

Chemické principy průmyslových výrob

Jiří Vohlídal

**Katedra fyzikální a makromolekulární chemie
Přírodovědecká fakulta University Karlovy, Praha**

Jiří Čejka

**Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského
Akademie věd České republiky, Praha**

Chemické principy průmyslových výrob

OBSAH

- 1) **Historie katalýzy v průmyslové chemii**
- 2) **Principy katalýzy**
- 3) **Suroviny pro organické výroby**
- 4) **C1 chemie**
- 5) **Zpracování ropy, uhlí, zemního plynu**
- 6) **Zpracování C2-C6 frakce**
- 7) **Chemie aromatických uhlovodíků**
- 8) **Polymerní chemie**
- 9) **Speciální výroby**
- 10) **Buničina, papír**
- 11) **Fermentační procesy, ekotechnologie**
- 12) **Průmyslová katalýza při ochraně životního prostředí**

Chemické principy průmyslových výrob

Rozvoj udržitelného života - zdroje surovin

Filosofie výzkumu, vývoje a výroby

Nahrazení stechiometrických reakcí reakcemi katalytickými

Bezodpadové technologie

Minimalizace vedlejších produktů, škodlivin, toxických odpadů

Legislativa

Chemické principy průmyslových výrob

Cílové produkty chemických výrob

Velkotonážní výroby

Malotonážní výroby

Speciální chemikálie

Anorganické materiály

Organické materiály

Polymery, plasty

Maziva

Pesticidy

Prací prášky

Léčiva

Rozpouštědla

Materiály pro elektroniku

Topné plyny a topné oleje

Vonné látky

Stavební materiály

Keramika

Kovy

Průmyslová hnojiva

Výbušniny

Barviva

Aditiva

Katalyzátory

Speciální plyny

Ochranné prostředky

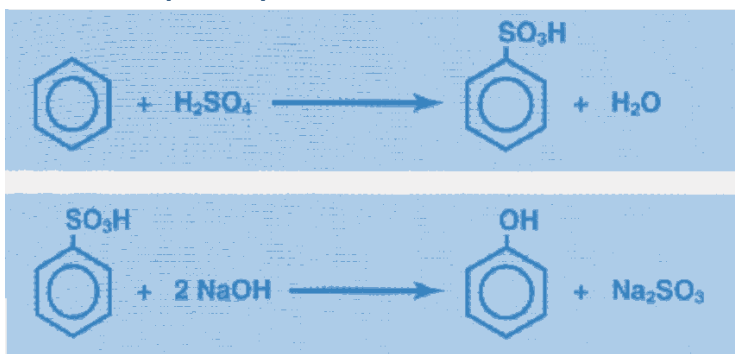
Parfémy

Chemické principy průmyslových výrob

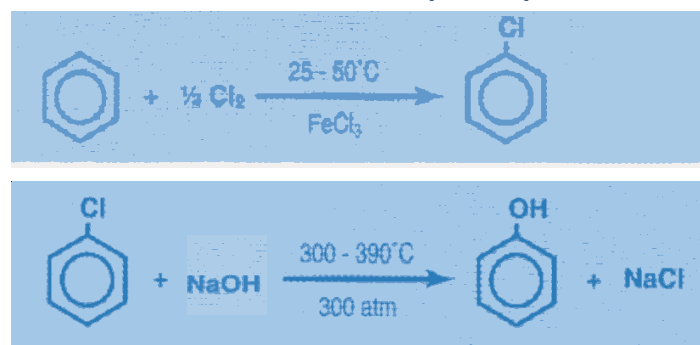
Výroba fenolu – vývoj katalyzátorů a procesu

1834 – izolace fenolu z uhlí (kyselina karbolová)
důležitá surovina v organické syntéze
polymerizace (Nylon 6, Nylon 66)

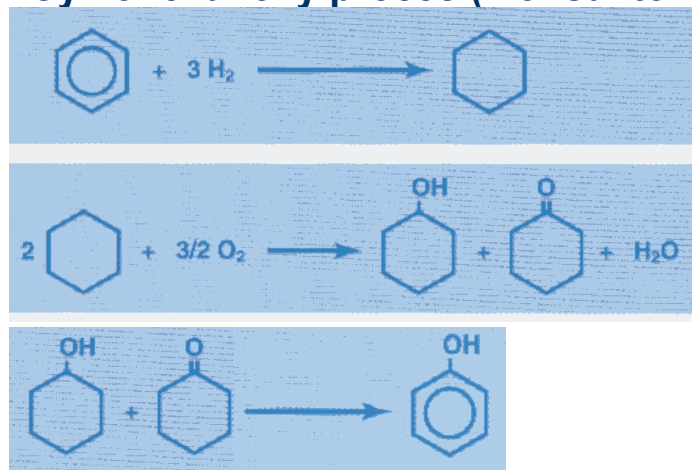
BASF (1899)



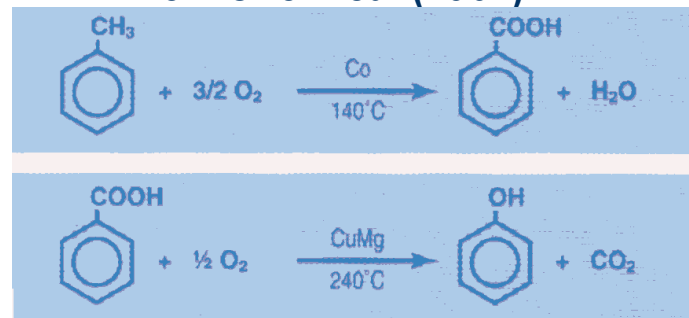
Dow Chemical (1924)



Cyklohexanový proces (Monsanto 1960)



Dow Chemical (1961)



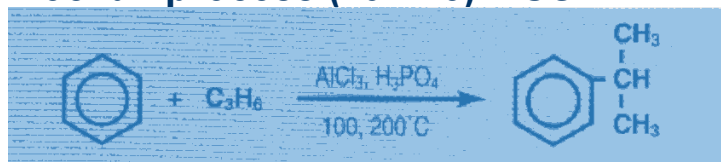
(5 % současné světové produkce)

Chemické principy průmyslových výrob

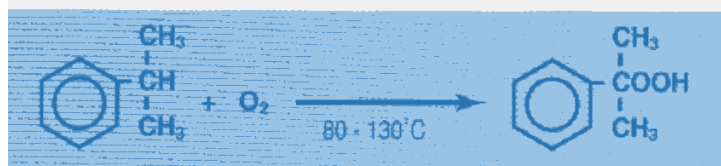
Výroba fenolu – vývoj katalyzátorů a procesu

Kuménový proces (1942) – P.G. Sergeev, R.Y. Udris, B.D. Kruzhalov

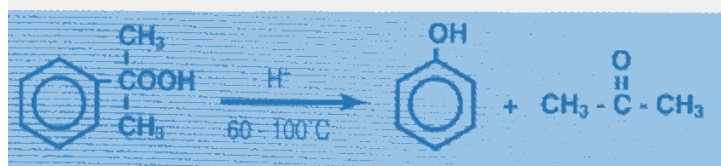
Hockův proces (1947-8) – USA



Alkylace benzenu propylenem



Oxidace kuménu na hydroperoxid



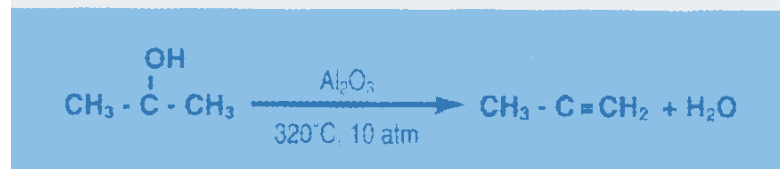
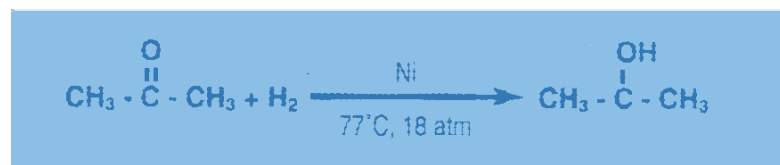
Rozklad hydroperoxidu

Katalyzátor alkylace – $HCl-AlCl_3, H_3PO_4/SiO_2$ (koroze, znečištění produktů)

Využití zeolitů pro alkylační krok (Mobil, Eni, UOP, CD TECH, Dow Chemical)

Světová výroba – 5.5×10^6 tun/rok

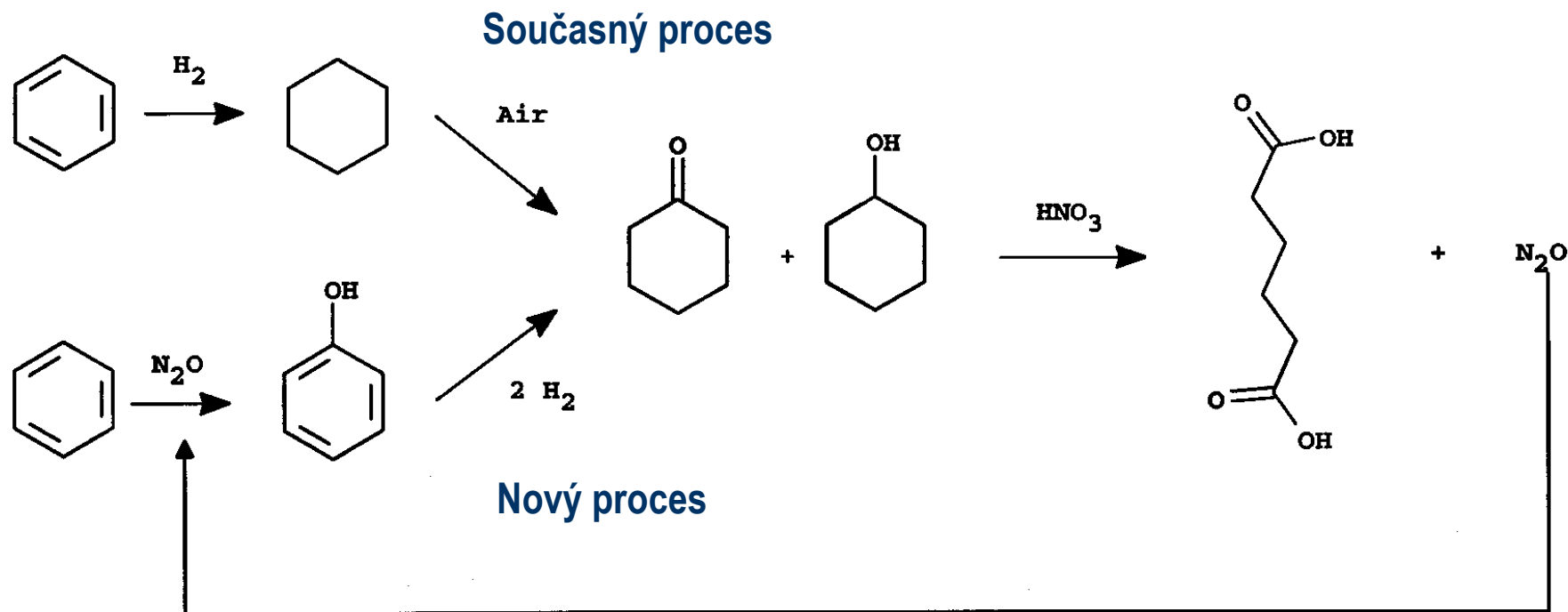
Odpad – aceton (Mitsui)



Chemické principy průmyslových výrob

Výroba kyseliny adipové z benzenu

Vedlejší produkt reakce N_2O (1 kg kyseliny adipové - 0,33 kg N_2O - 0,67 kg fenolu)



Využití N_2O – oxidační činidlo pro oxidaci benzenu na fenol

Boreskův ústav katalýzy + Monsanto (FeZSM-5 – poloprovoz)

Levný způsob výroby N_2O (Boreskův ústav katalýzy – patent ??)

Chemické principy průmyslových výrob

Suroviny

příprava, čištění, recyklace

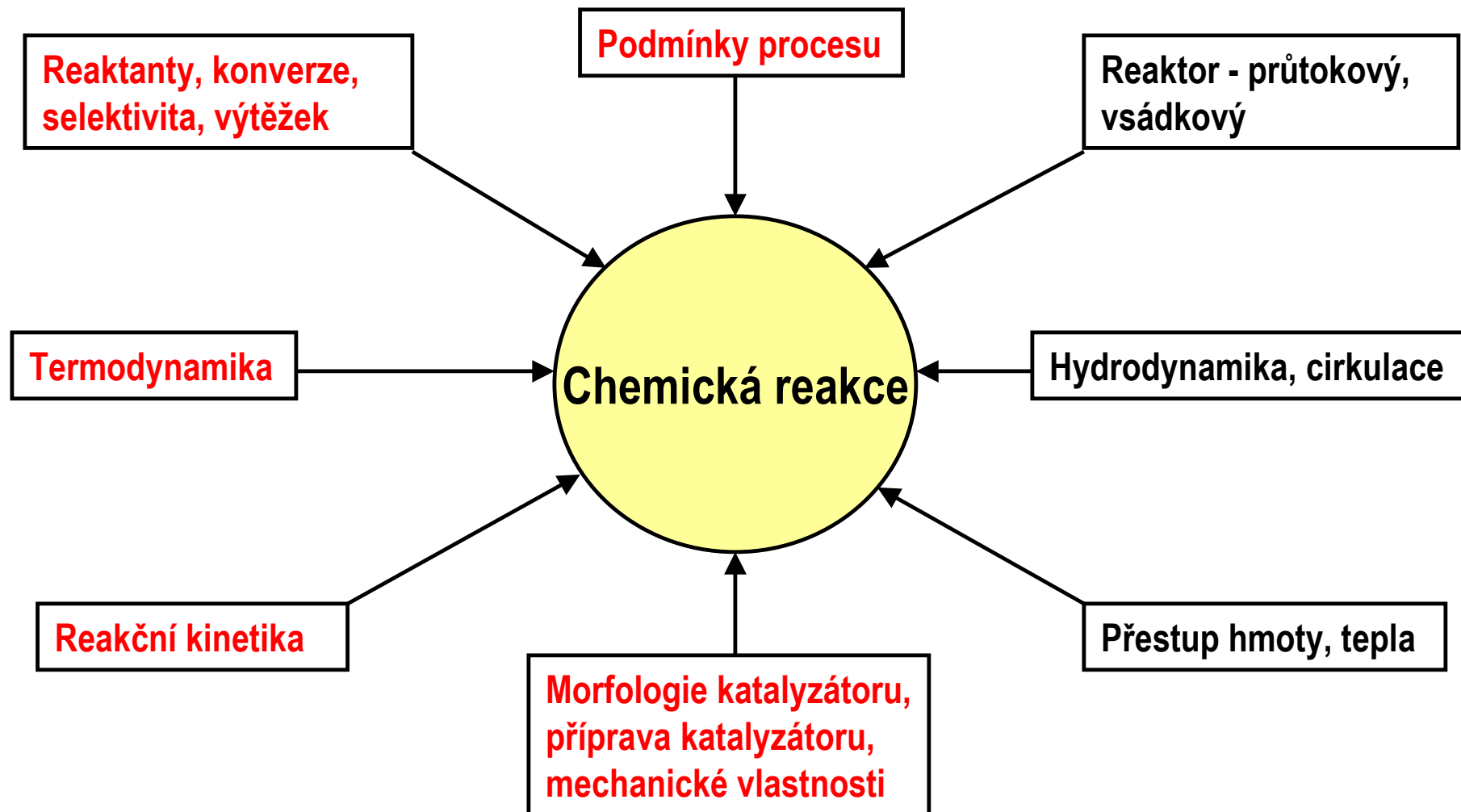
Vlastní chemická reakce

konverze, selektivita, stabilita

Zpracování produktů

separace

Chemické principy průmyslových výrob



Chemické principy průmyslových výrob

Zásadní důležitost katalýzy v každodenním životě

Průmysl

90 % chemických výrobků a materiálů
zpracování nafty
výroba pohonných hmot

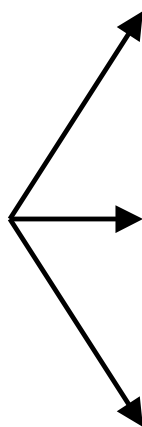
Ekologie

legislativa, ochrana životního prostředí
katalytické konvertory v autech pro odstraňování škodlivin

Ekonomika

30-40 % hrubého domácího produktu

Katalýza



Homogenní

(katalyzátor, reaktanty a produkty v jedné fázi)

Heterogenní

(katalyzátor - pevná látka - kapalina, plyn)

Enzymatická

(fotosyntéza, nezbytná pro tvorbu živé hmoty)

Chemické principy průmyslových výrob

Světová výroba katalyzátorů

| | 1999 | | | 2005 | | |
|--------------------------|----------------------|------|------|----------------------|------|------|
| | 10 ³ tuny | % | G\$ | 10 ³ tuny | % | G\$ |
| Krakování | 495 | 77 | 0,7 | 560 | 73,6 | 0,83 |
| Hydrotreatment | 100 | 15,5 | 0,72 | 135 | 17,7 | 0,96 |
| Hydrokrakování | 7 | 1,1 | 0,1 | 9 | 1,2 | 0,12 |
| Reformování | 6 | 0,9 | 0,12 | 7 | 0,9 | 0,15 |
| Další | 35 | 5,5 | 0,56 | 50 | 6,6 | 0,64 |
| Heterogenní katalyzátory | 640 | 100 | 2,2 | 760 | 100 | 2,7 |
| Alkylace | 3100 | - | 0,85 | 3700 | - | 1,0 |

Chemické principy průmyslových výrob

Spotřeba syntetických zeolitů (1998 – 10³ tuny)

| | S. Amerika | Evropa | Japonsko | Zbytek | Celkem |
|--------------|------------|--------|----------|--------|--------|
| Detergenty | 275 | 560 | 85 | 130 | 1050 |
| Katalyzátory | 80 | 40 | 10 | 30 | 160 |
| Adsorbenty | 43 | 32,5 | 6,5 | 18 | 100 |

Vývoj benzínů (1996 – 2010)

| | 1996 | 2000 | 2005 | 2010 | Kalifornie |
|---------------------------|------|------|-------|-------|------------|
| S (ppm) | 500 | 150 | 50 | ≤ 10 | 18-20 |
| Benzen (obj. %) | 5 | 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | 0,4-0,6 |
| Aromatické uhl. (obj. %) | | 42 | 35 | ≤ 35 | 23 |
| Olefiny (obj. %) | | 18 | 14-18 | ≤ 10 | 3,5-4,0 |
| Kyslíkaté slouč. (obj. %) | 2,7 | 2,7 | < 2,7 | < 2,7 | 2,0-2,2 |

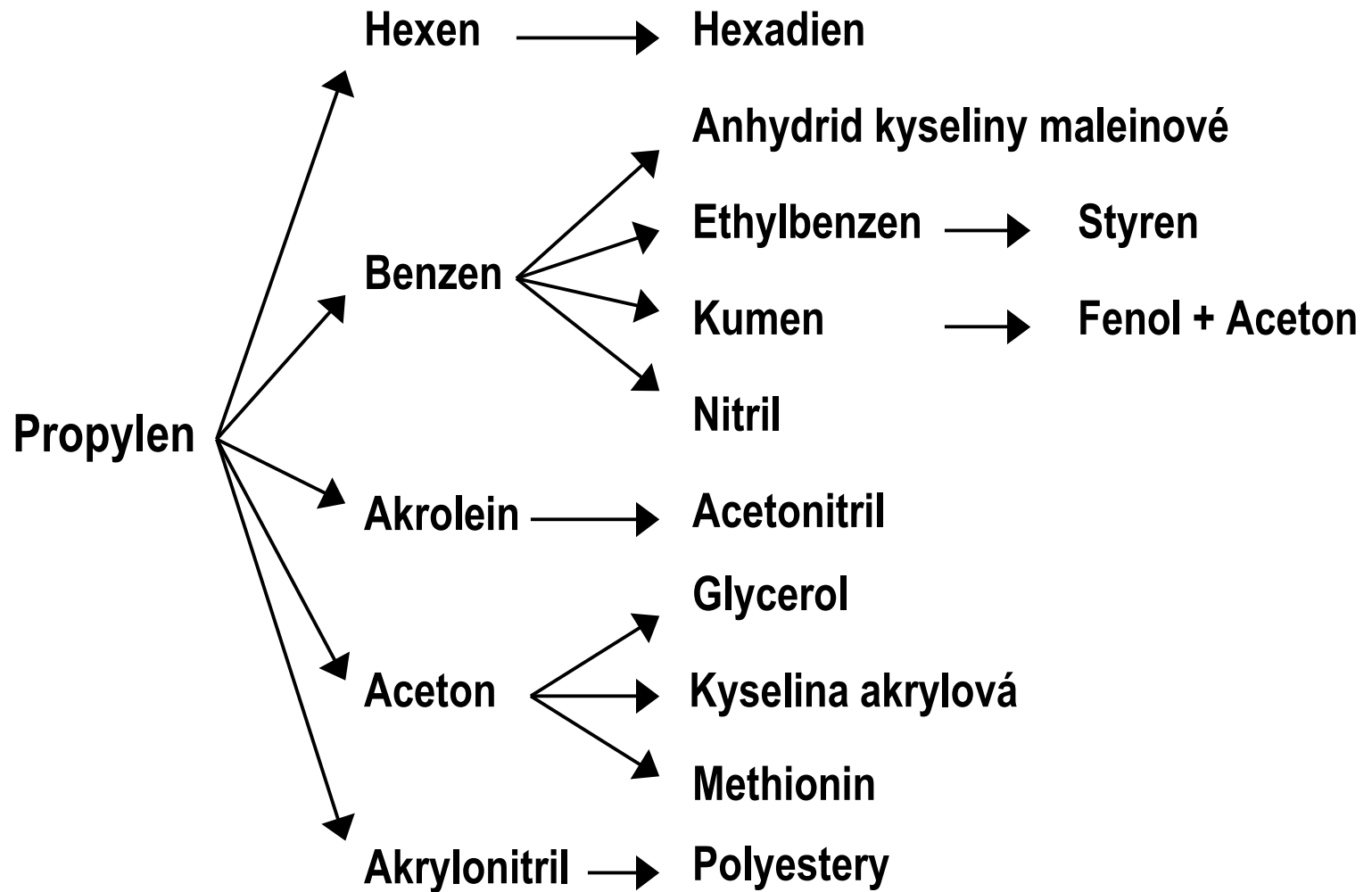
Chemické principy průmyslových výrob

Srovnání homogenních a heterogenních katalyzátorů

| | | <i>Homogenní</i> | <i>Heterogenní</i> |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Účinnost | Aktivní centra Koncentrace Difuzní problémy Reakční podmínky Použití | Všechny atomy Nízká Ne 50-200 °C Omezené | Povrchové atomy Vysoká Časté řízení reakce 200-600 °C Široké |
| Vlastnosti | Struktura, složení Modifikovatelnost Tepelná stabilita | Definované Snadná Nízká | Často nedefinované Snadná - nízká Vysoká |
| Separace katalyzátoru | | Nesnadná | Snadná, filtrace, pevné lože |
| Recyklace | | Možná | Možná, snadná |

Chemické principy průmyslových výrob

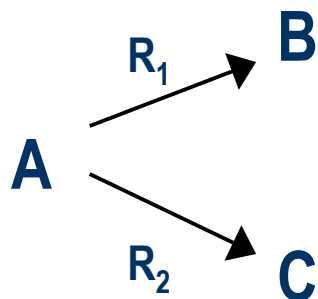
Selektivita v katalýze



Chemické principy průmyslových výrob

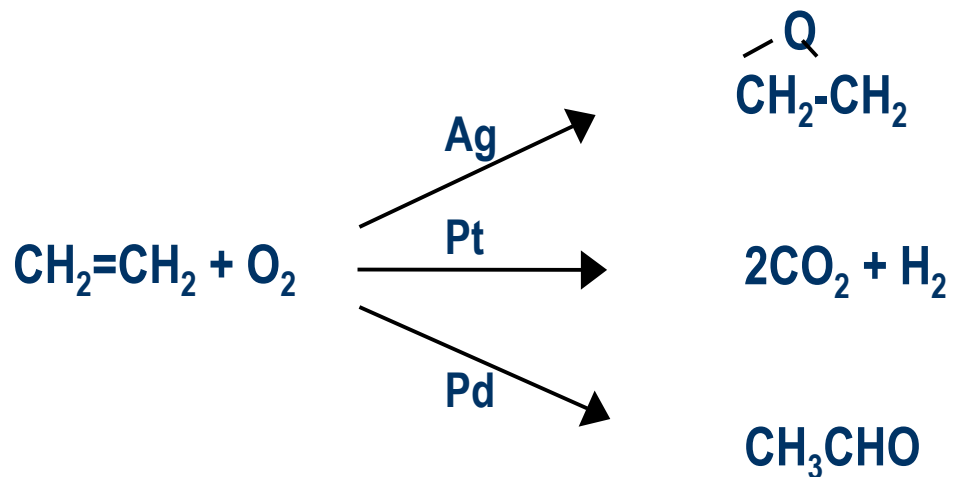
Selektivita v katalýze

Schopnost katalyzátoru usměrnit reakci žádaným směrem

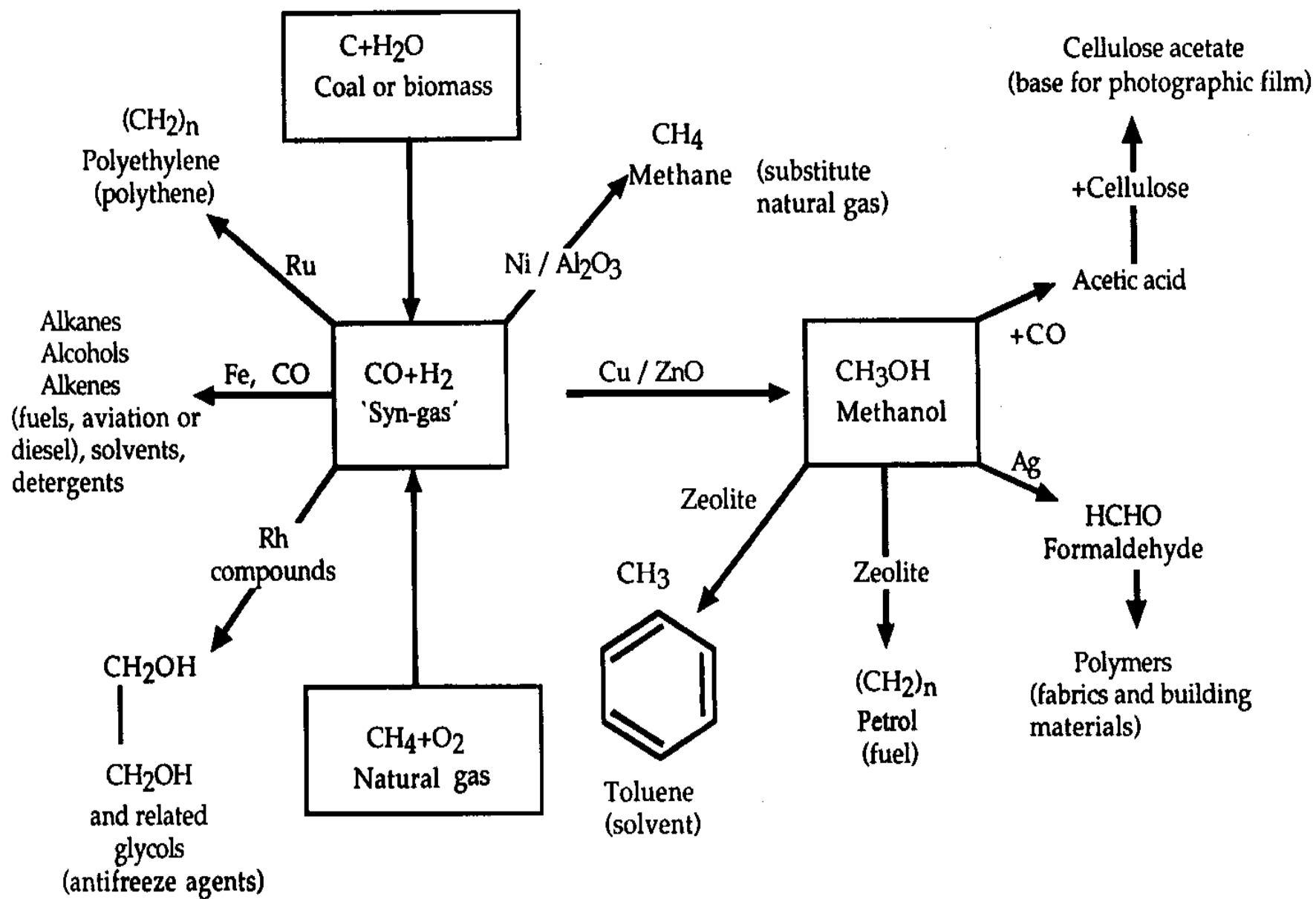


$$S_B = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

Oxidace ethylenu na kovových katalyzátorech



Chemické principy průmyslových výrob



Chemické principy průmyslových výrob

Mezníky v průmyslové heterogenní katalýze (20. Století)

| Desetiletí | Proces | Katalyzátor (hlavní složka) |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1900 | Výroba methanu z $\text{CO} + \text{H}_2$ Hydrogenace tuků | Ni Ni |
| 1910 | Syntéza amoniaku z $\text{N}_2 + \text{H}_2$ Oxidace amoniaku na kyselinu dusičnou | Fe/K Pt |
| 1920 | Vysokotlaká syntéza methanolu z $\text{CO} + \text{H}_2$ Fischer-Tropschova syntéza ($\text{CO} + \text{H}_2 \Rightarrow$ alkany, alkeny, alkoholy) Oxidace SO_2 na SO_3 | oxidy Zr, Cr Co, Fe V_2O_5 |
| 1930 | Katalytické krakování ropy Epoxidace ethylenu Oxidace ethylenu na anhydrid kys.maleinové | montmorillonit Ag V |
| 1940 | Hydrogenace benzenu na cyklohexan | Ni, Pt |

Chemické principy průmyslových výrob

Mezníky v průmyslové heterogenní katalýze (20. Století)

| Desetiletí | Proces | Katalyzátor (hlavní složka) |
|------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1950 | Polymerizace ethylenu na polyethylen | |
| | Ziegler-Natta | Ti |
| | Phillips | Cr |
| | Hydrodesulfurizace | Sulfidy Co, Mo |
| 1960 | Oxidace propylenu na akrolein | Oxidy Bi, Mo |
| | Ammoxidace propylenu na acrylonitril | Oxidy Bi, Mo |
| | Metathese alkenů | Oxidy W, Mo, Re |
| | Krakování uhlovodíků | Syntetické zeolity |
| | Vinyl acetát z ethylenu | Pd/Cu |
| | Oxychlorace ethylenu na vinylchlorid | Chloridy Cu |
| 1970 | Isomerizace xylenů na p-xylen | ZSM-5 zeolit |
| | Disproporcionace toluenu | ZSM-5 zeolit |
| | Automobilové konvertory výfukových plynů | Pt, Pd, Rh |
| | Přeměna benzylpenicilínu na 6-aminopenicilínovou kyselinu | Imobilizovaný enzym (Penicillin amidase) |
| | Isomerizace glukózy na fruktozu | (Glucose isomerase) |
| | Redukce NO amoniakem | V ₂ O ₅ na TiO ₂ |

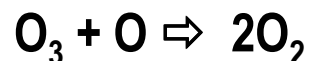
Chemické principy průmyslových výrob

Mezníky v průmyslové heterogenní katalýze (20. Století)

| Desetiletí | Proces | Katalyzátor (hlavní složka) |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1980 | Alkylace benzenu ethylenem | ZSM-5 zeolit |
| | Výroba benzínu z methanolu | ZSM-5 zeolit |
| | Výroba nafty z CO + H ₂ | Co |
| | MTBE katalytickou destilací | Iontoměnič |
| | Aromatizace lehkých alkanů | (Ga)ZSM-5 zeolit |
| | Oxidace methakroleinu | Heteropolykyseliny |
| | Hydratace isobutenu | Heteropolykyseliny |
| 1990 | Výroba hydrochinonu a katecholu z fenolu | (Ti)ZSM-5 |
| | Skeletální isomerizace n-butenu | Ferrierit |
| | Isomerizace cyklohexanon oximu na kaprolaktam | SAPO-11 |
| | Amoxidace cyklohexanonu na oxim | (Ti)ZSM-5 |
| | Methanol na nízké alkeny | SAPO-34 |
| | Oligomerizace olefinů | Zeolity |
| | Výroba 2,6-di-isopropylnaftalénu | Mordenit |
| | Dehydratace alkoholů | Heteropolykyseliny |
| Výroba kuménu alkylací benzenu | Zeolity | |

Chemické principy průmyslových výrob

Rozklad ozonu v atmosféře



- rozklad katalyzován radikály chloru
- chlor se přímo účastní reakce
- chlor se na konci katalytického cyklu uvolňuje
- není obsažen v celkové stechiometrické rovnici popisující daný katalytický cyklus

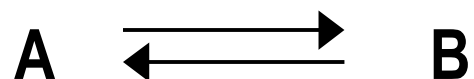
Katalyzátor

- ☞ *látká urychlující rychlost katalyzované reakce*
- ☞ *látká aktivně se účastnící této reakce*
- ☞ *látká, která se na konci katalytického cyklu opět regeneruje*

Chemické principy průmyslových výrob

- Katalýza**
- proces při kterém probíhá reakce rychleji než bez použití katalyzátoru
 - k urychlení reakce dochází pouze za přítomnosti katalyzátoru

Katalyzátor urychluje přímou i zpětnou reakci stejným způsobem v rovnováze tedy platí



Přidání katalyzátoru nemá žádný vliv na průběh reakce (reakce je řízena termodynamicky)

Katalyzátor je účinný pouze v případě, kdy reakce je řízena kineticky
(ve vzdálenosti od termodynamické rovnováhy)

Katalyzátor *☞ látka urychlující rychlost katalyzované reakce,*

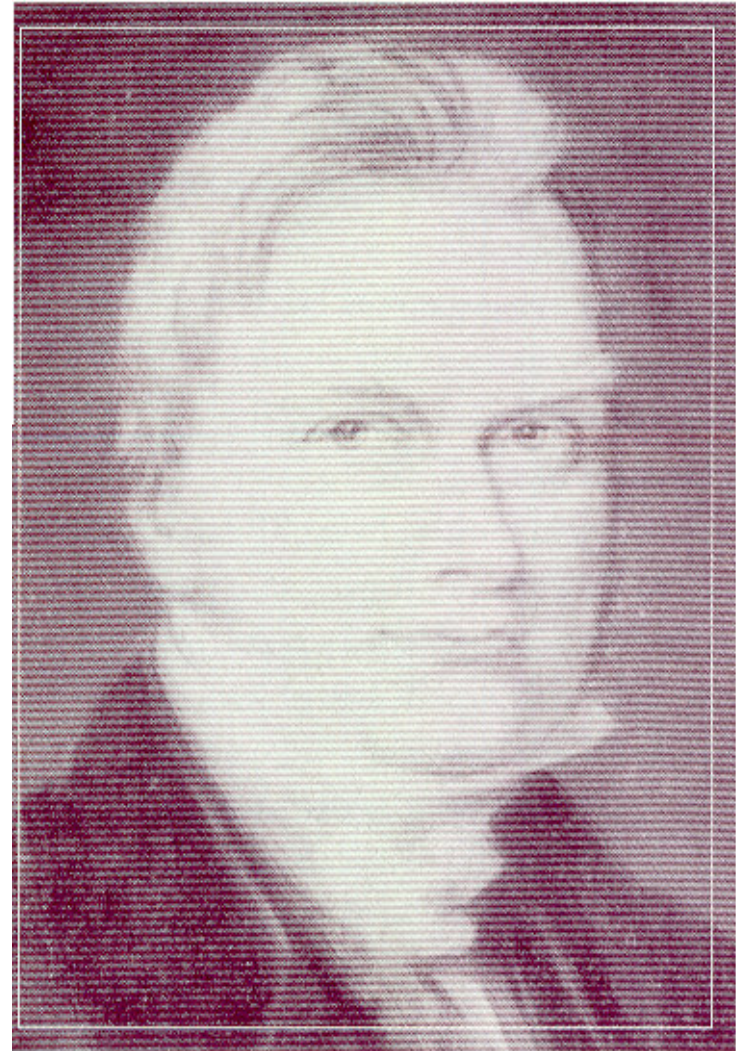
☞ v průběhu reakce se nespotřebovává,

☞ neovlivňuje rovnováhu reakce.

Chemické principy průmyslových výrob

Jöns Jacob Berzelius

1835 první představy o katalýze
katalytická síla
látka, která umožní průběh reakce



Chemické principy průmyslových výrob

Termodynamika vs. kinetika reakce



Termodynamické hledisko

- & reakce je schůdná pokud změna Gibbsovy energie reakce je záporná,
- & čím zápornější hodnota ΔG , tím schůdnější reakce,
- & popisuje pouze počáteční a konečný stav reakce, bez ohledu na reakční cestu.

Kinetické hledisko

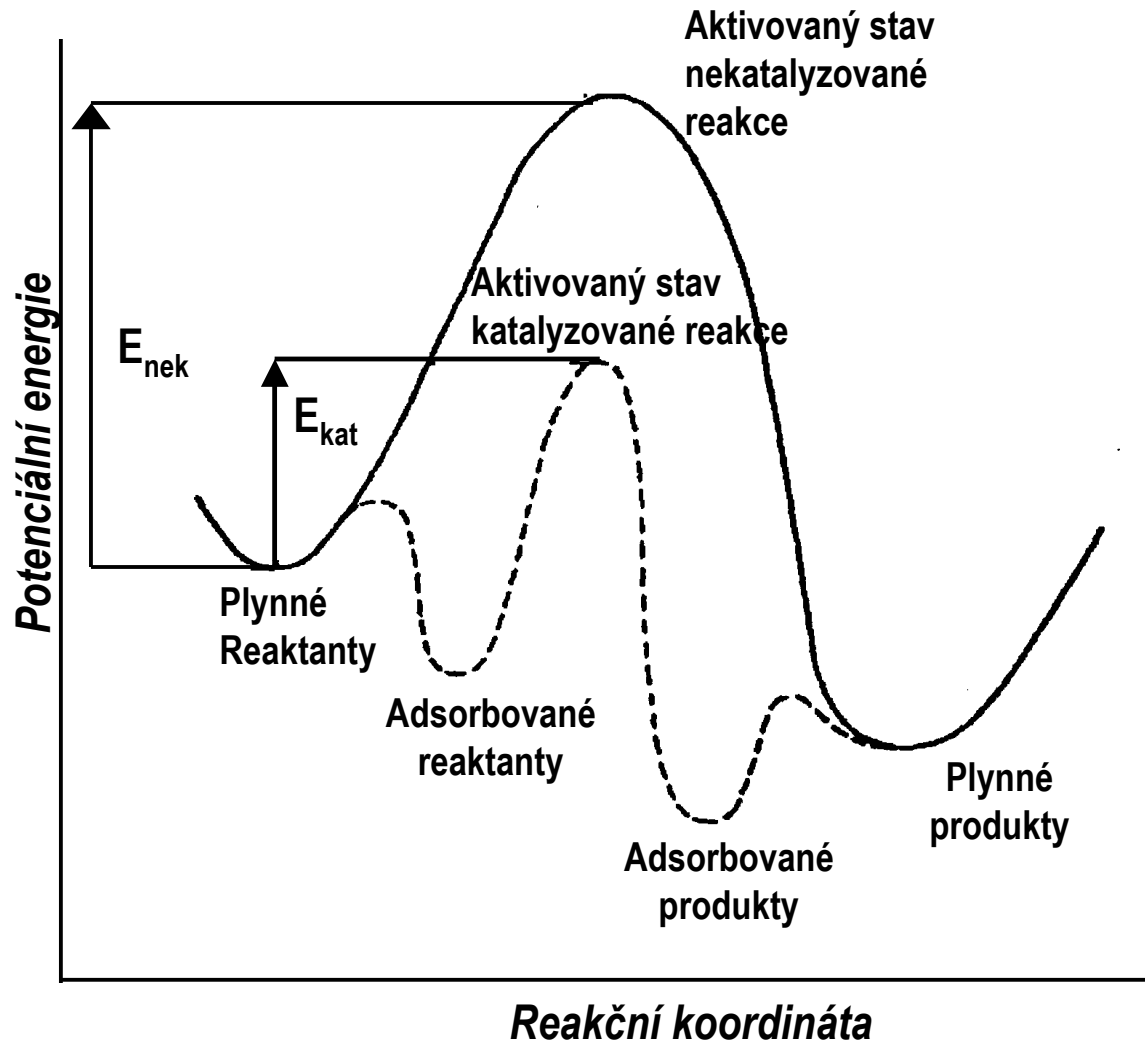
- & disociace molekul potřebuje vysoké teploty,
- & nutná vysoká aktivační energie reakce,
- & reakce nemůže probíhat,
- & reakce je kineticky zakázaná.

Povrch platiny

- reakce probíhá při laboratorní teplotě
- ovlivňuje rozpad původních a tvorbu nových vazeb
- umožňuje jinou reakční cestu

Chemické principy průmyslových výrob

Křivka potenciální energie pro nekatalyzovanou a katalyzovanou reakci



E_{nek} - aktivační energie
nekatalyzované reakce

E_{kat} - aktivační energie
katalyzované reakce

Adsorpce plynných produktů

Aktivovaný stav (komplex)

Přechodový komplex

Meziprodukty

Adsorbované produkty

Desorpce produktů do plynné fáze

Chemické principy průmyslových výrob

SYNTÉZA KATALYZÁTORŮ

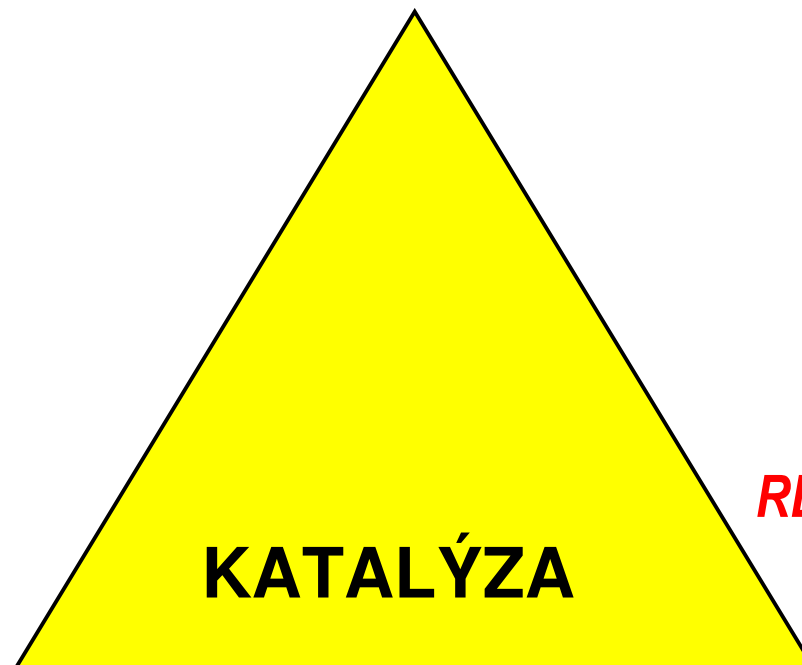
Anorganická chemie

Chemie pevné fáze

Chemie roztoků

CHARAKTERIZACE

Strukturní chemie
Adsorpční techniky



REAKČNÍ MECHANISMUS

Fyzikálně organická chemie
Reakční kinetika

Fyzikální chemie

Instrumentální analýza

Kvantová chemie

Molekulové modelování

Chemické principy průmyslových výrob

Zdroje energie a surovin

Fosilní paliva ropa
uhlí
zemní plyn

Biomasa

Zdroj energie

Zdroj pro chemické výroby

Omezené zásoby

Růst výroby a spotřeby energie ve společnosti

Úsporné a dokonalé využití fosilních surovin

Nahrazení fosilních paliv v energetice jinými zdroji

Nahrazení ropy jako zdroje energie

Uhlí

Jaderná energie

Geotermální energie (lokálně)




(Sluneční energie) (Jaderná fúze)

Chemické principy průmyslových výrob

Vývoj katalyzátoru

| | | |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1 | Aktivní katalyzátor | Chemie |
| 2 | Dostatečně vysoký povrch | Chemie, Materiál |
| 3 | Pevnost | Materiál, Fyzika, Chemie |
| 4 | Trvanlivost | Chemické Inženýrství |
| 5 | Vhodný tvar | Chemické Inženýrství |
| 6 | Životní prostředí | Chemie, Zákonodárství |
| 7 | CENA | Obchod |

Ochrana životního prostředí

-  minimální toxicita, regenerovatelnost, recyklace
-  minimum toxických vedlejších produktů
-  omezení uvolňování toxických látek do okolí

Základní požadavky na heterogenní katalyzátor

Katalyticky aktivní povrch

Vysoký povrch katalyzátoru vtažený na jednotku hmotnosti (objemu) katalyzátoru

Stabilita povrchu za podmínek aktivace a katalytické reakce

Chemické složení a struktura aktivní center katalyzátoru

Transportní vlastnosti

Dostupnost katalyticky aktivních center pro reaktanty a produkty

Rychlá difuze

Snadný přenos tepelné energie

Mechanická pevnost

Dostatečná pevnost pro tvorbu granulí, zrn, atd.

Vývoj průmyslového heterogenního katalyzátoru

- 1) **Obecný vývoj katalyzátoru**
- 2) **Základní studie - definice cíle**
- 3) **Koncepce vývoje katalyzátoru**
- 4) **Návrh katalyzátoru**
- 5) **Strategie vývoje katalyzátoru**
- 6) **Testování katalyzátoru**
- 7) **Stupně vývoje katalyzátoru**
- 8) **Nové trendy**

Vývoj katalyzátoru

(ekonomická a technická hlediska převládají nad vědeckými,
cena katalyzátoru - 3-5 % celkové technologické jednotky)

Požadavky

Selektivita, aktivita, stabilita
Životnost
Reprodukovatelná příprava
Cena

Odolnost (teplotní, proti katalytickým jedům)
Schopnost regenerace
Uskladnění použitého katalyzátoru

Základní rysy vývoje katalyzátoru

Časová náročnost

Zkušenost

Intuice

Obecný přístup k vývoji katalyzátoru

NEEXISTUJE

Chemické principy průmyslových výrob

Základní studie - definice cíle

Zlepšení existujících katalyzátorů (70 %)

Vývoj nových katalyzátorů (30 %)

Spolupráce výrobce - uživatel - základní výzkum

Důvody pro vývoj (zlepšení) nového katalyzátoru

Vyšší selektivita, delší životnost

Využití nových (levnějších) surovin

Ochrana životního prostředí

Podstatné změny v podmínkách vedení procesu

Vývoj nových katalytických procesů

Chemické principy průmyslových výrob

Koncepce vývoje katalyzátoru

Popis projektu

- cíl vývoje
- požadavky na katalyzátor
- vyřešení problému

Studie trhu

- konkurence

Znalosti (literatura, patenty)

- *objevování známého stojí mnoho peněz*

Cena, čas

- cena pracovníka (100 US/hod)
- laboratoř \Rightarrow poloprovoz \Rightarrow proces

Pravděpodobnost úspěchu (kvalitativní hledisko)

- pod 50 % - velikost trhu (??)
- nad 60 % - většinou kladné rozhodnutí

Chemické principy průmyslových výrob

Návrh katalyzátoru (vychází ze zadání projektu)

- ⊙ Chemické složení
- ⊙ Přítomnost nosiče, promotoru
- ⊙ Typ a tvar katalyzátoru
- ⊙ Fyzikální vlastnosti (povrch, velikost porů)
- ⊙ Metodika přípravy
- ⊙ Výchozí složky

Zkušenost

Intuice

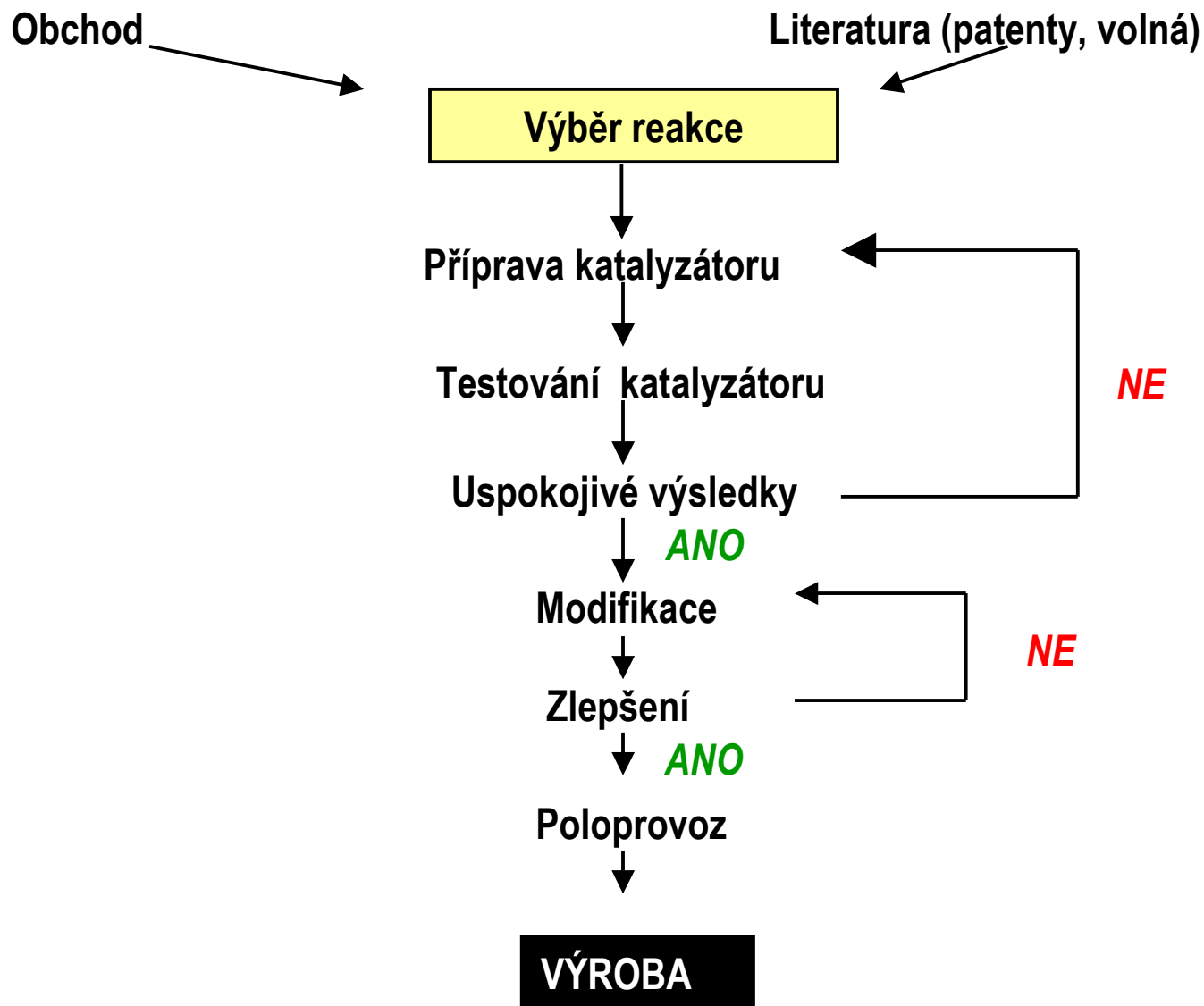
Molekulové modelování



LABORATORNÍ PŘÍPRAVA

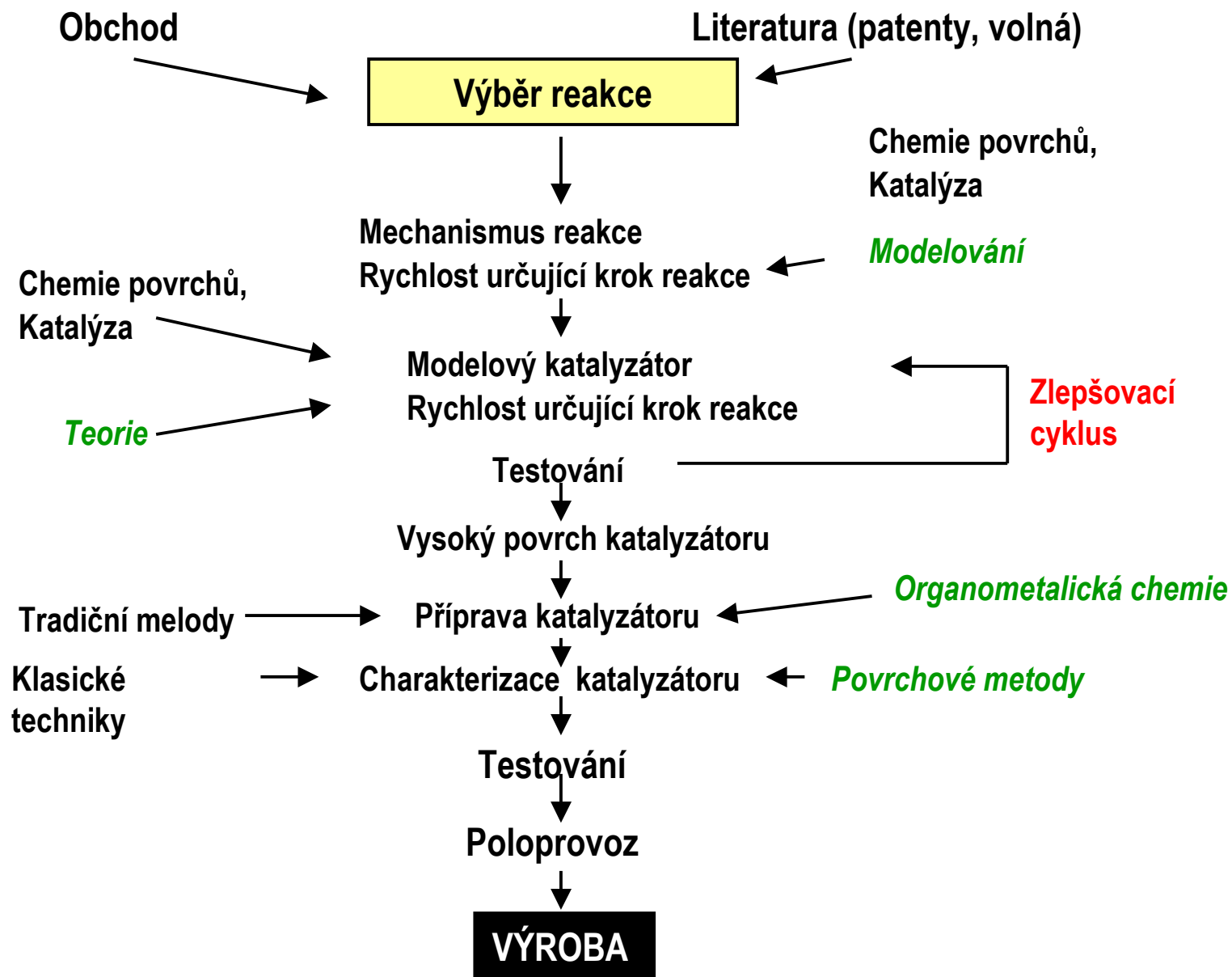
Chemické principy průmyslových výrob

Strategie vývoje katalyzátoru - Tradiční přístup



Chemické principy průmyslových výrob

Strategie vývoje katalyzátoru - Moderní integrovaný přístup



Chemické principy průmyslových výrob

Strategie vývoje katalyzátoru

Příprava katalyzátoru

- Volba vhodných parametrů
- Eliminace nadbytečných parametrů
- Laboratorní syntéza katalyzátoru (100 g)
- Počítačem řízené přípravy (reprodukovatelnost)
- Kombinatorika – současné použití 50-100 autoklávů

Charakterizace katalyzátorů

Fyzikální metody (otěr, pevnost, teplotní odolnost, měrný povrch, velikost porů, velikost a tvar krystalků)

Současný trend (XRD, FTIR, TA, Mössbauer, NMR, TEM, in-situ techniky)

Testování katalyzátoru

Laboratorní mikroreaktory řízené počítačem

Různé typy reaktorů

Modelové sloučeniny

Průmyslové reaktanty (přítomnost stopových koncentrací nečistot, analýza)

Chemické principy průmyslových výrob

Testování katalyzátoru

Optimalizace katalyzátoru (metoda pokusů a omylů)

Výsledky nevyhovují

- Příprava katalyzátorů z jiných výchozích látek
- Testování přípravy, podmínek, aparatury
- Testování výchozích složek
- Aktivace katalyzátoru



NEÚSPĚCH

Výsledky vyhovují

- Reprodukovatelnost syntézy katalyzátoru
- Charakterizace fyzikálních dat
- Reprodukce katalytických dat
- Studium kinetiky, adsorpce a reakčního mechanismu

**OPTIMÁLNÍ KATALYZÁTOR NENÍ IDEÁLNÍ,
JE POUZE NEJLEPŠÍ ZE STUDOVANÝCH
KATALYZÁTORŮ**

Chemické principy průmyslových výrob

Stupně vývoje katalyzátoru

Příprava vybraného katalyzátoru v poloprovozním měřítku

- Ochrana životního prostředí
- Bezodpadové technologie
- Průmyslové chemikálie
- Zvládnutí technických operací
- **Tvarování katalyzátoru** (pojidlo, tableta, granule, extrudáty, hustota, pevnost)

Testování katalyzátoru v poloprovozním měřítku

- Stabilita konverze a selektivity
- Životnost katalyzátoru
- Mechanická a tepelná stabilita
- Možnost regenerace

Chemicko inženýrské výpočty

- Návrh reaktoru
- Přenos tepla
- Přenos hmoty

Vlastní výroba a využití daného katalyzátoru

Chemické principy průmyslových výrob

Nové trendy

- Příprava, charakterizace a testování katalyzátorů pomocí robotů, pokusy řízené počítačem
- **Použití kombinatoriky ve výzkumu**
- Použití víceúčelových reaktorů a *in-situ* technik za reakčních podmínek
- **Vědecký základ návrhu a vývoje nových katalyzátorů**

Chemické principy průmyslových výrob
