

# Основы гетерогенного катализа и производство катализаторов

## КУРС ЛЕКЦИЙ

Лектор: к.х.н., доцент кафедры  
физической и аналитической химии  
Слащинин Дмитрий Геннадьевич

# Вопросы для самостоятельного изучения

- Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов в нефтепереработке и нефтехимии.
- Дезактивация катализаторов в каталитических реакторах.
- Методы исследования состава и структуры поверхности катализаторов.
- Структура механических катализаторов. Кластеры.
- Закономерности подбора катализаторов для разных реакций.
- Синтез Фишера – Тропша, конструкция реакторных устройств.
- Реакторы синтеза метанола и получение из него бензина.

# Учебно-методическое обеспечение ДИСЦИПЛИНЫ

- 1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ М.: ИКЦ «Академкнига», 2004,-679 с.
- 2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ М.: Наука 1984.-520 с.
- 3. Саттерфилд Н. Практический курс гетерогенного катализа М.: Мир,1984.-520 с.
- 4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа.: Гилем, 2002.-671 с.
- 5. Стефогло Е.Ф. Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. Новосибирск: Наука, 1990,-232 с.
- 6. Дидушинский А.Я. Основы проектирования каталитических реакторов. М.: Химия, 1972,-376 с.
- 7. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992.-207 с.
- 8. Вольтер Б.В., Сальников И.Б. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.-200 с.
- 9. Соколов В.Н., Бушков М.Д. Химические реакторы. Л.: 1980.-60 с.
- 10. Сороко В.Е., Масленникова И.С., Луцко Ф.Н. Основы химической технологии: Управление химико-технологическими процессами. СПб. 2004.214с.
- 11. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. М.: Химия 1992.-151 с
- 12. Радченко Е.Д., Чукин Г.Д., Алиев Р.Р. Цеолитсодержащие катализаторы в нефтепереработке. М.: Химия 1993.-278 с

# Лекция 1

- Краткий исторический очерк.
- Основные этапы развития катализа.
- Феноменология катализа.
- Роль катализа в современной химической промышленности и в живой природе.
- Важнейшие понятия и термины катализа.
- Гетерогенный и гомогенный катализ.
- Роль гетерогенного катализа в процессах нефтехимии и нефтепереработки.

# Основные определения

- **КАТАЛИЗ** - процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.
- **Катализаторы** - вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.
- **Каталитические реакции** - реакции, протекающие в присутствии катализаторов.
- **Положительным** называют катализ, при котором скорость реакции возрастает, отрицательным (ингибированием) - при котором она убывает. Примером положительного катализа может служить процесс окисления аммиака на платине при получении азотной кислоты. Примером отрицательного - снижение скорости коррозии при введении в жидкость, в которой эксплуатируется металл, нитрита натрия, хромата и дихромата калия.
- Катализаторы, замедляющие химическую реакцию, называются **ингибиторами**.

# Краткий исторический очерк

- **И. Берцелиус (1837):** «Известные вещества оказывают при соприкосновении с другими веществами такое влияние на последние, что возникает химическое действие, - одни вещества разрушаются, другие образуются вновь без того, чтобы тело, присутствие которого вызывает эти превращения, принимало в них какое-либо участие. Мы называем причину, вызывающую эти явления, каталитической силой».
- **М. Фарадей (1840).** «Каталитические явления можно объяснить известными свойствами материи, не снабжая ее при этом никакой новой силой».
- **П. Рашиг (1906):** «Катализ представляет вызываемое внешними причинами изменение строения молекулы, имеющее следствием изменение химических свойств».
- **Э. Абель (1913):** «Я пришел к выводу, что катализ осуществляется в результате реакции, а не простого присутствия вещества».
- **Л. Гурвич (1916):** «Каталитически действующие тела, притягивая к себе движущиеся молекулы гораздо сильнее, чем тела, лишенные каталитического действия, тем самым увеличивают силу удара, попадающих на их поверхность молекул».
- **Г. К. Боресков (1968):** «Когда-то катализ рассматривался как особое, немного таинственное явление, со специфическими законами, раскрытие которых должно было сразу в общей форме решить задачу подбора. Сейчас мы знаем, что это не так. Катализ по своей сущности - химическое явление. Изменение скорости реакции при каталитическом воздействии обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором».

# Виды катализа

- В зависимости от того, находится катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, говорят о **гомогенном** или **гетерогенном катализе**.
- Примером гомогенного катализа является разложение пероксида водорода в присутствии ионов йода. Реакция протекает в две стадии:



- При гомогенном катализе действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений, это приводит к снижению энергии активации.
- При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно происходит на поверхности твердого тела - катализатора, поэтому активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. На практике катализатор обычно наносят на твердый пористый носитель. Механизм гетерогенного катализа сложнее, чем у гомогенного.

# Механизм гетерогенного катализа

- Механизм гетерогенного катализа включает пять стадий, причем все они обратимы.
  1. Диффузия реагирующих веществ к поверхности твердого вещества.
  2. Физическая адсорбция на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих молекул и затем хемосорбция их.
  3. Химическая реакция между реагирующими молекулами.
  4. Десорбция продуктов с поверхности катализатора.
  5. Диффузия продукта с поверхности катализатора в общий поток.
- Примером гетерогенного катализа является окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на катализаторе  $\text{V}_2\text{O}_5$  при производстве серной кислоты (контактный метод).



# Сопутствующие материалы

- Промоторы (или активаторы) - вещества, повышающие активность катализатора. При этом промоторы могут сами и не обладать каталитическими свойствами.
- Каталитические яды - посторонние примеси в реакционной смеси, приводящие к частичной или полной потере активности катализатора. Так, следы мышьяка, фосфора вызывают быструю потерю катализатором  $V_2O_5$  активности (контактный метод производства  $H_2SO_4$  ).

# Энергетический барьер

- Все каталитические реакции - самопроизвольный процесс, т.е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса - убыли энергии системы.
- Известно, что молекулы неионогены вступают в реакцию гораздо реже, чем сталкиваются друг с другом. Аррениус объяснил этот факт, предположив, что молекулы могут реагировать лишь в том случае, если в момент столкновения они обладают запасом энергии не ниже некоторой критической величины. В этом случае они называются «активными молекулами».
- А. Резчик, 1945 г. « Для описания каталитических реакций существует теория абсолютных скоростей реакций, начало которой было положено теоретическими исследованиями Поляни в 1931 г.».
- Закон химической кинетики, известный под названием закона Аррениуса (1889). Закон связывает константу скорости реакции с некоторой характерной для данной реакции энергетической характеристикой, называемой энергией активации  $E$ .

$$k = k_0 * e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

где  $k_0$  - константа, или предэкспоненциальный множитель;

$R$  - газовая постоянная, равная 1,987 кал/град\*моль

(8,31 Дж/град\*моль)',  $T$  - температура в градусах шкалы Кельвина;

$e$  - основание натуральных логарифмов.

# Нахождение величины энергии активации E

- Чтобы найти величину энергии активации E, изучают скорость реакции при разной температуре и находят для каждого значения T величину константы скорости. Поскольку уравнение (1) содержит две неизвестные величины - k<sub>0</sub> и E, то поступают следующим образом. Логарифмируют (1)

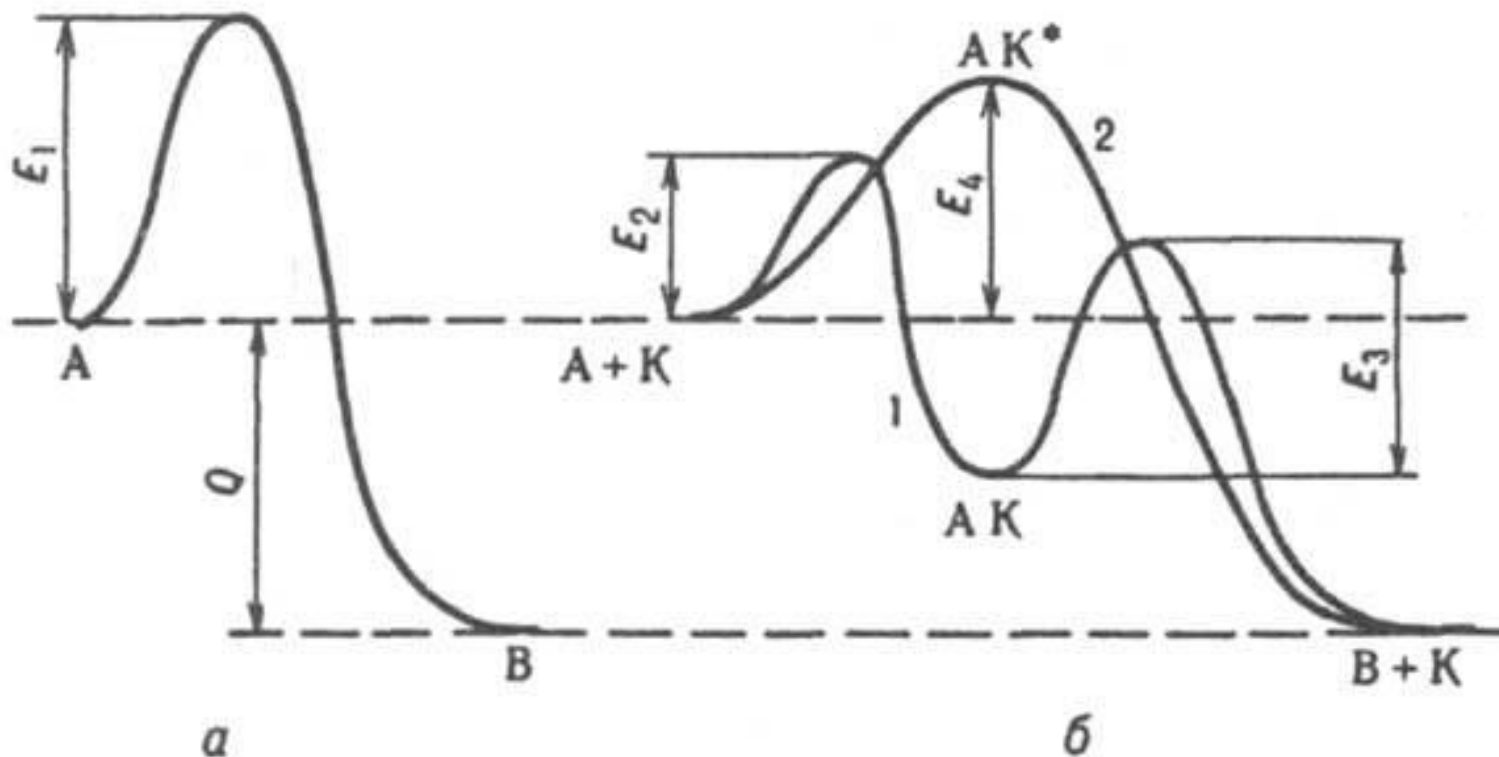
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R * T} \quad (2)$$

- строят график зависимости Ln(k) от 1/T и определяют угловой коэффициент, который равен E/R. Обычно используют не натуральные, а десятичные логарифмы .

$$(3) \quad \lg k = \lg k_0 - \frac{E}{4,575 * T}$$

(Последнее число - модуль перевода натуральных логарифмов в десятичные, умноженный на величину R = 1.987.)

# Энергетическая диаграмма реакции



Энергетическая диаграмма реакции типа  $A : B$ ;

а - без катализатора, б - с катализатором  $K$ ;

1 - при стадийном механизме,

2 - при ассоциативном механизме катализа:  $E_1, E_2, E_4, E_4$  потенциальные барьеры, разделяющие исходное и конечное состояния системы,

$Q$  - тепловой эффект реакции.

# ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

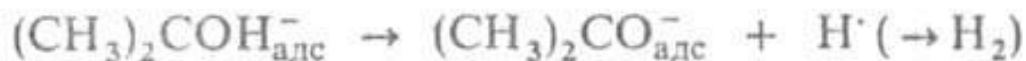
В гетерогенном катализе (Г.к.) как и в др. областях катализа, выделяют два типа реакций:

**Окислительно-восстановительные**, при которых роль катализатора сводится к участию в переносе неспаренных электронов, и кислотно-основные, при которых взаимодействие катализатора с реагирующими веществами сопровождается переходом протона или электронных пар. Окислительно-восстановительный катализ происходит на поверхности металлов или полупроводников, т.е. веществ, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул.

**Кислотно-основные реакции** протекают на поверхности твердых кислот или оснований, способных передавать или принимать протон от реагентов или же способных к химическому взаимодействию с реагентами без разделения пары электронов.

# КАТАЛИЗАТОРЫ-ПОЛУПРОВОДНИКИ

- Согласно электронной теории Г. к., каталитическая активность полупроводников связана с объемной концентрацией носителей тока (электронов и дырок). Адсорбция частицы на поверхности полупроводника приводит к образованию дополнительного (примесного) энергетического уровня в запрещенной зоне. Переход электрона или дырки на этот уровень изменяет их объемную концентрацию и свойства поверхности (напр., работу выхода электрона), на которой возникают заряженные центры, участвующие в каталитическом превращении. Можно представить, напр., что дегидрирование изопропилового спирта происходит по механизму:



где :  $e$ -электрон катализатора,  $\oplus$  - свободная дырка.

- Поскольку объемная концентрация носителей тока зависит от положения уровня Ферми и изменяется при всяком сдвиге последнего, предполагалась возможность регулирования каталитической активности полупроводника смещением уровня Ферми. Дальнейшие исследования, однако, не подтвердили существования электронного равновесия между поверхностью и объемом катализатора-полупроводника в условиях Г. к. Экспериментально установлен ряд корреляций каталитической активности полупроводников с проводимостью  $n$ - или  $p$ -типа с их свойствами  $E_g$  частности, известна корреляция константы скорости Г. к. с ши

$$\lg k = a - bE_g,$$

4

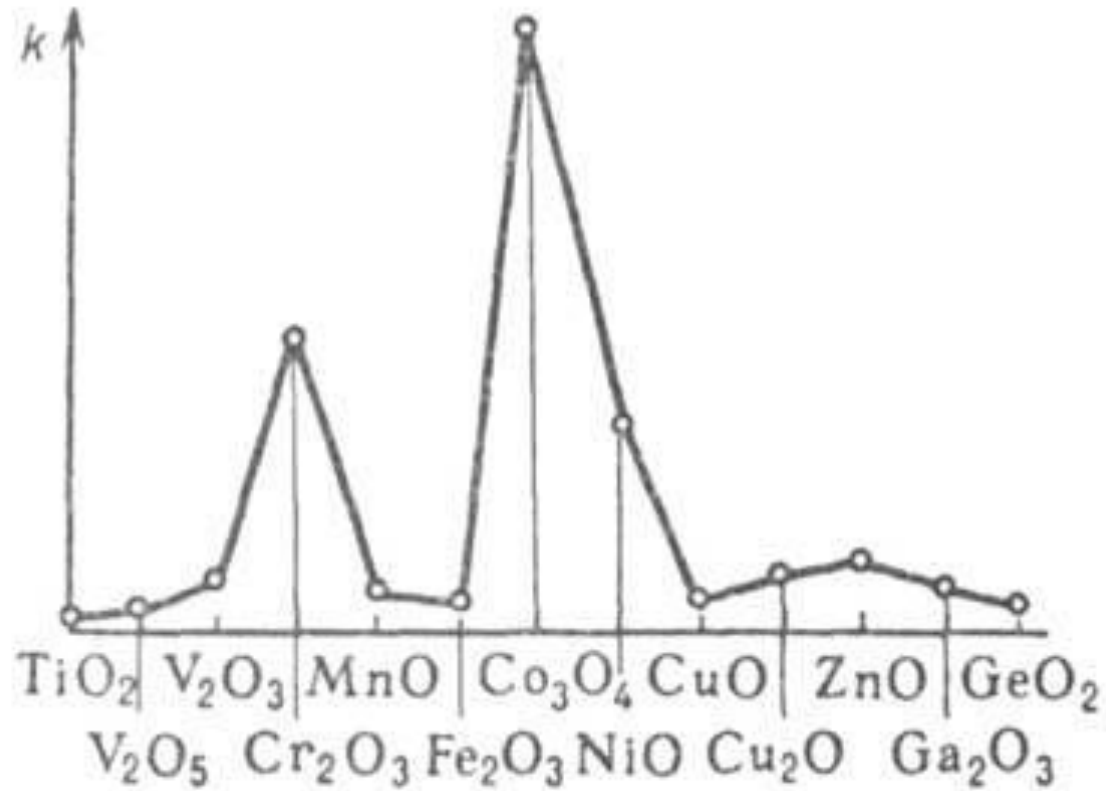
- где  $a$  и  $b$ - эмпирии, постоянные.

# КАТАЛИЗАТОРЫ-ПОЛУПРОВОДНИКИ

Основные полупроводниковые катализаторы - соединения элементов VI гр. Периодической системы (O, S, Se, Te) с переходными металлами (обычно оксиды или сульфиды металлов). Каталитическими свойствами этих веществ определяются наличием у атомов переходных металлов нескольких степеней окисления, которые в условиях катализа легко изменяются в результате переноса электрона от атома др. реагента.

Напр., Mo в оксидах может иметь степени окисления  $Mo^{2+}$ ,  $Mo^{3+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  и  $Mo^{6+}$ , поэтому он легко окисляется и восстанавливается в условиях Г. к., обеспечивая тем самым каталитический цикл. Важно также наличие у поверхностных атомов переходных металлов низкоэнергетических d-орбиталей разной симметрии. Это позволяет связать каталитическую активность их оксидов и сульфидов с электронной конфигурацией орбиталей, а также с возможностью образования промежуточных поверхностных соединений типа комплексных.

# КАТАЛИЗАТОРЫ-ПОЛУПРОВОДНИКИ



**ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ОБМЕНА**



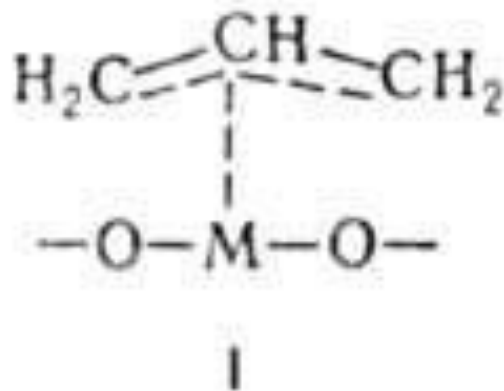
# КАТАЛИЗАТОРЫ-МЕТАЛЛЫ

Металлы обычно значительно активнее оксидов и обладают более универсальным каталитическим действием, хотя, как правило, менее селективны, наиболее универсальны металлы VIII гр. периодической системы, особенно Pt и Pd, катализирующие различные реакции окисления, гидрирования, дегидрирования и т. д. при низких температурах (комнатной и более низких). Каталитическая активность определяется электронной конфигурацией и симметрией d-орбиталей поверхностных атомов. В химическом взаимодействии с молекулами реагирующих на поверхности веществ участвуют только те d-орбитали, которые направлены от поверхности наружу и имеют одинаковую группу симметрии с молекулярными орбиталями реагентов. Участие d-электронов в химической связи металла с адсорбированными молекулами подтверждено методами фотоэлектронной и УФ-спектроскопии для Pt-катализатора.

# КАТАЛИЗАТОРЫ-МЕТАЛЛЫ

Металлы, находящиеся в конце переходных периодов, имеют в d-оболочке дырки (отсутствие электронов), что облегчает их участие в каталитическом превращении. Металлы, находящиеся в начале периода, обычно образуют прочную связь с молекулами реагентов. Это приводит к образованию фаз (поверхностных или объемных) оксидов, гидридов и т. п. и снижению каталитической активности металла. Так, Ni активен в реакциях гидрирования, а Cu малоактивна. Напр., для сплавов Cu-Ni падение активности наступает при составе 53% Cu и 47% Ni,

# КАТАЛИЗАТОРЫ-МЕТАЛЛЫ



В реакциях с участием  $\text{H}_2$  наиболее активны металлы, на поверхности которых происходит его хемосорбция с диссоциацией и низкой энергией связи атомарного водорода. Сплавы Cu-Ni, Au-Pt, Ag-Pd менее активны, чем чистые металлы VIII группы. На чистых металлах VI группы  $\text{H}_2$  не адсорбируется и не активируется.

# КАТАЛИЗ НА ТВЕРДЫХ КИСЛОТАХ И ОСНОВАНИЯХ

Для катализаторов кислотного-основного типа специфика твердого тела не выражена так резко, как для полупроводников и металлов. Активные центры кислотных кат. представляют подвижные протоны Н (центры Бренстеда) или атомы, способные присоединять пару электронов (центры Льюиса), напр. атом Al на поверхности  $Al_2O_3$ . Кислотными бренстедовскими центрами простых оксидов металлов являются поверхностные гидроксильные группы, остающиеся после частичной дегидратации поверхности при нагревании, или молекулы  $H_2O$ , координационно связанные с поверхностью. Для металла, находящегося в начале каждого периода, гидроксильные группы имеют основные свойства  $[...OM]^+ [OH]^-$ , для находящегося в конце периода - кислотные:  $[...OMO]-H +$ . Льюисовскими кислотными центрами служат координационно-ненасыщенные ионы. Эти центры способны взаимодействовать с реагирующей молекулой-донором. Кислотными катализаторами являются оксиды металлов с большим отношением заряда иона к его радиусу - оксиды Mo, Zn, Ca, Pb. Их активность связана с положением металла в периодической системе и возрастает в периодах при переходе от V-VII группам.

# Смешанные катализаторы

В реакциях кислотно-основного типа (крекинг, дегидратация, изомеризация и др.) высокой активностью обладают катализаторы, состоящие из нескольких веществ, - оксиды металлов с различным зарядом катиона, аморфные алюмосиликаты и цеолиты, гетерополикислоты, сульфаты, фосфаты и др. Именно на поверхности смешанных систем легче образуются реакционноспособные заряженные частицы. Напр., в алюмосиликатах ион  $Al^{3+}$  замещает  $Si^{4+}$  в кремнекислородной решетке; меньший заряд  $Al^{3+}$  по сравнению с  $Si^{4+}$  компенсируется появлением центра Бренстеда  $H^+$ . Присоединение образовавшегося  $H^+$  к реагентам приводит к возникновению заряженных реакционноспособных частиц, например, карбокатионов ( $CH_3CH=CH_2 + H^+ \rightarrow C^+H_2CH_3$ ), участвующих далее в катализе. На основных центрах образуются отрицательно заряженные частицы, в реакциях углеводородов - карбанионы.

# Полифункциональные катализаторы

Пром. каталитич. процессы часто проводят на катализаторах, сочетающих разл. ф-ции. Напр., превращения углеводородов в риформинге ускоряются катализаторами, в к-рых переходные металлы, гл.обр. Pt или Ni, комбинируются с кислотным оксидом, напр. алюмосиликатом или  $Al_2O_3$ , модифицированным фтором. В этом случае Pt оказывает дегидрирующее действие, а кислотный оксид-изомеризирующее. Катализ протекает вблизи границы раздела фаз или в результате перемещения активной частицы из одной фазы в другую:

