

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химической технологии переработки нефти и газа

ЛАРИСА БОРИСОВНА КИРИЛОВА

ЛЮДМИЛА ПАВЛОВНА ТОПЧИЕВА

АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ МОРОЗОВ

**ОСНОВЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И ПРОИЗВОДСТВА  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Конспект лекций по дисциплине  
для студентов очной и заочной форм обучения  
направлений 240100, 240400, специальностей 240403.65, 240401.65, 240404.51

Астрахань 2007

УДК: 66.01.5: 66.02

**Авторы:** Кириллова Л.Б.,  
Топчиева Л.П.,  
Морозов А.Ю.

**Ответственный за выпуск:** заместитель заведующего кафедрой ХТНГ, кандидат химических наук, доцент Кириллова Л.Б.

**Рецензент:** доктор технических наук, профессор Каратун О.Н.

## **ОСНОВЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ**

### **Конспект лекций**

Конспект лекций разработан в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования (ГОС ВПО), утвержденного Госкомвузом РФ и учебными планами по направлениям 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240400 «Химическая технология органических веществ и топлива», специальностей 240403.65 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», 240401.65 «Химическая технология органических веществ», 240404.51 «Переработка нефти и газа», утвержденными ректором АГТУ для дневного и заочного обучения.

Даются современные представления о гетерогенном катализе, рассматриваются общетеоретические основы гетерогенного катализа, состав, свойства и методы приготовления катализаторов.

Пособие рекомендуется для студентов вузов химико-технологического профиля.

Работа выполнена на кафедре Химической технологии переработки нефти и газа Астраханского Государственного Технического Университета.

Конспект лекций утвержден на заседании методического совета  
Направлений 240100, 240400 «20» сентября 2007 г., протокол № 4

ИД №                      © Астраханский Государственный Технический Университет, 2007  
ISBN                     © Кириллова Л.Б., Топчиева Л.П., Морозов А.Ю.

# ***Содержание***

## ***ЛЕКЦИЯ 1***

Введение .....	1
Классификация гетерогенно-каталитических реакций .....	6
Основные характеристики катализаторов .....	8

## ***ЛЕКЦИЯ 2***

Теоретические основы гетерогенного катализа .....	1
Стадии гетерогенного катализа .....	9
Методы определения изотерм адсорбции .....	13
Области протекания реакции .....	14
Градиент температуры внутри зерна катализатора .....	19
Модели гетеро-каталитических реакций .....	20

## ***ЛЕКЦИЯ 3***

Кислотные и цеолитные катализаторы .....	1
Сила кислотных центров .....	2
Количество кислотных центров .....	6
Причины появления кислотности .....	8
Корреляция между кислотностью и каталитической активностью .....	13
Регулирование каталитической активности посредством формирования кислотности .....	14

## ***ЛЕКЦИЯ 4***

Окислительно-восстановительный катализ .....	1
Металлические катализаторы .....	2
Активность и дисперсность металлов .....	3

Изменение дисперсности нанесенного металла.....	4
Влияние природы металла на спекаемость .....	7
Электронная теория катализа.....	8
Теория валентных связей.....	8
Зонная модель .....	10
Теория кристаллического поля .....	12
Теория поля лигандов .....	14

## ***ЛЕКЦИЯ 5***

Координационно-комплексный катализ.....	1
Бифункциональный катализ.....	3
Теоретические основы подбора катализаторов .....	6
Деактивация катализаторов .....	8
Регенерация катализатора.....	12

## ***ЛЕКЦИЯ 6***

Промышленные гетерогенные катализаторы.....	1
Краткая характеристика основных носителей промышленных катализаторов .....	3
Активная окись алюминия .....	3
Алюмосиликаты.....	3
Активный уголь .....	5
Кремнезем .....	6

## ***ЛЕКЦИЯ 7***

Активные компоненты катализаторов.....	1
Цеолиты.....	1
Цеолитсодержащие катализаторы.....	7

Активация катализаторов .....	9
Повышение содержания оксида алюминия в аморфной части катализатора.....	9
Активация цеолита типа Y путем ионного обмена.....	10
Повышение стабильной активности подбором соотношения матрица-цеолит и термопаровым модифицированием катионов .....	12
Промотированное окисление СО при регенерации катализатора крекинга .....	14
Влияние добавок на выделение оксидов серы с газами регенерации .....	15
Пассивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга.....	16
Повышение октановых чисел бензина .....	18
Дезактивация катализаторов .....	19
Регенерация катализаторов .....	22
Оксидные катализаторы .....	24
Катализаторы гидроочистки .....	27
Активация АКМ и АНМ катализаторов .....	30
Дезактивация АКМ и АНМ катализаторов .....	35
Регенерация АКМ и АНМ катализаторов.....	37
Адсорбционная десульфуризация .....	37

## ***ЛЕКЦИЯ 8***

Бифункциональные катализаторы.....	1
Активация катализаторов .....	3
Дезактивация катализаторов .....	6
Регенерация катализатора.....	10

Методы получения катализаторов .....	12
Получение основного компонента	
катализатора осаждением гидроксидов .....	12
Получение катализаторов нанесением	
активного компонента на носитель .....	15
Формование, пористая структура	
и прочность гранул катализатора .....	18

## ***ЛЕКЦИЯ 9***

Производство носителей .....	1
Аморфные алюмосиликаты .....	1
Активированный уголь .....	3
Силикагель .....	4
Активная окись алюминия .....	8
Производство цеолитов .....	11
Технология производства цеолитсодержащих катализаторов .....	15
Технология производства оксидных катализаторов .....	26
Технология производства бифункциональных катализаторов .....	31

## ***СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ***



## *Лекция № 1*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Биокаталитические процессы люди бессознательно использовали с глубокой древности. К таким процессам относят приготовление дрожжевого теста, брожение фруктовых соков для получения вина, получение кисломолочных продуктов и сыров. В XVII-XVIII веках были открыты некоторые реакции, протекающие при участии не только биологических катализаторов.

Наряду с другими к таким процессам относятся превращение крахмала в сахар (Парментье, 1781г.) и этерификация уксусной кислоты (Шееле, 1797г.) в присутствии разбавленных кислот; дегидратация спиртов на глине (Пристли, 1783г.; Дейхманн, 1797г.), влияние оксидов азота на окисление диоксида серы (Дезорм, Клеман, 1806 г.), разложение аммиака и перекиси водорода под влиянием различных твердых тел (Тепар, 1813-1818г.), окисление углеводородов до оксида углерода и водорода при комнатной температуре в присутствии платины (Дэви, 1817г.; Доберейнер, 1821г.).

Общий характер всех этих явлений первым обнаружил Митчерлих (1830 г.) и предложил объединить их понятием «контактное действие». Почти одновременно, в 1835г. Берцелиус в своей классической работе рассмотрел известные к тому времени разрозненные факты, касающиеся каталитических реакций с позиции о существовании «каталитической силы», исходящей от определенных веществ - катализаторов.

Интерпретация каталитических процессов с точки зрения кинетики реакций была дана в начале 20 века; особую роль сыграли кинетиче-

ские исследования Оствальда (в 1884-1909гг.) и работы Вант-Гоффа. По определению Оствальда, катализатором является вещество, которое, не входя в конечные продукты химической реакции, изменяет ее скорость. Катализатор многократно способен вступать в промежуточные химические взаимодействия с реагентами; не участвует в стехиометрическом уравнении; не изменяет термодинамику; он только ускоряет скорость достижения термодинамического равновесия.

В этом определении *катализатор* рассматривается как *вещество*, поэтому ускорение реакции при помощи *процесса*, ускоряющего перенос энергии (возбуждение тепловой энергией – повышением температуры, бомбардировка реагентов заряженными частицами или частицами с высокой энергией, возбуждение электрическим разрядом или фотохимическим облучением), *нельзя считать катализом*. Примером таких реакций может служить реакция водорода и кислорода, которая ускоряется при облучении смеси газов ультрафиолетом; если в эту смесь ввести небольшое количество паров ртути, то скорость реакции увеличивается довольно сильно в результате переноса энергии к реагирующим газам от атомов ртути, которые в свою очередь активируются облучением. В качестве второго примера можно привести увеличение скорости термического разложения паров при низких давлениях при добавлении инертного газа, который при столкновениях сообщает разлагающимся молекулам энергию активации. Подобные методы ускорения реакций основаны на правильном понимании механизмов гомогенных газовых реакций и к катализу отношения не имеют.

Подобно тому, как все химические реакции подразделяются на гомогенные или гетерогенные, различают гомогенный и гетерогенный



катализ. Если все участники (исходные и конечные продукты) и сам катализатор находятся в одной фазе, то это гомогенный катализ. Среди промышленных реакций, ускоряемых гомогенными катализаторами, прежде всего следует назвать гидроформилирование (оксосинтезы), карбонилирование, присоединение синильной кислоты и полимеризацию олефинов.

Если один и тот же продукт можно получить в гомогенном жидкофазном процессе или в парофазном процессе на гетерогенном катализаторе, то невозможно заранее предугадать, какой из этих процессов окажется экономически выгоднее. При таком сравнении следует учитывать селективность обоих процессов и легкость регулирования условий, позволяющих предотвратить слишком бурное течение реакций или даже возможность взрыва. При проведении жидкофазных процессов в реакторе с перемешиванием облегчается регулирование температуры, но гораздо сильнее коррозия аппаратуры. Гомогенный катализатор необходимо отделять от продуктов в таком виде, чтобы его можно было повторно использовать.

К гетерогенному катализу относят процессы, в которых катализатор и реагент находятся в разных фазах и реакция происходит на границе раздела этих фаз. В дальнейшем основное внимание будет уделено гетерогенно-каталитическим процессам, которые имеют наибольшее практическое значение.

Виды гетерогенно-каталитических взаимодействий очень многообразны, как и взаимодействия веществ вообще. Поэтому в настоящее время нет завершенной единой теории катализа. Однако проведенные исследования углубили понимание механизмов некоторых каталитиче-

ских реакций. Если в прошлом отдельные катализаторы были подобраны чисто эмпирически (Габер исследовал более 20 тысяч различных веществ в поисках первого промышленного катализатора синтеза аммиака), то имеющиеся в настоящее время сведения о каталитических процессах дают ученому критерии предварительного выбора катализатора и указывают пути создания эффективных каталитических систем.

Первые процессы большого промышленного значения были разработаны в конце 19 века:

- промышленная установка получения хлора окислением HCl на сульфате меди (процесс Дикона);
- окисление диоксида серы на платине. Дорогую платину вскоре заменили оксидом железа, а с 20-х годов 20-го века стал известен используемый до настоящего времени оксид ванадия на сульфате калия.

В начале 20 века (в 1903г.) Оствальдом был разработан каталитический метод окисления аммиака, ставший основой промышленного способа получения азотной кислоты. Работы В.Оствальда были отмечены в 1909 г. Нобелевской премией по химии – первой из Нобелевских премий по катализу.

В 1912 г. Нобелевской премии по катализу был удостоен П.Сабатье, открывший каталитические свойства никеля как катализатора реакций гидрирования.

В 1909 г. Фокин разработал гидрогенизацию жиров (на металлах).

В 1913 г. в Людвигсхафене и в 1916 г. на заводе Лейна в Мерзебурге были пущены первые установки для синтеза аммиака из элементов по методу Габера—Боша на железном катализаторе (нобелевская премия 1918 г.). По этому методу синтез аммиака осуществляют при