

Основные реакции катализируемые металлами

- ❖ Н – D обмен (*W, Pt, Rh*)
- ❖ Гидрирование - дегидрирование (*Ru, Pd, Pt, Ni*)
- ❖ Ароматизация углеводородов (*Pt*)
- ❖ Изомеризация двойной связи (*Pd*)
- ❖ Скелетная изомеризация (*Pt*)
- ❖ Гидрогенолиз C-C, C-O, C-S, C-N связей (*Pt, Pd, Re, Mo, Ru, Os, Rh*)
- ❖ Гидрирование CO
 - до углеводородов (*Fe, Co, Ru*)
 - до метана (*Ni, Co*)
 - до метанола (*Pd, Rh*)
- ❖ Синтез аммиака (*Fe, Ru*)
- ❖ Окисление (*Pt, Pd, Rh, Ag*)

ЛЕКЦИЯ 3. Катализ металлами. Примеры промышленных процессов.

1. Гидрирование жиров (триглицеридов олеиновой, линолевой, линоленовой кислот)

Ni/диатомит; Ni Ренея, 150-200°C

2. Гидрирование ацетиленов:

– в этилене

– во фракции C₄

0.04%Pd/Al₂O₃ (20 м²/г); 60-70°C

5000 ppm → 5 ppm

3. Гидрирование бензола в циклогексан

Ni/Al₂O₃; 150-200°C; 30-50 атм.

ЛЕКЦИЯ 3. Катализ металлами. Примеры промышленных процессов.

4. Окисление этилена в этиленоксид

Ag/корунд; 260-280°C

5. Окисление аммиака

Pt металл; 920-940°C; 8 атм.

6. Получение цианистого водорода

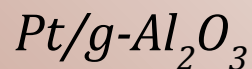
сплав 90%Pt+10%Rh; 1100-1500°C; 2 атм.

7. Очистка выхлопных газов

Pt (Rh, Ru)/сотовый носитель

ЛЕКЦИЯ 3. Катализ металлами. Примеры промышленных процессов.

8. Риформинг



9. Процессы изомеризации

– парафинов (*Pd/цеолит*)

– ксилолов (*Pt/алюмосиликат*)

10. Синтез Фишера-Тропша

– *Fe* с добавками

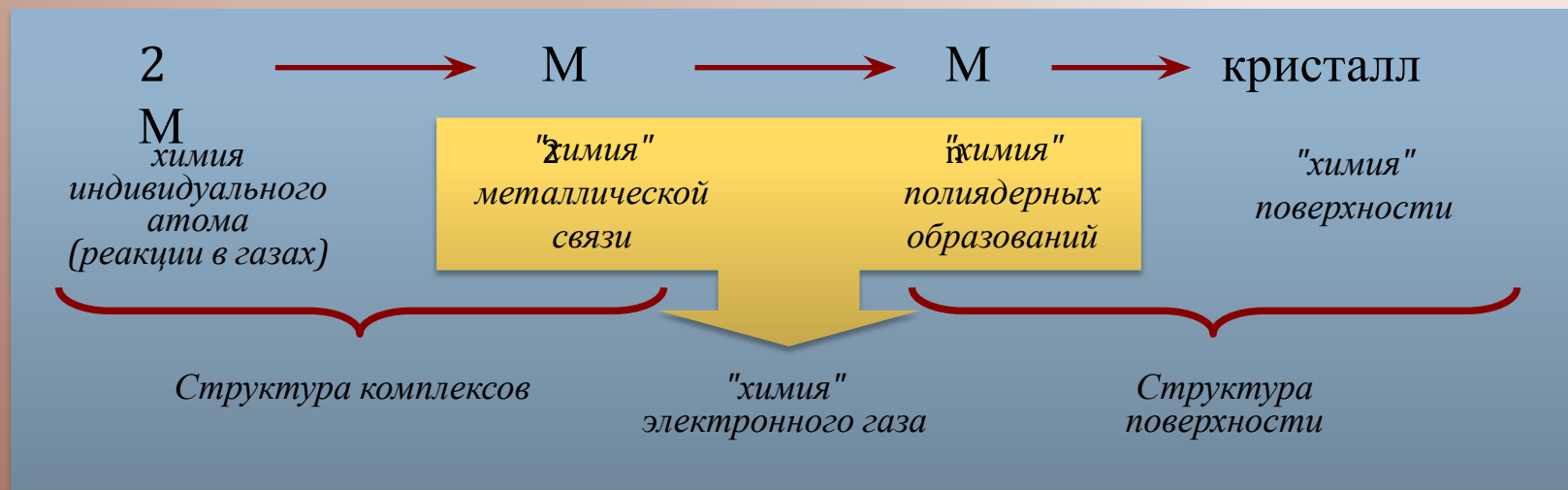
– *Co/(SiO₂, TiO₂)*

11. Синтез NH₃

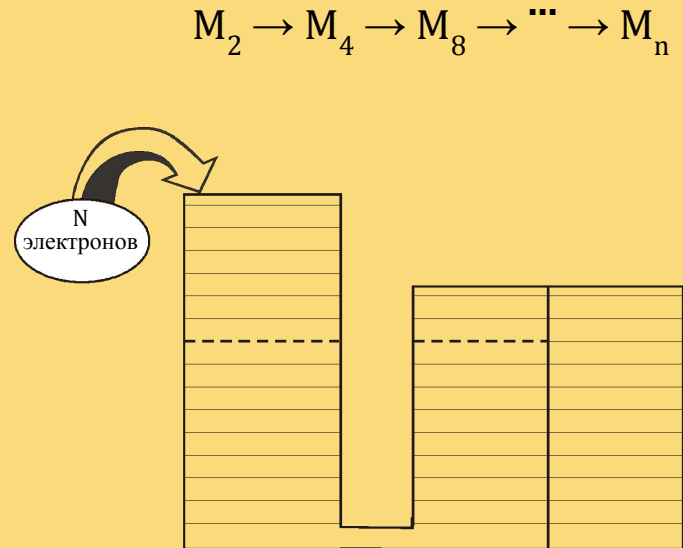
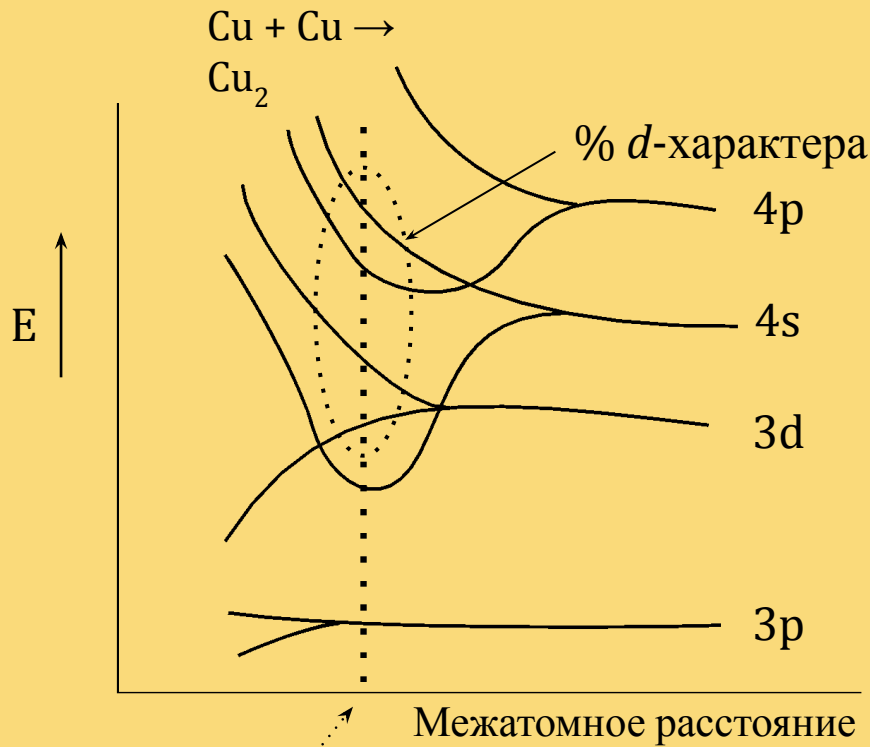
Fe с добавками

ЛЕКЦИЯ 3. Факторы, определяющие активность

- A. Химический состав
(тип элемента, наличие других металлов, наличие примесей неметаллов, загрязнение поверхности)
- B. Тип образующихся хемосорбированных частиц
- C. Структура поверхностных центров

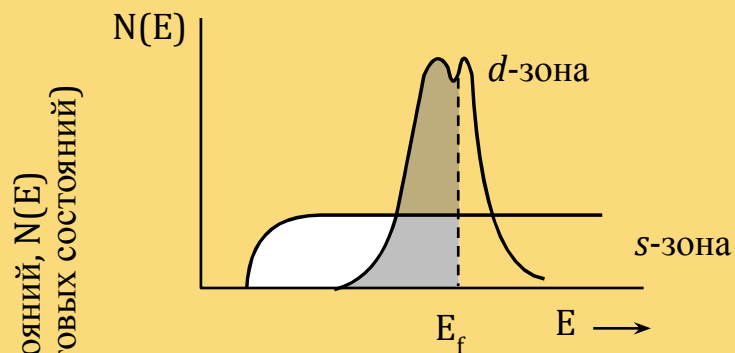
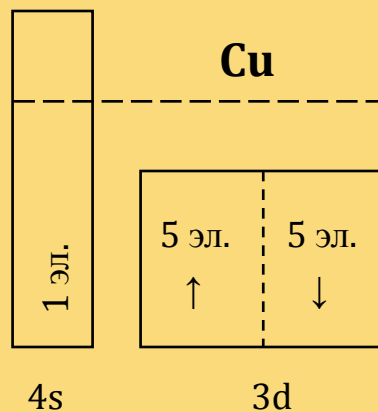
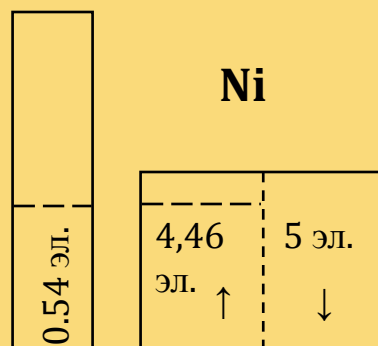


ЛЕКЦИЯ 3. Зонная теория

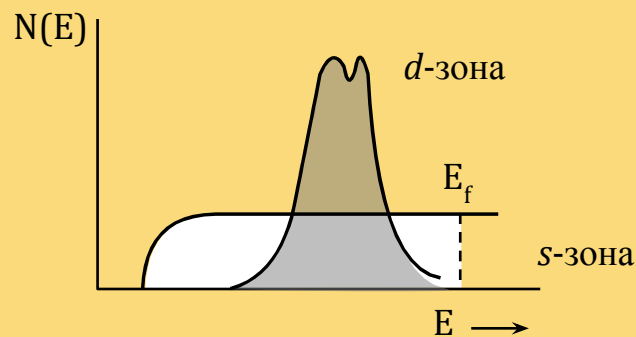


E_f – уровень Ферми, самый высокий уровень, заполненный при 0 К.
 При 0 К валентные электроны занимают самые низкие из возможных уровней энергии.
 При температуре >0 К всегда имеются электроны с энергией больше E_f , но при обычных температурах это отклонение по сравнению с E_f относительно невелико.

ЛЕКЦИЯ 3. Зонная теория

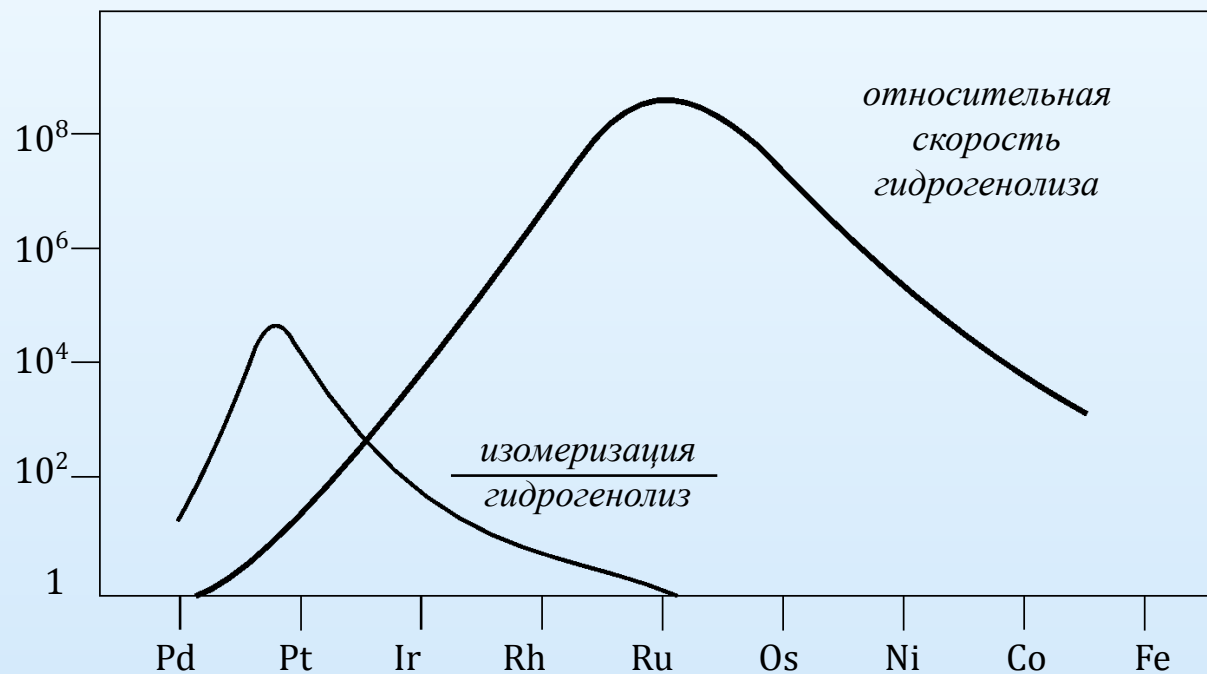


Ni: наличие дырок в d -зоне



Cu: отсутствие свободных d -уровней

ЛЕКЦИЯ 3. Индивидуальные особенности металлов



$N_{(E)}^S$ плотность состояний

Электронная конфигурация

Заполнение зон

Pd $4d^{10}$

$4d^{9,64} 5s^{0,36}$

Fe $3d^6 4s^2$

$3d^{7,05} 4s^{0,95}$

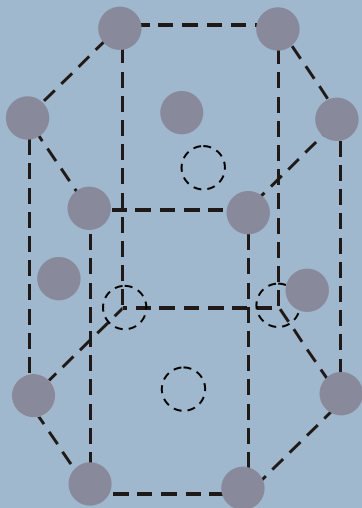
Свободный атом

Атом в кристалле

ЛЕКЦИЯ 3. Атомные диаметры некоторых элементов (Å)

Li	3.04	Be	2.22	C	1.44
Na	3.72	Al	2.86	Ge	2.46
K	4.62				
Cs	5.26				
<hr/>					
Fe	2.48	Co	2.46	Ni	2.50
Ru	2.64	Rh	2.68	Pd	2.76
Os	2.68	Ir	2.72	Pt	2.76

ЛЕКЦИЯ 3. Типичные кристаллические структуры металлов

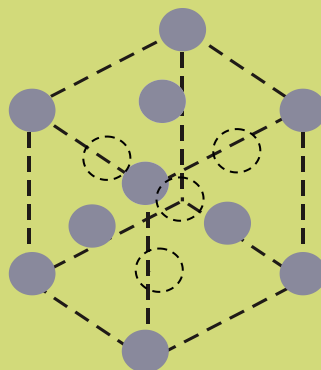


гексагональная
плотноупакованная

Г.П.У.

к.ч.=12

Re, Ru

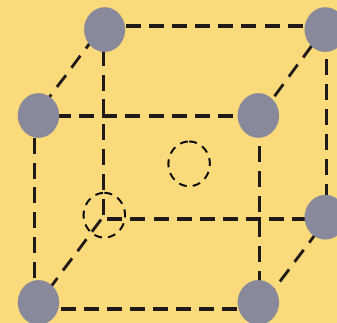


гранецентрированная
кубическая

Г.Ц.К.

к.ч.=12

**Ag, Co, Fe, Ni,
Pd, Pt, Rh**



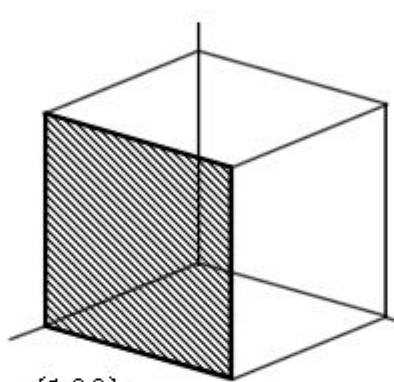
объемно-центрированная
кубическая

О.Ц.К.

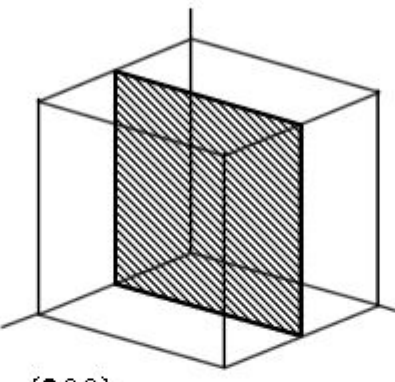
к.ч.=8

Na, Nb, V, W

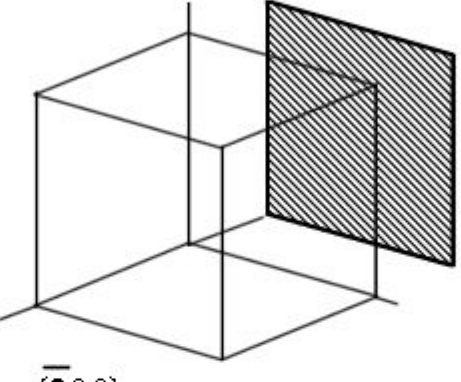
ЛЕКЦИЯ 3. Кристаллографические плоскости кубической решетки



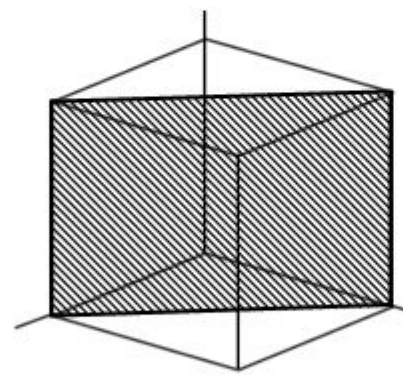
(100)



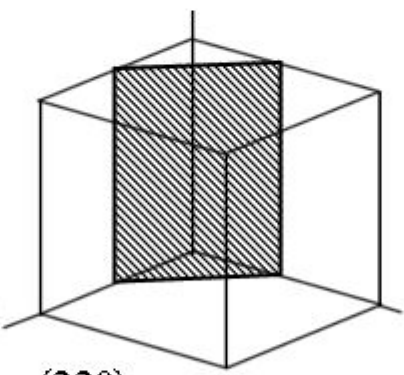
(200)



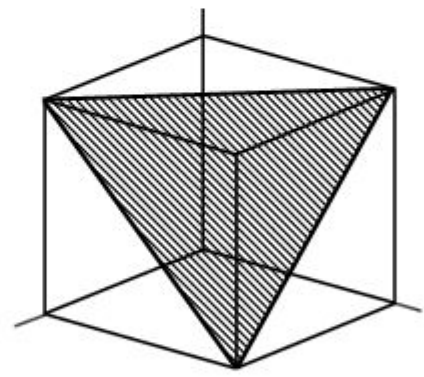
$\bar{2}00$



(110)



(220)

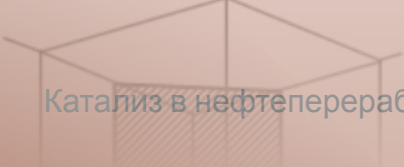


(111)

$\bar{1}\bar{1}0$



(330)



$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$



ЛЕКЦИЯ 3. Плоскости с низкими индексами



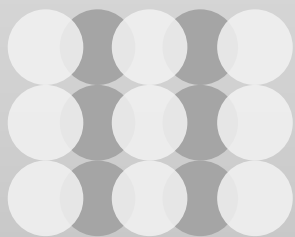
(100) г.ц.к.



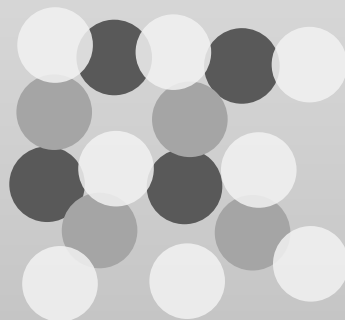
(100) о.ц.к.



(100) г.п.у.



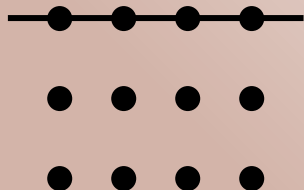
(110) г.ц.к.



(210) г.ц.к.

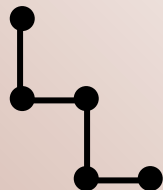
- первый слой
- второй слой
- третий слой

ЛЕКЦИЯ 3. Структура краев симметрии (100)



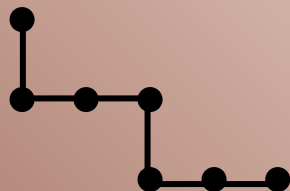
о.ц.к. [001]

г.ц.к. [011]



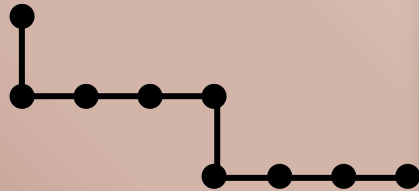
о.ц.к. [011]

г.ц.к. [001]



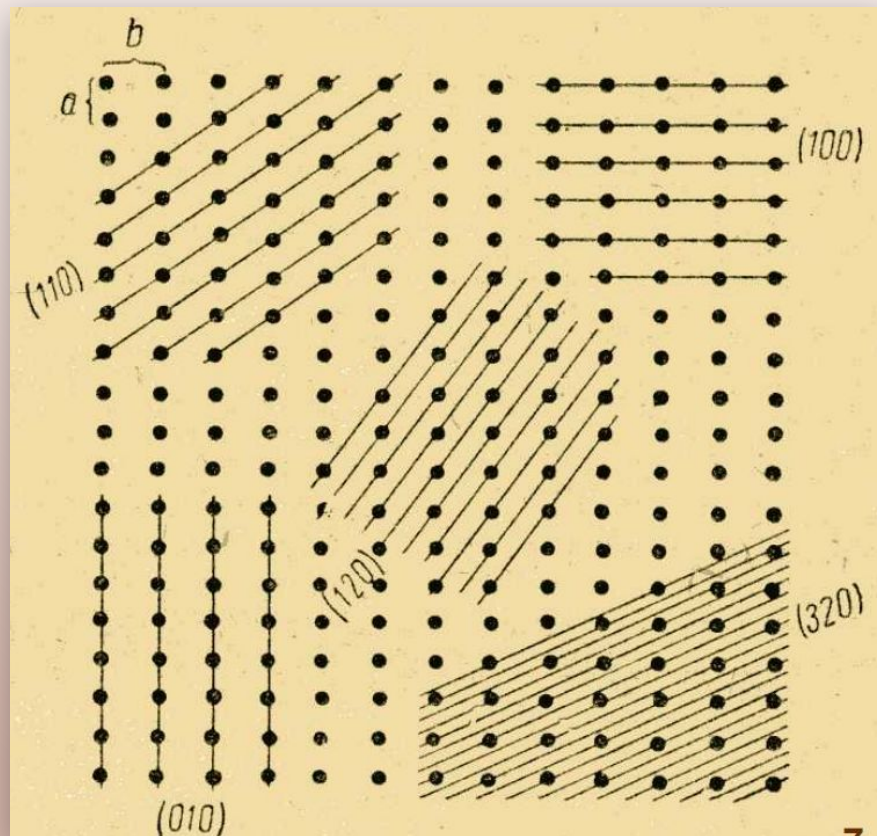
о.ц.к. [012]

г.ц.к. [013]



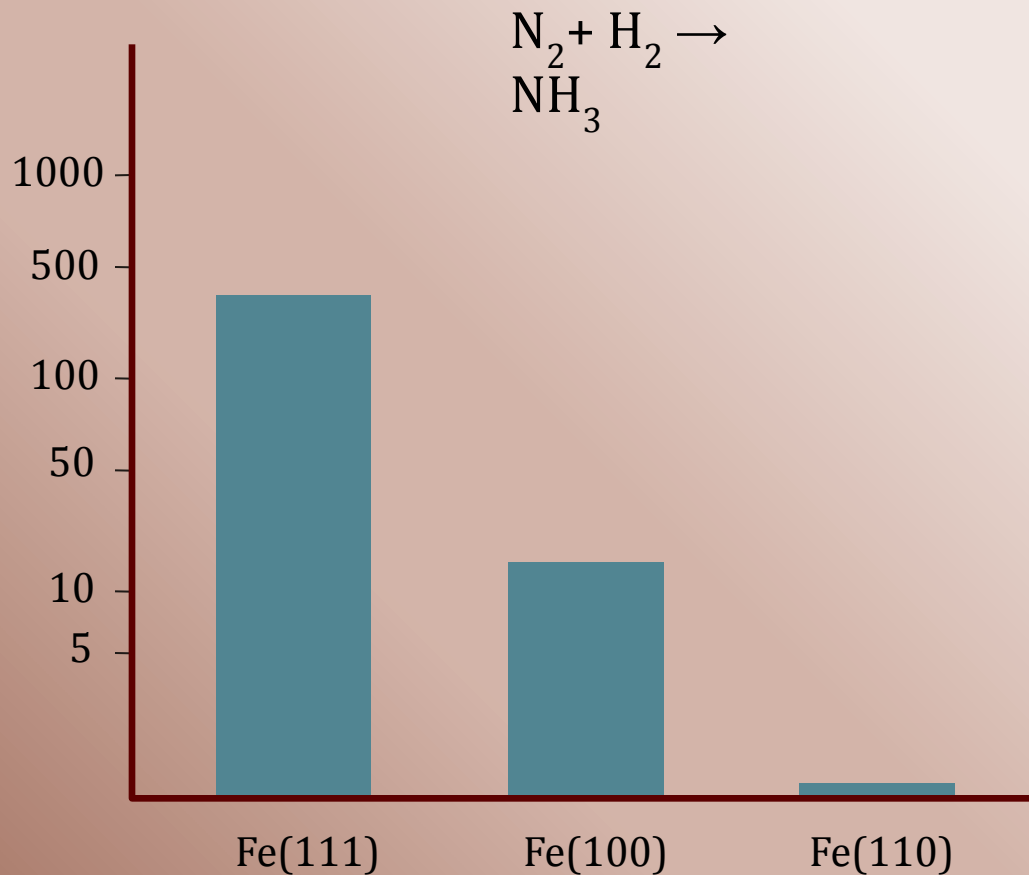
о.ц.к. [013]

г.ц.к. [012]



ЛЕКЦИЯ 3. Зависимость активности от типа грани кристалла

Синтез аммиака (данные G.A. Samorjai)

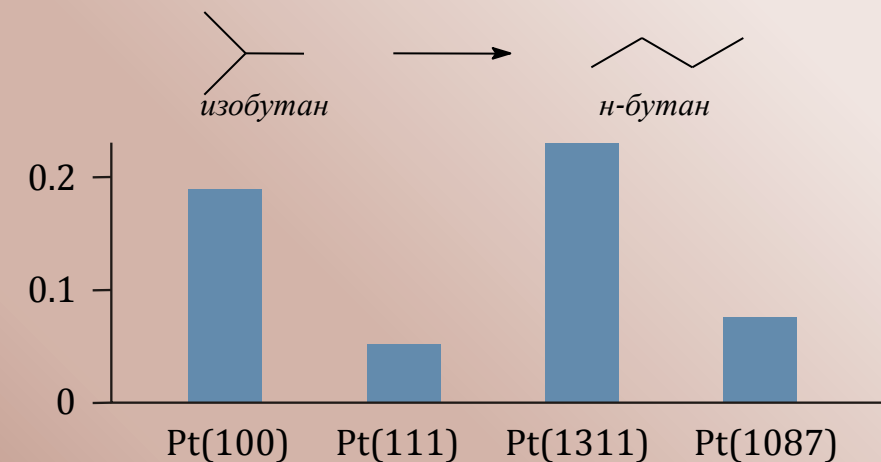


$$\frac{A_{111}}{A_{110}} = 430$$

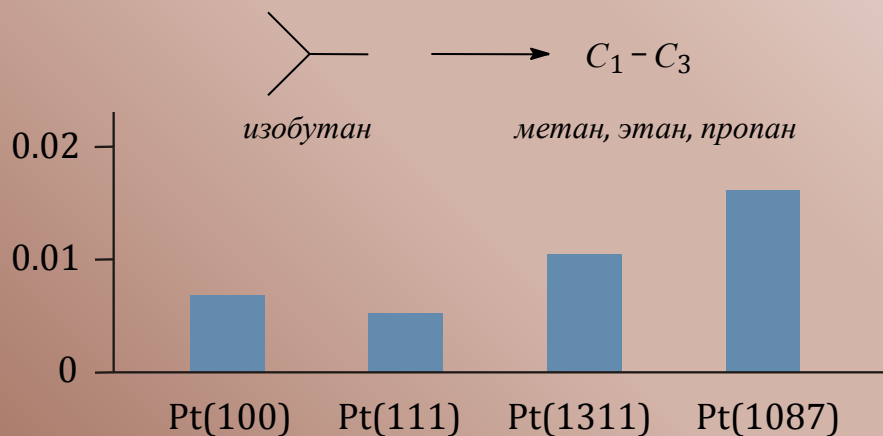
$$\frac{A_{111}}{A_{100}} = 32$$

ЛЕКЦИЯ 3. Зависимость активности от типа грани кристалла

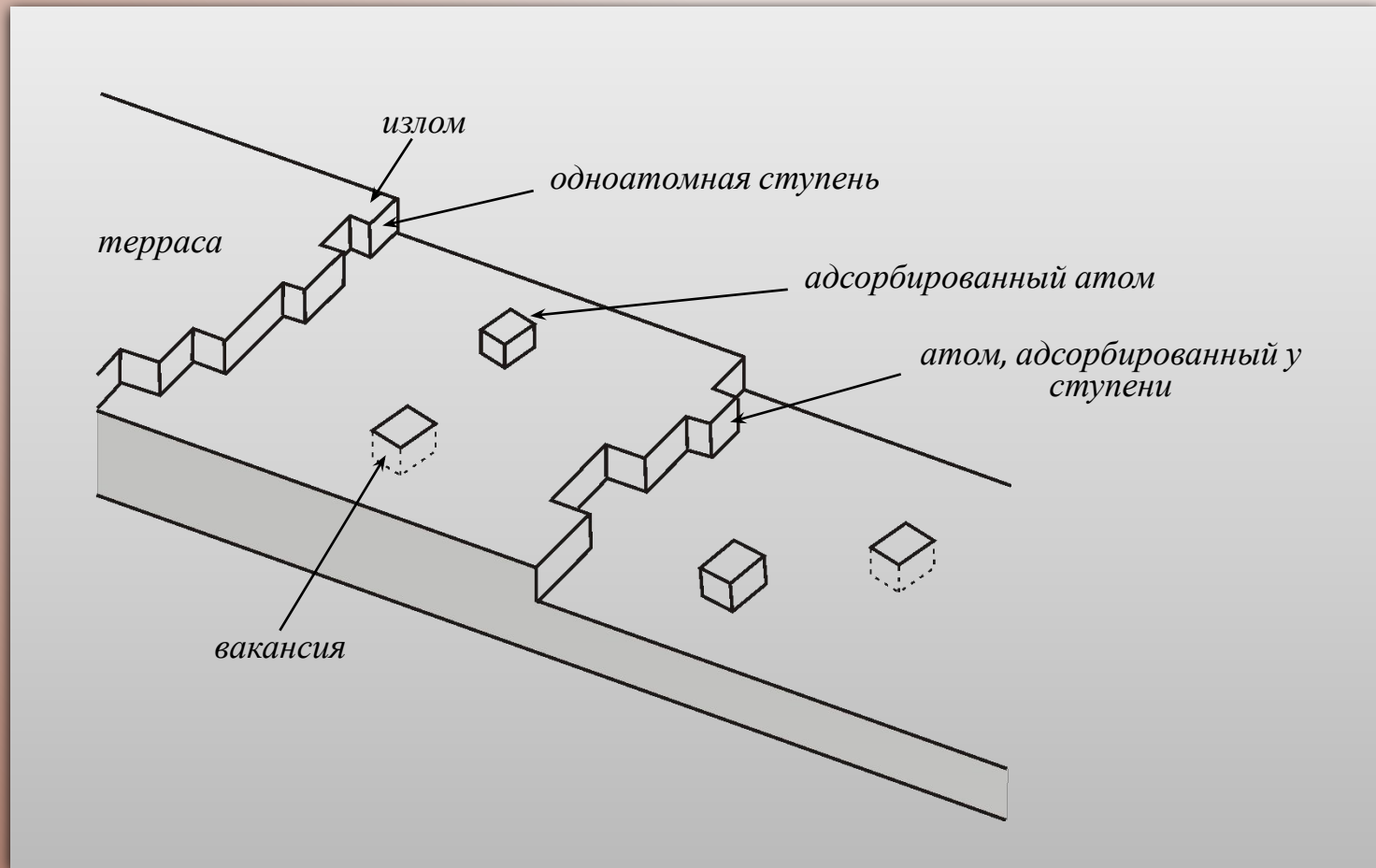
Различие каталитических свойств разных граней Pt в реакциях превращения углеводородов (573 К, молекул/атом Pt · с)



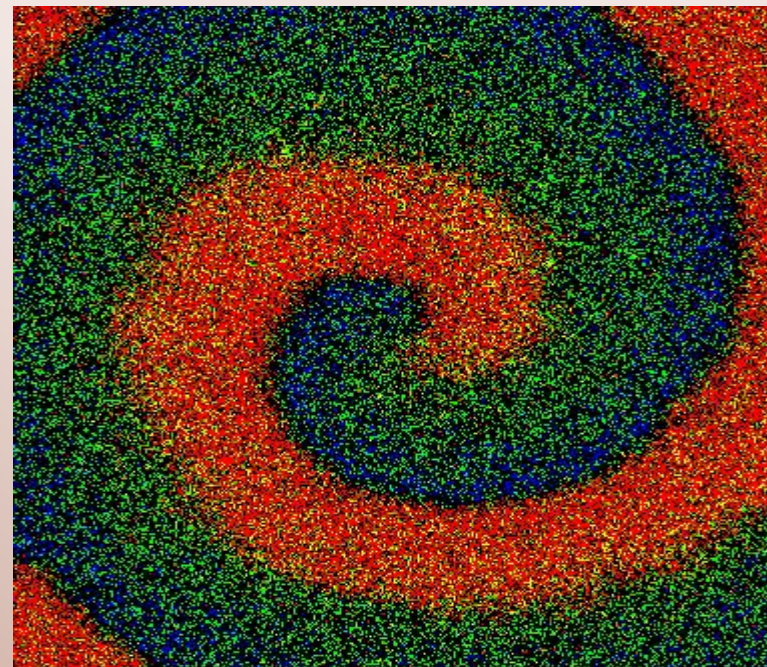
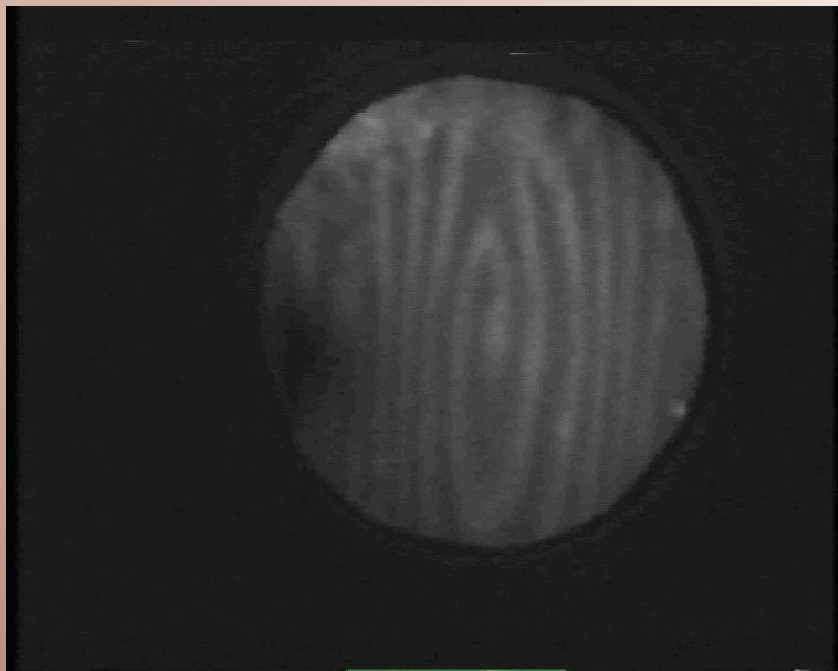
Скорость гидрогенолиза
максимальна на
ступенчатых гранях



ЛЕКЦИЯ 3. Модель поверхности металла: террасы, ступени, изломы.



ЛЕКЦИЯ 3. Катализ металлами



PEEM images of the surface spiral waves in
CO oxidation reaction over Pd(110)
J.H. Block, M. Ehsasi, V. Gorodetskii, e.a., 1993

- - катализатор
- - O_{ads}
- - O_{sub}
- - CO_{ads}
- - CO_{ads} на O_{sub}

ЛЕКЦИЯ 3. Хемосорбция

Типы хемосорбированных частиц, которые могут образовываться на полядерных центрах:

