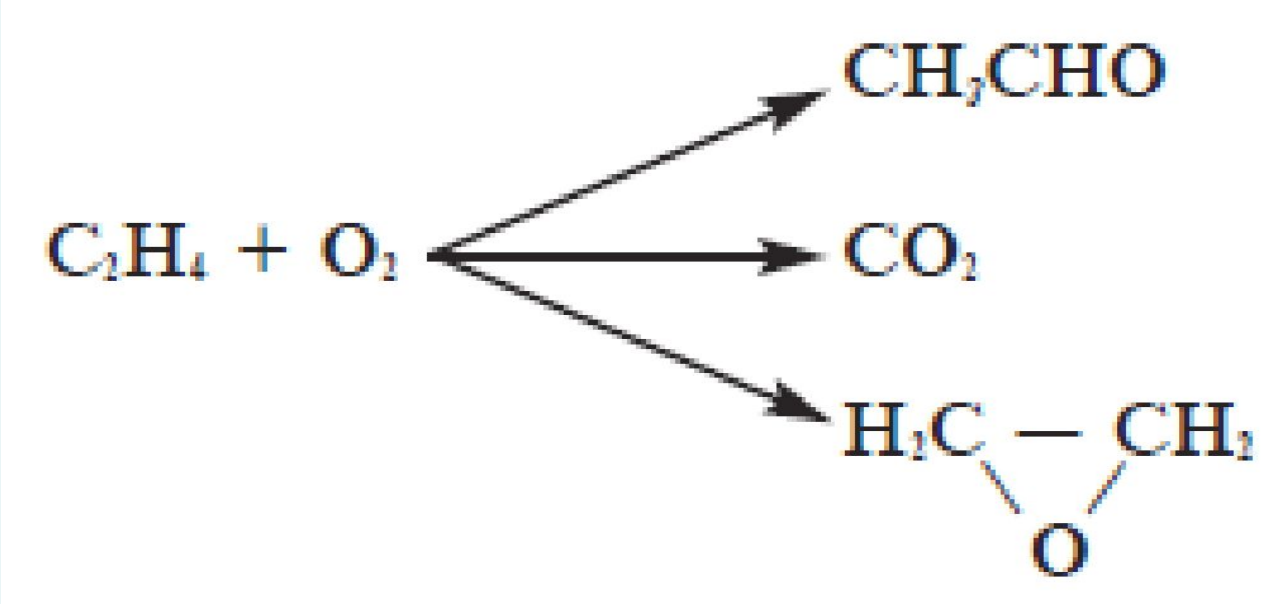
Термин «катализатор» предложен шведским химиком Берцелиусом в 1835 году применительно к веществам которые существенно ускоряют скорость химических реакций, не принимая в реакции видимого участия (как минимум, катализатор не «входит» в состав конечных продуктов реакции).

Catalysis (греч. καταλψσισ) – разрушение, таким образом, наиболее близкое значение термина катализатор – «разрушающий», «обладающий разрушительной силой» (исследуемые в то время химические реакции в подавляющем большинстве были именно реакциями разложения [1]). Берцелиус предполагал, что катализаторы обладают особой способностью ослаблять связи между атомами в молекулах, участвующих в реакции, облегчая, таким образом, их взаимодействие.

Крупнейший отечественный специалист в области катализа Георгий Константинович Боресков сформулировал понятие «катализ» как «…возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав» (1962 год)

Сравним с другой формулировкой:

«Катализ — это избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакции в присутствии веществ (катализаторов) многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с субстратами, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав».



Три термодинамически возможные реакции окисления этилена молекулярным кислородом:

Глубокое окисление – без катализатора при t > 500°C, в присутствии катализатора (Pt) при t ~ 100°C

Селективное окисление до оксида этилена – только в присутствии катализатора (Ag)

Селективное окисление до ацетальдегида – только в присутствии катализатора ($PdCl_2$)

Ускоряющее действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих процесс:
катализатор снижает энергию активации процесса в результате изменения реакционного пути

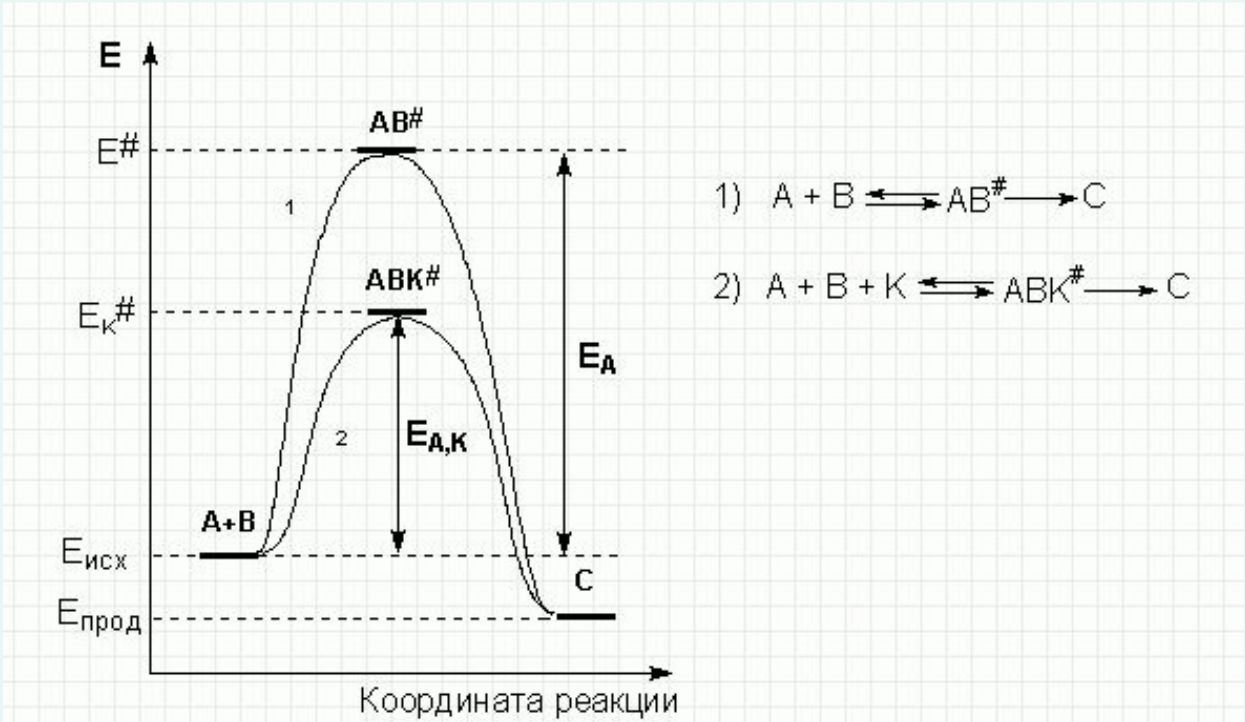


Рис. 2.8 Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

энергия активации каталитической реакции $E_{A,K}$ < энергии активации той же реакции в отсутствии катализатора E_A

наличие катализатора не влияет на величину изменения энергии Гиббса химической реакции.

рассмотрим одну и ту же реакцию, протекающую не каталитически и в присутствии катализатора:

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (1)$$

$$A + B + K \rightarrow C + D + K \qquad (2)$$

A, B – исходные вещества, C, D – продукты реакции, K – катализатор

Изменение энергии Гиббса химической реакции это сумма энергий Гиббса образования реагентов и продуктов, с учетом величины и знака стехиометрических коэффициентов (плюс для продуктов, минус для реагентов):

$$\Delta G_1 = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_C + \Delta G_D + \Delta G_K - \Delta G_A - \Delta G_B - \Delta G_K$$

как видно

$$\Delta G_1 = \Delta G_2$$

Следствия:

1. Использование катализатора не может вызвать термодинамически невозможную реакцию (Если $\Delta G > 40$ кДж/моль)

2. Катализатор не изменяет величину константы равновесия, то есть не влияет на положение равновесия обратимой реакции.

$\Delta G = -RT \cdot \ln K_P$

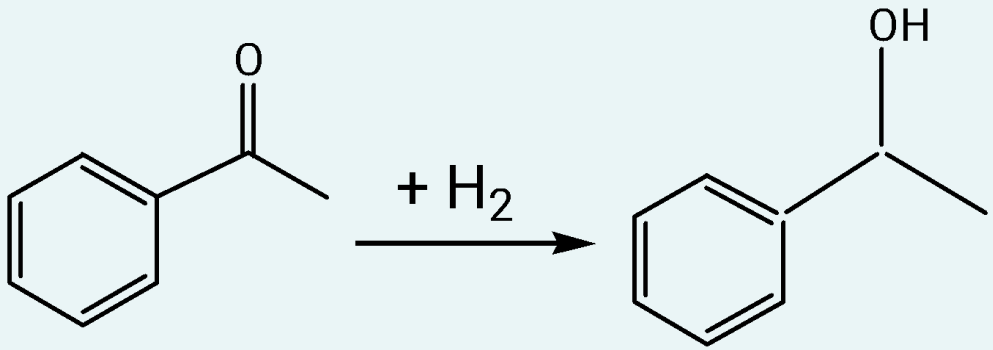
3. Катализатор способствует более быстрому достижению равновесия, как со стороны исходных реагентов (слева), так и со стороны продуктов реакции (справа), потому что в равной степени ускоряет прямую и обратную реакции

Сравнительные характеристики гомогенного и гетерогенного катализа

(в зависимости от фазового состояния катализатора и реагентов различают *катализ гомогенный и гетерогенный)*

Характеристика	Катализ	
	Гомогенный	**Гетерогенный**
Система	Наиболее часто - жидкая среда с растворенным катализатором, редко газообразные реагенты и газообразный катализатор	Наиболее часто - жидкая или газовая среда и твердый катализатор
Активный центр	Индивидуальная химическая частица (молекула, ион)	Группа атомов на поверхности твердого тела (атомы, расположенные в объеме твердой фазы, в катализе не участвуют)
Однородность активных центров	Обычно однородная структура	Обычно на поверхности присутствуют центры различной силы
Механизм катализа	Обязательной стадией является химическая реакция между катализатором и реагентом, подчиняющаяся законам химической кинетики	Обязательной стадией является химическая адсорбция (хемосорбция) как минимум одного из реагентов на каталитическом центре
Где протекает каталитическая реакция	Весь объем реакционной смеси, так как катализатор равномерно распределен по объему системы	Только граница раздела катализатор - реакционная смесь
Селективность катализатора	Высокая (вплоть до специфичности)	Ниже, чем у гомогенных катализаторов

Характеристика	Катализ	
	Гомогенный	**Гетерогенный**
Влияние диффузии на скорость каталитической реакции	Отсутствует	В большинстве случаев необходимо создать условия для интенсификации массообмена
Теплообмен с окружающей средой	Легко организуемый	Сложно организуемый
Термическая устойчивость	Может быть низкой (металлокомплексные катали-заторы)	Высокая
Стоимость изготовления	В большинстве случаев высокая	В большинстве случаев низкая
Дезактивация (ухудшение, вплоть до потери) каталитических свойств в процессе эксплуатации	Дезактивация всегда необратима	Во многих случаях каталитические свойства могут быть восстановлены
Срок службы	Катализатор является «одноразовым», то есть используется в единичном технологическом цикле	В большинстве случаев срок службы катализатора составляет тысячи часов (до 5 лет эксплуатации)
Выделение катализатора из реакционной смеси	Сложный и дорогостоящий способ (например, дистилляция)	Простой и относительно недорогой способ (например, фильтрация) или вообще не требуется в случае реактора с неподвижным слоем катализатора

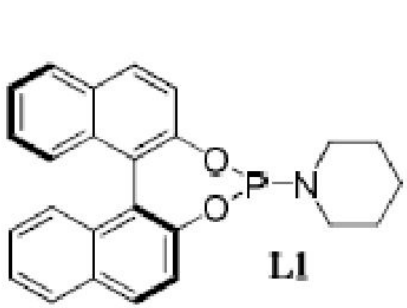


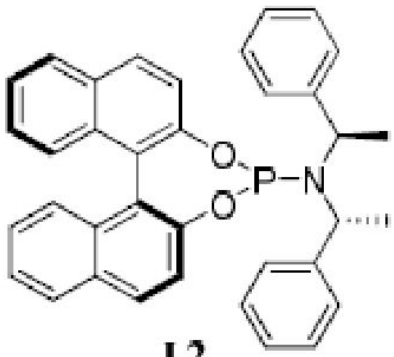
метилфенилкетон 1-фенилэтанол

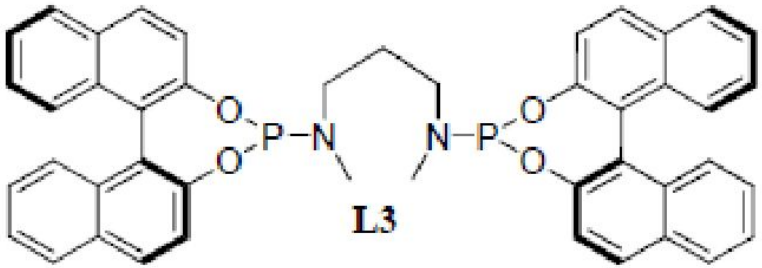
При гидрировании в присутствии гетерогенного катализатора на основе меди образуется рацемат – эквимолярная смесь (+) и (-) изомеров 1-ФЭТ

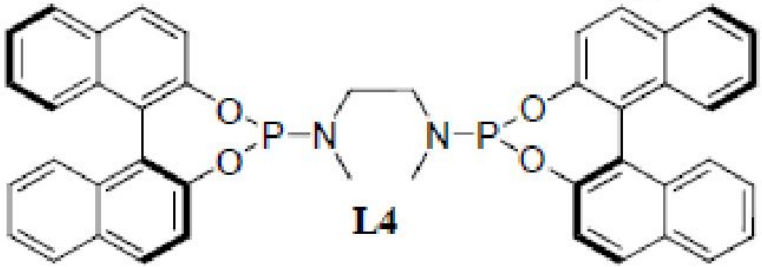
При использовании в этой реакции гомогенного катализатора
можно получить с высоким выходом
индивидуальный оптический изомер (смотри таблицу на следующем слайде)

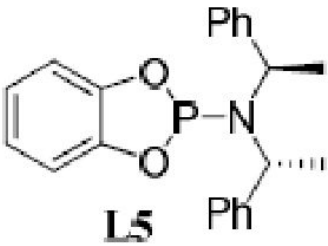
	Ligand	Diamine	Conversion[a] (%)	Ee[a] (%)
1	(*S*)-Binap	(*S*,*S*)-DPEN	100	87 (*R*)
2	**(*S*)-L1**	(*S*,*S*)-DPEN	100	52 (*R*)
3	**(*S*,*RR*)-L2**	(*S*,*S*)-DPEN	100	41 (*R*)
4	**(*S*)-L3**	(*S*,*S*)-DPEN	50	12 (*R*)
5	**(*S*)-L4**	(*S*,*S*)-DPEN	20	10 (*R*)
6	**(*R*,*R*)-L5**	(*R*,*R*)-DPEN	40	rac.
7	**(*R*)-L6**	(*R*,*R*)-DPEN	100	90 (*S*)
8	**(*R*)-L7**	(*R*,*R*)-DPEN	100	97 (*S*)

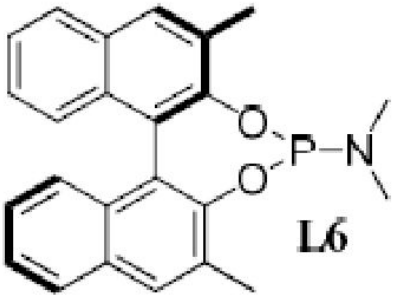






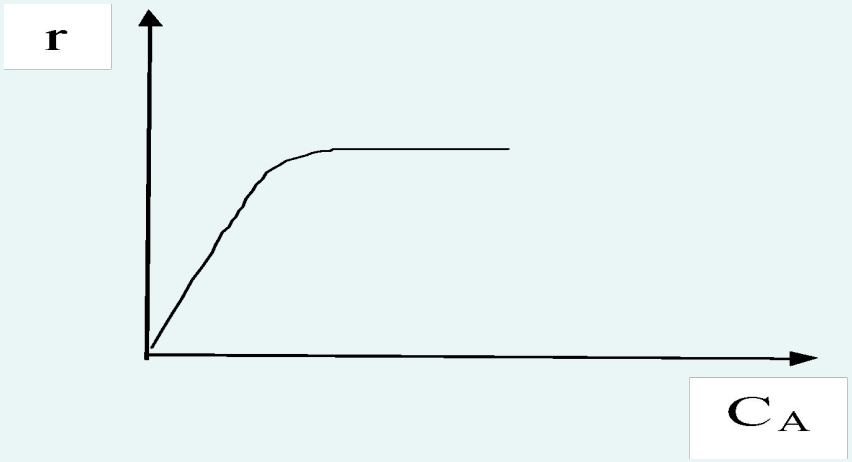






Методы управления гомогенно-каталитическими процессами:

Мало отличаются от приемов интенсификации гомогенных некаталитических процессов, хотя участие катализатора в процессе вносит свою специфику. Например, известно, что согласно закону действующих масс, скорость реакции должна возрастать пропорционально концентрации реагирующих веществ. Однако в гомогенно-каталитическом процессе А → С возможен случай, когда скорость реакции, увеличиваясь по мере увеличения концентрации реагента, достигает некоторой величины и перестает изменяться:



При $C_{кат}$ = const

Причиной этого является то, что общая скорость процесса лимитируется стадией разрушения промежуточного комплекса катализатора с реагентом А:

$$A + K \Leftrightarrow AK \text{ (промежуточный комплекс)} \rightarrow C + K$$

Скорость разрушения комплекса зависит от его концентрации, которая, в свою очередь, зависит от концентрации катализатора. При каком-то соотношении концентрации реагента и катализатора ($C_{кат}/C_A$), весь катализатор связывается в комплекс, и дальнейшее увеличение концентрации реагента на концентрации каталитического комплекса не сказывается.

Скелетный никель-алюмо-титановый катализатор
-активируется обработкой растворами щелочей
- катализатор жидкофазного гидрирования, например ненасыщенных жирных кислот

КАТАЛИЗАТОР НТК-11 (ТУ-113-03-0209515-66-99)

Состав исходного сплава, %-мас.	**медь 50** **алюминий 45** **цинк 5**
Форма гранул	**Близкая к сферической**
Размер гранул, мм	**4 ± 1**
Насыпная плотность, кг/м^3	**2400 ± 100**
Активация	**обработка водным раствором NaOH при t = 30 °C**

Исходный сплав

После выщелачивания

Цементный медно-никелевый катализатор ГТТ

-активируется обработкой в атмосфере водорода при температурах ~ 300^0С

- назначение очистка газовых потоков от озона, может использоваться как катализатор гидрирования непредельных УВ, карбонильной группы до спиртовой

Цементный катализатор НТК-10-2ФА

(ГИАП, Новомосковск, Тульская область)

Насыпная плотность ~ 1,3 г/см^3 $S_{БЭТ}$ = 93 м^2/г;

Содержание, %-мас.: CuO – 48,8
ZnO – 20,2
Al_2O_3 – 21,3

Назначение - низкотемпературная конверсия оксида углерода

Катализаторы серии НТК-10 выпускаются в не прокаленном виде, вследствие этого их активация сопровождается двумя параллельными процессами: разложением медьсодержащих гидроксисоединений, входящих в структуру катализатора, и восстановлением меди.

Алюмо-никель молибденовый катализатор

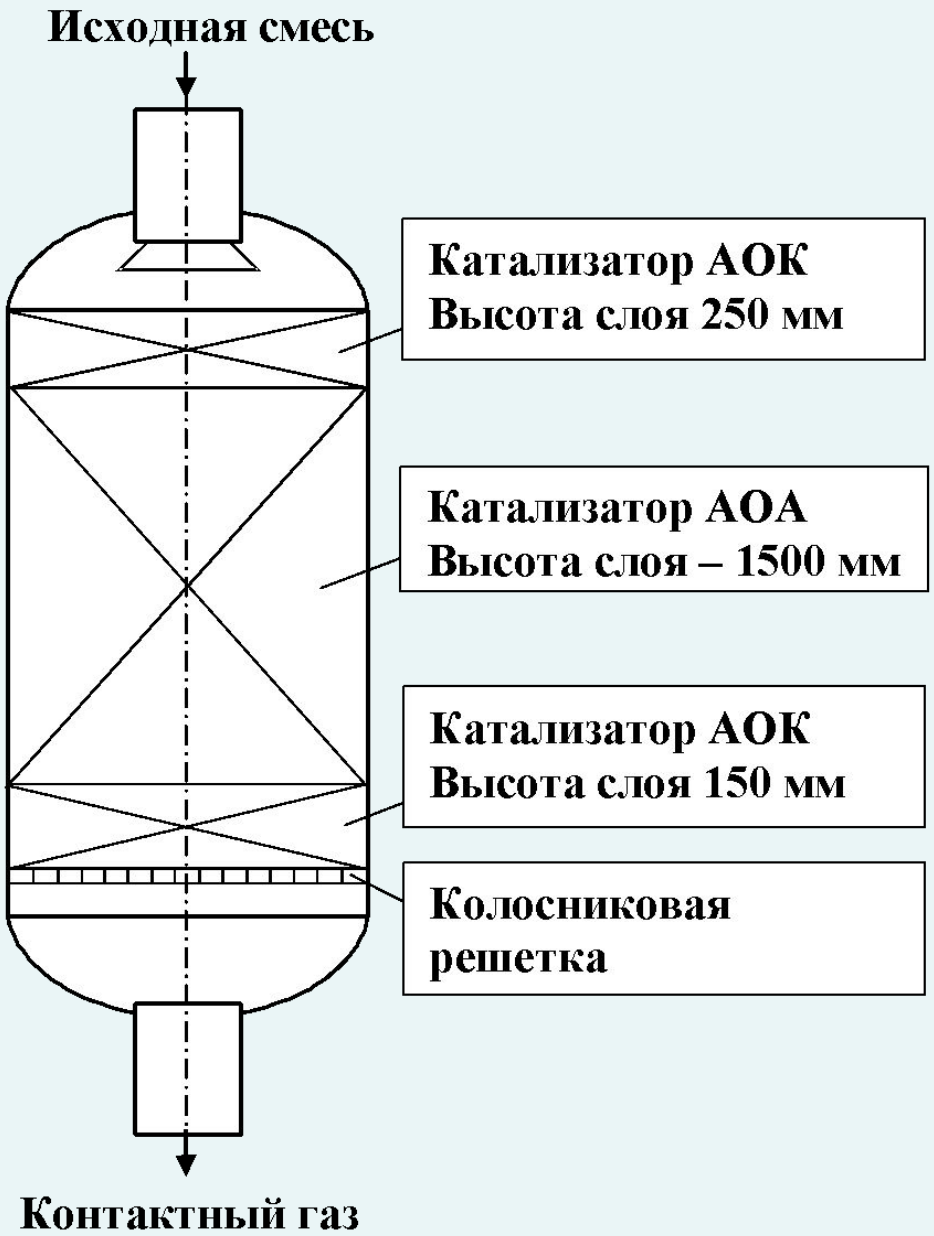
-активируется обработкой сероводородом в восстановительной атмосфере

- назначение газофазное гидрирование непредельных и гидрогенолиз серусодержащих углеводородов в составе жидких продуктов пиролиза или при гидроочистке нефтяных фракций

Алюмо-кобальт молибденовый катализатор
-активируется обработкой сероводородом в восстановительной атмосфере
- назначение газофазное гидрирование непредельных и гидрогенолиз
-серусодержащих
углеводородов в составе жидких продуктов пиролиза или при гидроочистке
нефтяных фракций
- используется в комбинации с алюмо-никель молибденовым катализатором

Палладий алюмооксидный катализатор (Pd/гамма-Al_2O_3)
-активируется обработкой в атмосфере водорода при повышенной температуре
- назначение жидкофазное гидрирование непредельных УВ

Схема загрузки катализаторов в промышленный реактор



катализатор марки АОА, γ-Al_2O_3
ГОСТ 8136-85; ОАО «Азот»
г, Днепродзержинск, Украина

катализатор марки АОК, (γ + χ)-Al_2O_3
ТУ 6-68-146-02; АО «Катализатор»,
г, Новосибирск, Россия

Стадии гетерогенно-каталитической реакции А (газ) → В (газ)

Выделяем следующие элементарные стадии:

1 – внешняя диффузия молекул реагента из ядра потока к поверхности катализатора через пограничный слой газа δ;

2 – внутренняя диффузия молекул реагента в порах катализатора;

3 – хемосорбция (или активированная адсорбция) молекул реагента на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений (активированных комплексов);

4 – перегруппировка атомов с образованием поверхностного комплекса «продукт-катализатор» (собственно химическая реакция);

5 – десорбция молекул продукта с поверхности;

6 – внутренняя диффузия молекул продукта в порах катализатора;

7 – внешняя диффузия молекул продукта от поверхности катализатора в ядро потока через пограничный слой.

Стадии 3, 4, 5 являются химическими, 1, 2, 6, 7 – массообменными (диффузионными).

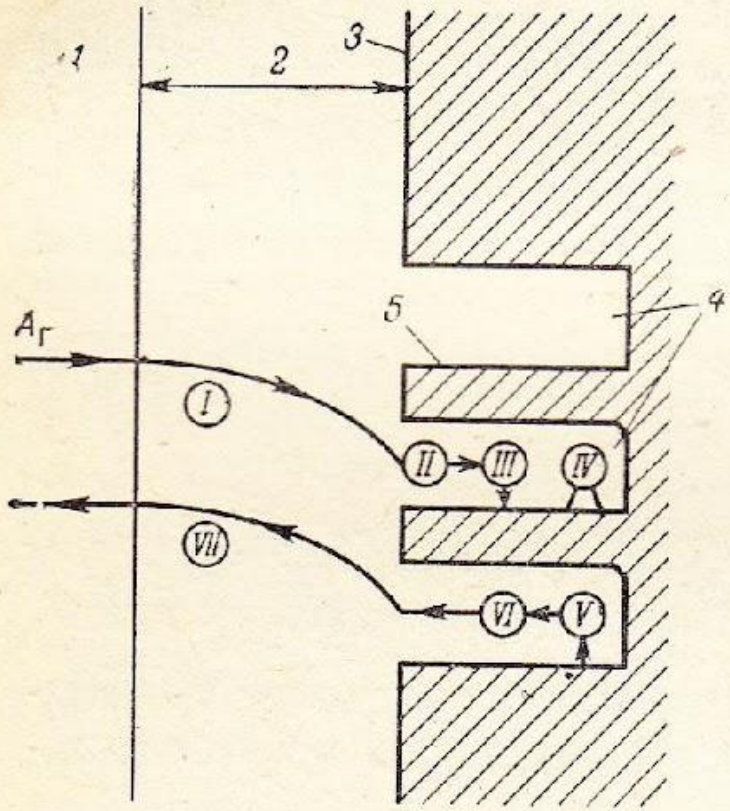


Рис. IV.2. Элементарные стадии гетерогенного катализа:

1 — турбулентный поток газа; *2* — пограничный слой газа; *3* — наружная поверхность катализатора; *4* — поры катализатора; *5* — внутренняя поверхность пор; *I* — внешняя диффузия; *II* — внутренняя диффузия; *III* — активированная адсорбция; *IV* — перегруппировка атомов на поверхности; *V* — десорбция продукта; *VI* — внутренняя диффузия продукта; *VII* — внешняя диффузия продукта.

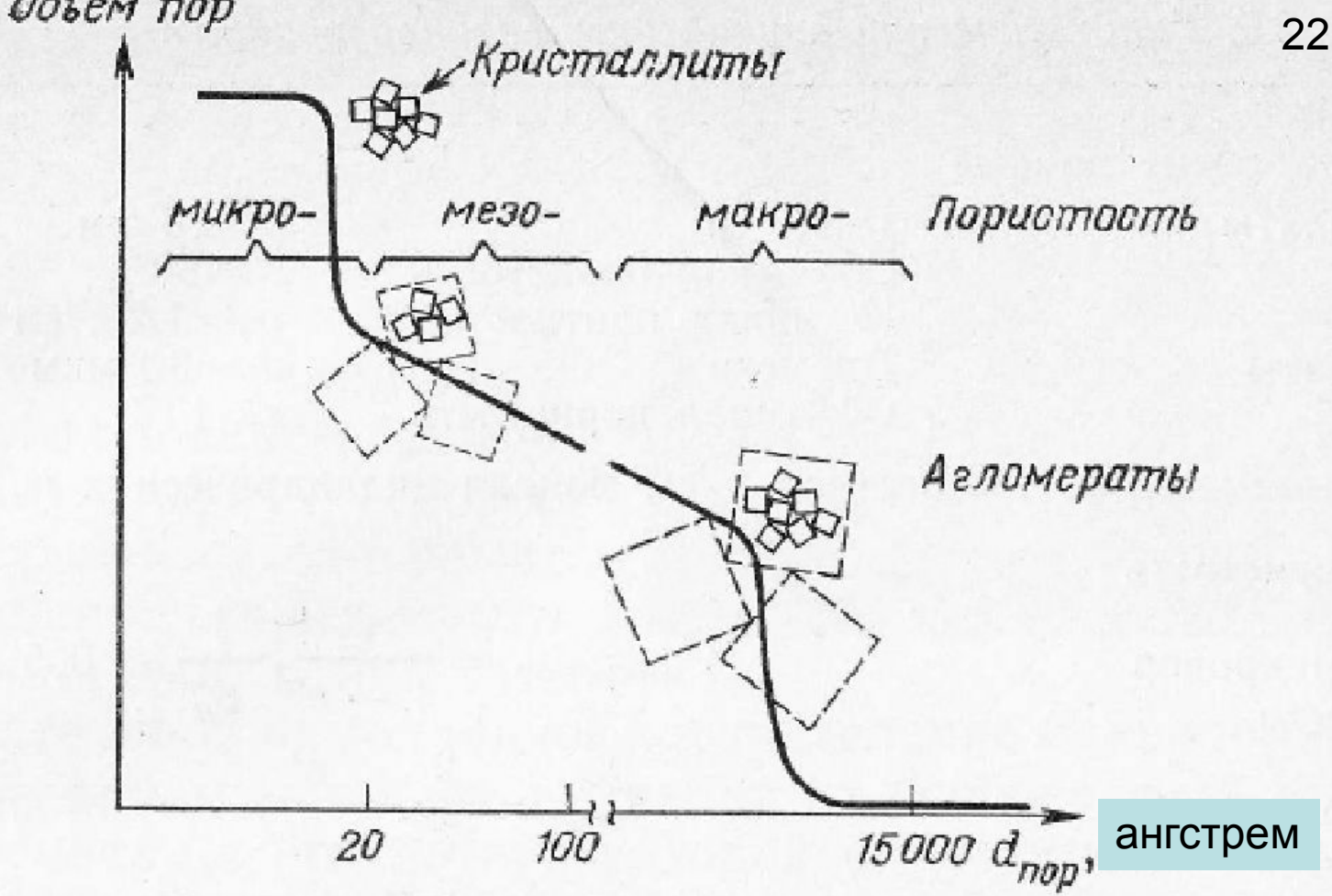


Рис. 2.19. Кривая распределения пористости

Микропоры - диаметр пор менее 2 нм (20 ангстрем)
Мезопоры - от 2 до 50 нм (20 – 500 ангстрем)
Макропоры – свыше 50 нм (500 ангстрем)

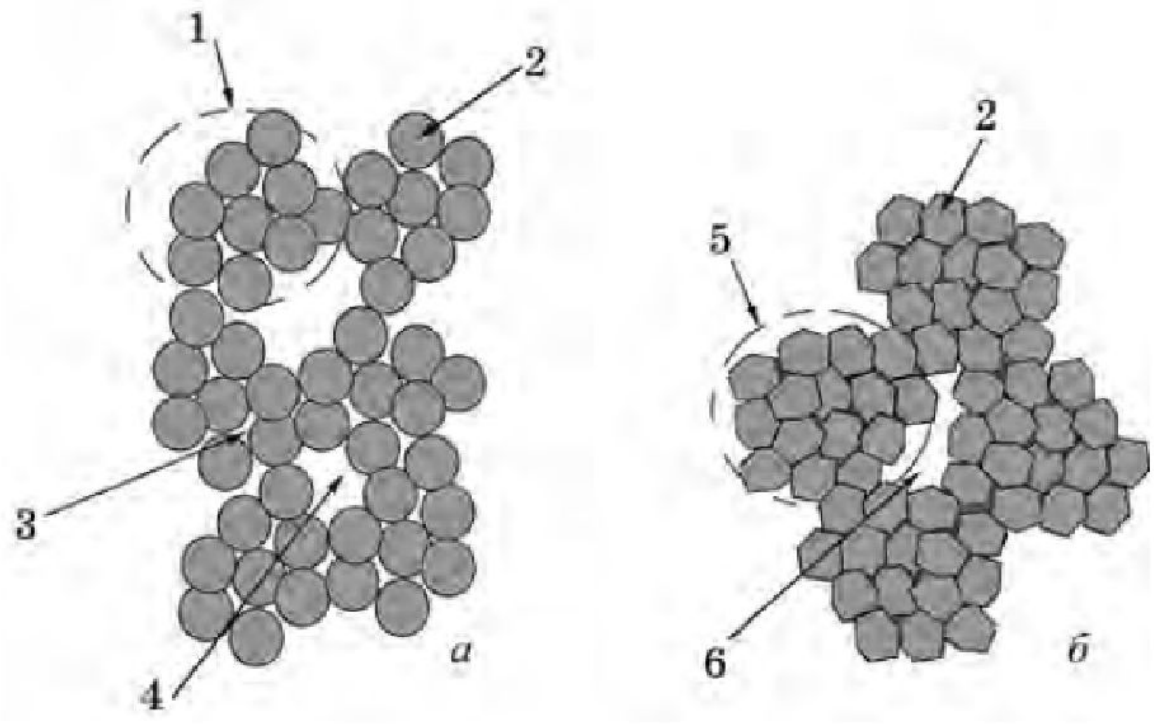


Рис. 1.2. Схематическое изображение агломерированного (*а*) и агрегированного (*б*) порошка; 1— агломерат, 2 — первичная частица, 3 — внутриагломератная пора, 4 — межагломератная пора, 5 — агрегат, 6 — межагрегатная пора

Агломерат (агрегат) — несколько частиц, соединенных в более крупные образования. Агрегаты и агломераты различают по наличию внутренней пористости. В агломератах присутствуют межчастичные пустоты (рис. 1.2, *а*), в агрегатах — нет (рис. 1.2, *б*).

Table 2 Unified pore size classification.

Pore types	Macro-	Meso-	Supermicro -	Micro-	Submicro-	Ultramicro-	Subultramicro-
Pore size, nm	$d > 50$	$50 > d$ $d > 3 \div 3.2$	$3 \div 3.2 > d$ $d > 1.4$	$d = 1.2 \div 1.4$	$1.2 > d$ $d > 0.7$	$0.7 > d$ $d > 0.35$	$d < 0.35$

Comparing the pore size of submicro- and ultrapores < 0.4 nm and < 0.35 nm respectively given by IUPAC [16], Kaneko [8] and Brown [19] no huge difference is observed and our proposal is to keep the Kaneko and Brown pore size value but to use the term "subultramicropore". For micropores, the size of < 1.4 nm is proposed by us which also corresponds to 4 monomolecule layers N_2 on solid sorbents. Multilayer adsorption phenomena are applied for bigger values which is typical for mesopores.

Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective

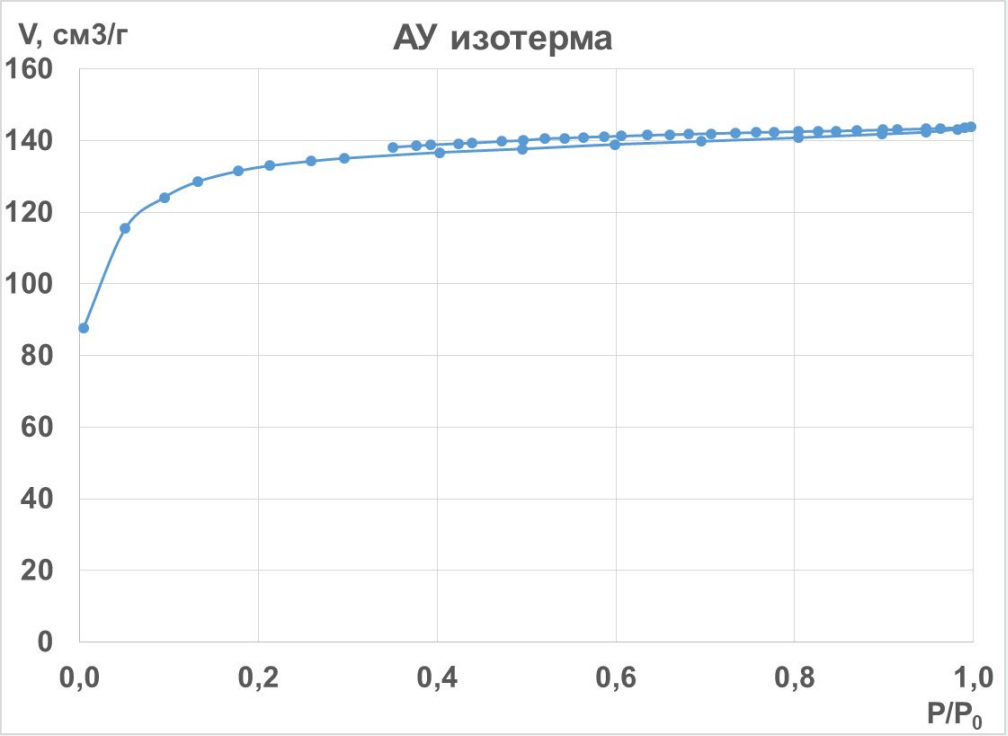
Borislav D. Zdravkov*, Jiří J. Čermák, Martin Šefara, Josef Janků

Department of Environmental Chemistry,
The Institute of Chemical Technology Prague,
166 28 Prague 6, Czech Republic

Received 27 June 2006; accepted 16 January 2007

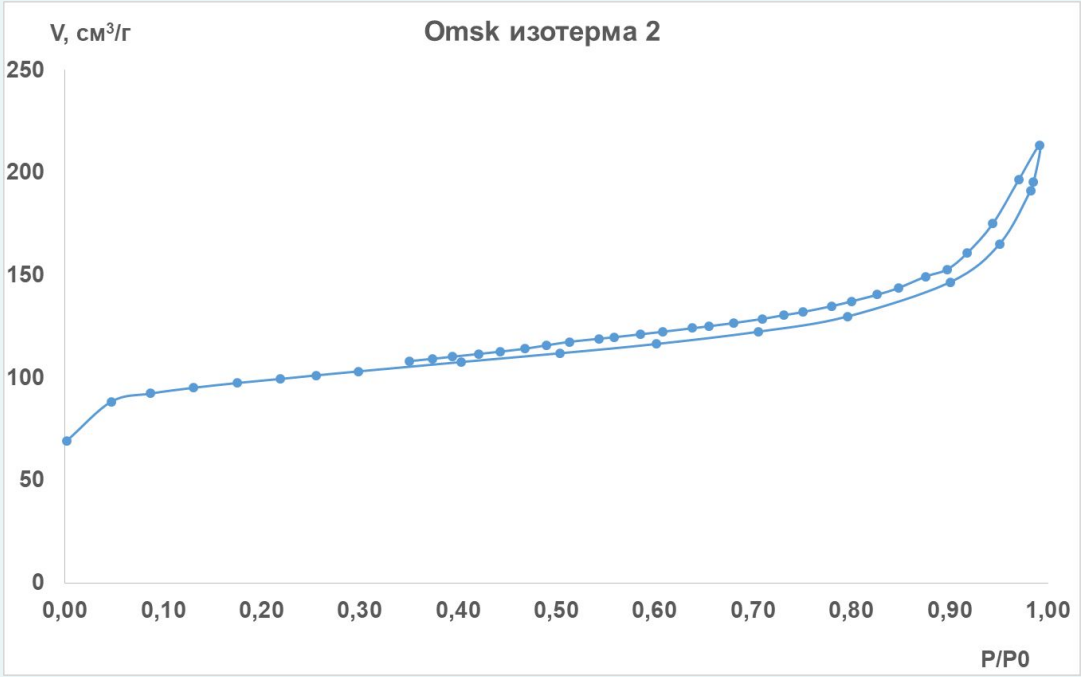
Central European Journal of Chemistry
DOI: 10.2478/s11532-007-0017-9
Perspective article
CEJC 5(2) 2007 385–395

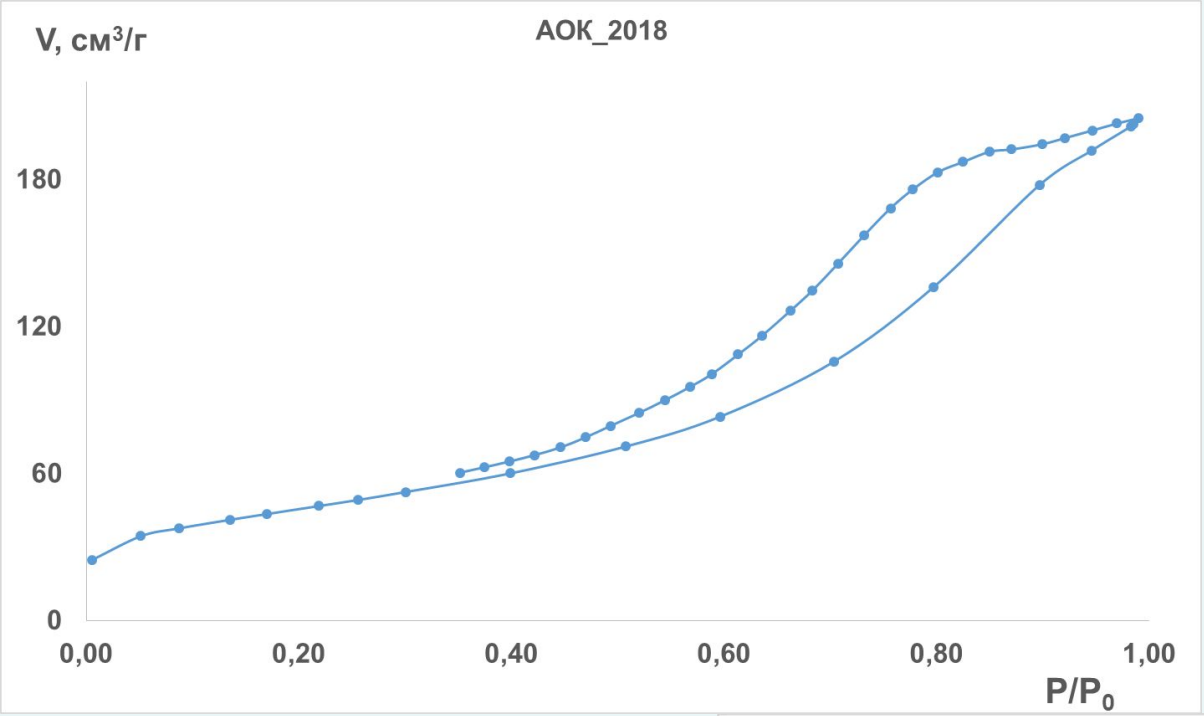
Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. — 470 с.

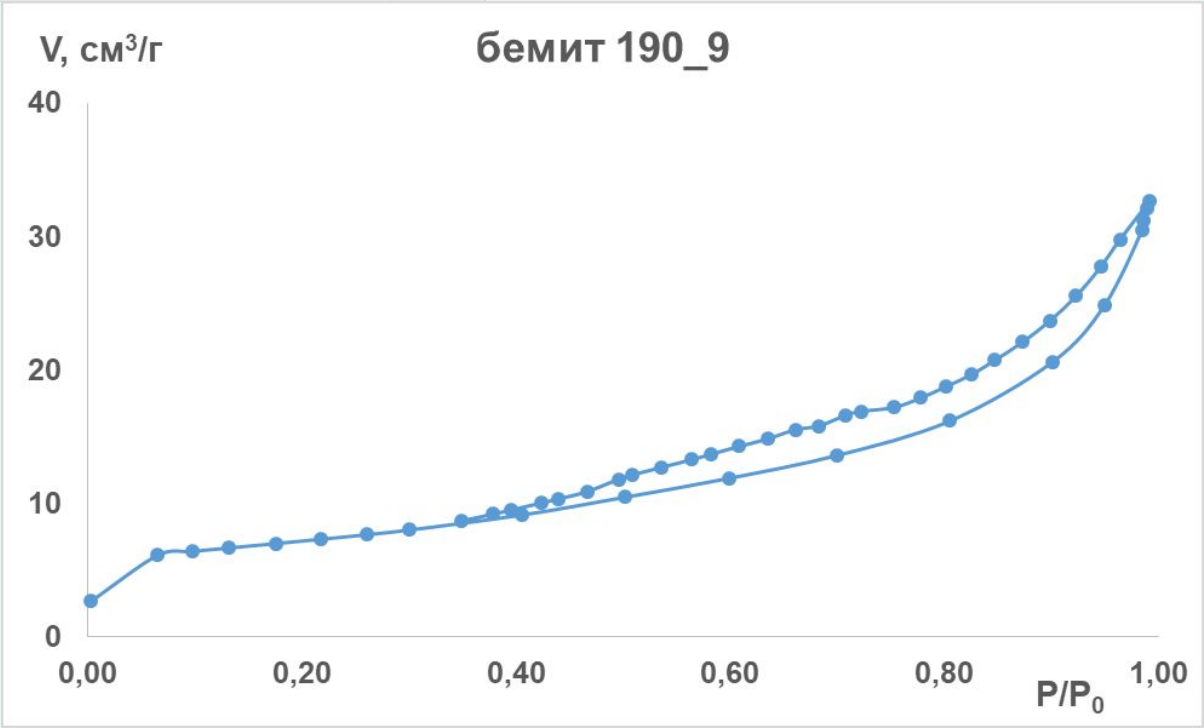


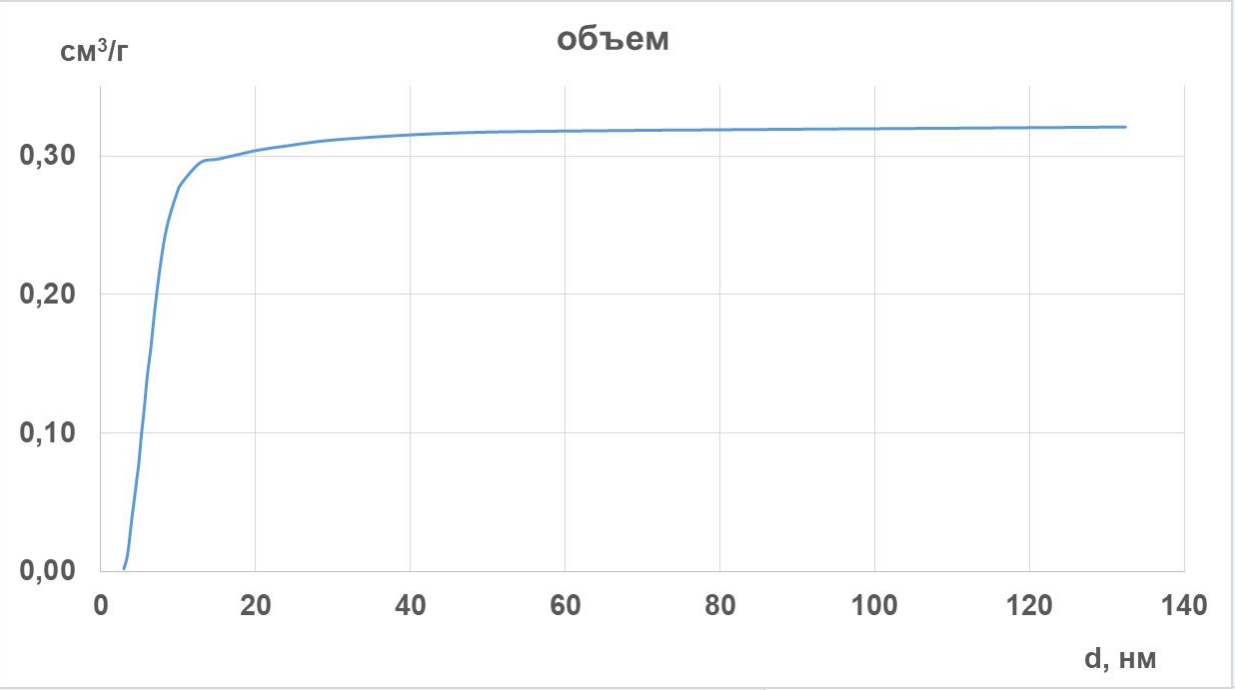
Микропористый объект

Микро- мезопористый объект

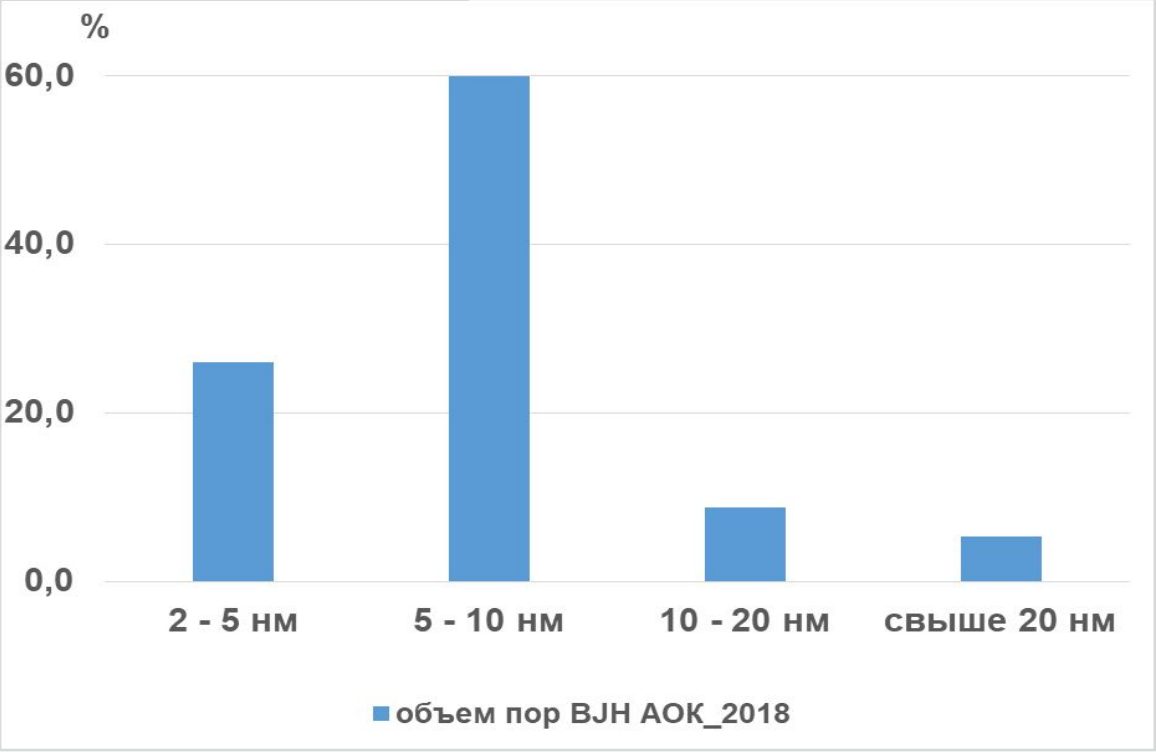



V, см³/г
АОК_2018
180
120
60
0
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
P/P0

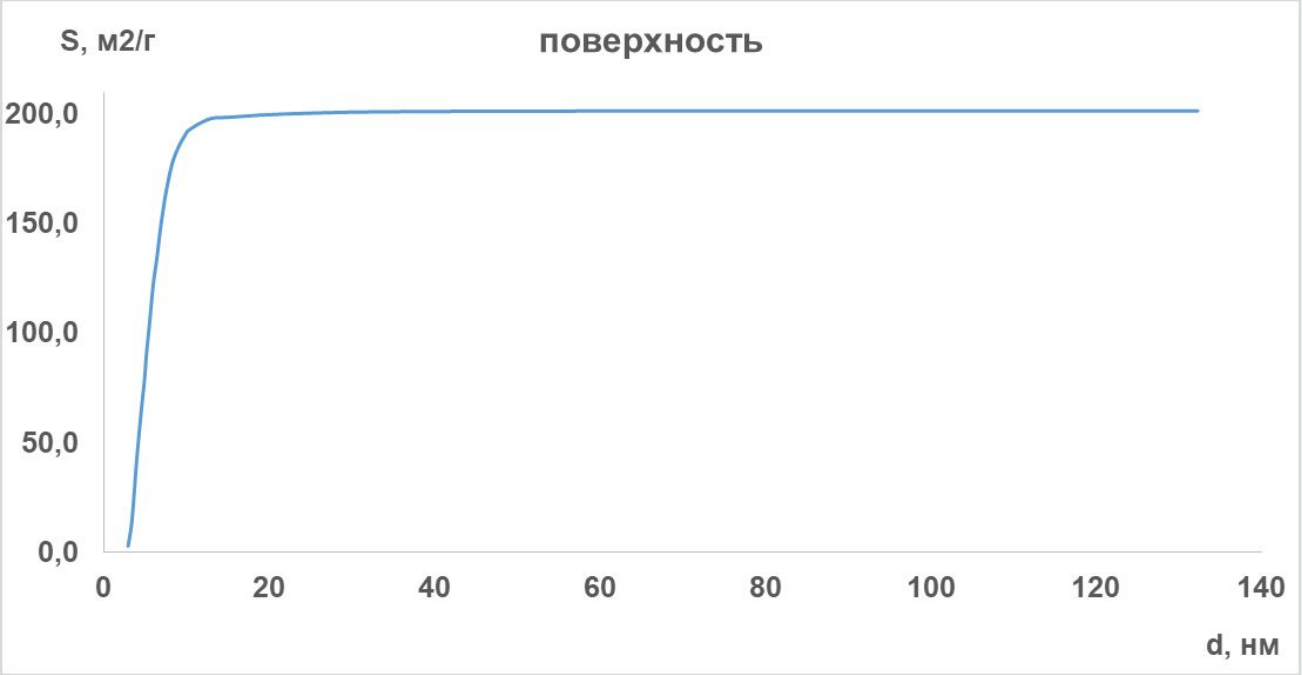

V, см³/г
бемит 190_9
40
30
20
10
0
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
P/P0



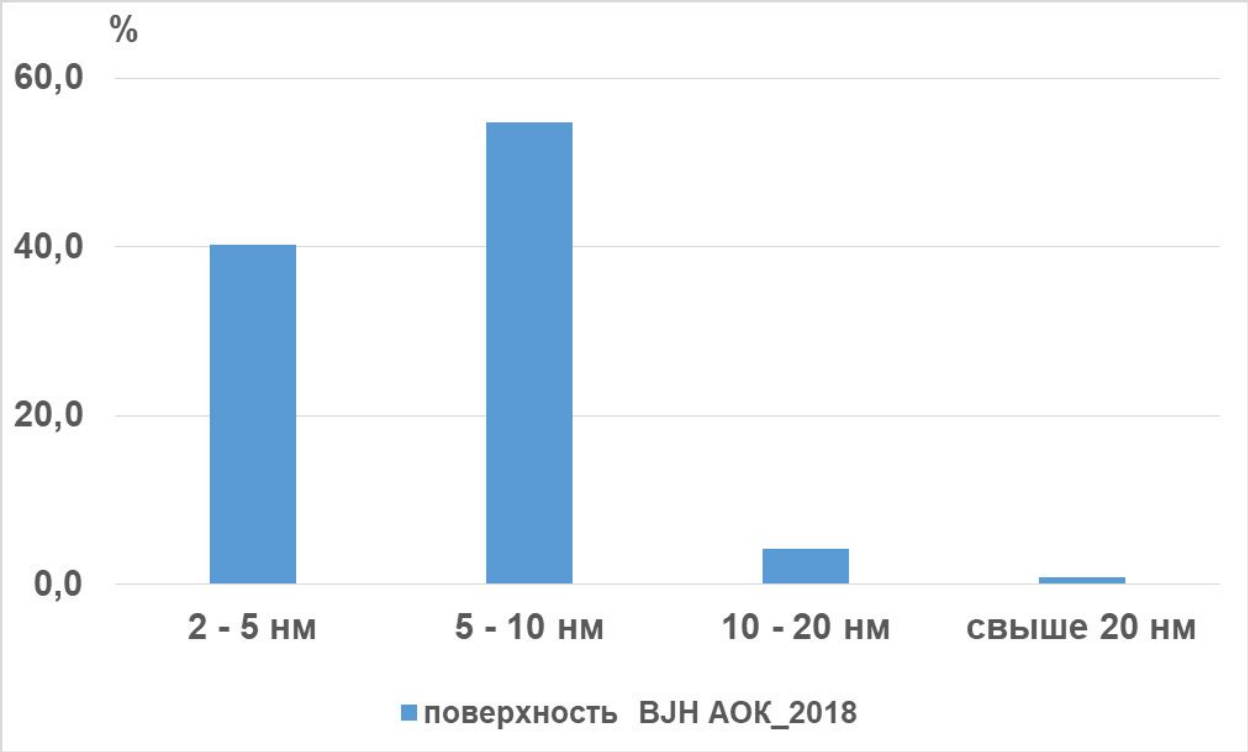
АОК_2018
Суммарный объем мезопор от диаметра мезопор



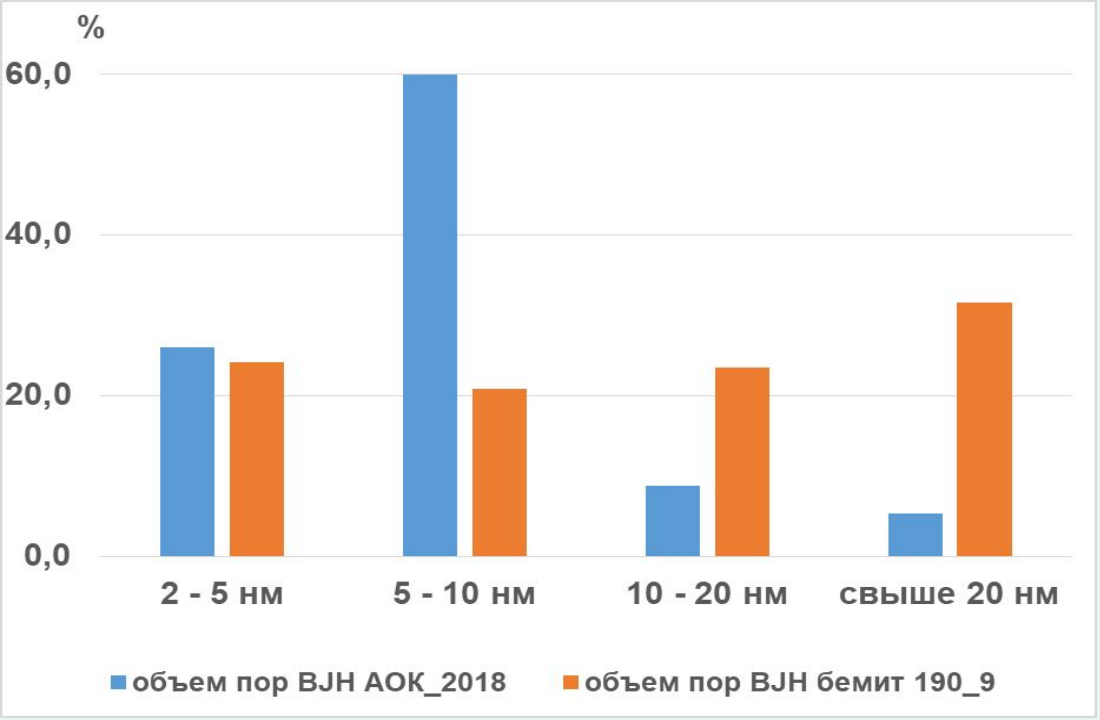
АОК_2018
Вклад мезопор различного диаметра в суммарный объем мезопор

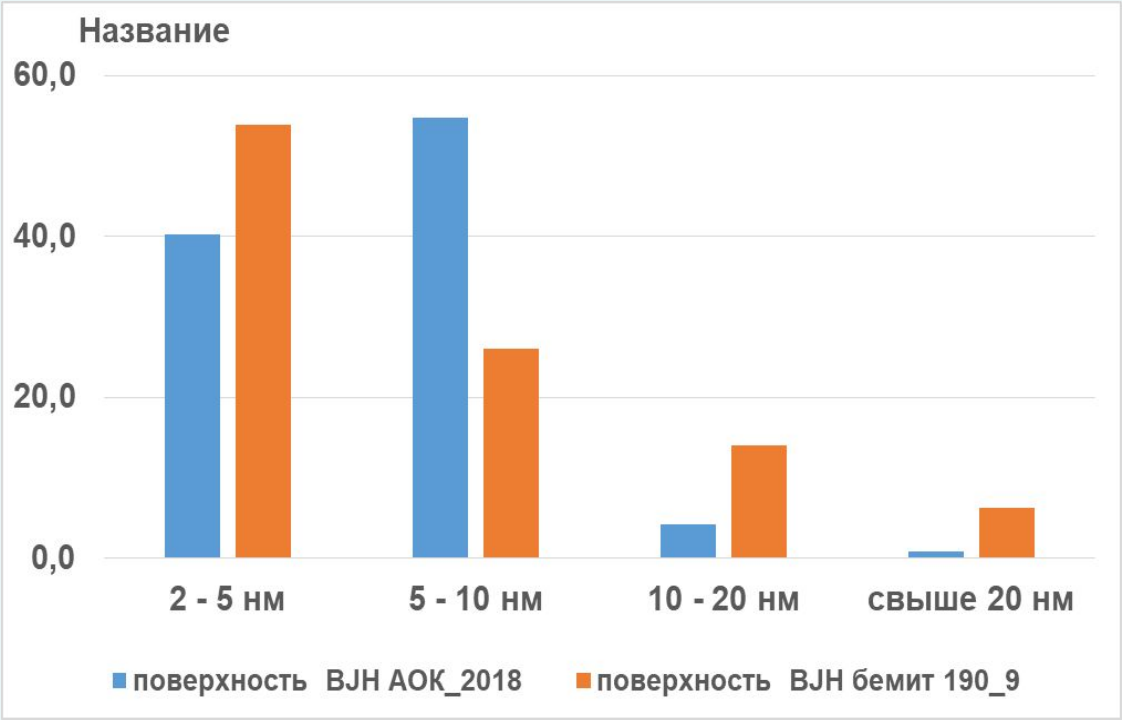


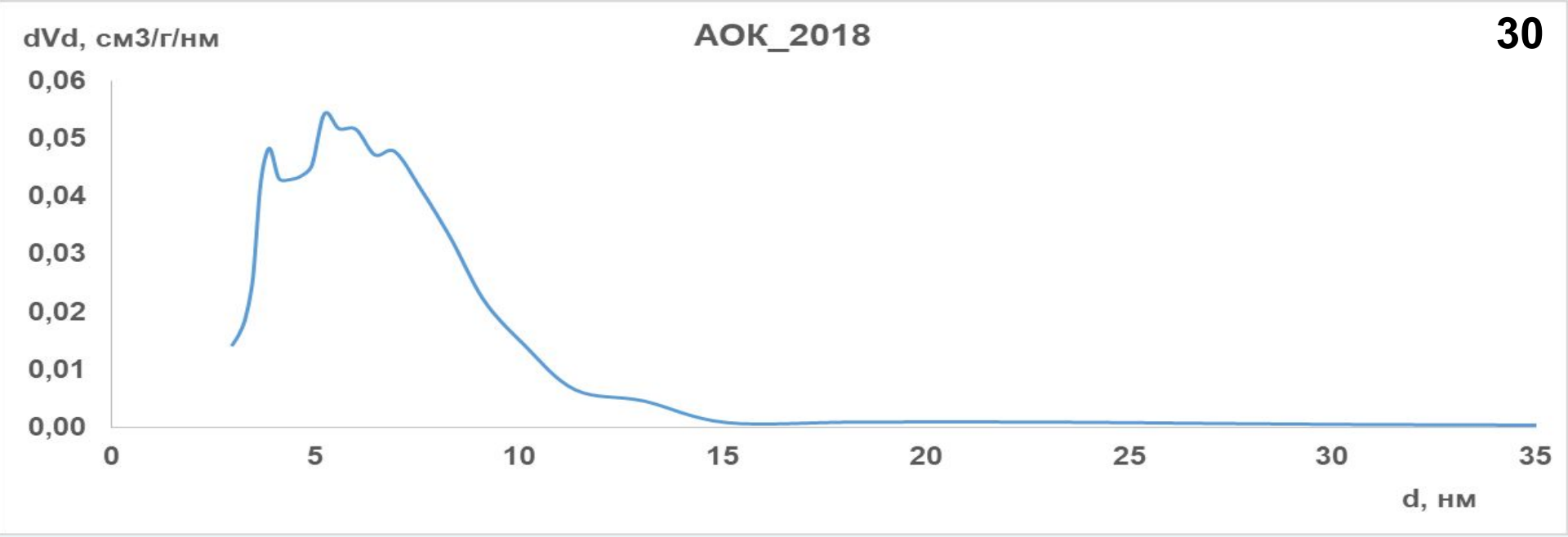
АОК_2018
Суммарная поверхность мезопор от диаметра мезопор

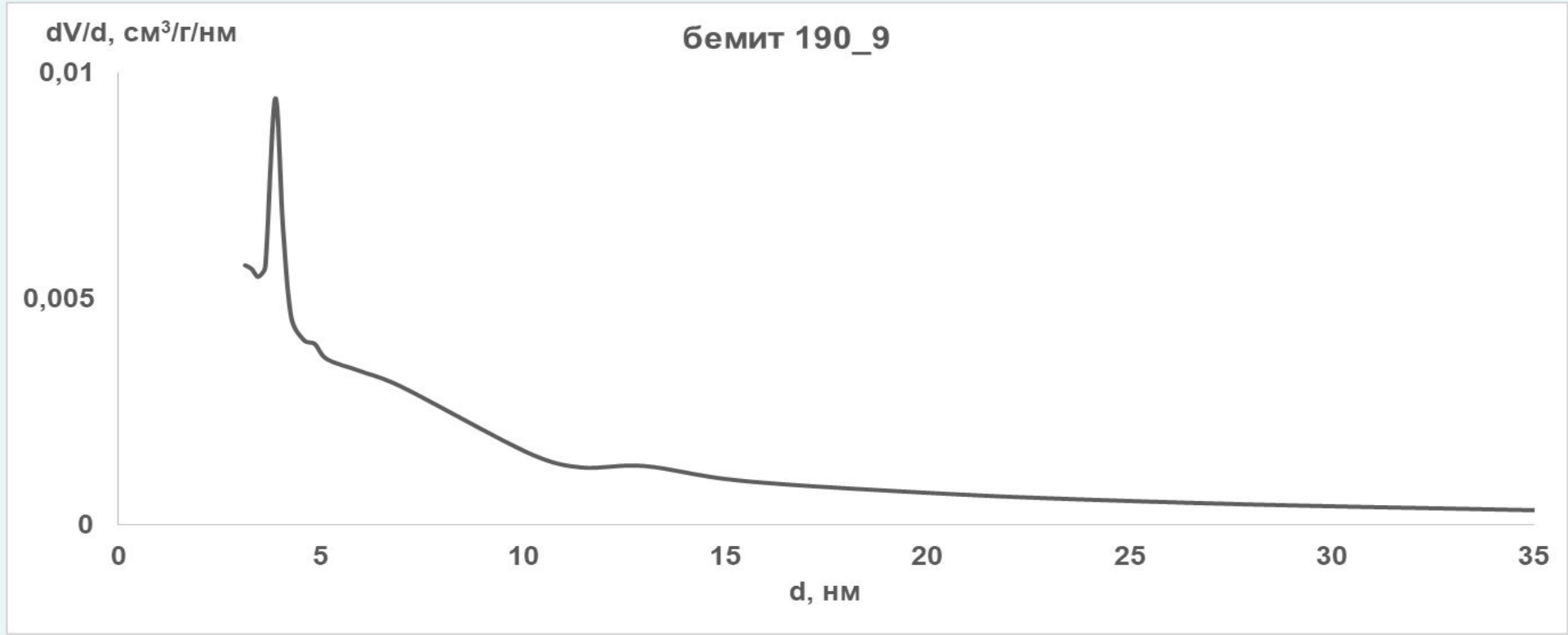


АОК_2018
Вклад мезопор различного диаметра в суммарную поверхность мезопор

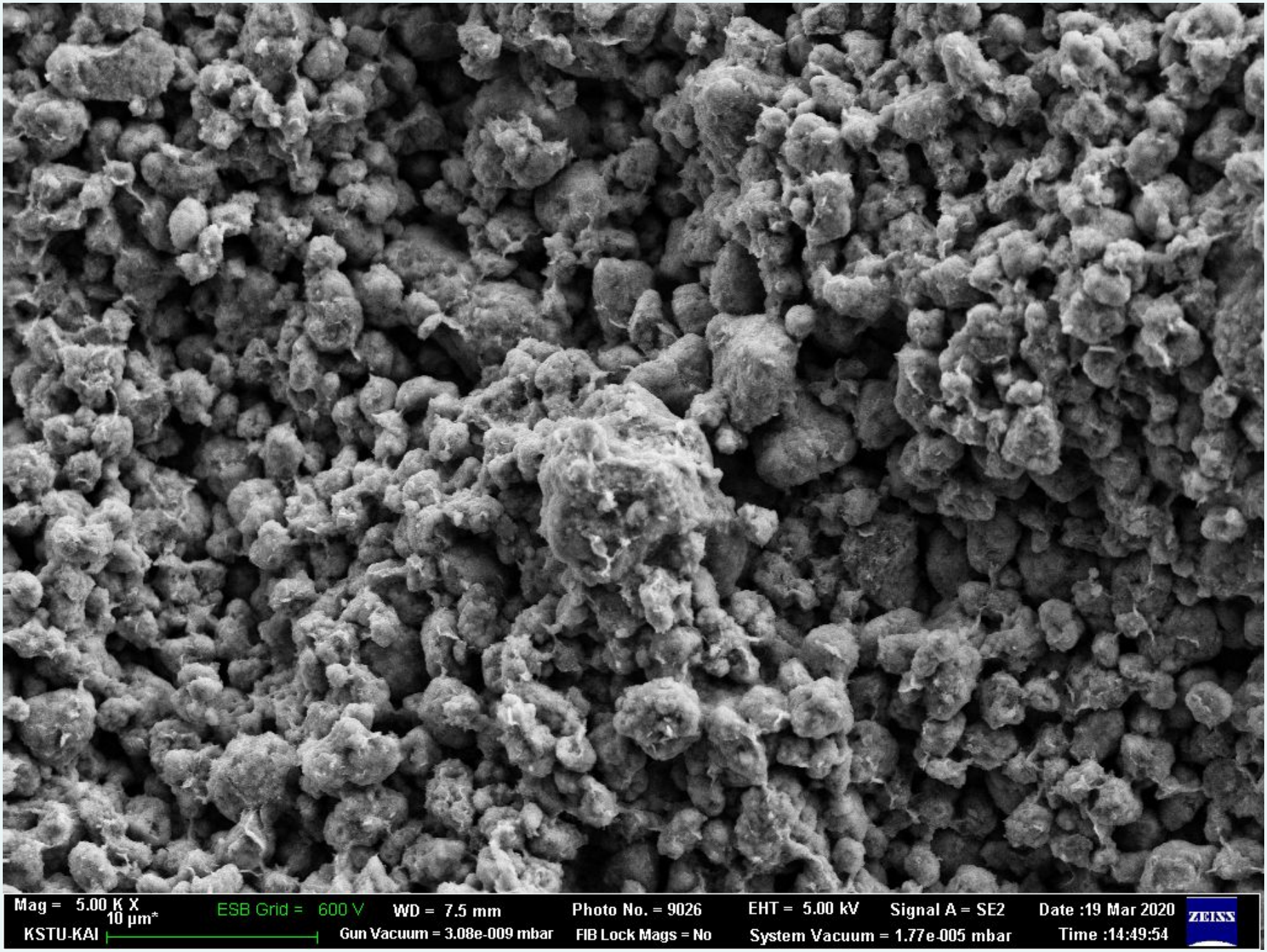

%
60,0
40,0
20,0
0,0
2 - 5 нм
5 - 10 нм
10 - 20 нм
свыше 20 нм
объем пор BJH АОК_2018
объем пор BJH бемит 190_9

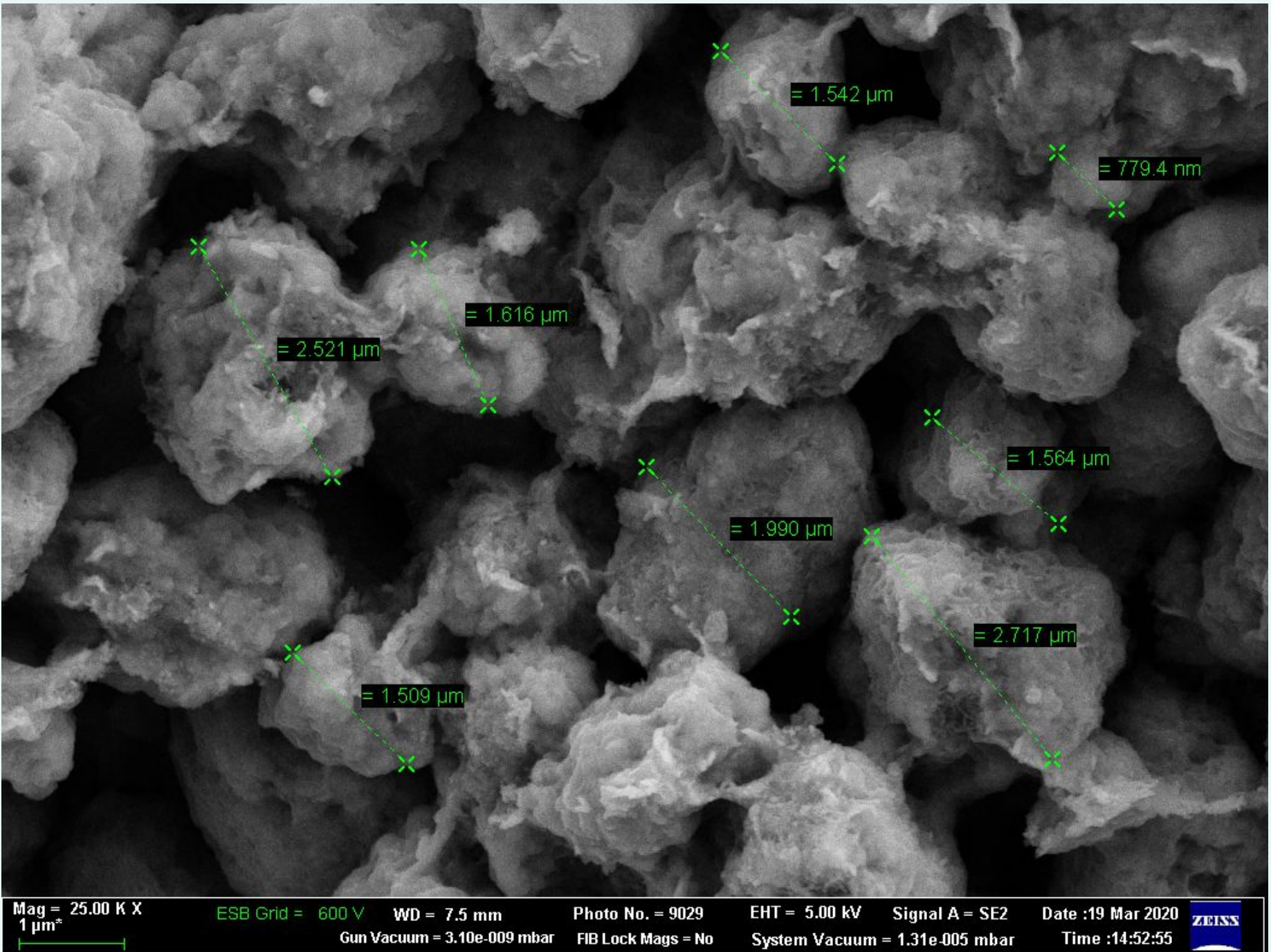

Название
60,0
40,0
20,0
0,0
2 - 5 нм
5 - 10 нм
10 - 20 нм
свыше 20 нм
поверхность BJH АОК_2018
поверхность BJH бемит 190_9

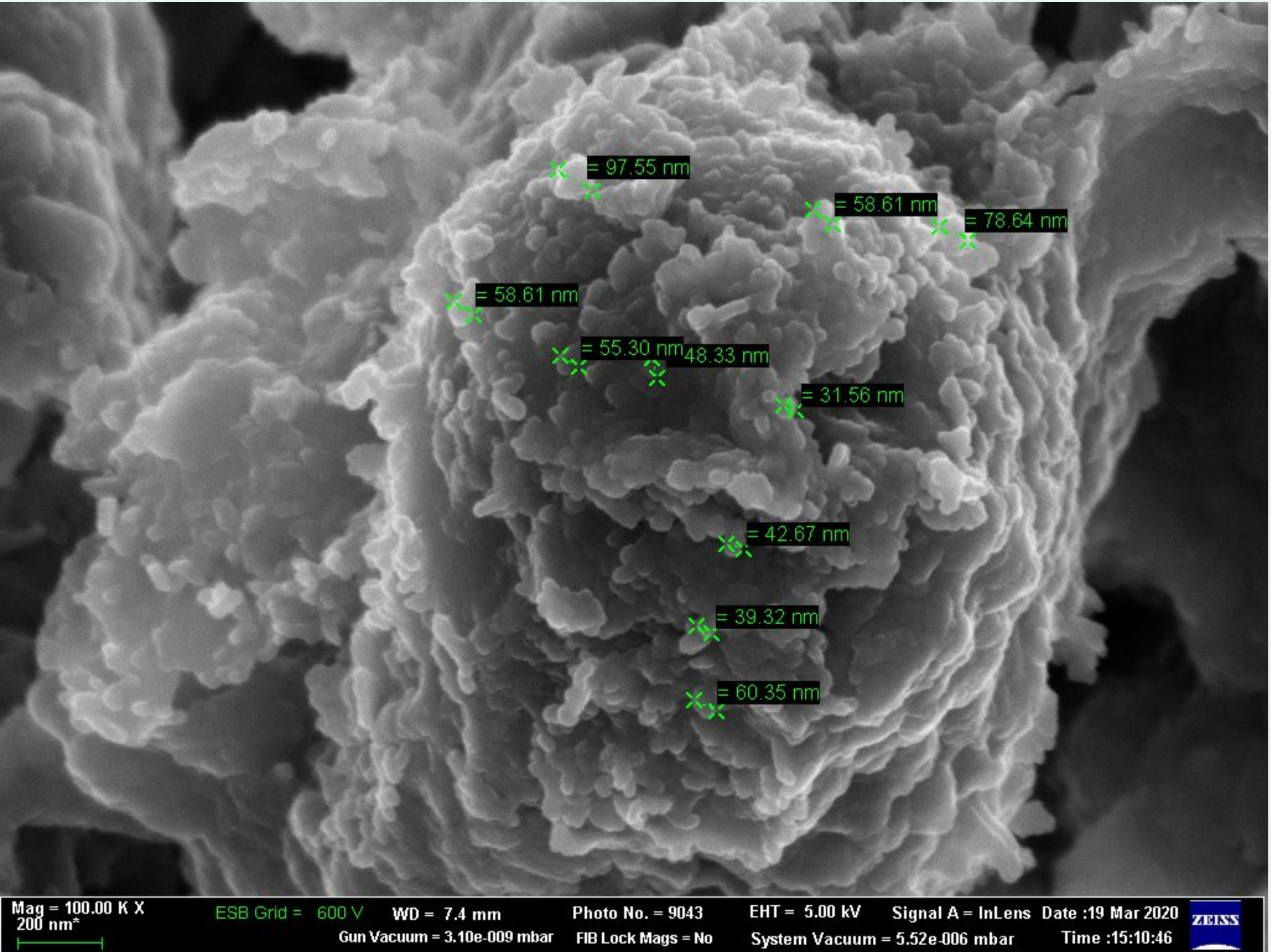

АОК_2018
dVd, см3/г/нм
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0,00
0
5
10
15
20
25
30
35
d, нм

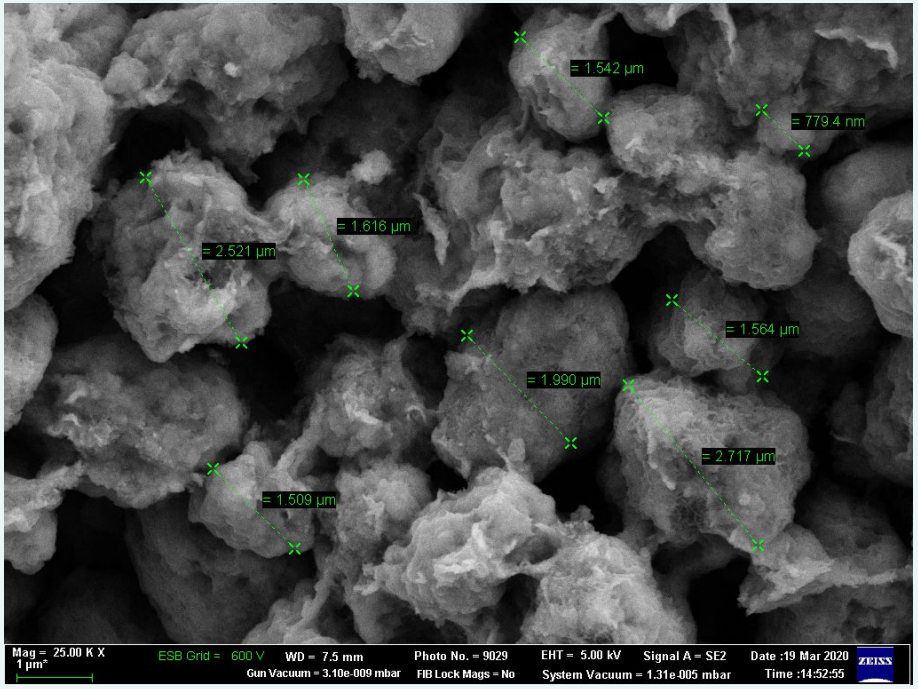

бемит 190_9
dV/d, см³/г/нм
0,01
0,005
0
0
5
10
15
20
25
30
35
d, нм

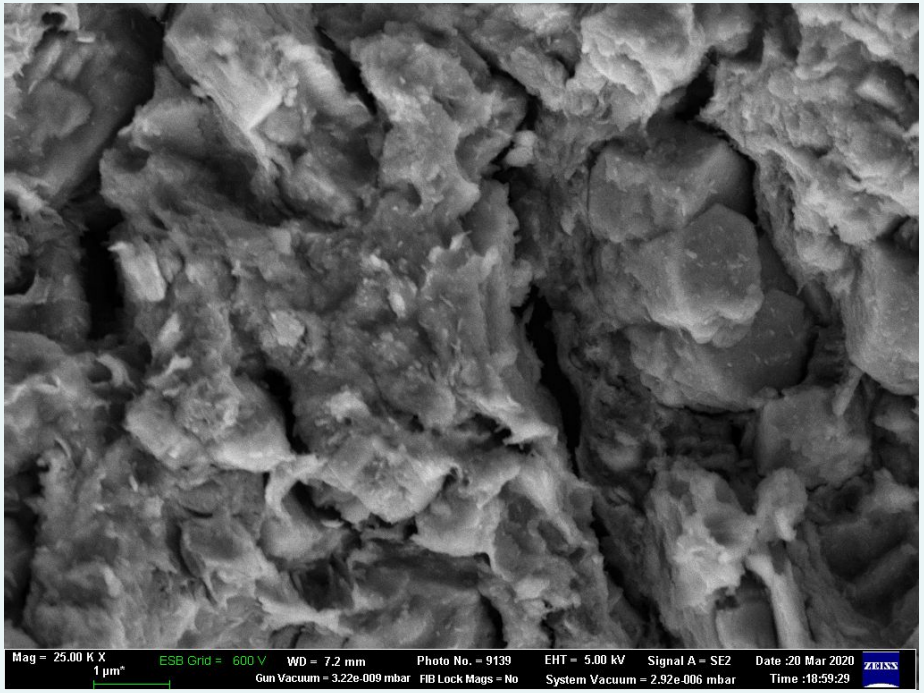
Mag = 1.50 K X
10 µm*
ESB Grid = 600 V
WD = 7.5 mm
Gun Vacuum = 3.10e-009 mbar
Photo No. = 9044
FIB Lock Mags = No
EHT = 5.00 kV
System Vacuum = 5.12e-006 mbar
Signal A = SE2
Date :19 Mar 2020
Time :15:13:56
ZEISS


Mag = 5.00 K X
10 µm*
KSTU-KAI
ESB Grid = 600 V
WD = 7.5 mm
Gun Vacuum = 3.08e-009 mbar
Photo No. = 9026
FIB Lock Mags = No
EHT = 5.00 kV
System Vacuum = 1.77e-005 mbar
Signal A = SE2
Date :19 Mar 2020
Time :14:49:54
ZEISS


= 1.542 µm
= 779.4 nm
= 1.616 µm
= 2.521 µm
= 1.564 µm
= 1.990 µm
= 2.717 µm
= 1.509 µm
Mag = 25.00 K X
1 µm*
ESB Grid = 600 V
WD = 7.5 mm
Gun Vacuum = 3.10e-009 mbar
Photo No. = 9029
FIB Lock Mags = No
EHT = 5.00 kV
System Vacuum = 1.31e-005 mbar
Signal A = SE2
Date :19 Mar 2020
Time :14:52:55
ZEISS

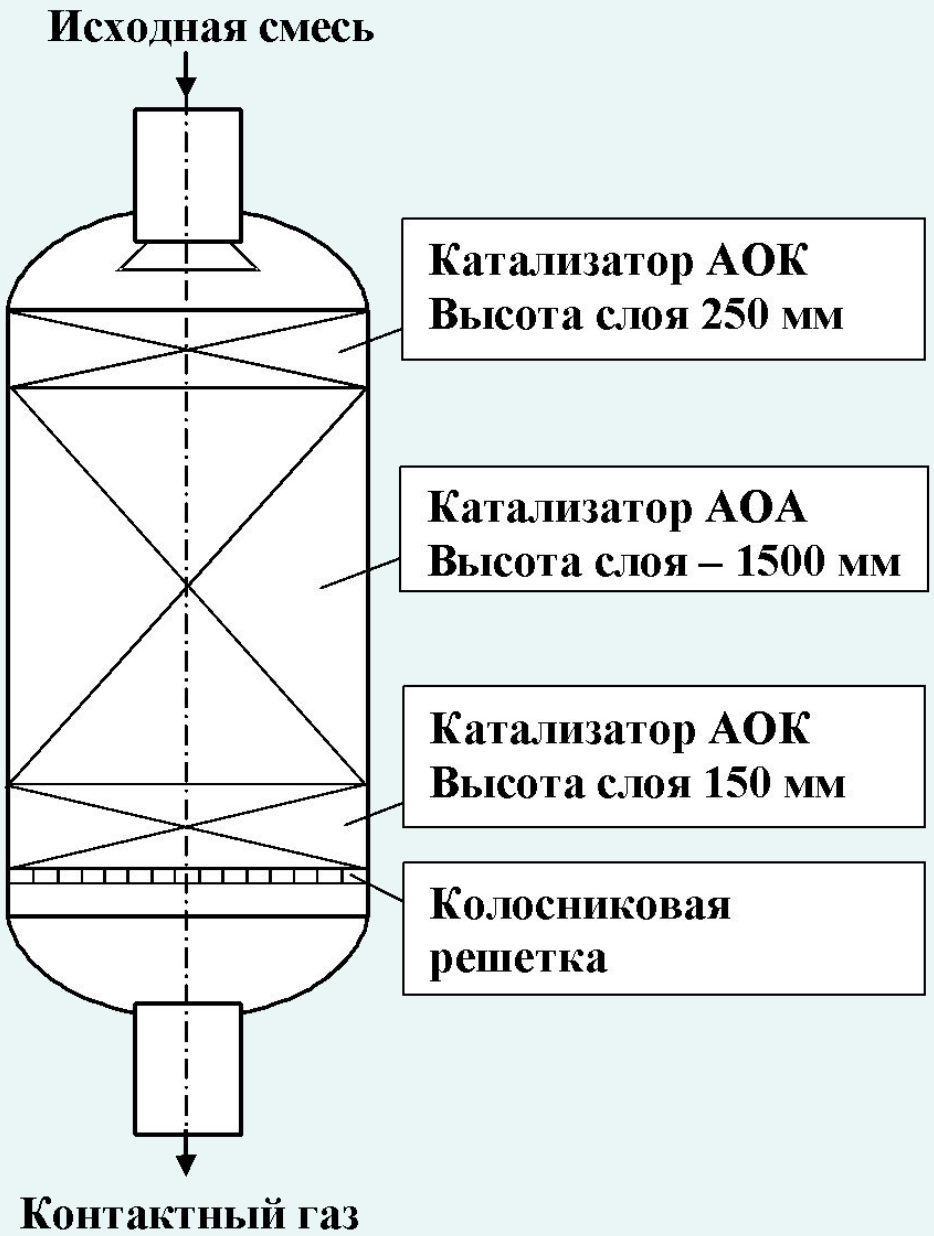

= 97.55 nm
= 58.61 nm
= 78.64 nm
= 58.61 nm
= 55.30 nm
48.33 nm
= 31.56 nm
= 42.67 nm
= 39.32 nm
= 60.35 nm
Mag = 100.00 K X
200 nm*
ESB Grid = 600 V
WD = 7.4 mm
Gun Vacuum = 3.10e-009 mbar
Photo No. = 9043
FIB Lock Mags = No
EHT = 5.00 kV
System Vacuum = 5.52e-006 mbar
Signal A = InLens
Date :19 Mar 2020
Time :15:10:46
ZEISS





Истинная плотность, г/см^3	3,2241	3,3651
Кажущаяся плотность, г/см^3	0,8116	1,2811
Общий объем пор, см^3/г	**0,9220**	**0,4834**

Схема загрузки катализаторов в промышленный реактор

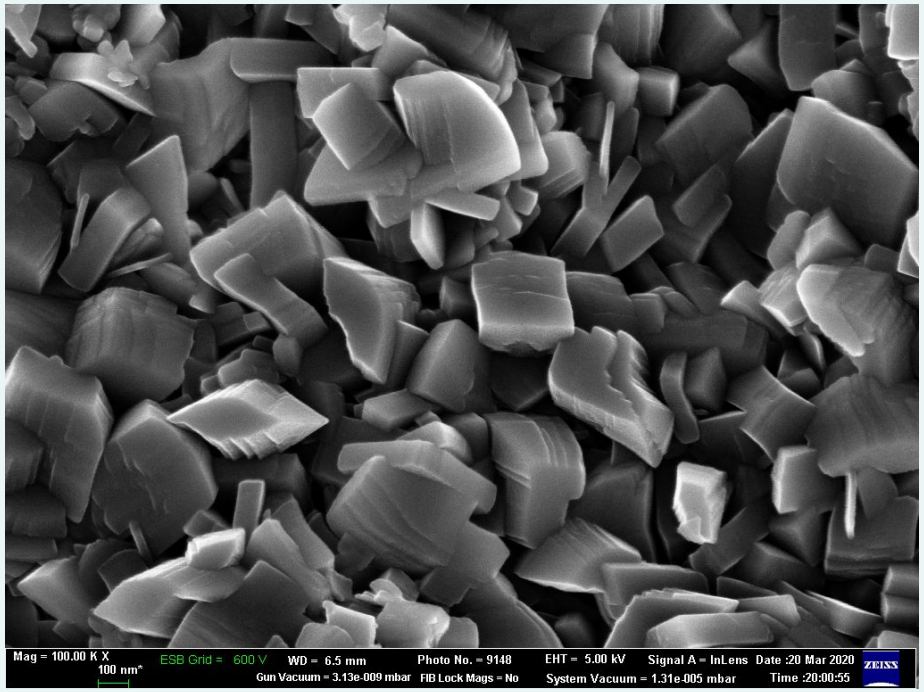


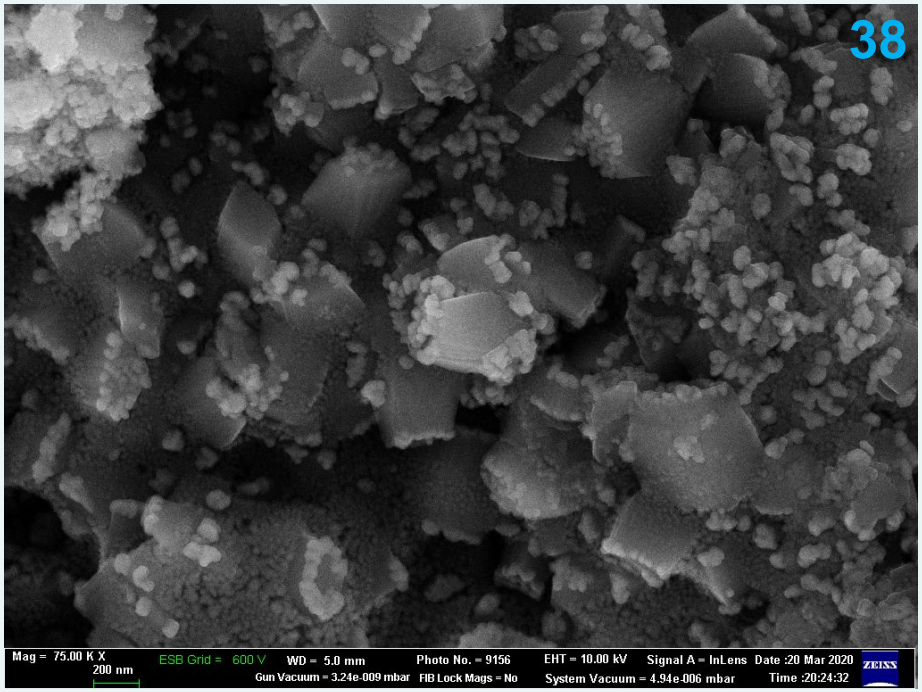
катализатор марки АОА, γ-Al_2O_3
ГОСТ 8136-85; ОАО «Азот»
г, Днепродзержинск, Украина

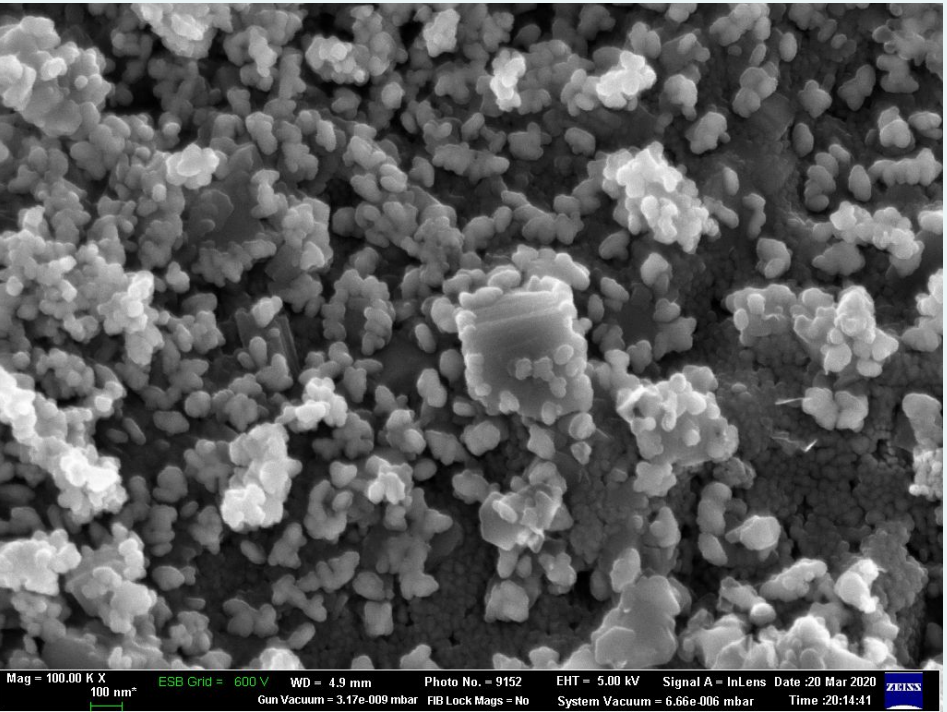
катализатор марки АОК, (γ + χ)-Al_2O_3
ТУ 6-68-146-02; АО «Катализатор»,
г, Новосибирск, Россия

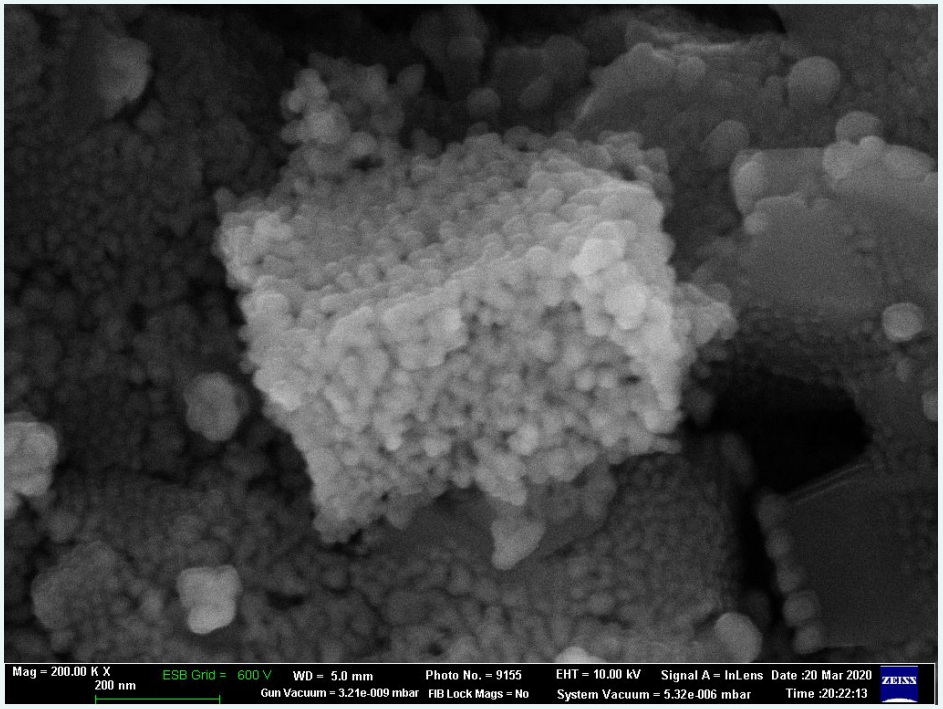
11 12 13 14

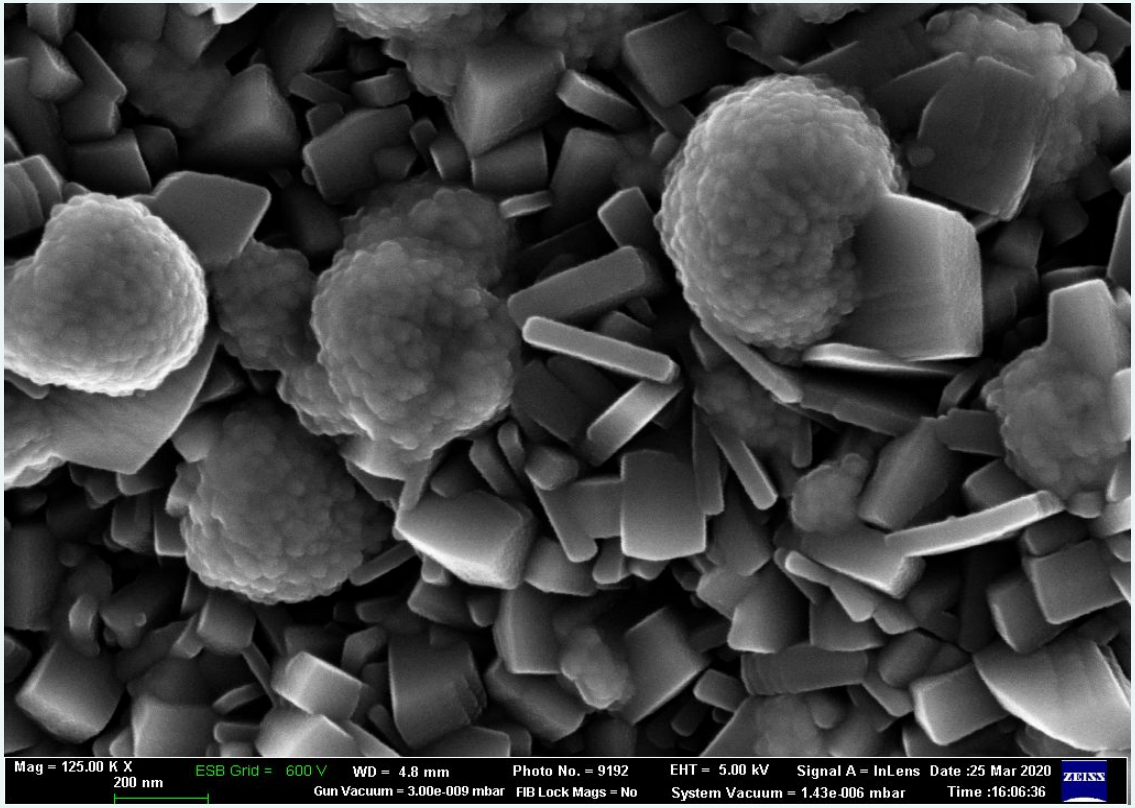
11 12 13 14 15

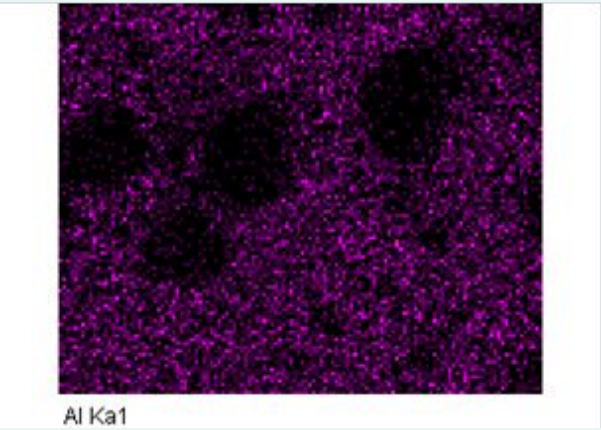

Mag = 100.00 K X
100 nm*
ESB Grid = 600 V
WD = 6.5 mm
Photo No. = 9148
EHT = 5.00 kV
Signal A = InLens
Date :20 Mar 2020
Gun Vacuum = 3.13e-009 mbar
FIB Lock Mags = No
System Vacuum = 1.31e-005 mbar
Time :20:00:55
ZEISS

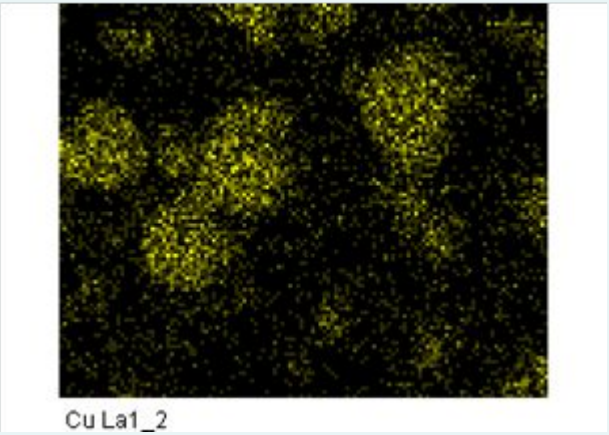

Mag = 75.00 K X
200 nm
ESB Grid = 600 V
WD = 5.0 mm
Photo No. = 9156
EHT = 10.00 kV
Signal A = InLens
Date :20 Mar 2020
Gun Vacuum = 3.24e-009 mbar
FIB Lock Mags = No
System Vacuum = 4.94e-006 mbar
Time :20:24:32
ZEISS


Mag = 100.00 K X
100 nm*
ESB Grid = 600 V
WD = 4.9 mm
Photo No. = 9152
EHT = 5.00 kV
Signal A = InLens
Date :20 Mar 2020
Gun Vacuum = 3.17e-009 mbar
FIB Lock Mags = No
System Vacuum = 6.66e-006 mbar
Time :20:14:41
ZEISS

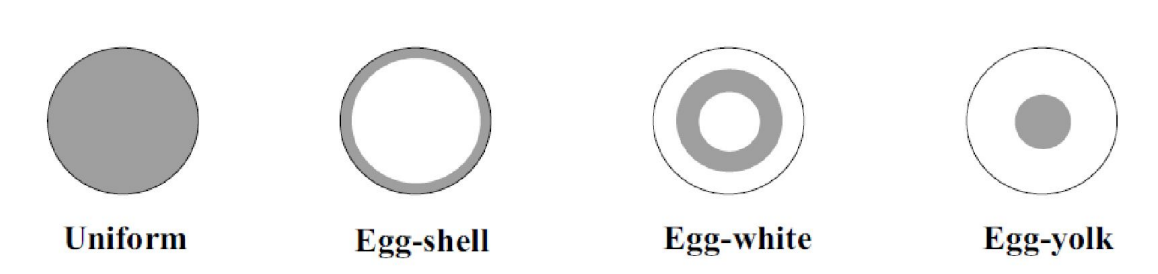

Mag = 200.00 K X
200 nm
ESB Grid = 600 V
WD = 5.0 mm
Photo No. = 9155
EHT = 10.00 kV
Signal A = InLens
Date :20 Mar 2020
Gun Vacuum = 3.21e-009 mbar
FIB Lock Mags = No
System Vacuum = 5.32e-006 mbar
Time :20:22:13
ZEISS



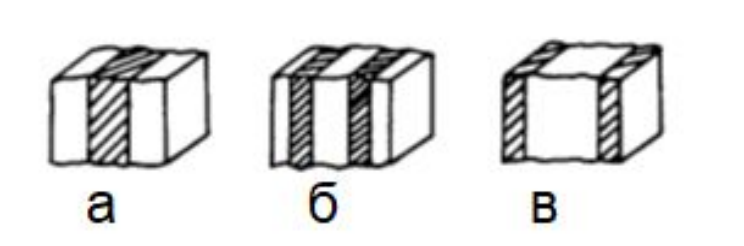




СЭМ-изображение приповерхностной области гранулы катализатора (шкала 200 нм) с элементным картированием (Al и Cu)

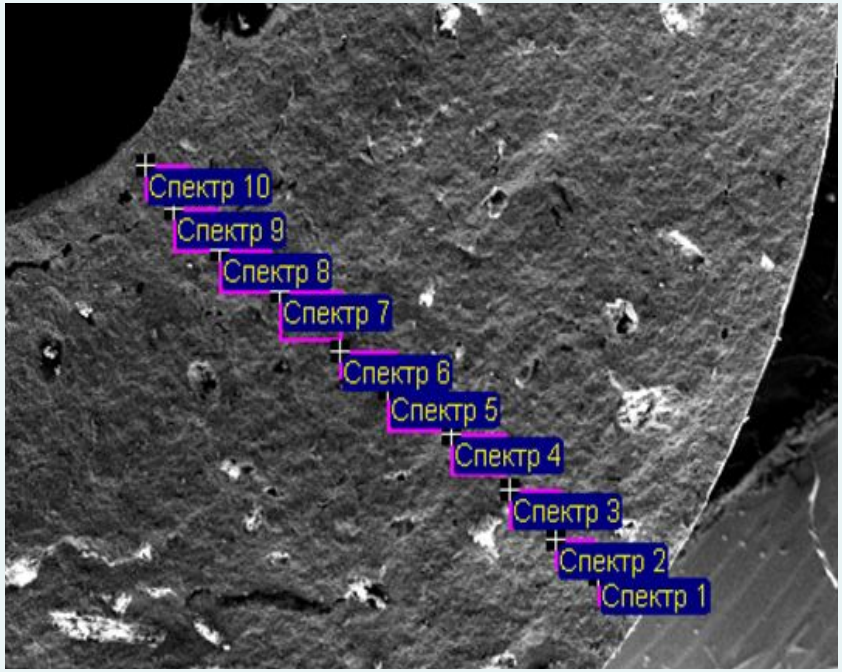


1. **Равномерное распределение (uniform catalyst);**
2. **Поверхностное распределение (в отечественной литературе «корочковые катализаторы» или распределение типа «яичная скорлупа» (egg-shell catalyst);**
3. **Распределение типа «яичный желток» (egg-yolk catalyst);**
4. **Распределение типа «яичный белок» (egg-white catalyst).**

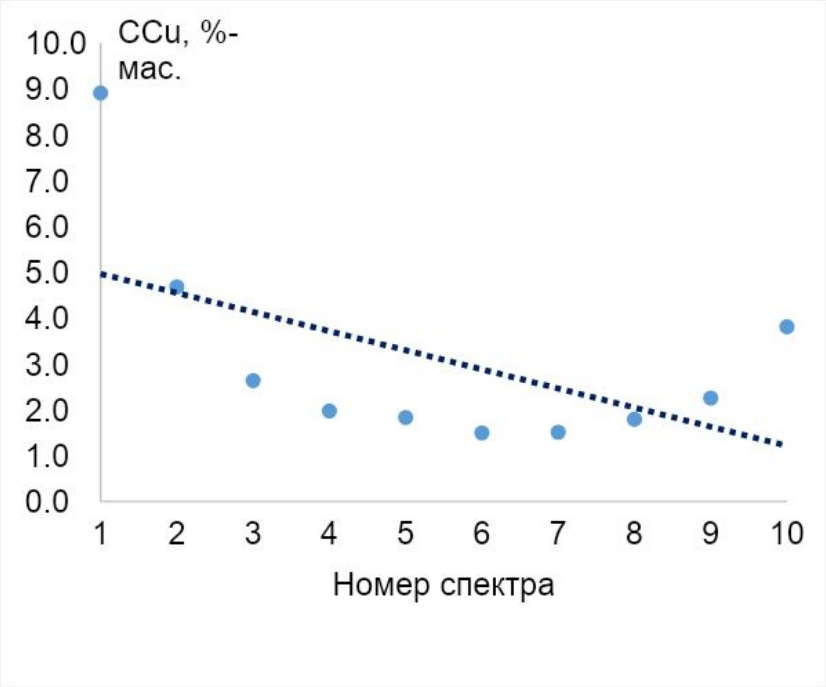


Типы распределения активного компонента в грануле катализатора:

а – inner; б – middle; в – outer.



СЭМ-изображение скола гранулы катализатора с указанием областей элементного анализа



Концентрация меди в поперечном сечении гранулы катализатора (номера точек соответствуют номерам спектров)

γ-Al_2O_3

Бренстедовские КЦ

(терминальные и мостиковые гидроксильные группы)

Льюисовские КЦ

(координационно-ненасыщенные атомы алюминия)

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода (77 К)

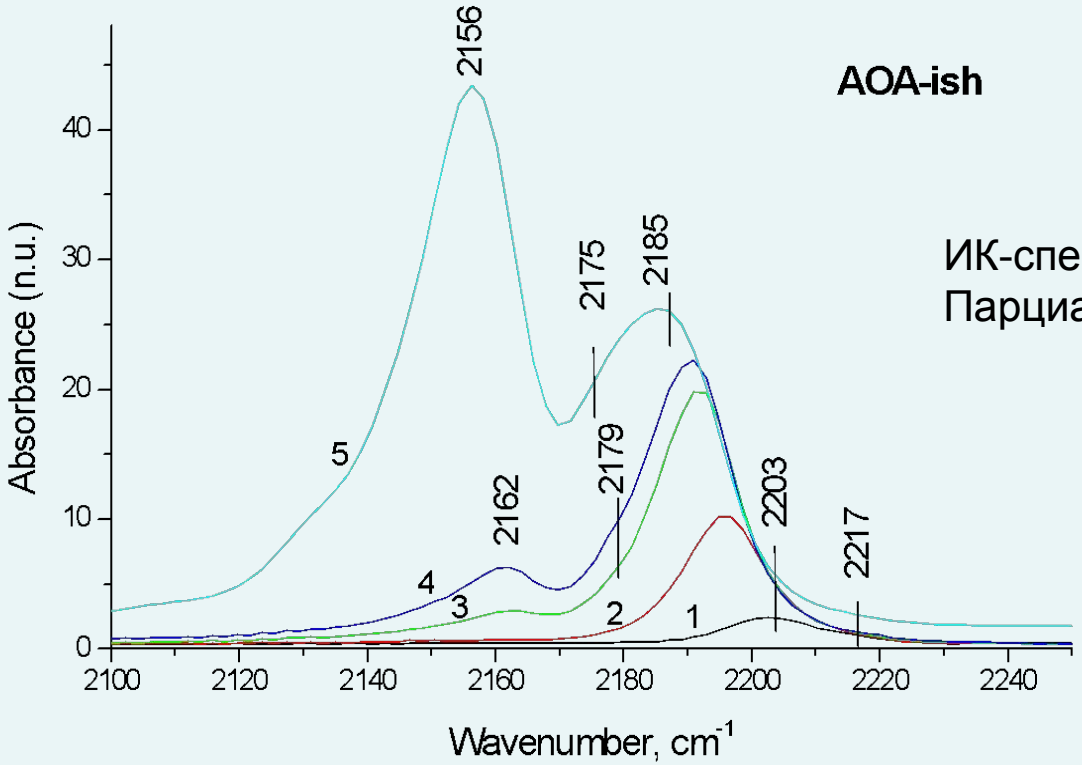
БКЦ

полоса поглощения ν_{CO} = 2155 – 2165 см$^{-1}$

ЛКЦ

полоса поглощения ν_{CO} = 2238 – 2240 см$^{-1}$
полоса поглощения ν_{CO} = 2203 – 2210 см$^{-1}$
полоса поглощения ν_{CO} = 2189 – 2195 см$^{-1}$

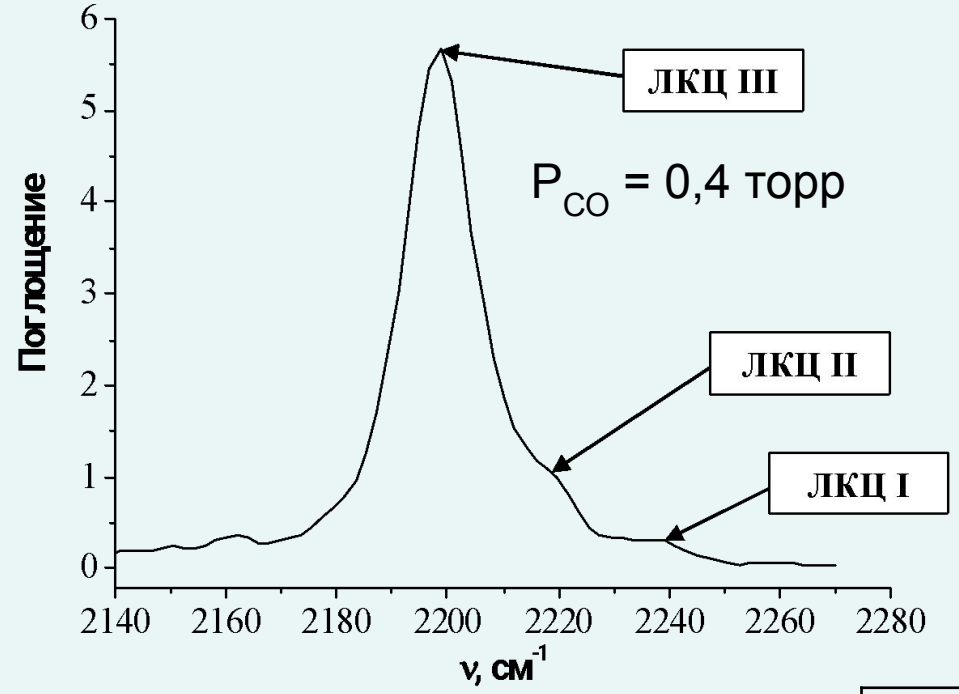
Сила ЛКЦ



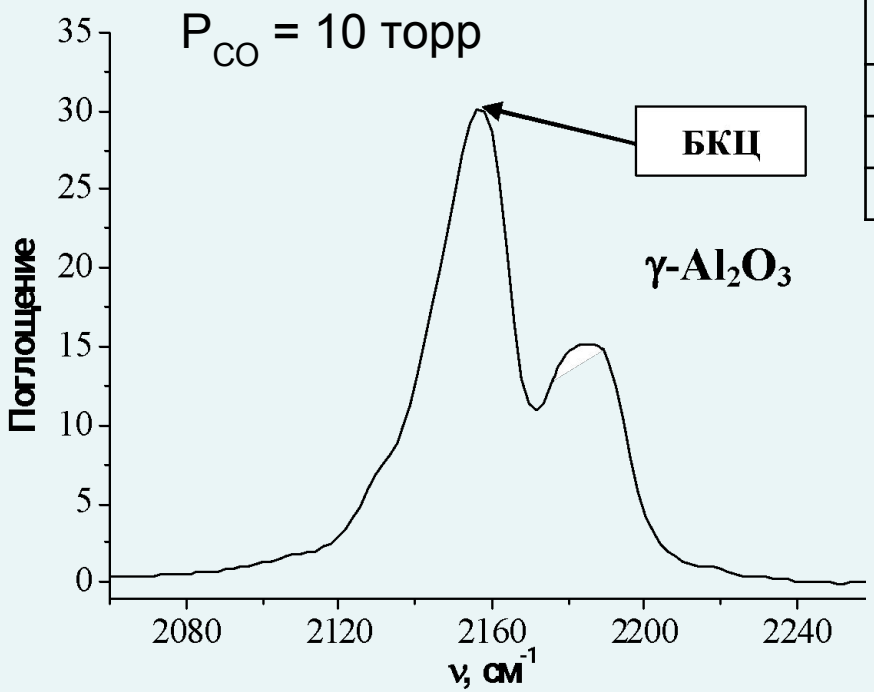
ИК-спектры адсорбированного CO (77 К)
Парциальное давление CO от 0,1 до 10 торр

Тип ЛКЦ	ν_{CO}, см$^{-1}$	Q_{CO}, кДж/моль	Концентрация ЛКЦ	
			N, мкмоль/г	Относительная концентрация, %
сильные	2238 - 2240	более 55	1 ÷ 2	~ 1
средние	2203 - 2210	40 ÷ 45	10 ÷ 30	~ 10
слабые	2189 - 2195	33 ÷ 36	400 ÷ 600	~ 90

гамма-оксид алюминия
ИК-спектры адсорбированного CO
(T = 77 K)

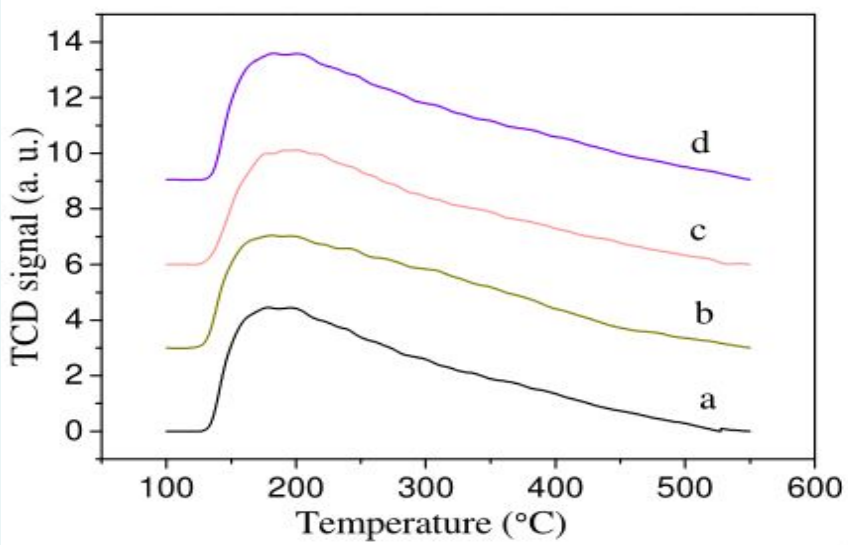


метод позволяет дифференцировать ЛКЦ и БКЦ



Тип ЛКЦ	Концентрация ЛКЦ*	
	N, мкмоль/г	Относительная, %
I	1 ÷ 2	менее 1
II	10 ÷ 30	менее 10
III	400 ÷ 600	более 90

Примечание: (*) – концентрация БКЦ 350 – 450 мкмоль/г

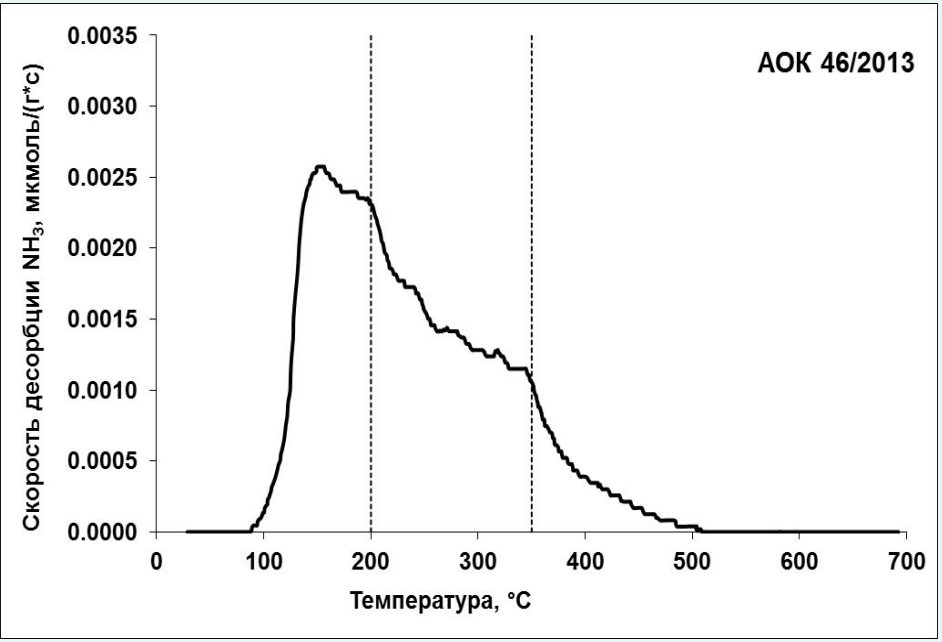


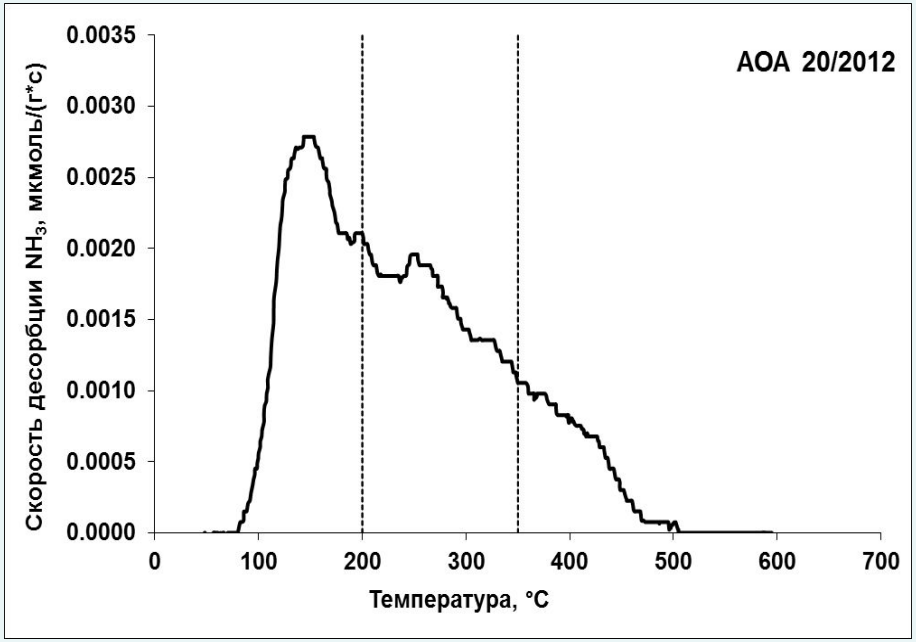
кривые ТПД-NH_3
η-Al_2O_3 (a)
γ-Al_2O_3(b, c, d)

метод дает интегральное содержание ЛКЦ и БКЦ

Распределение кислотных центров по температурным диапазонам десорбции NH_3

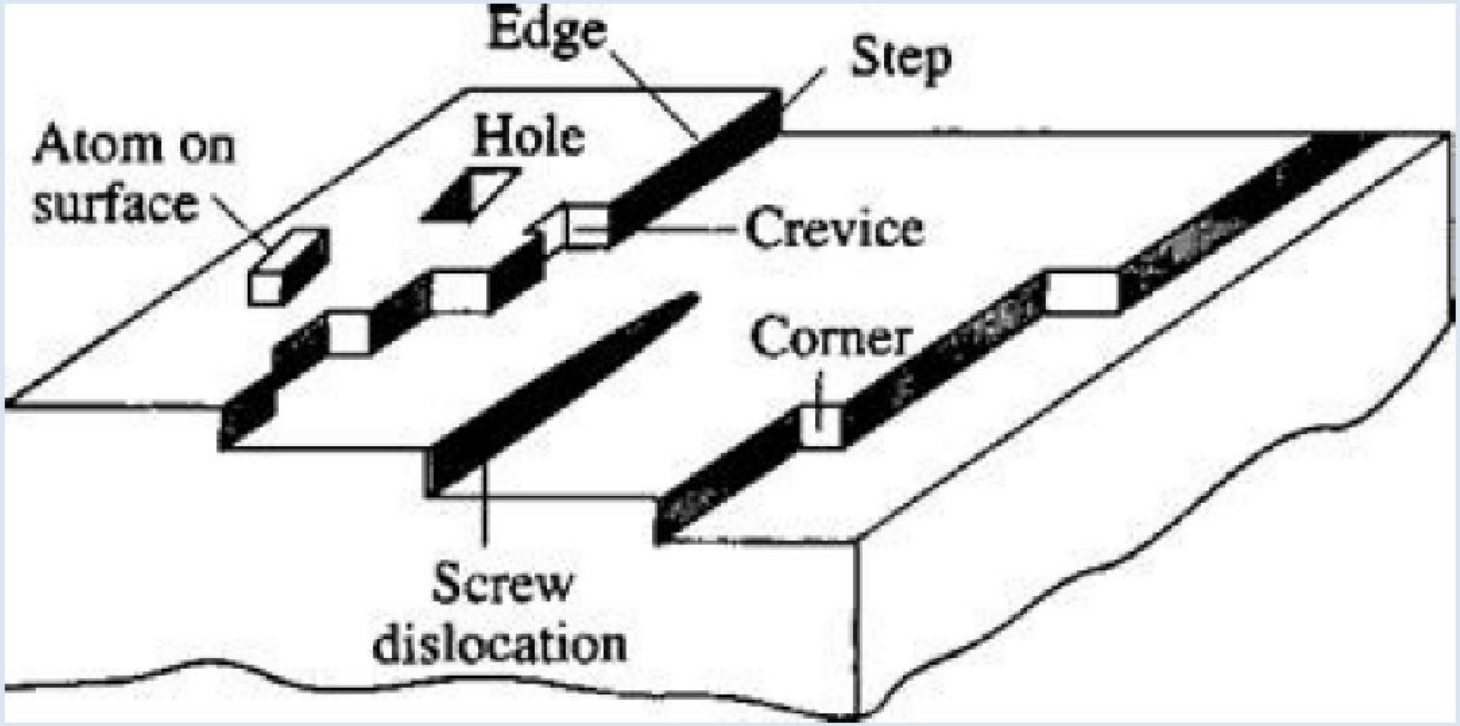
Температура		Тип КЦ
t, °C	T, K	
80-200	353-473	слабые (weak)
200-350	473-623	средние (medium)
> 350	> 623	сильные (strong)

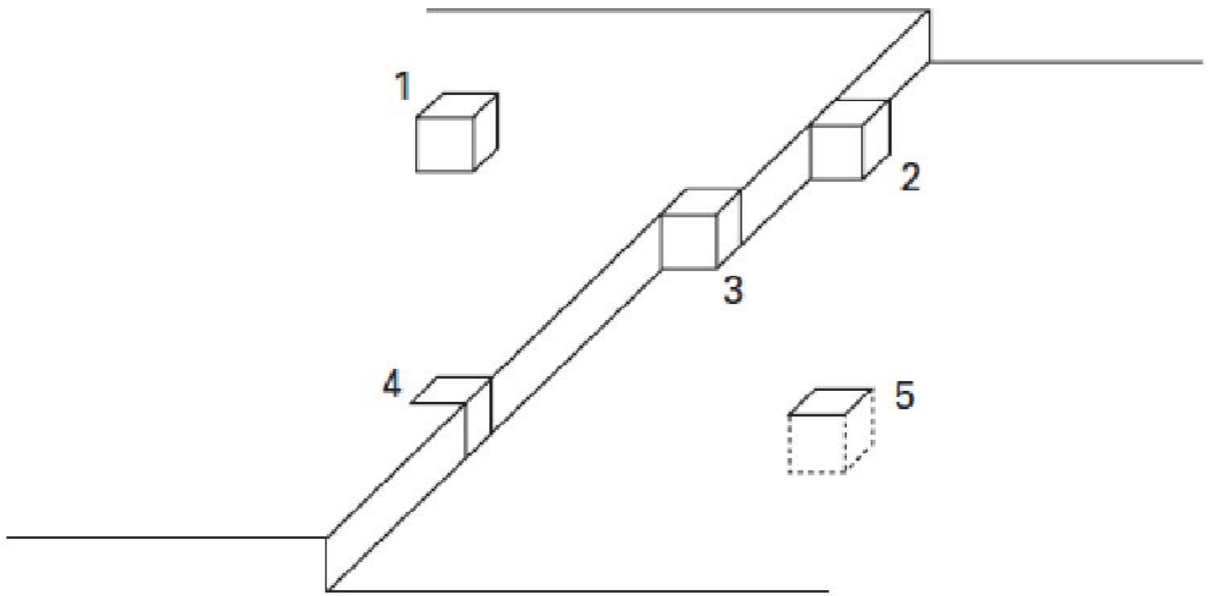




Образец №	Концентрация КЦ, мкмоль/г			
	Слабые	Средние	Сильные	Сумма
АОК № 46/2013 (γ + χ)	112	134	31	277
АОА № 20/2012 (γ)	135	150	52	337

Дефекты на поверхности кристалла





3.5 Different types of adsorption positions on the surface: (1) on a terrace; (2) at the step edge; (3) in the kink; (4) in the step edge; (5) in the surface layer.

Understanding crystal growth mechanisms in silicon–germanium (SiGe) nanostructures

M. SUEMITSU, Tohoku University, Japan and
S. N. FILIMONOV, Tomsk State University, Russia

адсорбция – явление поглощения вещества из газовой или жидкой фазы поверхностным слоем жидкости или твёрдого тела; поглощаемое вещество называется адсорбатом, поглощающее вещество – адсорбентом; в зависимости от характера взаимодействия между молекулой адсорбата и адсорбентом адсорбцию принято подразделять на физическую адсорбцию и хемосорбцию

Характеристика	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Чем обусловлена	силами межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-ваальсовым взаимодействием и водородной связью)	химическим взаимодействием адсорбата и адсорбента
Прочность связи адсорбата и адсорбента	слабая	сильная
Тепловой эффект	близок к теплоте сжижения газообразного адсорбата 8 – 25 кДж/моль	~ 40 – 200 кДж/моль
Обратимость адсорбции	всегда обратима	часто необратима
Перемещение молекул адсорбата по поверхности	перемещаются	не перемещаются (хемосорбция является локализованной)
С ростом температуры	снижается	увеличивается

В зависимости от того, какая из стадий гетерогенно-каталитического процесса является лимитирующей, различают *три основные области его протекания*:

Внешнедиффузионная область – реакция протекает только на «внешней поверхности» катализатора, реализуется в условиях когда скорость химической реакции намного больше скорости диффузии из объема фазы к наружной поверхности катализатора;

Кинетическая область – реакция протекает на всей «внутренней» поверхности катализатора, реализуется когда скорость диффузии реагента из объема к наружной поверхности катализатора и скорость диффузии в порах катализатора много больше скорости химической реакции;

Внутридиффузионная область – скорость химической реакции соизмерима со скоростью диффузии в порах катализатора, реакция протекает только на части «внутренней» поверхности катализатора

Показатель	Область протекания реакции		
	Внешне-диффузионная	Внутри-диффузионная	Кинетическая
Перепад температуры между реакционной смесью и катали-затором	значительный	незначительный	отсутствует
Влияние линейной скорости потока на скорость процесса (при постоянной объемной скорости)	влияет	не влияет	не влияет
Влияние изменения размера гранул катализатора на скорость процесса	влияет (при уменьшении размера гранул скорость возрастает)	влияет (при уменьшении размера гранул скорость возрастает)	не влияет
Влияние температуры на скорость реакции	слабое	слабое	сильное
Наблюдаемая энергия активации	для газов 4 – 13 кДж/моль для жидкостей 8 – 20 кДж/моль	$E = 0,3 \div 0,5\ E_{кин}$	$E = E_{кин}$

Гетерогенно-каталитические реакции

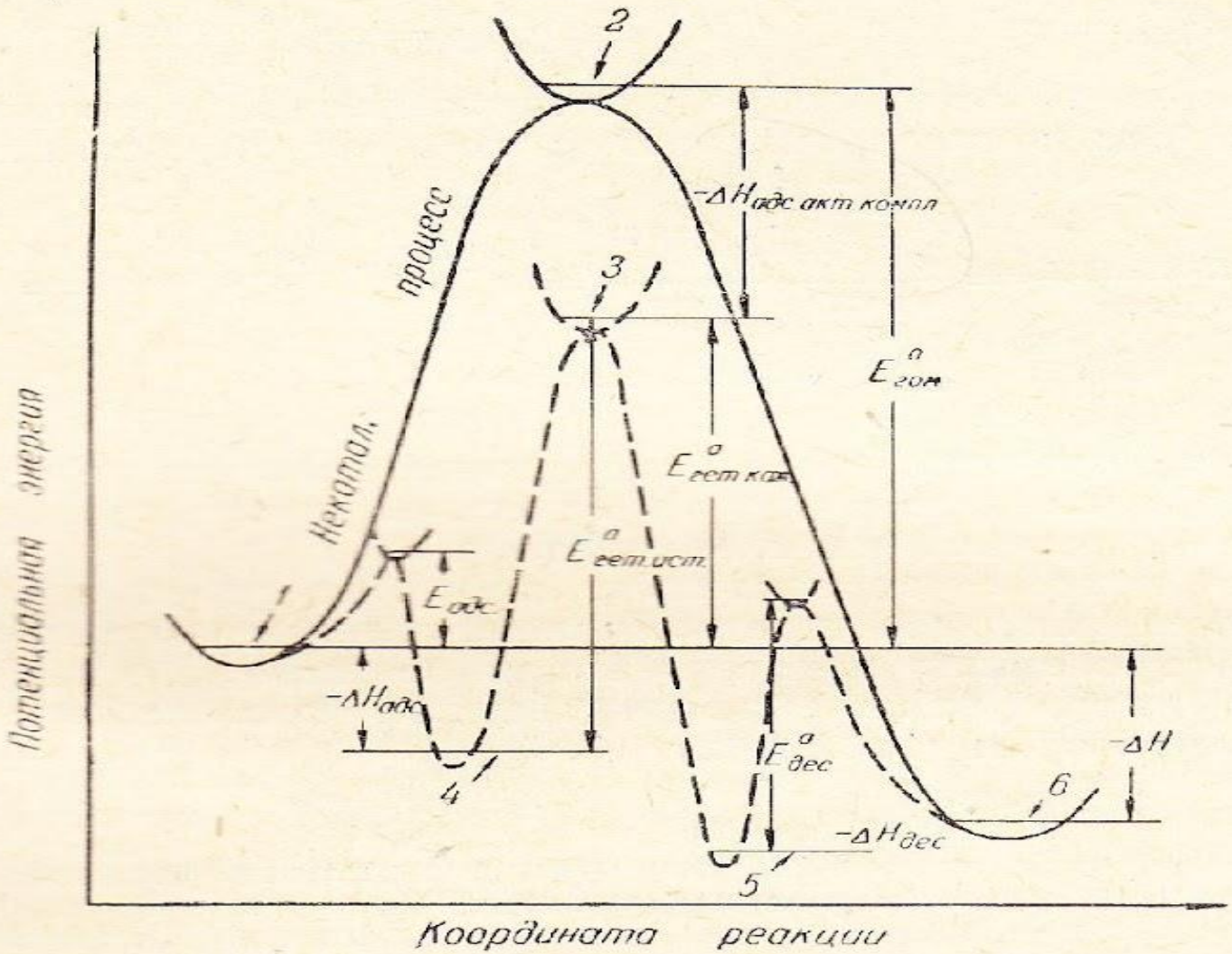


Рис. 67. Сравнение профилей пути некаталитической гомогенной и каталитической гетерогенной реакции: *1* — исходные вещества; *2* — гомогенный активный комплекс; *3* — адсорбированный активный комплекс; *4* — адсорбированные исходные вещества; *5* — адсорбированные продукты реакции; *6* — конечные продукты

Для интенсификации процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, используются такие инструменты управления, которые увеличивают скорость массопередачи в пограничном слое: повышение линейной скорости подачи реагентов, увеличение удельной поверхности контакта фаз (например, использование движущегося и «кипящего» слоя катализатора и др.).

В случае *внутридиффузионной области* лимитирующей является стадия движения молекул внутри пор. Это движение зависит от размера пор. В широких порах перенос вещества описывается законами молекулярной диффузии (молекулы чаще сталкиваются между собой, чем со стенкой). В узких порах увеличивается вероятность ударов молекул о стенки канала, скорость движения зависит от диаметра этого канала, то есть описывается другими законами.

Во внутридиффузионной области химическая реакция и диффузия протекают одновременно, поэтому эту область можно назвать переходной между кинетической и внешнедиффузионной; на скорость процесса оказывают влияние как кинетические, так и диффузионные факторы.

Внутридиффузионное торможение можно «снять» путем увеличения диаметра пор и (или) уменьшения их длины (уменьшая размер гранулы катализатора или используя гранулы с отверстиями).

Кинетическая область является наиболее благоприятной для ведения гетерогенно-каталитического процесса: работает вся поверхность катализатора, выделяющееся тепло легко отводится, достигается высокая селективность процесса. Скорость процесса равна скорости химической реакции.

Для ускорения процесса, протекающего в кинетической области, используют кинетические факторы.

5 6 7 8 9

5 6 7 8 9

6 7 8 9 10 11 12 13

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

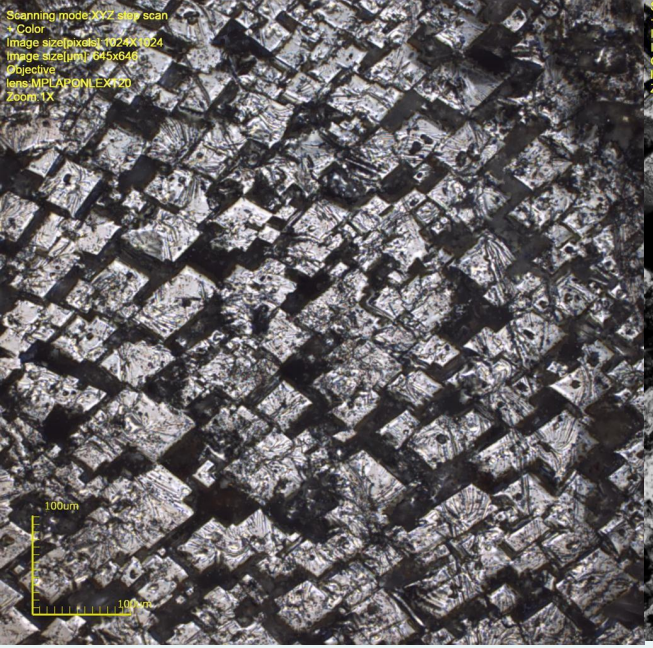
КАТАЛИЗАТОР НТК-11 (ТУ-113-03-0209515-66-99)

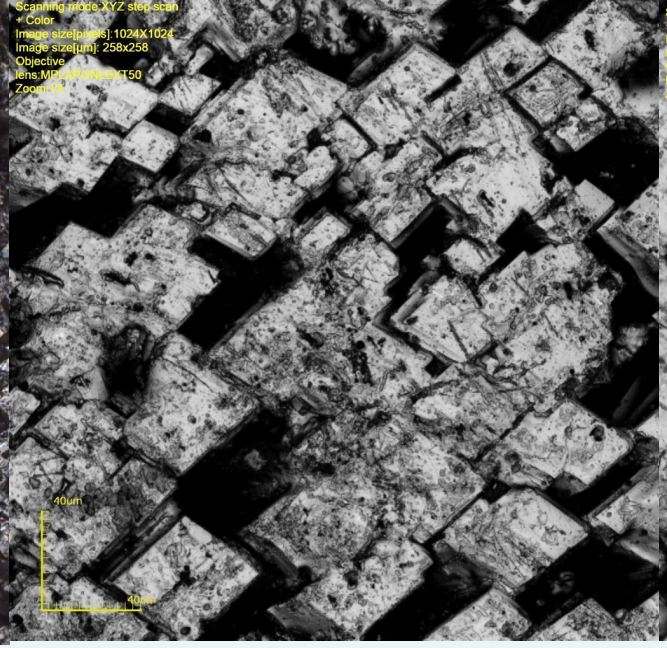
Состав исходного сплава, %-мас.	**медь 50** **алюминий 45** **цинк 5**
Форма гранул	**Близкая к сферической**
Размер гранул, мм	**4 ± 1**
Насыпная плотность, кг/м^3	**2400 ± 100**
Активация	**обработка водным раствором NaOH при t = 30 °C**

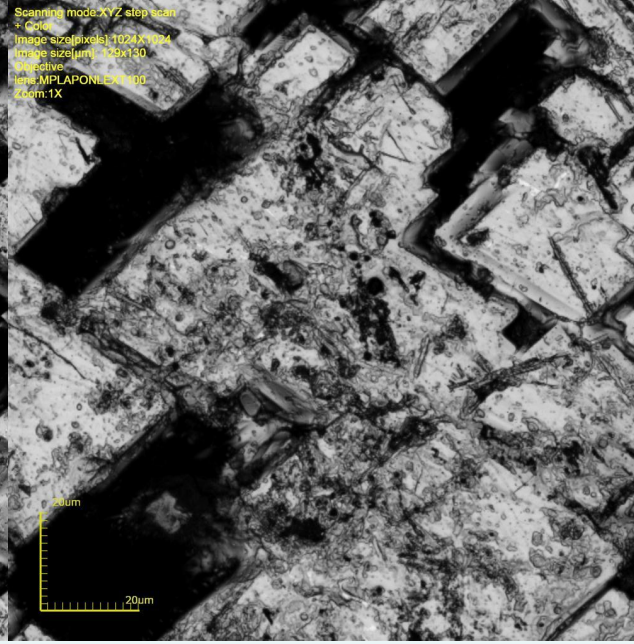
Исходный сплав

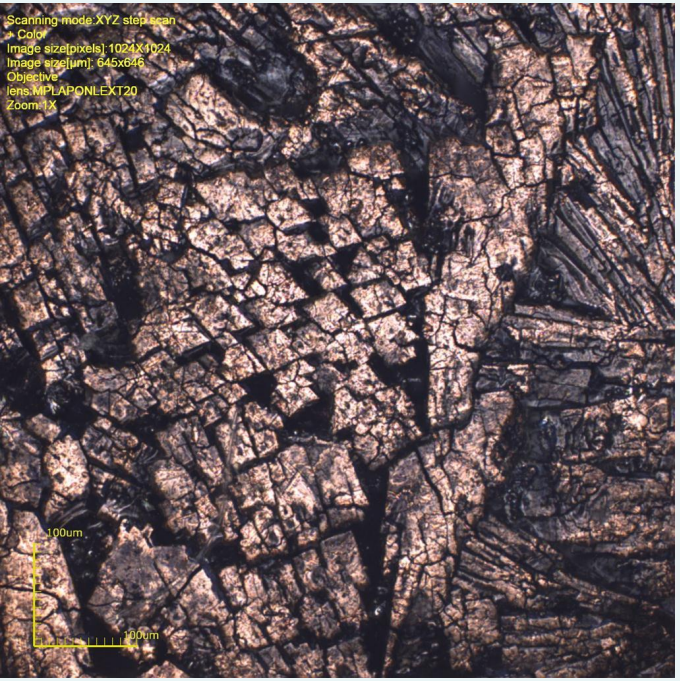
После выщелачивания

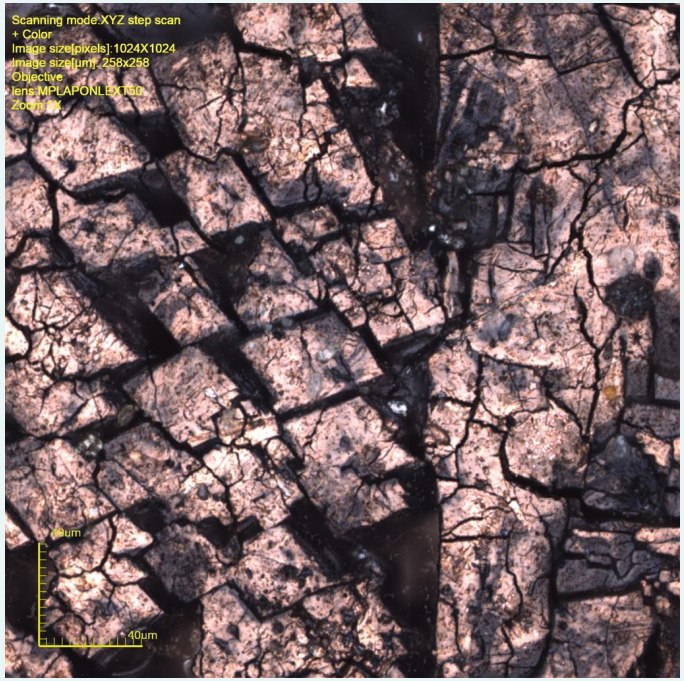
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

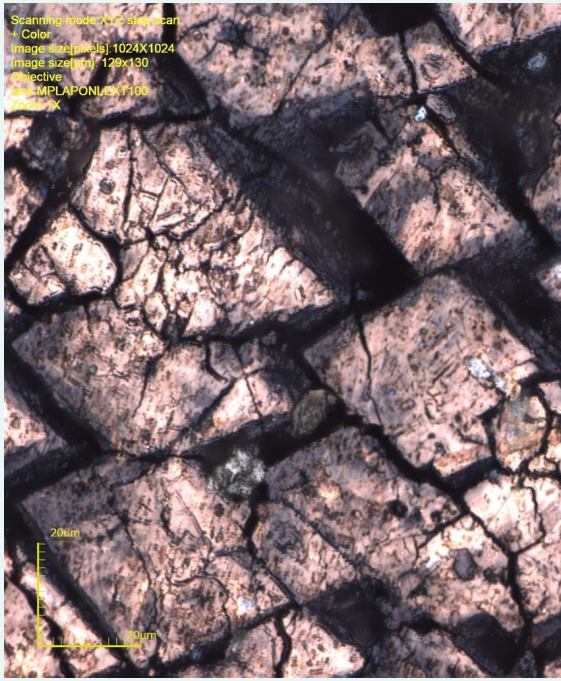

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 645x646
Objective
lens:MPLAPONLEXT20
Zoom:1X
100um
100um

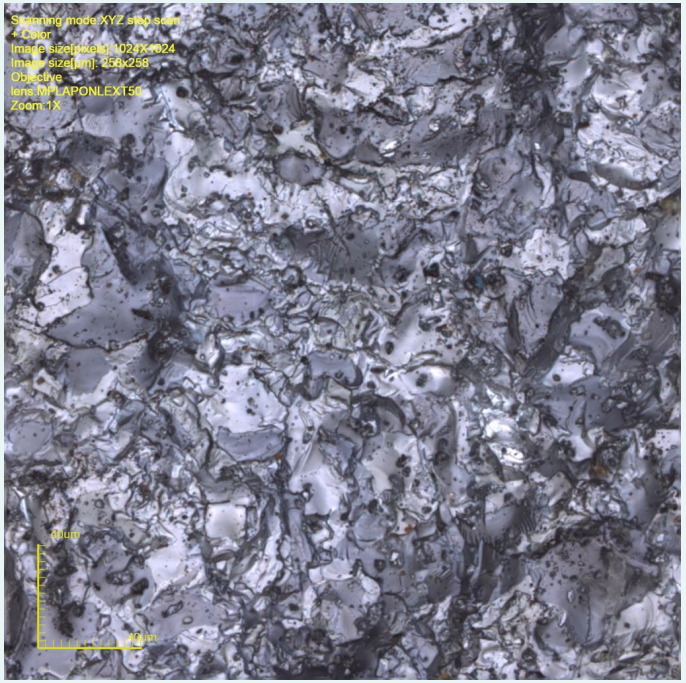

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
40um
40um

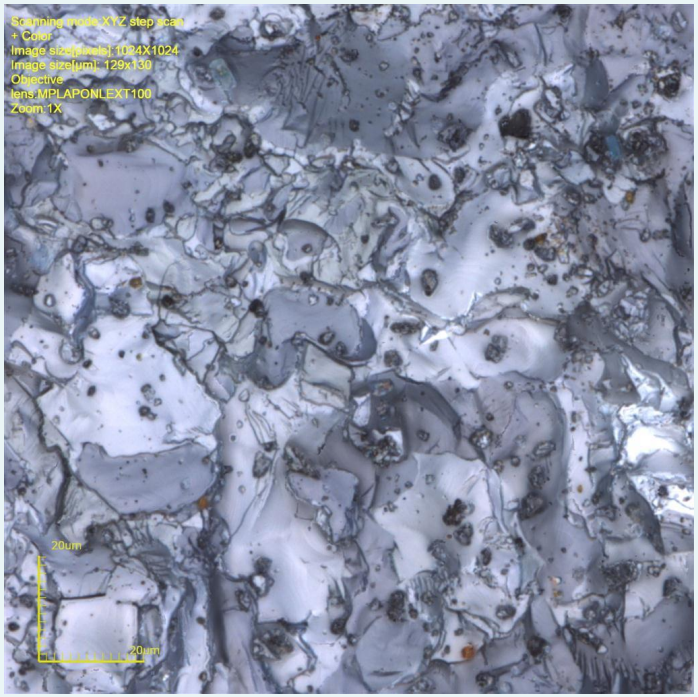

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X
20um
20um

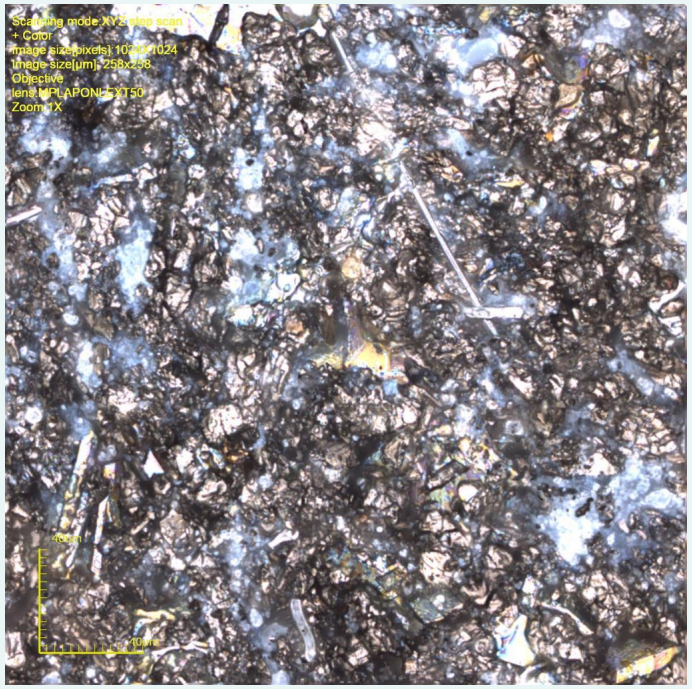

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 645x646
Objective
lens:MPLAPONLEXT20
Zoom:1X
100um
100um

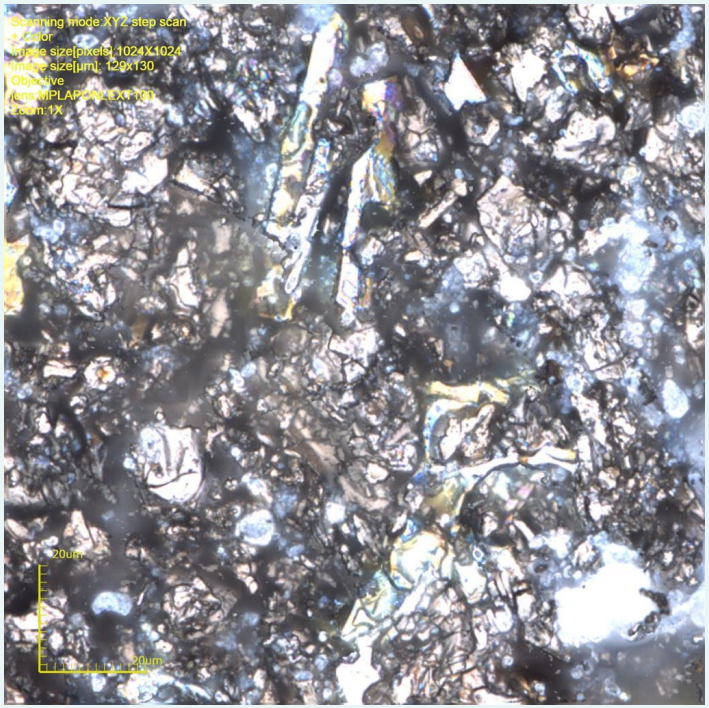

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
40um
40um

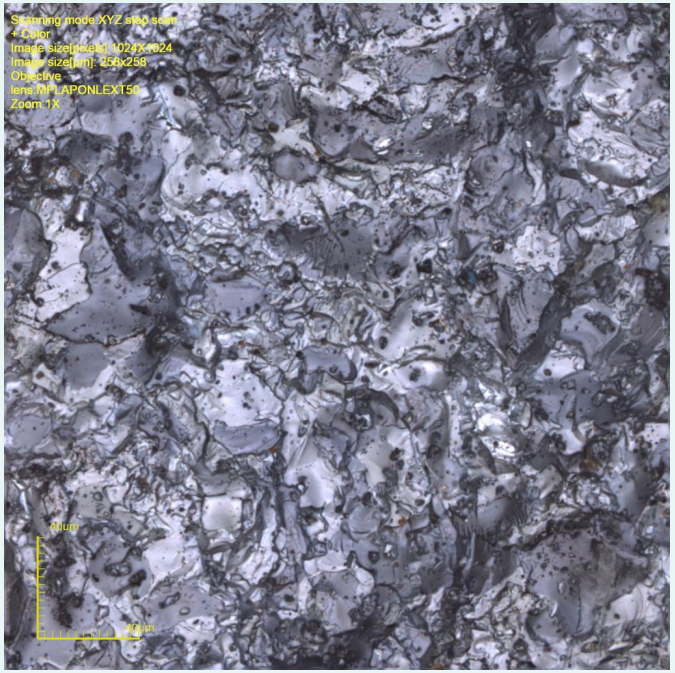

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X
20um
20um

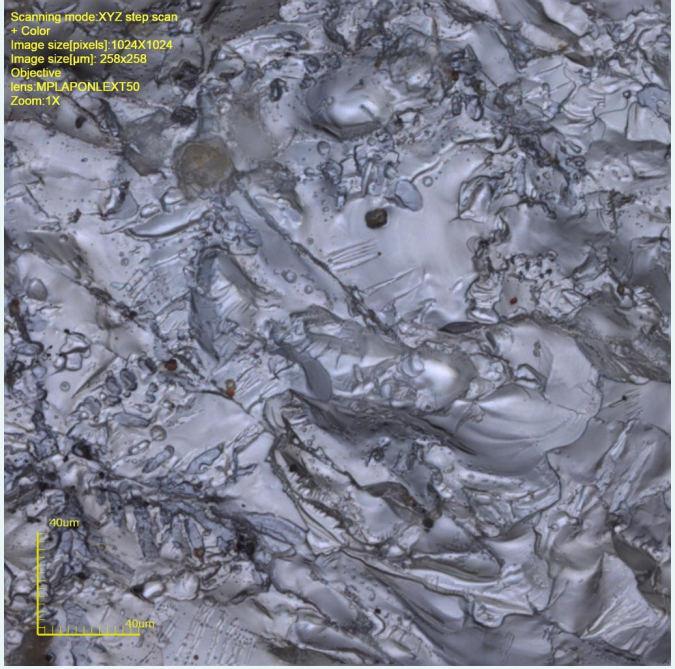

Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
20um
20um

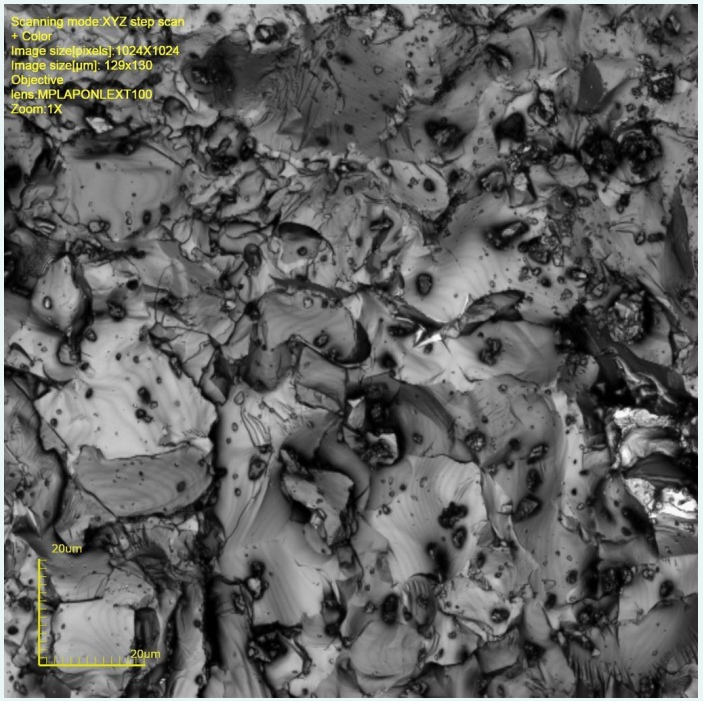

Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X
20um
20um

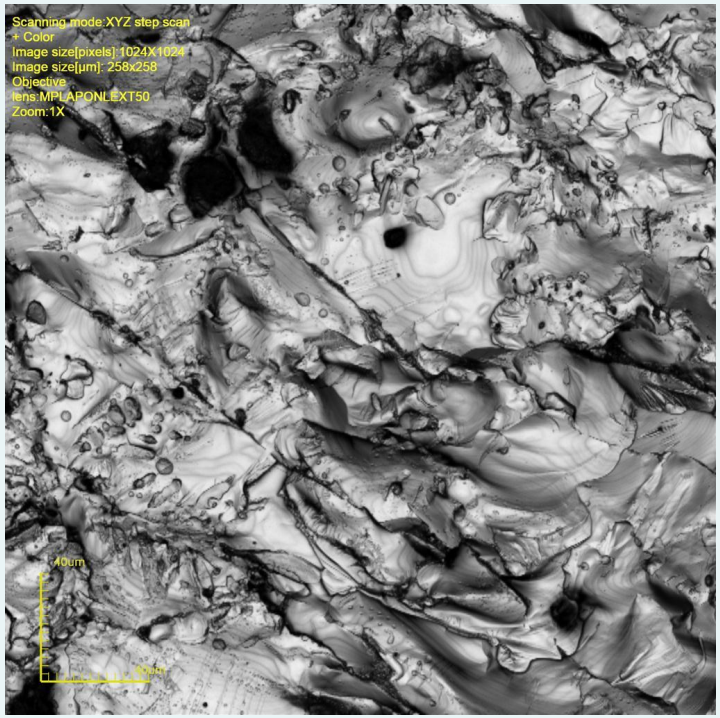

Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
40um
40um

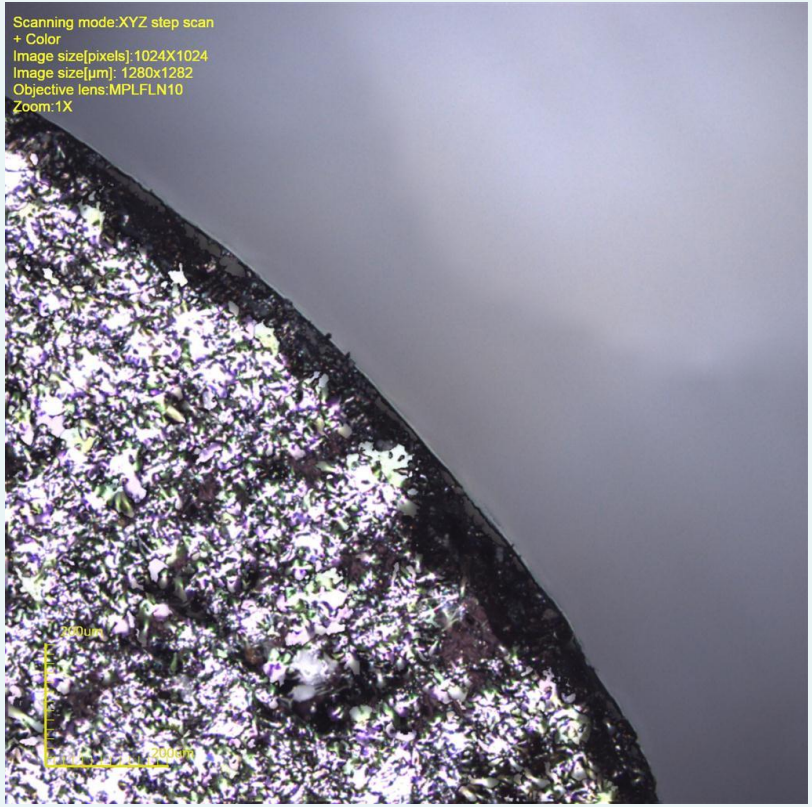

Scanning mode XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X
20um
20um

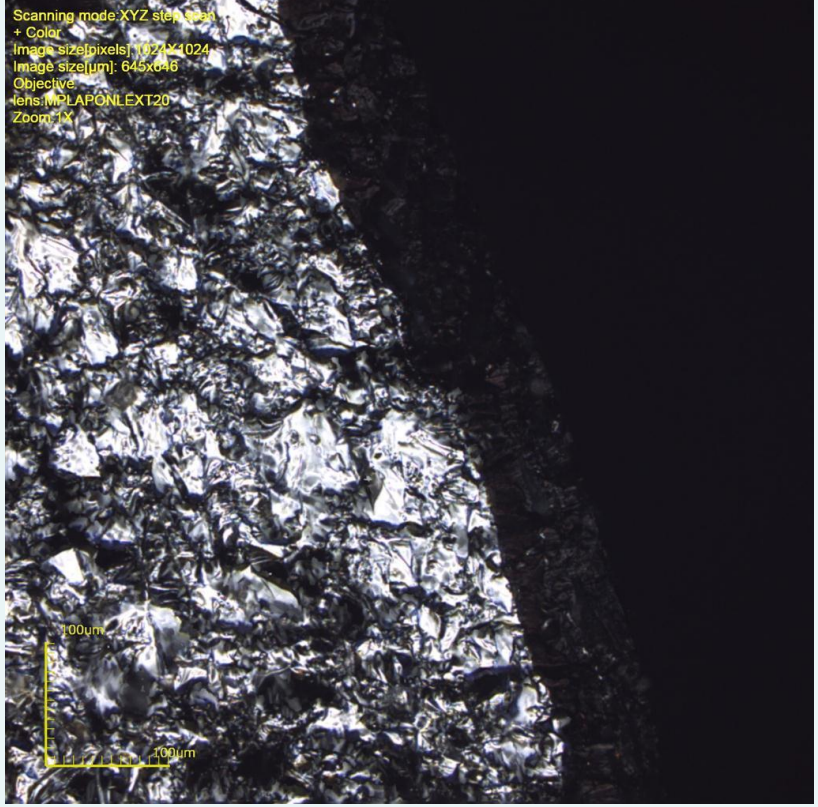

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
20um
20um


Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
40um
40um

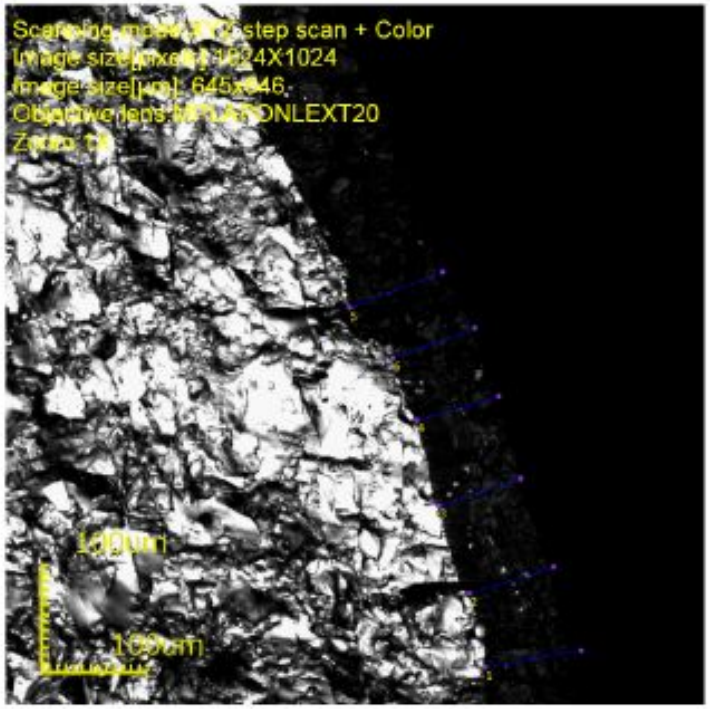

Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 129x130
Objective
lens:MPLAPONLEXT100
Zoom:1X
20um
20um


Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 258x258
Objective
lens:MPLAPONLEXT50
Zoom:1X
40um
40um


Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]:1024X1024
Image size[µm]: 1280x1282
Objective lens:MPLFLN10
Zoom:1X
250um
200um


Scanning mode:XYZ step scan
+ Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[um]: 645x646
Objective
lens:MPLAPONLEXT20
Zoom:1X
100um
100um

Report Title



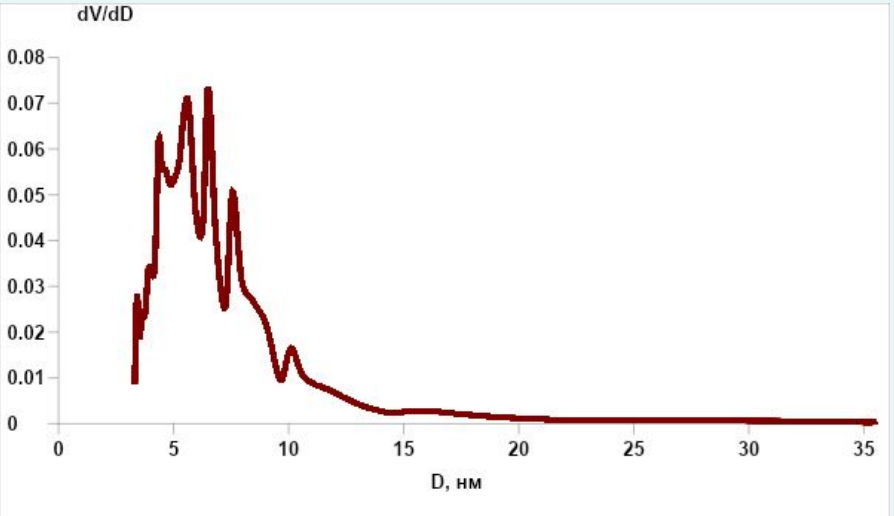
User ID: ADMIN
User name: Administrator
Description: FIRST ADMINISTRATOR USER

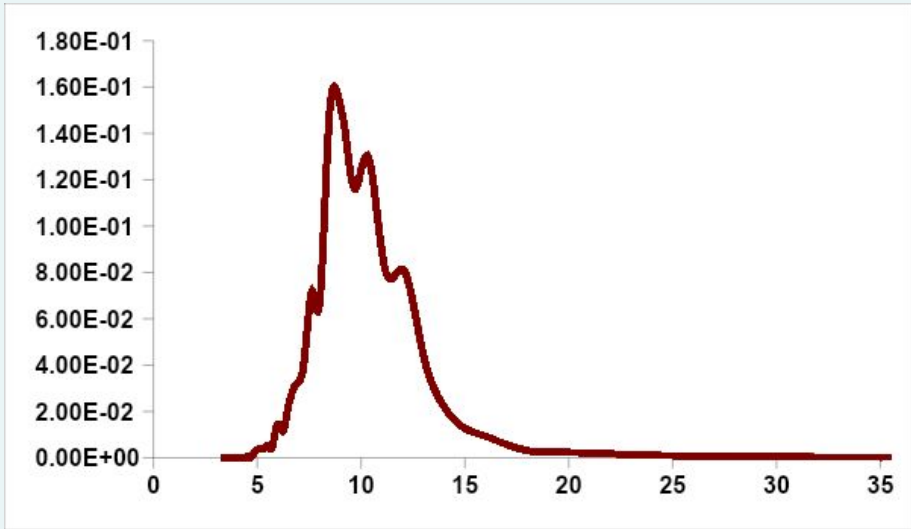
cu sk x20
[Acquisition parameters]
Scanning mode: XYZ step scan + Color
Image size[pixels]: 1024X1024
Image size[µm]: 645x646
Objective lens: MPLAPONLEXT20x
Zoom: 1x
DIC: Off

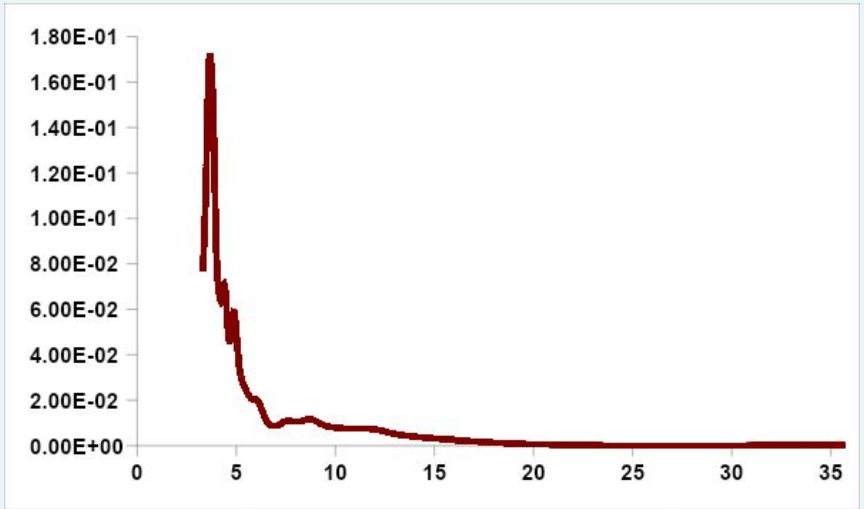
Comment

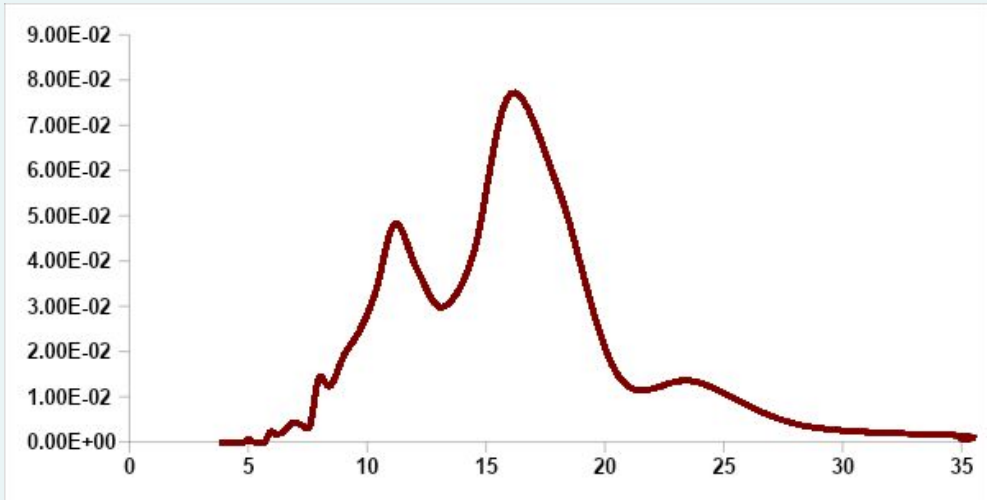
	No.	Result	Distance[µm]	File name
✓	1		90.415	cu sk x20
✓	2		81.796	cu sk x20
✓	3		79.658	cu sk x20
✓	4		78.658	cu sk x20
✓	5		92.001	cu sk x20
✓	6		80.492	cu sk x20

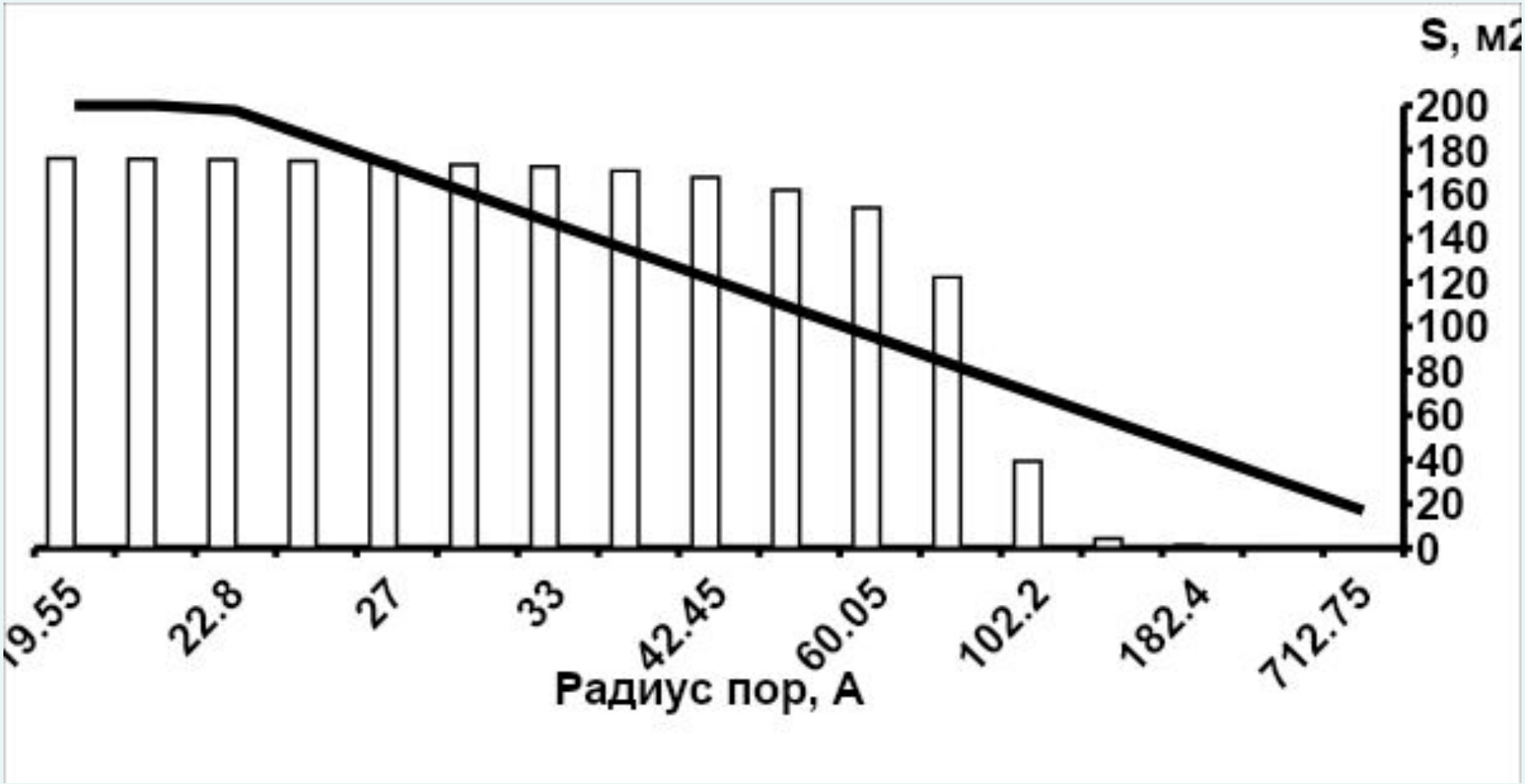
Count	6	6
Average	83.837	
Min.	78.658	
Max.	92.001	
Range	13.343	
σ	5.823	
3σ	17.470	
Tolerance	**Off**	**Off**
Upper tolerance	0	
Standard	0	
Lower tolerance	0	









Распределение пор по размерам

Зависимость суммарной поверхности S катализатора от радиуса пор,
(гамма-оксид алюминия)