

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Р. А. Козловский
Т. В. Бухаркина
С. В. Вержичинская



**Р. А. КОЗЛОВСКИЙ, Т. В. БУХАРКИНА,
С. В. ВЕРЖИЧИНСКАЯ**

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

*Допущено ФУМО в сфере высшего образования
по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки
«Химические технологии» в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров
«Химическая технология»*



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2024

УДК 726
ББК 85.11я73

K 59 Козловский Р. А. Основы кинетики и катализа в гетерогенных процессах : учебное пособие для вузов / Р. А. Козловский, Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская. — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 188 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-49175-9

В пособии рассмотрены общие сведения о гетерогенно-катализитическом процессе, а также рассмотрены основные теории гетерогенного катализа, способствующие пониманию современных идей механизма катализа на твердых поверхностях с точки зрения электронного и стерического факторов. Значительную часть материала пособия составляет информация о взаимодействии компонентов катализатора друг с другом, обеспечивающем максимальный катализитический эффект. Отличительной особенностью пособия является подробное рассмотрение в одном издании как основных теорий связи химического строения катализаторов с их катализитической эффективностью, так и подходов к созданию математических моделей гетерогенно-катализитических процессов, затрагивающих внешнюю и внутреннюю поверхности катализатора, а также возможности протекания топохимических реакций, с позиций химических превращений вещества и массопереноса. Кроме того, детально рассмотрены сведения о механизмах: влияния промотирующих добавок на катализитический эффект, влияния природы носителя на катализитические свойства нанесенных металлов, дезактивации катализаторов в контексте их последующей регенерации.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистров, специализирующихся в области гетерогенно-катализитических реакций, а также аспирантов и преподавателей, занимающихся кинетическими исследованиями продуктов и полупродуктов газо- и нефтепереработки.

Данное пособие может быть использовано при чтении таких курсов, как «Физическая химия», «Химическая кинетика», «Катализ в органической химии», «Кинетика гомогенных и гетерогенных процессов», «Теория химико-технологических процессов тонкого органического синтеза», «Основы моделирования процессов основного органического и нефтехимического синтеза», «Кинетика и макрокинетика физико-химических процессов», «Теория химических процессов органического синтеза», «Теория химических процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов», «Проектирование аппаратов природных энергоносителей и углеродных материалов на основе математических моделей», «Гетерогенный катализ в технологии основного органического синтеза».

УДК 726
ББК 85.11я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2024
© Р. А. Козловский, Т. В. Бухаркина,
С. В. Вержичинская, 2024
© Издательство «Лань», художественное
оформление, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ | |
| О ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ | 5 |
| 1.1. Подход к математическому описанию скорости гетерогенно-катализитического процесса | 6 |
| 1.2. Гетерогенный катализ | 11 |
| 1.2.1. Классификация гетерогенных катализаторов..... | 11 |
| 1.2.2. Адсорбция | 13 |
| 1.2.3. Количественное описание адсорбции | 15 |
| 1.2.4. Кинетическое моделирование гетерогенных процессов | 24 |
| 1.2.4.1. Применение изотерм адсорбции при кинетическом моделировании гетерогенных реакций..... | 25 |
| 1.2.4.2. Кинетическое моделирование гетерогенных реакций с использованием принципа стационарности | 31 |
| 2. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА | 33 |
| 2.1. Первые теории гетерогенного катализа..... | 33 |
| 2.1.1. Мультиплетная теория А. А. Баландина | 33 |
| 2.1.2. Теория активных ансамблей Н. Н. Кобозева | 35 |
| 2.1.3. Теория активной поверхности С. З. Рогинского | 36 |
| 2.1.4. Электронная теория катализа Ф. Ф. Волькенштейна | 36 |
| 2.2. Основные структуры хемосорбированных частиц..... | 37 |
| 2.3. Энергия адсорбции и каталитическая активность металлов..... | 42 |
| 2.4. Кристаллическое строение и каталитическая активность металлов | 53 |
| 2.5. Электронный фактор в катализе..... | 67 |
| 2.5.1. Классификации гетерогенных катализаторов с точки зрения электронного подхода | 67 |
| 2.5.2. Металлы | 70 |
| 2.5.3. Полупроводники | 87 |
| 2.5.4. Изоляторы | 105 |
| 2.5.4.1. Кислотные катализаторы и носители | 106 |
| 2.5.4.2. Основные катализаторы | 122 |
| 2.5.4.3. Механизмы реакций, протекающих на поверхности кислотно-основных катализаторов | 124 |
| 2.6. Взаимодействие активного компонента с носителем и промоторами | 132 |
| 2.6.1. Нанесенные катализаторы | 132 |
| 2.6.2. Дисперсность нанесенных металлов | 136 |
| 2.6.3. Миграция металлов по поверхности | 137 |
| 2.6.4. Электронное взаимодействие металл — носитель | 138 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.6.5. Сильное взаимодействие металл — носитель (СВМН)..... | 139 |
| 2.6.6. Спилловер водорода..... | 140 |
| 2.6.7. Бифункциональные катализаторы | 141 |
| 2.6.8. Ситовой эффект | 142 |
| 2.6.9. Промоторы | 142 |
| 2.7. Дезактивация и регенерация катализаторов | 147 |
| 2.7.1. Отравление катализаторов..... | 149 |
| 2.7.1.1. Отравление металлов | 150 |
| 2.7.1.2. Отравление полупроводниковых оксидных катализаторов..... | 152 |
| 2.7.1.3. Отравление кислотно-основных катализаторов | 152 |
| 2.7.1.4. Промотирующее отравление катализаторов | 152 |
| 2.7.2. Отложения на поверхности катализатора | 153 |
| 2.7.2.1. Причины и механизмы отложений..... | 153 |
| 2.7.2.2. Способы предотвращения и удаления отложений | 155 |
| 2.7.3. Источники каталитических ядов и ингибиторов..... | 156 |
| 2.7.4. Термически инициируемые процессы и спекание | 157 |
| 2.7.4.1. Фазовые превращения | 157 |
| 2.7.4.2. Спекание..... | 157 |
| 2.7.4.3. Унос катализатора газовой (жидкой) фазой | 158 |
| 2.7.5. Обратимая и необратимая дезактивация. | |
| Способы регенерации катализаторов | 159 |
| 2.7.5.1. Кинетика дезактивации | 160 |
| 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА | 163 |
| 3.1. Гетерогенно-кatalитический процесс на внешней поверхности катализатора..... | 163 |
| 3.2. Гетерогенно-кatalитический процесс в порах катализатора..... | 169 |
| 3.3. Кatalитические гетерогенно-гетерофазные процессы, протекающие в системе «газ — жидкость — твердое тело» | 175 |
| 3.4. Некatalитические гетерогенные процессы в системе «газ — твердое тело»..... | 178 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 185 |
| РЕКОМЕНДОВАННЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 186 |