

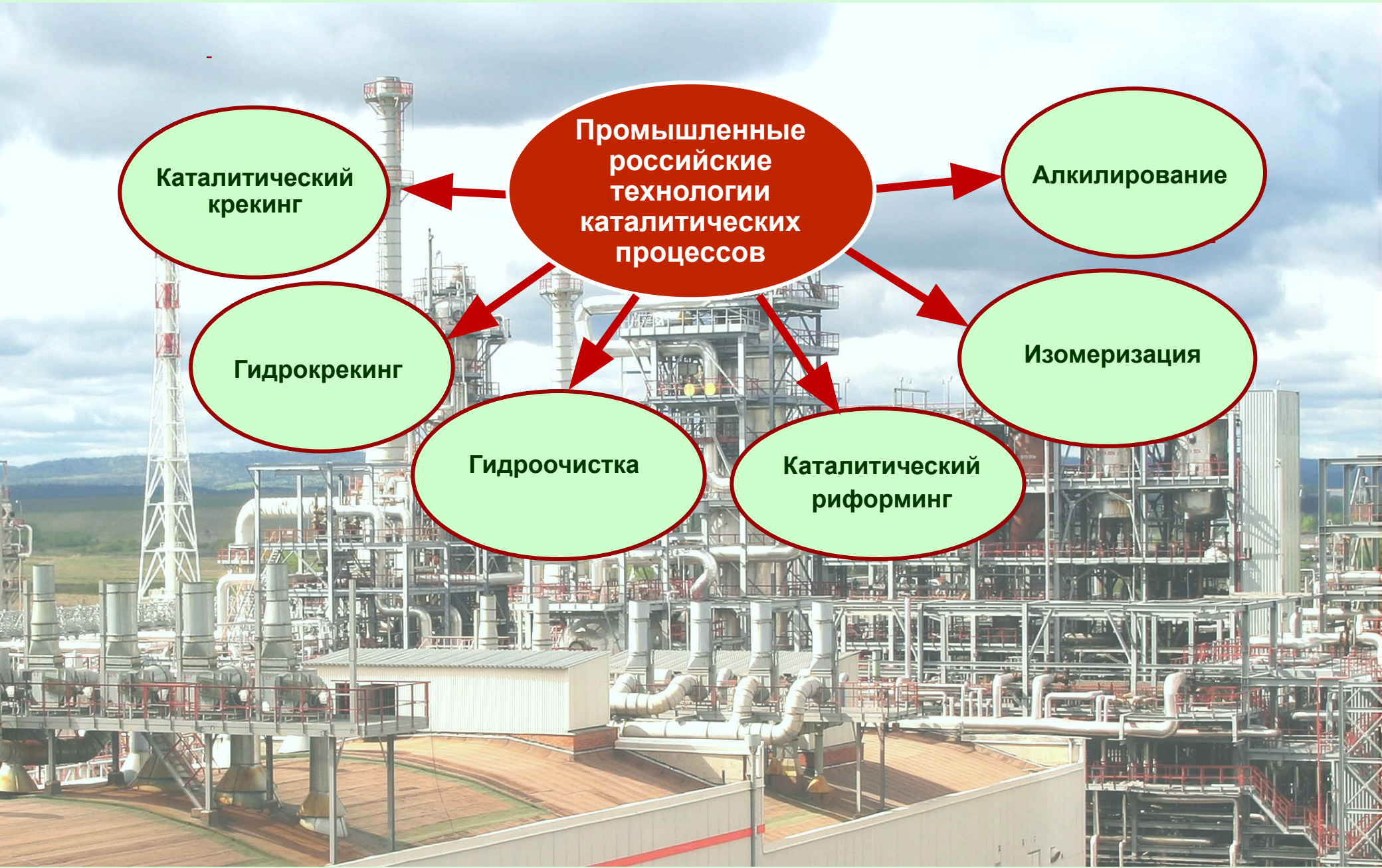
Катализаторы стратегическая продукция



Л .З. Касьянова

Катализаторы стратегическая продукция

- Малым количеством катализатора можно превратить громадные количества вещества (фактор использования вещества катализатора $\sim 10^4$ - 10^6)
- Более 90% реакции –каталитические





Нефтехимия России

16

1. Россия производит **~1 %** мирового объема нефтехимической продукции и занимает **20-е** место в мире.

Лидеры – США, Китай, Евросоюз

2. Вклад нефтехимии в ВВП Российской Федерации составил в 2006 году **1,7 %** – в 2011 году **2,1 %**.

3. На экспорт отгружается **40 %** произведенной химической и нефтехимической продукции.

4. В нефтехимической отрасли занято **~800** тыс. человек.

5. Удельное производство и потребление нефтехимической продукции на душу населения (кг/чел) :

Россия **~26** ; США – **277** ; ЕС – **200** ; Япония – **105**.

6. Сегодня, Россия в состоянии конкурировать только за счет низких цен.

Катализаторы стратегическая продукция

- Объем мирового рынка катализаторов - 17,5 млрд.долл.США/год.
- В России 15 млрд.рублей/год
- Темпы ежегодного обновления промышленных катализаторов в мире составляют -15-20 %
- В России около -4 %
- Потребность крупнотоннажных производств российской промышленности в катализаторах -30 тыс. т/год
- Доля отечественных катализаторов -30%.

Катализаторы стратегическая продукция

- **Зависимость отечественной технологии от поставок зарубежных катализаторов:**
 - - Каталитический крекинг на 80 %
 - - Гидроочистка на 25 %
 - - Гидрокрекинг на 25 %
 - - Изомеризация на 85%
 - - Дегидрирование олефинов на 50 %
- Масштабы импорта катализаторов влияют на экономическую и технологическую безопасность страны.

Катализаторы стратегическая продукция

- Анализ показывает масштабный спад в областях разработки, обновления ассортимента и модернизации производства катализаторов.
- Нефтегазовым секторе сложилась катализаторная зависимость от импорта, доля который достигает 60% от общего потребления.
- Такое положение не отвечает национальным интересам и экономической безопасности России.

Катализаторы стратегическая продукция

• Причины

- **Наукоемкость** ОТСТАВАНИЕ РОССИЙСКИХ РАЗРАБОТОК ВО МНОГИХ ОБЛАСТЯХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
- **Плохая наследственность по производству катализаторов** ДЕФИЦИТ СРЕДСТВ НА ТЕХНИЧЕСКОЕ ПЕРЕООРУЖЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ФАБРИК И ОРГАНИЗАЦИЮ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
- **Слабое развитие научных основ технологии катализаторов**
- **Неудовлетворительные стыковки проектировщиков и специалистов в области катализа**
- **Ограниченность ассортимента существующего стандартного оборудования.**
- **Отсутствие производства РЗЭ полного цикла и др. качественных прекурсоров для производства катализаторов.**
- **ОТСУТСТВИЕ ИНТЕРЕСА У РОССИЙСКОГО НЕФТЯНЫХ КОМПАНИЙ К ПРОИЗВОДСТВУ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.**

Катализаторы стратегическая продукция

Пути решения

- Создание условий для приоритетного использования отечественных НТР в области катализа;
- Создание независимого испытательного центра;
- Создание системы, обеспечивающей возможность комплексного проектирования и модернизации катализаторных производств;
- Создание отечественного производства прекурсоров высокого качества для приготовления промышленных катализаторов;
- Создание системы подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии производства катализаторов;
- Оснащение современными средствами измерения и контроля качества катализаторов.

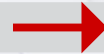


РОССИЙСКИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Производитель	Принадлежность	Мощность, т/г	Процессы
Ангарская катализаторная фабрика	ОАО «Роснефть»	1000	Риформинг Гидроочистка Изомеризация
Завод катализаторов (г.Салават)	ОАО «Газпром»	6000	Каткрекинг
Завод катализаторов (г. Новокуйбышевск)	ОАО «Роснефть»	600	Гидроочистка
ЗАО «Нижегородские сорбенты»	ООО «Драгцветмет»	600	Риформинг Гидроочистка
Омская катализаторная фабрика	Газпром нефть	4500	Каткрекинг
ЗАО «Промышленные катализаторы» (г.Рязань)	ТНК-ВР	1600	Риформинг Гидроочистка Изомеризация
ООО «Стерлитамакский завод катализаторов»	Частный инвестор	4000	Гидроочистка
ООО «Ишимбайский химический завод катализаторов»	Частный инвестор	20000	Каткрекинг

Прогнозируемая годовая потребность России в катализаторах гидроочистки

> 12000 т



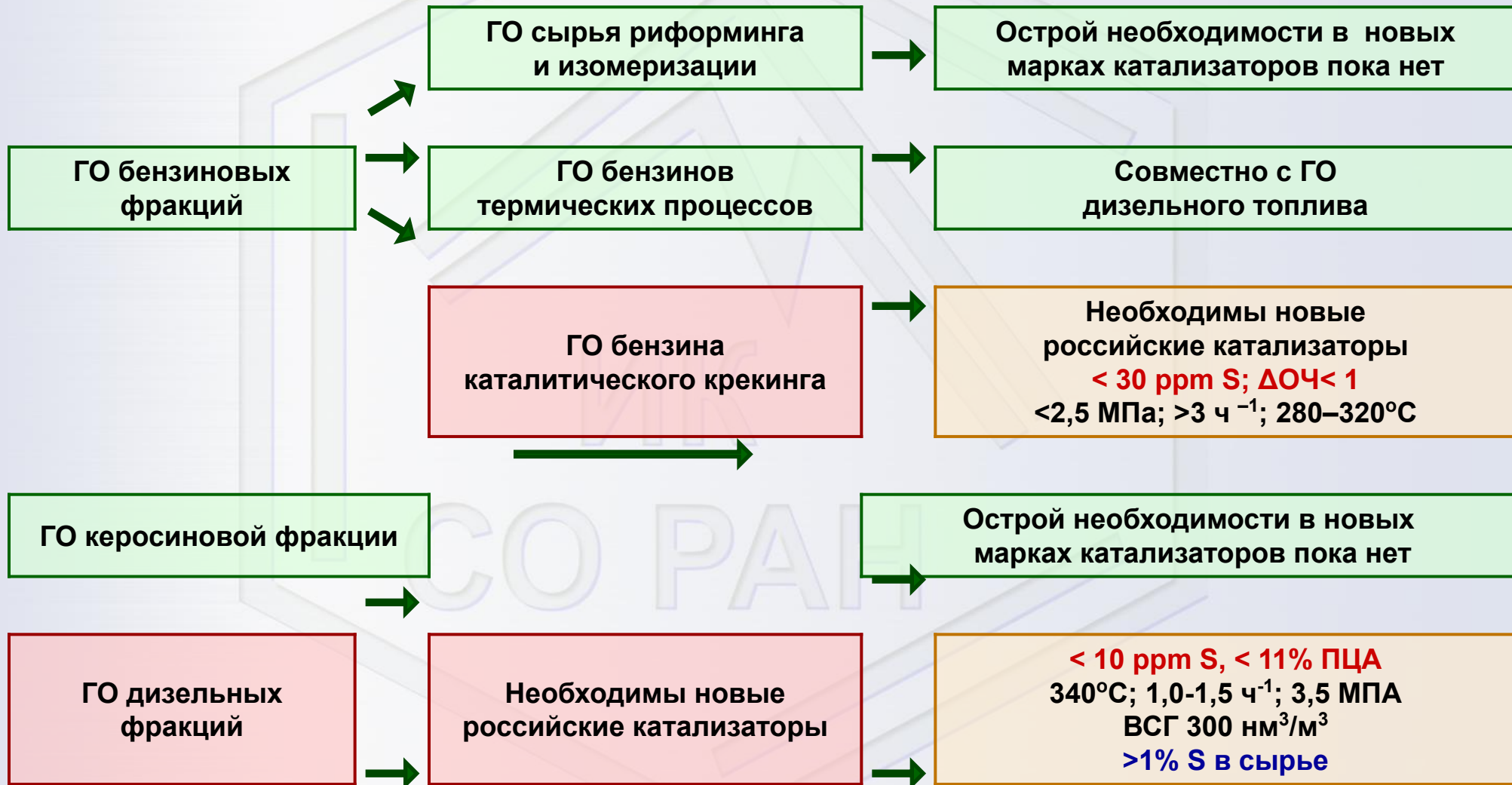
> 300 млн.\$

ОАО «ВНИПИнефть»

Современные промышленные катализаторы гидроочистки

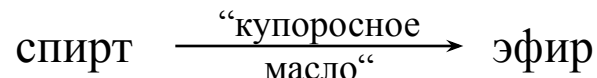
- **Нанесённые зарубежные катализаторы**
 - Haldor Topsoe, Axens, Criterion, Albemarle, UOP, Zud-Chemie, Cosmo Oil, Nippon Ketjen, Grace и др.
- **Нанесённые российские катализаторы**
 - ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»
 - «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»
 - ЗАО «Промышленные катализаторы», (г. Рязань)
 - КНТ Групп (г. Ишимбай)
- **Массивные Ni-Mo-W катализаторы**
 - NEBULA Akzo Nobel – Albemarle

Современное состояние и направления развития катализаторов гидроочистки

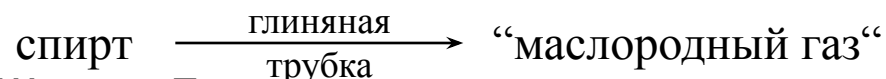


Исторические корни катализа

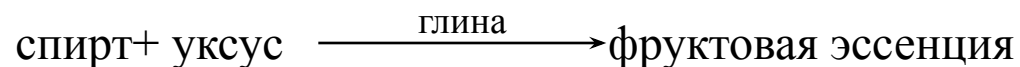
- XV век: алхимики



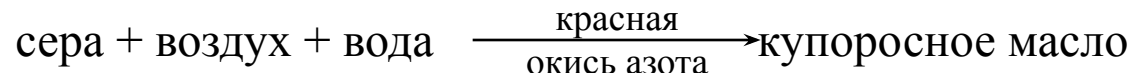
- 1669 г.: Бекер



- 1759 г.: Шееле, Бухольц



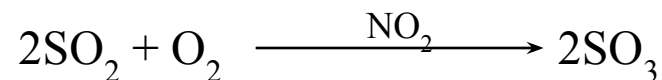
- 1793 г.: Клеман, Дезорм



À К началу XIX века найдена обширная группа “аномальных” реакций с внестехиометрическим участием реагентов

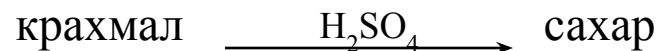
Исторические корни катализа

- 1806 г.: Клеман, Дезорм



(первое объяснение явления)

- 1811 г.: Кирхгоф

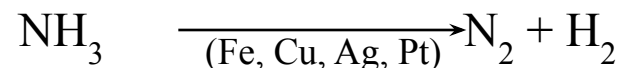


(дано объяснение явления)

А После работ Кирхгофа стали изыскивать агенты, стимулирующие превращения химических соединений

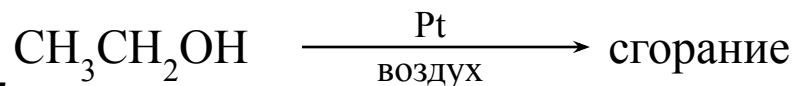
Исторические корни катализа

- 1813 г.: Тенар

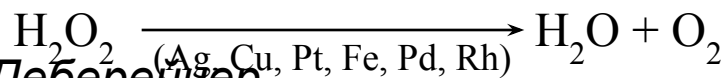


- 1817 г.: Дэви

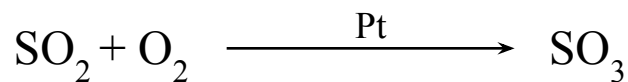
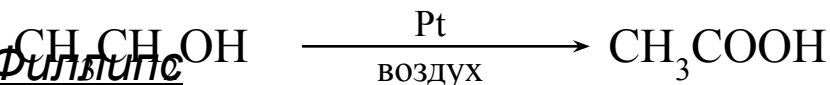
- 1818 г.: Тенар



- 1821 г.: Деберейнер



- 1831 г.: Филлипс



Â Объединение “аномальных” реакций в одну категорию

Становление катализа

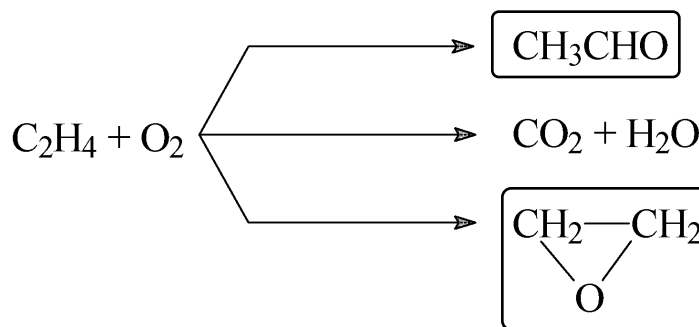
- 1834 г.: Митчерлих
 - ввел понятие «контактные реакции»
- 1835 г.: Берцелиус
 - ввел для совокупности явлений понятие “**Катализ**” от греческого «Καταλυσωσ» — разрушение

Определение катализа (Г.К.Боресков):

Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав.

Основные положения определения катализа

À **Возбуждение** химических реакций (а не только ускорение)



| Катализ может быть использован для ускорения всех термодинамически возможных химических реакций

À При катализе происходит промежуточное **химическое** взаимодействие катализаторов с реагирующими веществами

| Катализ — явление химическое (а не физическое)

| Каталитическую активность нельзя рассматривать как универсальное свойство вещества. Нет веществ, которые обладали бы каталитическими свойствами в общей форме

Основные положения определения катализа

Â Катализатор не расходуется в ходе реакции

| Явление катализа не связано с изменением свободной энергии катализатора

| Изменяться катализатор в ходе реакции может, но эти изменения не являются причиной, обуславливающей каталитическое действие, а являются следствием протекающих побочных процессов

| Малым количеством катализатора можно превратить громадные количества вещества (фактор использования вещества катализатора $\sim 10^4$ - 10^6)

Ã Применением катализатора нельзя сместить положение термодинамического равновесия химической реакции

| Катализатором нельзя превратить процесс с $\Delta G > 0$ в процесс с $\Delta G < 0$

Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности

- 1875 г.: *Окисление SO_2 в SO_3*
 H_2SO_4 — “хлеб” химии
- 1903-1918 г.г.: *Синтез NH_3 . Окисление NH_3*
 HNO_3 — соединения связанного азота
- 1923 г.: *Синтез CH_3OH*
— органический синтез
- 1890-1928 г.г.: *Процессы каталитического окисления*
— органический синтез

Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности

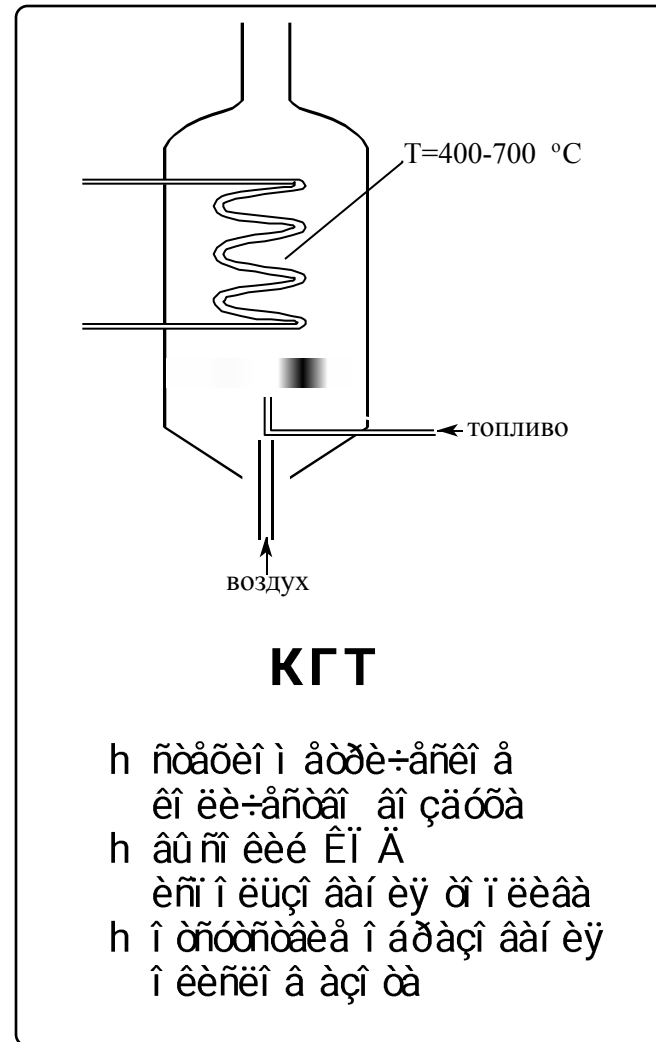
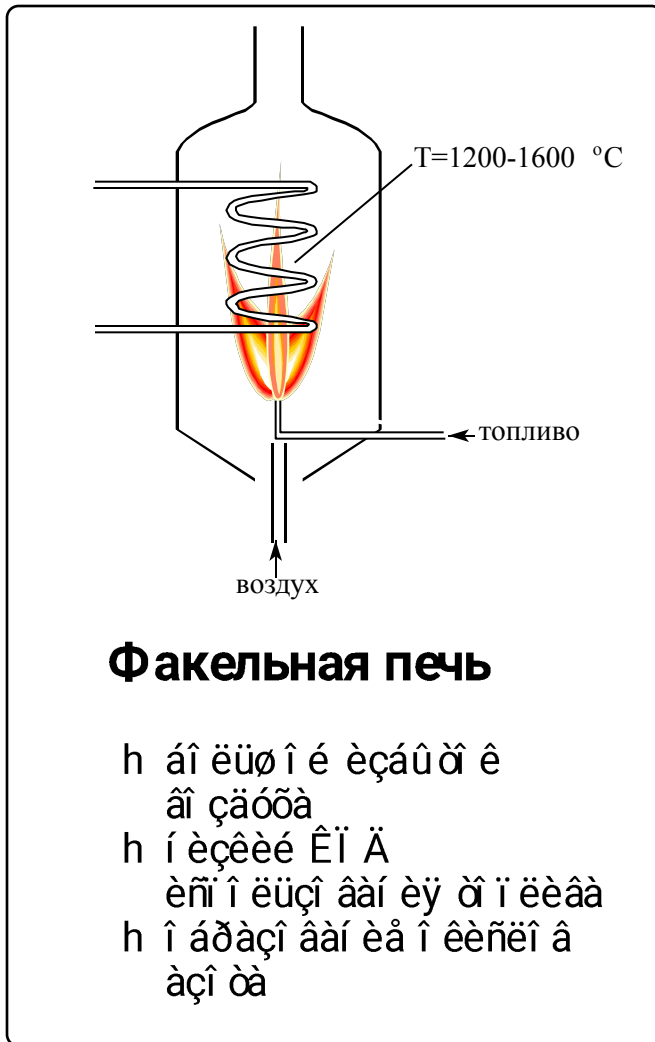
- 1930-1932 г.г.: *Синтез искусственного каучука*
— развитие машиностроения
- 1930-1935 г.г.: *Синтез углеводов по Фишеру-Тропшу*
— вовлечение угля в получение моторных топлив
- 1937 г.: *Каталитический крекинг*
— углубление качества переработки нефти
- 1940-1950 г.г.: *Дегидроциклизация парафинов*
— новый источник получения ароматических соединений

Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности

- 1950-1960 г.г.: *Процессы гидроочистки*
— углубление переработки нефти, повышение качества моторных топлив
- 1953-1960 г.г.: *Каталитическая полимеризация олефинов*
— широкое внедрение пластических масс
- 1958-1962 г.г.: *Гомогенные катализаторы селективного окисления*
— продукты тонкого органического синтеза, гидрофильные пластики
- 1960-1968 г.г.: *Катализаторы гидроформилирования*
— синтез кислородсодержащих соединений из нефти и газа
- 1980-1983 г.г.: *Катализаторы превращения метанола в углеводороды*
— вовлечение природного газа в получение моторных топлив
- 1985 г.: *Иммобилизованные ферменты*
— синтез биологически активных веществ

Каталитиз в решении проблем энергетики

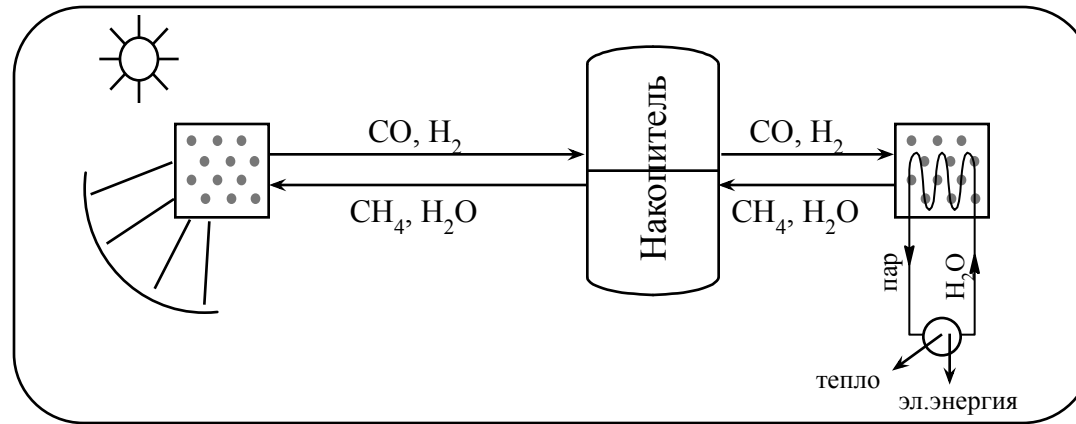
1. Каталитическое сжигание топлив



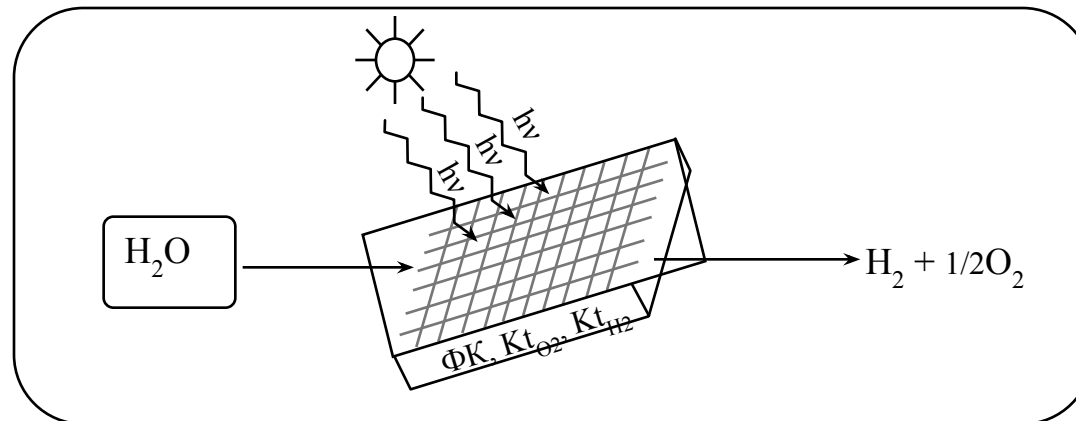
Катализ в решении проблем энергетики

2. Запасание солнечной энергии

а) *термокаталитически*

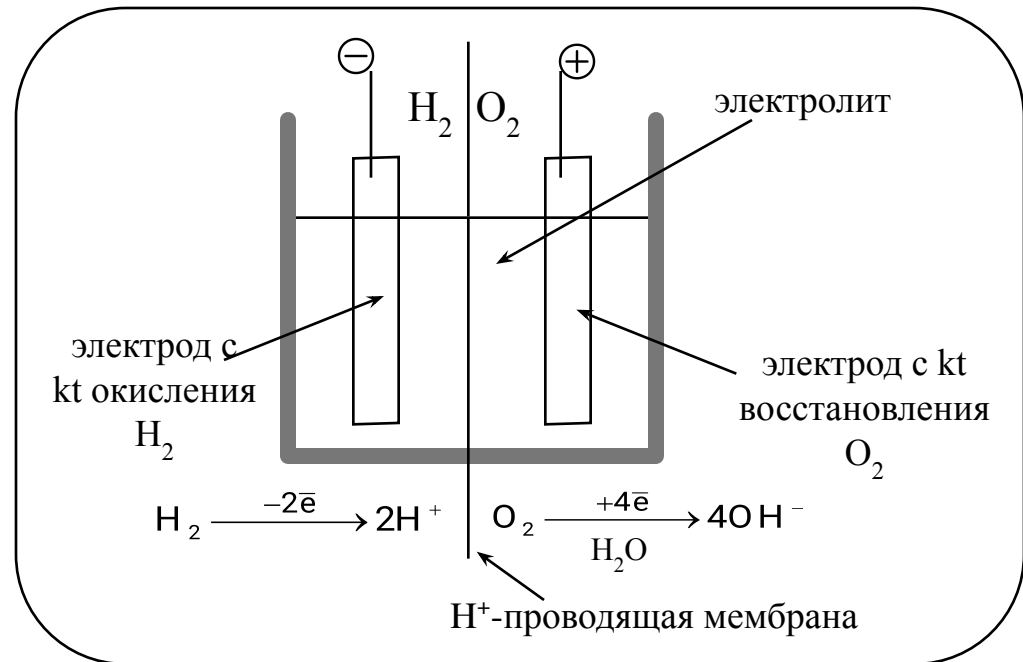


б) *фотокаталитически*

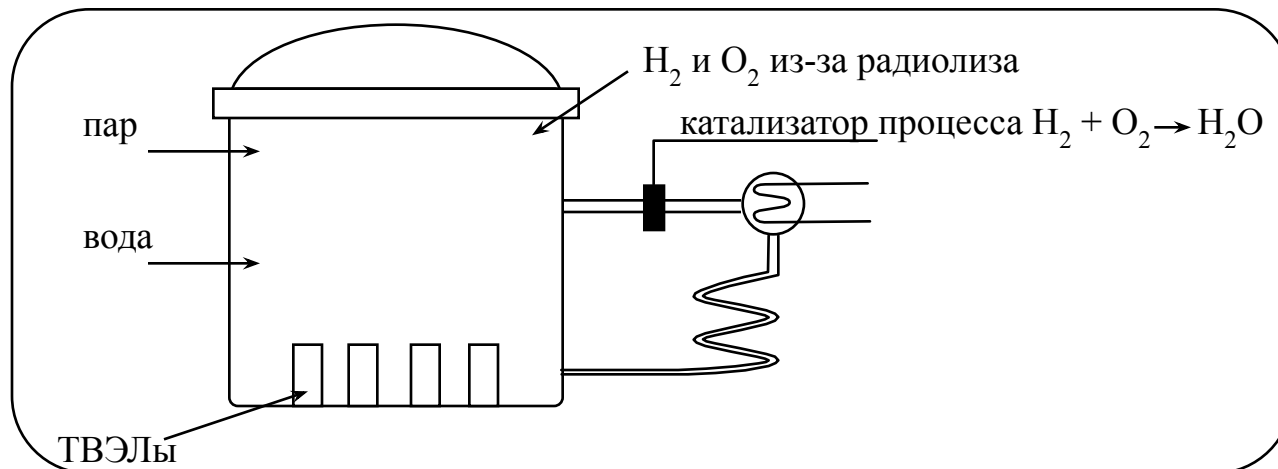


Катализ в решении проблем энергетики

3. Создание топливных элементов (к.п.д. – 70%)

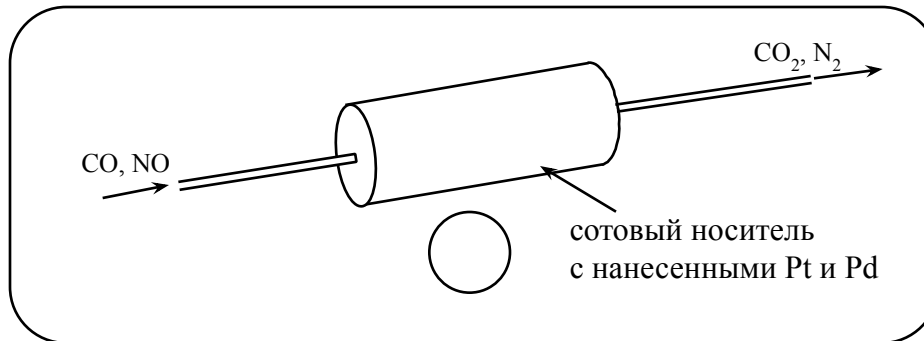


4. Катализ в ядерной энергетике

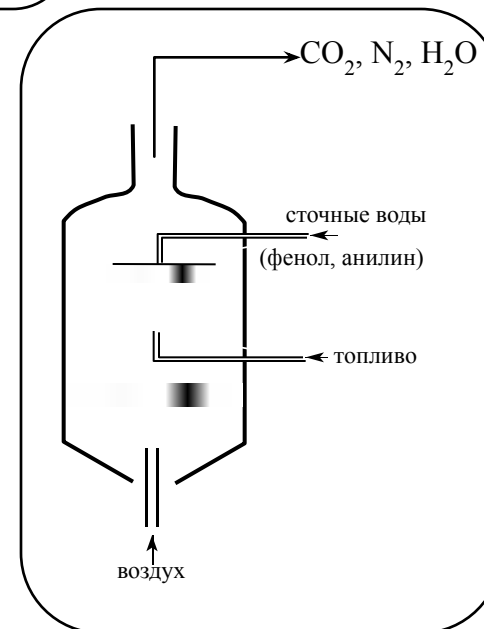


Катализ в решении проблем экологии

1. Каталитическое дожигание выхлопных газов



2. Каталитическое дожигание газовых выбросов и сточных вод

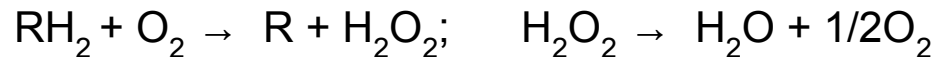


Катализ в живой природе

- Почти все реакции в клетках живых организмов — каталитические. Катализаторы — ферменты.
- Впервые фермент был выделен в 1833 г. Пайеном и Персо (амилаза) из клейковины проросших зерен
- Ферменты — сложные соединения белковой природы, катализируют протекание важнейших жизненных процессов:

- Процессы дыхания:

- *дегидраза, каталаза*



- Процессы питания:

- *амилаза*
крахмал → сахар
- *протеаза*
белок → аминокислоты
- *липаза*
жир → глицерин + кислота

Катализ в живой природе

- И.П.Павлов назвал ферменты “возбудителями жизни”
- Число найденных ферментов >2000; ускоряют реакции в 10^{10} - 10^{12} раз при 100%-ной селективности
- За длительное время эволюции возникли ферменты, “умеющие” фиксировать N_2 (нитрогеназа), питаться углеводородами (карбоангидразы, флавины) и двуокисью углерода (фотосинтез с участием хлорофилла)
- Высокая активность и селективность делают очень соблазнительным использование их вне микробиологических циклов. Имеются успехи:
изомеризации глюкоза → фруктоза,
лактоза → глюкоза реализованы в промышленном масштабе

Классификация катализаторов

À Катализатор может быть как индивидуальным веществом, так и смесью веществ

- однокомпонентные: (металлы, окислы, сульфиды, кислоты)
 - Pt_{чернь}, Al₂O₃, H₂SO₄
- многокомпонентные: (сплавы, смешанные оксиды и т.д.)
 - Катализатор синтеза аммиака: Fe - 80%; FeO - 14%; Fe₂O₃ - 1%; Al₂O₃ - 1%; K₂O - 4%; CaO, SiO₂, MgO

À Катализатор может находиться в различных агрегатных состояниях

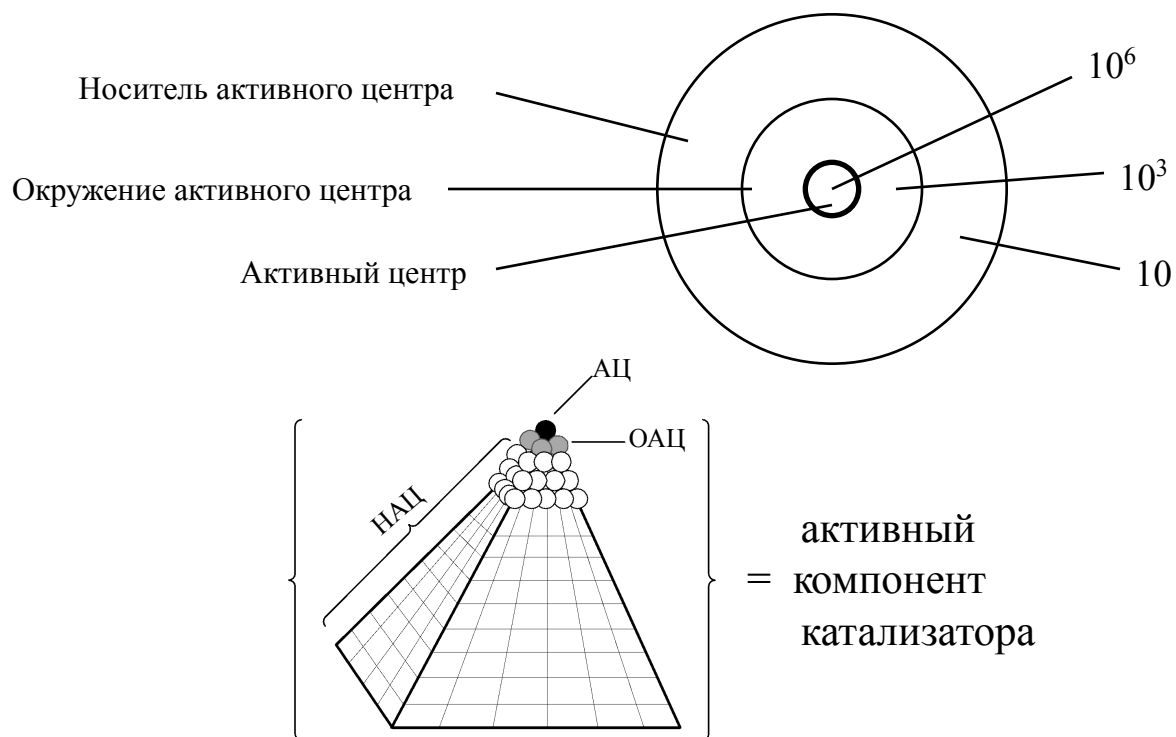
- газ (NO)
- жидкость (раствор Co₂(CO)₈ в пентане)
- аморфное (силикагель)
- кристаллы (цеолит)

Классификация катализаторов

Â Катализатор может быть массивным, нанесенным и закрепленным

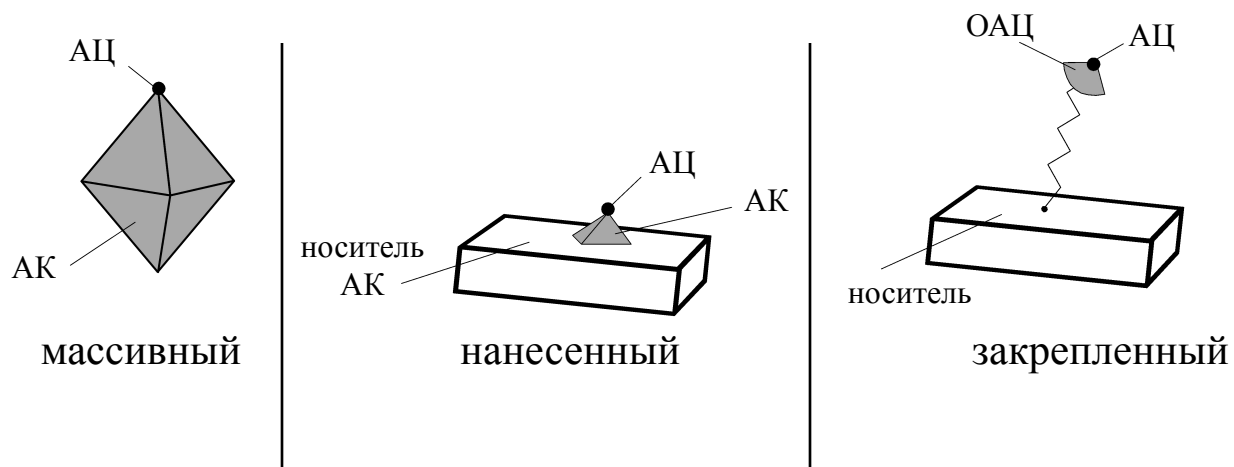
- **Понятие об активном центре:**

комплексное соединение или часть поверхности: оно включает такое число атомов конкретных элементов, которое достаточно для протекания каталитического процесса



Классификация катализаторов

- **Массивный** катализатор целиком состоит из активного компонента
- **Нанесенный** катализатор: активный компонент нанесен на каталитически инертное тело (вещество)
- **Закрепленный** катализатор: *активный центр* прикреплен к каталитически инертному телу



“Цена” активного центра

Fe_{плавл} (1)

Pt/SiO₂ (1000)

 Fe фермент (1.000.000)


Классификация каталитических процессов

À Гомогенный катализ

<u>Реагенты</u>		
<u>Катализатор</u>		
Г	Г	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{O}_2]{[\text{NO}]} \text{SO}_3$
Ж*	Ж*	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{OCH}_3$
•	* смешивающиеся	
•	Г Ж	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[\text{HOR}]{\text{PdCl}_2} \text{C}_2\text{H}_3\text{OR}$
•	Т Ж	$\text{PhC}\equiv\text{CPh} \xrightarrow{\text{CoBr}_2} \text{PhC}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$
	<i>хорошо растворимы</i>	

в Ж

À Гетерогенный катализ

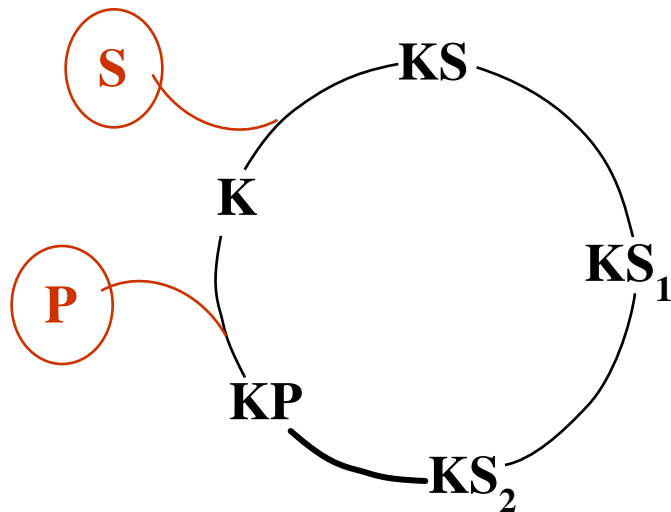
Г	Ж		$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2} \text{C}_3\text{H}_7\text{COH}$
Г	Т		$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_2\text{H}_6$
Ж	Ж		$\text{RCl}_2 + \text{NaJ} \xrightarrow{\text{Fe}_3^+} \text{RJ} + \text{NaCl}$
Ж	Т		$\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{Rh}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Г+Ж	Т		$\text{PhNO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{PhNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

À Ферментативный катализ



Понятие о каталитическом цикле

Каталитический цикл — система реакций с участием катализатора, при замыкании последовательности которых возникает циклический процесс связывания и регенерации катализатора и превращения исходных веществ в продукты.



– простые

– сложные

Каталитическая активность

$$\Delta W_K = W_K - W_0$$

обычно $W_0 \sim 0$

$$A_K = W_K / m_K$$



$$A_K = W_K / m_K \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma_K \cdot \text{сек}} \right]$$

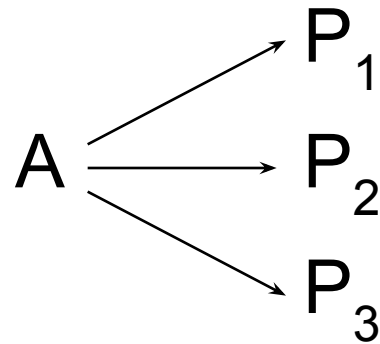
$$A_{AK} = W_{AK} / m_{AK} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma_{AK} \cdot \text{сек}} \right]$$

$$A_{AK}^{\text{уд}} = W_{AK} / S_{AK} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{M_{AK}^2 \cdot \text{сек}} \right]$$

$$A_{AC} = W_K / N_{AC} \left[\frac{\text{ШТУК}}{1_{AC} \cdot \text{сек}} \right]$$

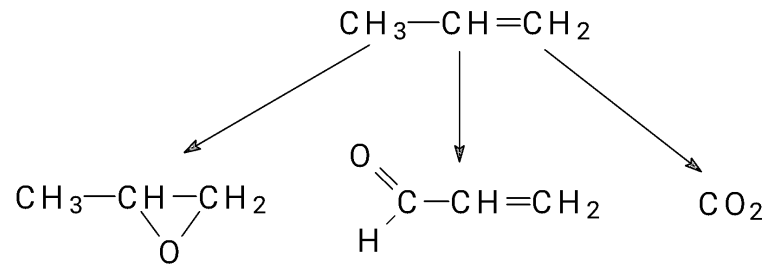
число оборотов

Селективность каталитического процесса

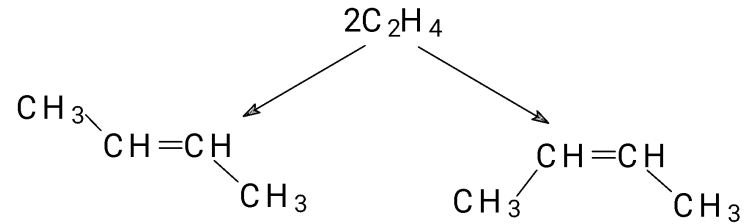


$$S_i = \frac{W_{P_i}}{\sum_{i=1}^N W_{P_i}} = \frac{W_{P_i}}{W_A}$$

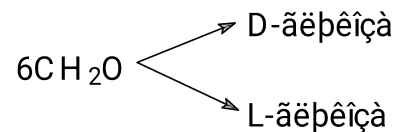
Избирательность:



Стереоселективность:



Энантиоселективность:



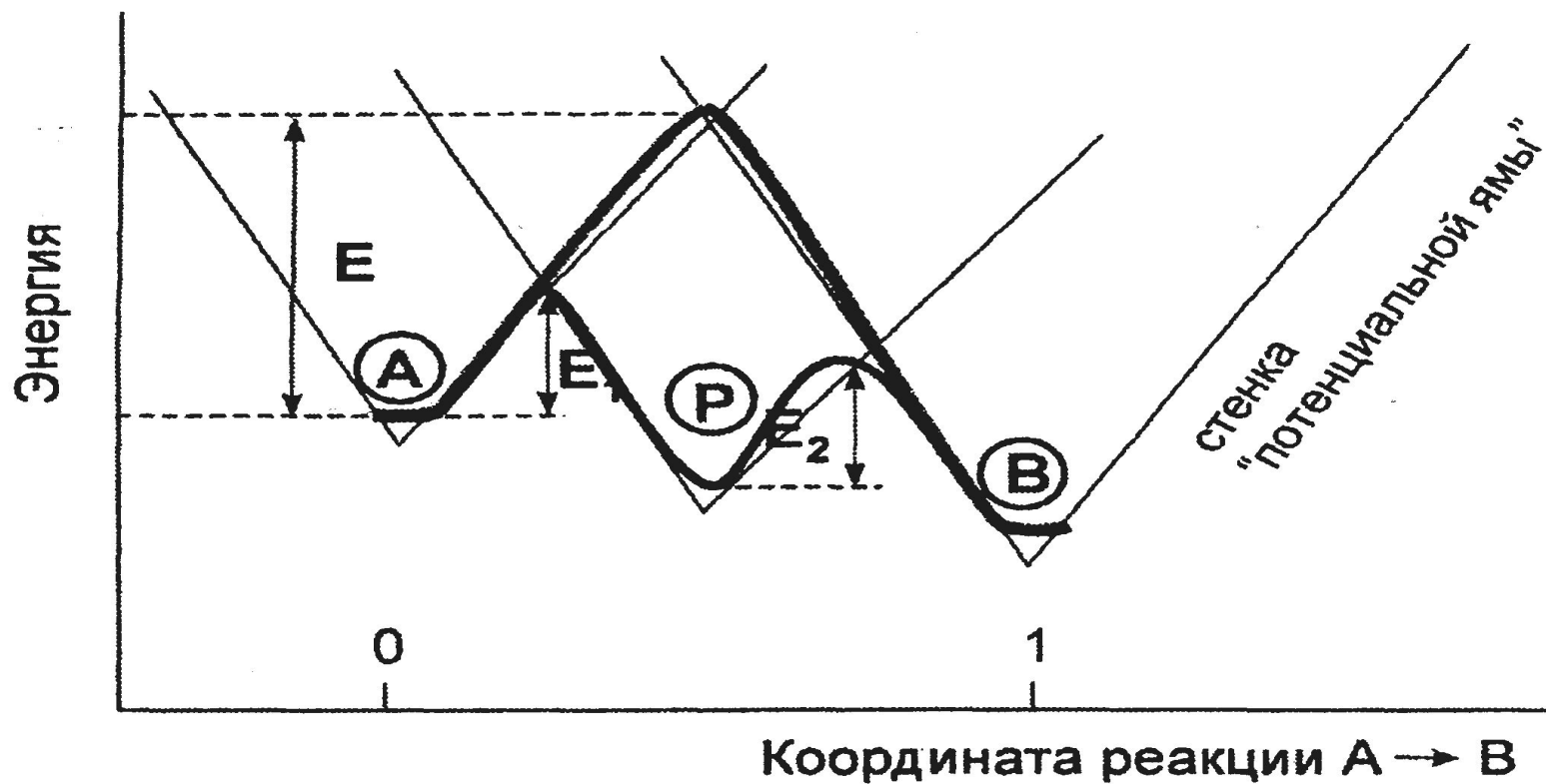


Рис. 1. Энергетические профили каталитической и некаталитической реакций

Для рентабельной эксплуатации катализатор должен обладать

- 1. Высокой каталитической активностью и селективностью;
- 2. Достаточно развитой удельной поверхностью;
- 3. Оптимальной пористой структурой, обеспечивающей максимальное использование внутренней поверхности катализатора;
- 4. Высокой термической стабильностью, в значительной степени определяющей срок службы катализатора;
- 5. Достаточной механической прочностью;
- 6. Устойчивостью к каталитическим ядам и другим воздействиям, вызывающим дезактивацию;
- 7. Оптимальными гидравлическими характеристиками.
- 8. Желательно, чтобы технология производства катализатора не была слишком сложной. Что касается стоимости, то здесь допустимы широкие колебания, поскольку эта величина определяется сроком службы катализатора.

Стабильность

- К числу главных характеристик катализатора относится его устойчивость к длительной работе, которая зависит от большого числа факторов. Снижение каталитической активности может происходить в результате действия различных ядов, поступающих из реакционной среды или образующихся в результате побочной реакции на катализаторе, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора.
- **Стабильностью** называют устойчивость катализатора к нагреванию (термическая устойчивость), отравлению, к действию паров воды, к условиям регенерации.

дисперсность

- Термин дисперсность – производный от лат. слова *dispersus* (рассеянный, рассыпанный), в современной научной терминологии характеризует величину, обратную размеру частиц D (т. е. чем меньше размер, тем дисперснее, отсюда диспергировать — в смысле измельчать)

Численно дисперсность часто выражается как отношение поверхности индивидуальной частицы S к ее объему V в виде

$$\Psi = S/V$$

Системы с размерами частиц до $\sim 10 \text{ \AA}$ ($< 1 \text{ нм}$) называют *ультрадисперсными* (или *кластерами*)

В области размеров $1 \div 100 \text{ нм}$ - такие системы называют *высокодисперсными*,

Системы с размерами частиц $> 100 \text{ нм}$ - *грубодисперсными*

Механическая прочность

- Прочность **тонкодисперсного твердого тела** в значительной степени зависит не от прочности частиц, образующих тело, а от прочности индивидуального контакта между ними и числа контактов.
- Число контактов обусловлено размером частиц и способом их упаковки, что тесно связано с пористостью и распределением пор по размерам. Общее направление увеличения прочности увеличение дисперсности и плотности упаковки частиц при минимальных остаточных напряжениях и упрочнение контактов между частицами посредством превращения малопрочных коагуляционных контактов в прочные фазовые – кристаллизационные – контакты.
- Отсюда следует, что механическая прочность катализатора является производной его текстурных характеристик и определяемой главным образом способом приготовления.
- К механическим характеристикам **зернистого катализатора** относятся твердость, сопротивление к истиранию и прочность на раздавливание. Зерна катализатора не должны раздавливаться под тяжестью слоя катализатора и разрушаться при свободном падении с высоты, превышающей высоту контактного аппарата. Катализатор не должен заметно истираться газовым потоком, обтекающим его зерна.

Определение и характеристики пористых материалов.

- Мы знаем, что существуют понятия истинной и кажущейся плотности вещества. Истинной называется плотность самого материала, кажущейся – плотность его гранул. Если эти плотности отличаются, то материалы пористые. Последние по многим своим свойствам отличаются от массивных твердых тел той же химической природы. Их плотность значительно ниже. Вследствие наличия пор их механические свойства, тепло- и электропроводность также иные. Для адсорбционных, каталитических и многих топохимических процессов очень важное значение имеет развитая пористая структура.

Супрамолекулярная структура пористого материала.

- Пористые материалы характеризуются величинами удельной поверхности, пористости, кажущейся плотности, объемом пор, их размером и распределением пор по радиусу. Совокупность этих параметров принято называть текстурной или супрамолекулярной структурой пористого материала.

Поверхность, приходящаяся на 1 г сорбента, называется его удельной поверхностью

Объем пор, приходящийся на 1 г пористого материала, называется удельным объемом пор.

классификации пористых тел по размерам пор

- Действительно, каково бы ни было строение пористых систем, важное значение имеет размер пор в них. Такая классификация в свое время была предложена Дубининым, а в несколько измененном виде она принята в виде рекомендации Международным Союзом по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Согласно последней,
 - микропоры имеют размер менее 2 нм,
 - мезопоры — в интервале от 2 до 50 нм,
 - макропоры - свыше 50 нм.
- Недавно микропоры были подразделены на более тонкие ультрамикропоры, в которых адсорбционный потенциал повышен из-за близости стенок пор, и супермикропоры, имеющие промежуточный размер между ультрамикропорами и мезопорами.

Морфология пористых тел

МОДЕЛИ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Корпускулярные тела - состоят из непористых первичных частиц (корпускул) различной формы, большей частью беспорядочно упакованных

Корпускулярные тела формируются за счет определенной ориентации в пространстве и определенной степени взаимодействия исходных частиц корпускул между собой.
Поры в таких структурах образованы промежутками между частицами; их размеры и форма зависят от размеров и формы частиц, плотности их упаковки и способа ориентации в пространстве

Губчатые тела
Отсутствует связанная система частиц.
Существует связанная система пор

Образуются при химическом воздействии реагентов на непористое твердое тело.
В результате удаления части вещества в нем образуются поры

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ

- Известны цеолиты различных типов. Тип, к которому относится данный цеолит, зависит от структуры кристаллической решетки и от её химического состава. В общем виде состав цеолитов можно выразить следующей формулой:
- $M_n/2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot mH_2O$
- где: M – катион металла, n – валентность катиона, x – соотношение оксидов кремния и алюминия (модуль цеолита), обычно равно или больше 2, так как тетраэдры AlO_4 соединяются только с тетраэдрами SiO_2 .

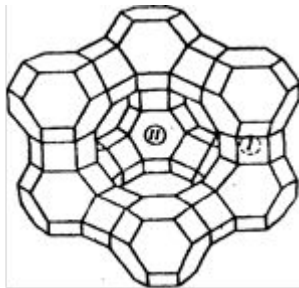
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ

- $[Mn]^+ [(Al_2O_3)_m \times (SiO_2)_k \times (H_2O)_l]^-$
- $[Mn]^+ = H^+, K^+, Na^+, Ca^{2+} \dots$

- | | | |
|---|------------------------|-------------|
| ● | SiO_2/Al_2O_3 | тип цеолита |
| ● | Низкомодульные 2- 6 | A, X, Y |
| ● | Среднемодульные 9- 20 | мордениты |
| ● | Высокомодульные 25-100 | пентасилы |

НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ

ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ

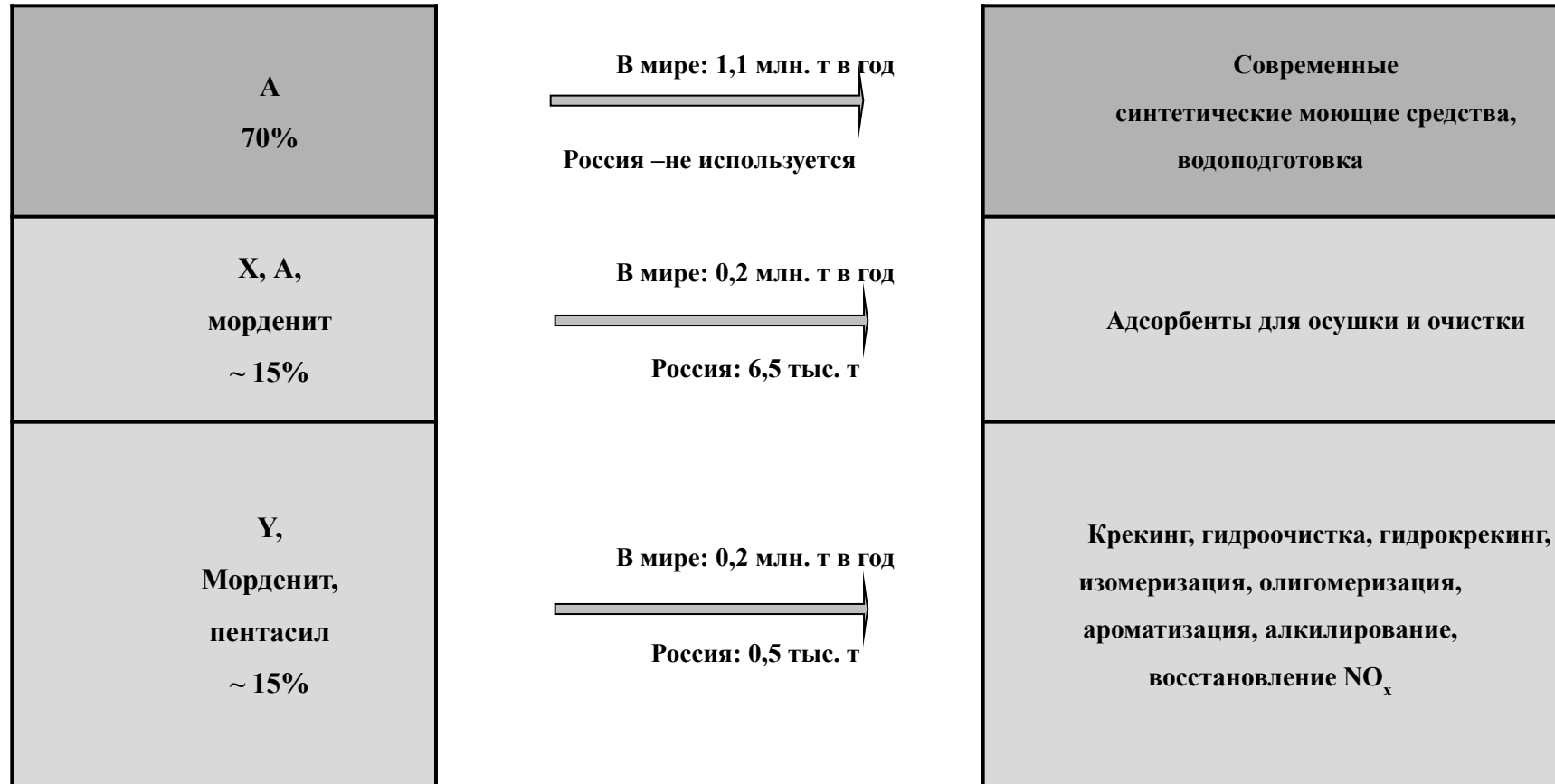


Объемы производства

Мировое – 1,5 млн. тонн в год (~5 млрд. \$);

Россия – 7 тыс. тонн в год, в том числе

Перспективные потребности России 150–500 тыс. тонн в год



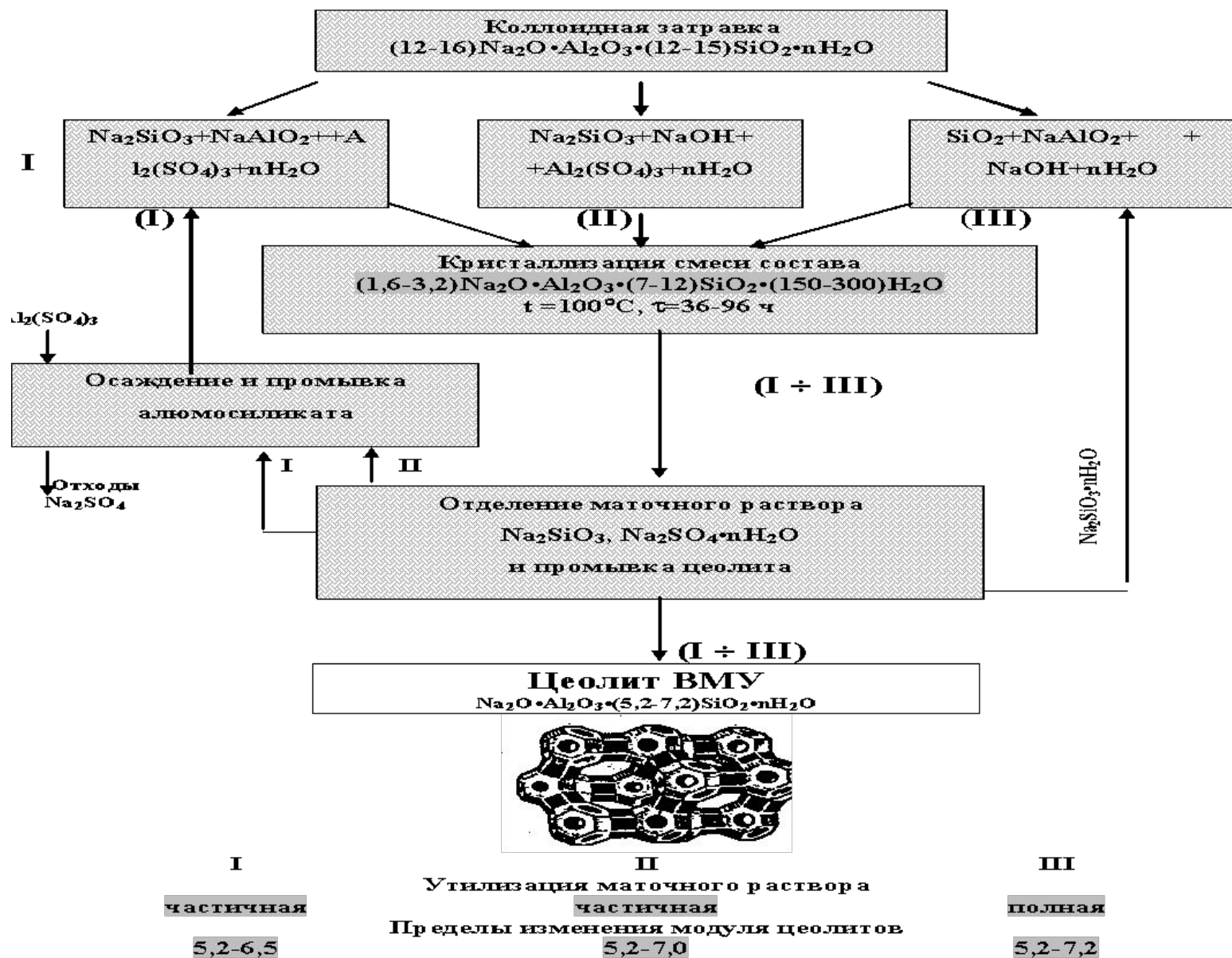


Рис. 4. Новые методы синтеза высокомодульных цеолитов типа У (ВМУ)

Схема комплексного подхода к решению основ промышленного производства катализаторов.



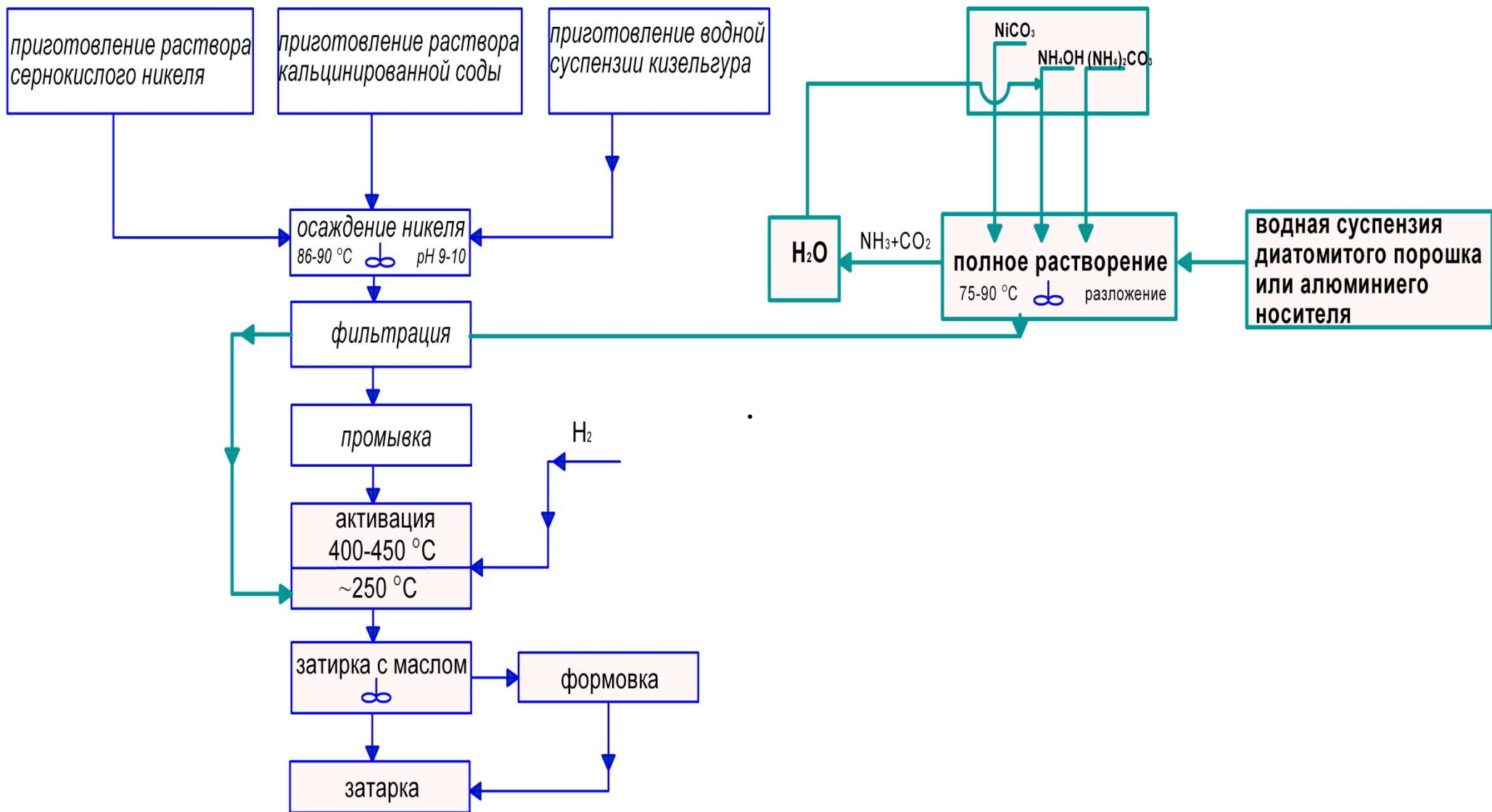
Традиционные методы синтеза пористых материалов - катализаторов

- **1. Осаждение** (соосаждение для многокомпонентных систем) - методы включают стадии гелеобразования или получения осадков с последующими стадиями промывки, сушки и термообработки осадков.
- **2. Нанесение** - методы, основанные на введении в пористый носитель и закреплении на его поверхности предшественника активного компонента. После стадии нанесения материал подвергают сушке и различным термическим обработкам.
- **3. Механическое смешение компонентов** - данные методы применяются в качестве альтернативы методам соосаждения или нанесения из-за отсутствия или малого количества стоков и вредных выбросов. Основной стадией метода является диспергация и гомогенизация исходных компонентов с последующей сушкой и прокаливанием

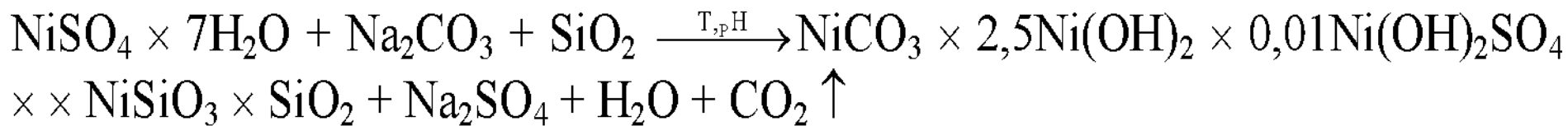
Основные параметры и факторы осаждения

	Параметры процесса осаждения	Характеристики осадка, особенности процесса
1	Концентрация и состав исходного раствора	Фазовый и химический состав, чистота, скорость осаждения
2	pH осаждения и старения	Фазовый состав, кристалличность, дисперсность, морфология, текстура, глубина осаждения
3	Природа аниона осаждаемого вещества	Фазовый состав, чистота, текстурные свойства
4	Осадитель	Направление процесса, морфология, дисперсность, текстура, чистота
5	Растворитель	Кристалличность, морфология
6	Температура	Фазовый состав, размер частиц, текстурные свойства
7	Добавки: ПАВ, темплаты	Фазовый состав, морфология, текстурные свойства
8	Пересыщение	Размер частиц, скорость осаждения
9	Время старения осадка	Размер частиц, текстурные характеристики
10	Способ осаждения: <ul style="list-style-type: none"> • осаждение из гомогенной среды, • при переменном и постоянном pH, • в периодическом и непрерывном режимах 	Фазовый и химический состав, однородность осадков, морфология, дисперсность
11	Скорость перемешивания	Состав, однородность

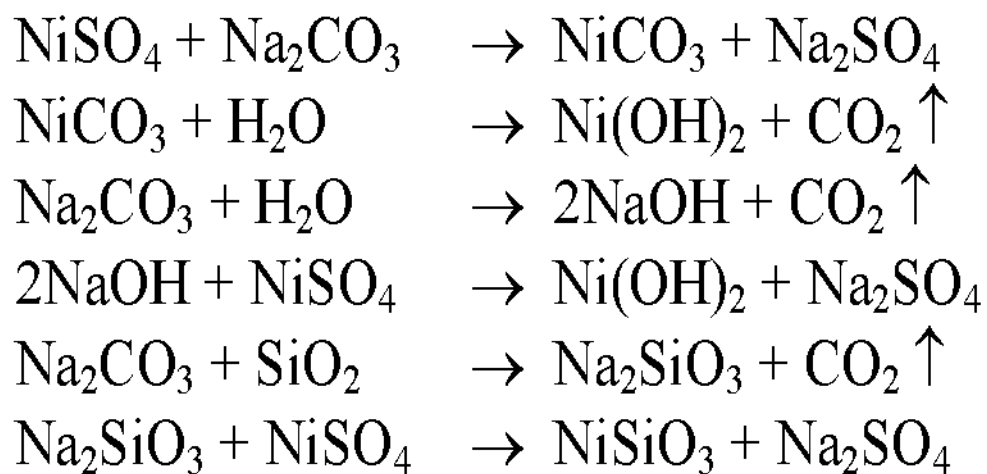
Технологии приготовления никелевых катализаторов гидрирования



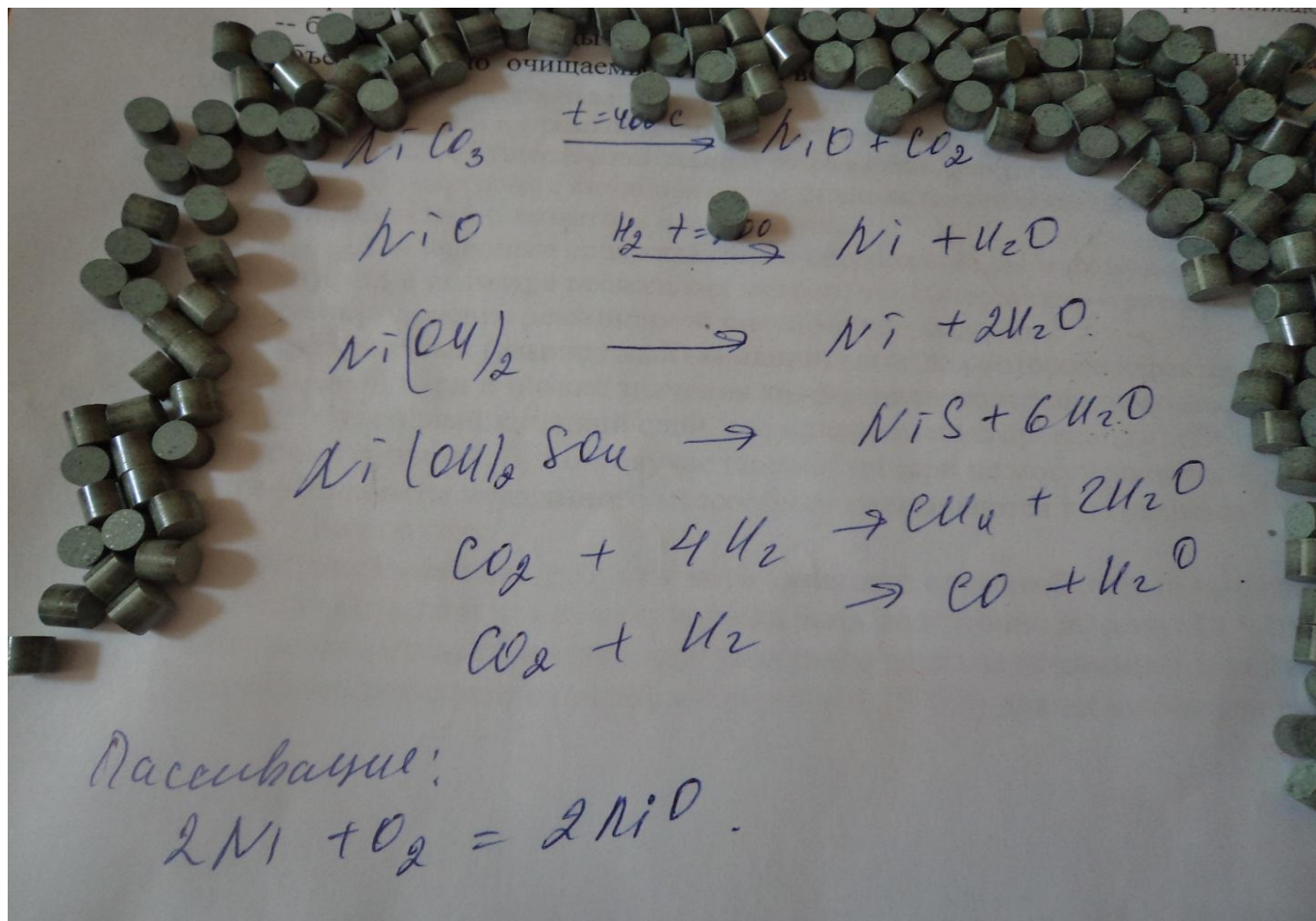
При смешивании всех компонентов в аппарате поз. 127/2 происходят следующие химические реакции:



По стадиям:

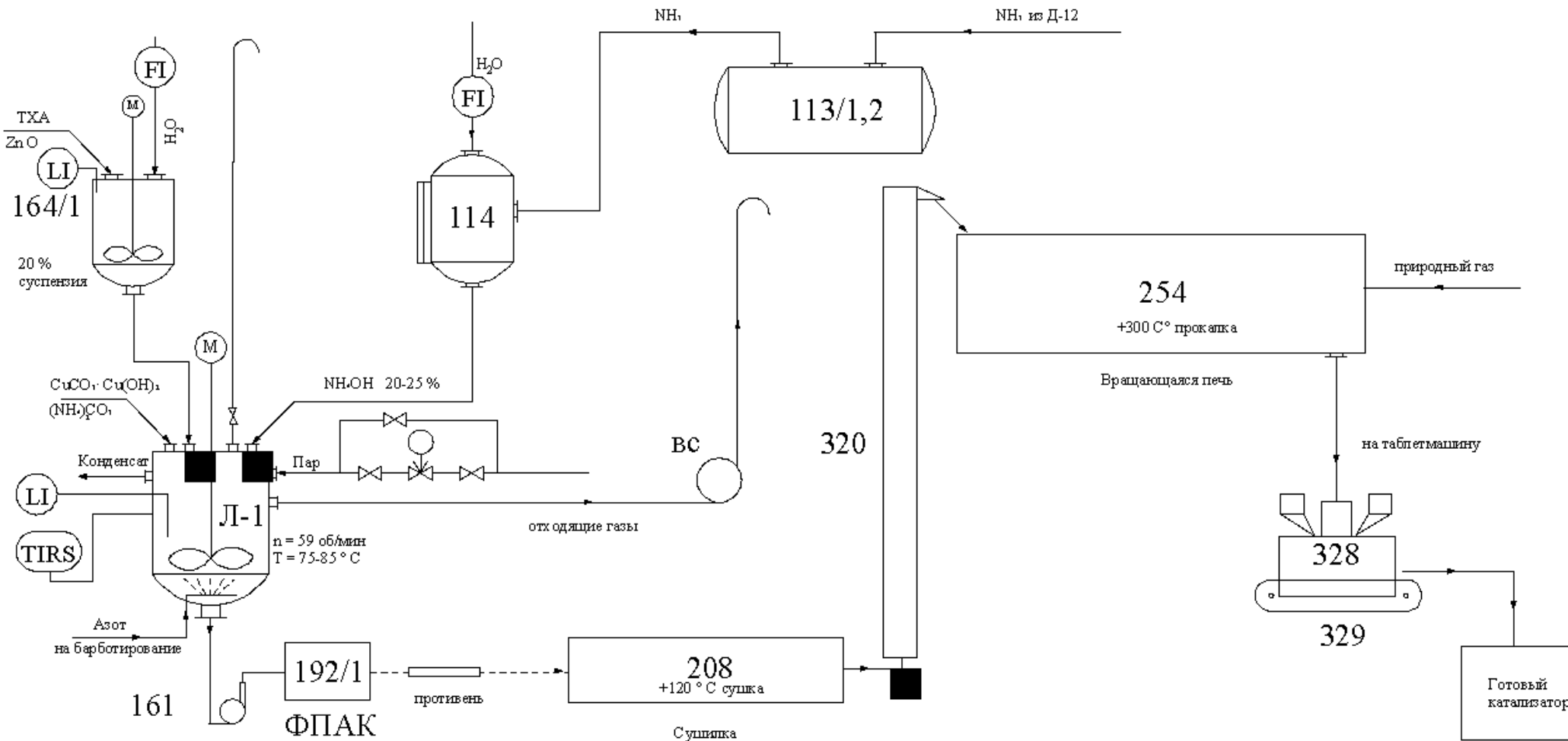


Восстановительное разложение основного карбоната никеля (активация)



Технология приготовления катализаторов гидрирования методами осаждения через аммиачно-карбонатные комплексы

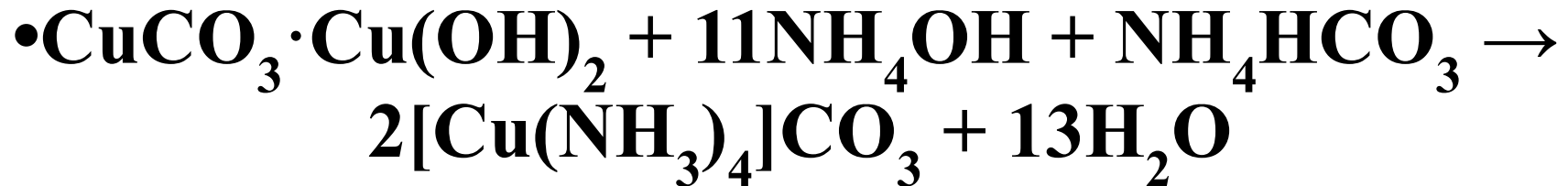
Традиционная технологическая схема производства катализатора КГ-1



Алюмо-цинк-медные катализаторы гидрирования

1. Приготовление аммиачно-карбонатного комплекса меди

Карбонатный медно-аммиачный раствор готовят растворением гидрокарбоната меди в *20-25%-ном водном растворе аммиака* в присутствии *углекислого аммония* при постоянном перемешивании. Комплекс готовится в аппарате снабженным мешалкой и обогревом. В реактор заливается расчетное количество водного аммиака, включается мешалка, добавляется расчетное количество гидрокарбоната аммония и засыпается в виде порошка расчетное количество *гидрокарбоната меди*. При приготовлении комплекса идет следующая реакция:

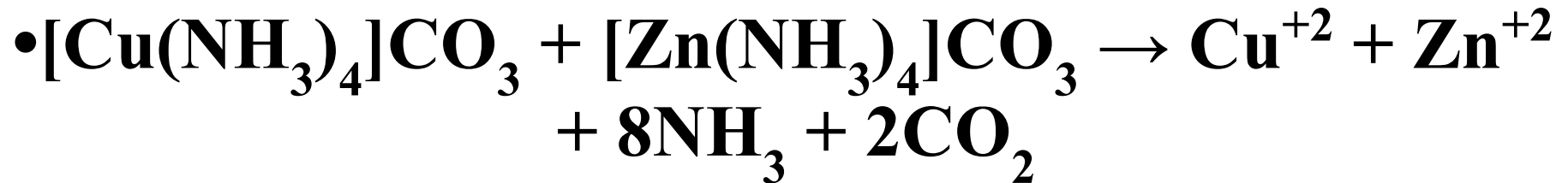


• В полученном комплексе гидрокарбонат меди должен полностью раствориться в водном растворе аммиака в присутствии карбоната аммония.

• 2. Совместное разложение аммиачно-карбонатных комплексов меди и цинка в суспензии оксида алюминия.

• В реактор с карбонатным медно-аммиачным комплексом заливается расчетное количество *суспензии алюминия*. В режиме интенсивного перемешивания начать подъем температуры до *75-85°C*. При достижении рабочей температуры, в аппарат с системой разложения порционно дозируется расчетное количество *суспензии окиси цинка* в течении *2-3х часов*. Совместное разложение

аммиачно-карбонатного комплекса меди и цинка:



Физико-химические основы получения пористых материалов методами нанесения

- **Требования, предъявляемые к носителям**
- Носитель должен быть инертен в процессе проведения каталитической реакции и не ускорять побочные реакции, возникновение которых приводит к снижению селективности.
- Носитель не должен образовывать с ним неактивных соединений.
- Требование инертности не отрицает возможности или даже необходимости проявления носителем промотирующих и модифицирующих функций. Изучение процессов взаимодействия активного компонента с носителем, приводящих к образованию как активных, так и неактивных соединений, является одной из важных проблем научных основ приготовления нанесенных катализаторов.
- Носитель должен обладать необходимыми механическими свойствами, величина которых зависит от условий эксплуатации катализатора.
- Носитель должен обладать высокой термической стабильностью в условиях каталитического процесса.

Способы нанесения

- Состояние и дисперсность активного компонента в нанесенных катализаторах зависит от большого числа факторов, определяемых как характеристиками исходного носителя и наносимого предшественника активного компонента, так и условиями нанесения и последующей термообработки. Стадия нанесения является не только первой, но и определяющей стадией при приготовлении нанесенных катализаторов.
- пропитка (impregnation, окклюдирование) при отсутствии взаимодействия наносимого вещества с поверхностью носителя;
- - адсорбция;
- - ионный обмен;
- - химическое взаимодействие;

Способы пропитки:

избытку пропиточного раствора $V_{p-ра} \gg V_{пор}$ носителя

Пропитка по «влагоемкости» - $V_{p-ра} = V_{пор}$ носителя.

Режимы пропитки

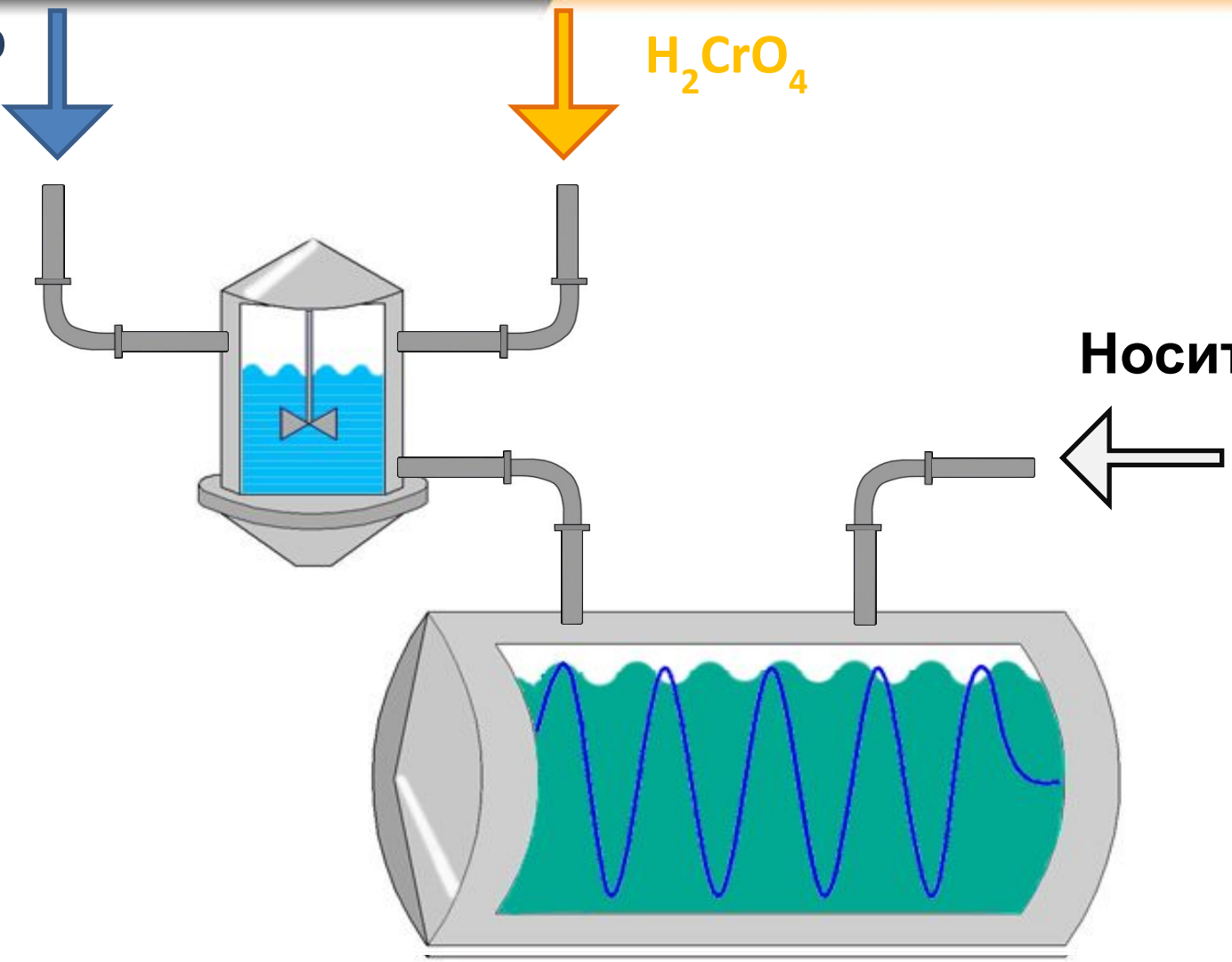
- Капиллярная пропитка. Нанесение вещества осуществляется за счет всасывания раствора в поры носителя под действием капиллярных сил (метод сухой пропитки). При использовании тонкопористых носителей содержащийся в поровом пространстве воздух заземляется, при этом возникает очень высокое давление. Кроме того, при контакте с водой происходит гидратация поверхности с выделением тепла. Оба процесса могут приводить к разрушению гранул носителя.
- Диффузионная пропитка. Поры носителя насыщаются парами растворителя и затем помещают в пропиточный раствор. Происходит диффузия растворенного вещества в поры носителя (метод влажной пропитки).



раствор
KOH

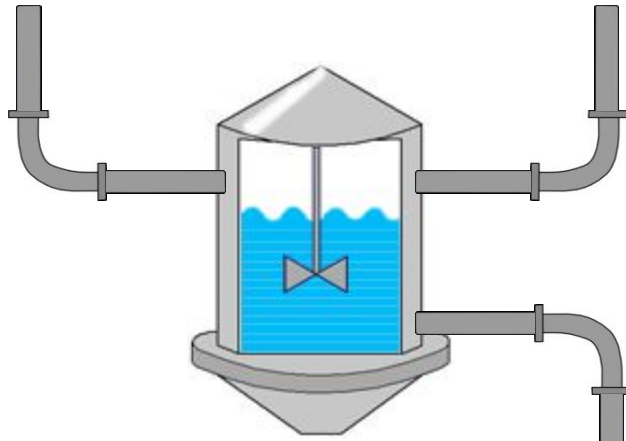
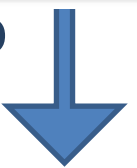
H_2CrO_4

Носитель





раствор
KOH



H_2CrO_4

Пропитк

а

Носитель

$T = 40 - 60 \text{ } ^\circ\text{C}$
Сушка

$T = 120 \pm 10$

$^\circ\text{C}$

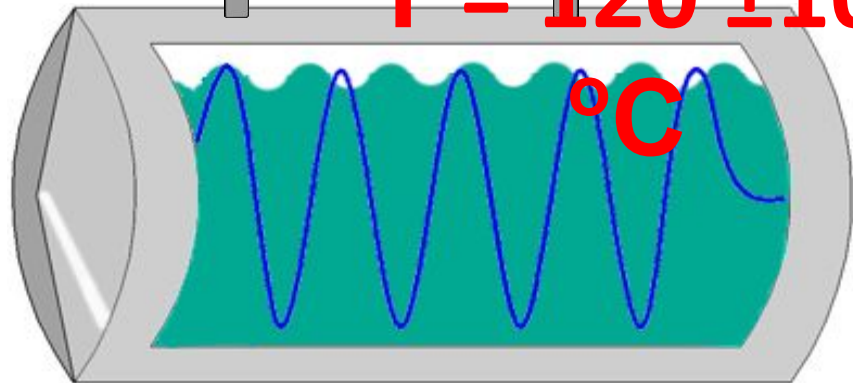
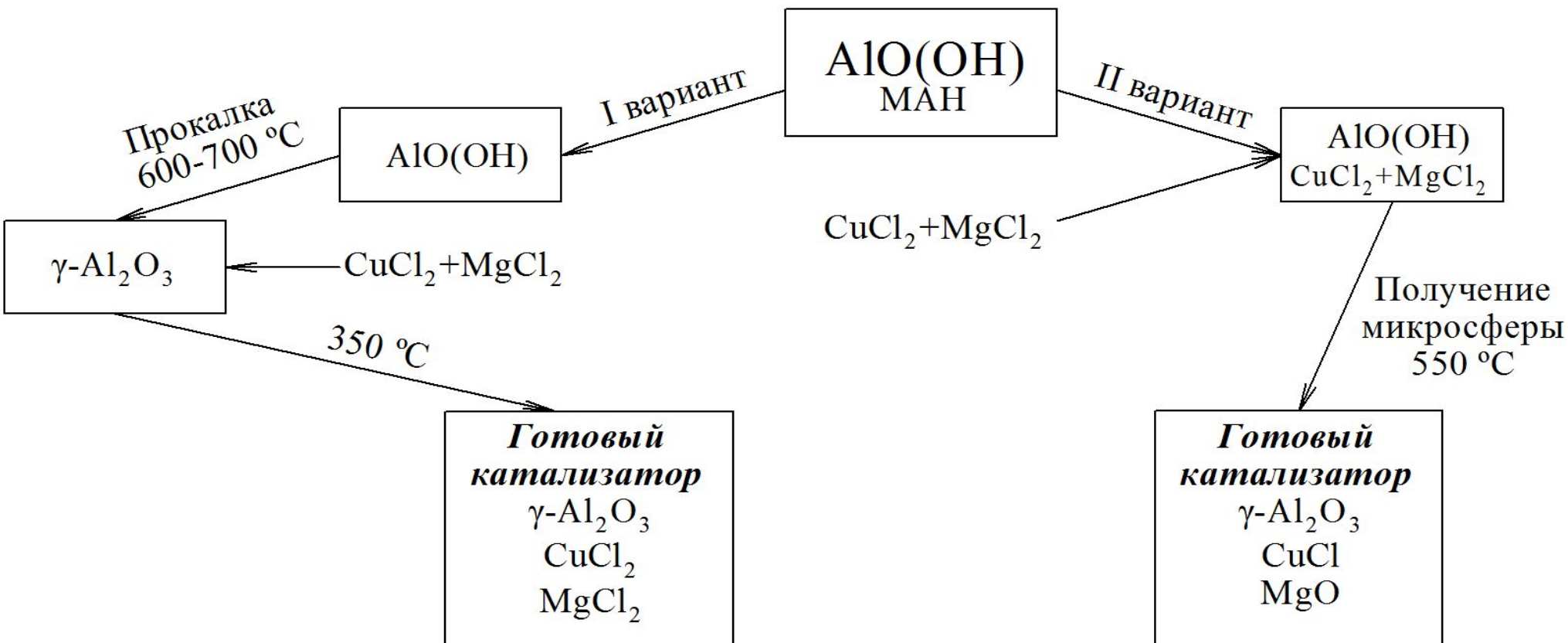


Схема приготовления катализатора



Способы формовки

- **Таблетирование (штамбовка)**

- формование порошков методом таблетирования
- **Преимущество:** строго определенный длины
- **Недостатки:** Дорогостоящее прецизионное оборудование, формование фигурных гранул затруднительно, повышенное давление может негативно влиять на пористую структуру зерна.

- **Экструзии** формование порошков и паст методом экструзии

- **Преимущество:** Возможность формование фигурных гранул различного размера;
- Простота оборудования, высокая производительность
- **Недостатки:** требуется устройство для резки экструдатов на мерную длину

Жидкофазное или газофазное формование;

Формование порошков методом окатывания.

Эффективное использование поверхности катализатора

Улучшение пористой структуры – обеспечивающей повышение степени использования внутренней поверхности зерна (доступность внутренней поверхности зерна);

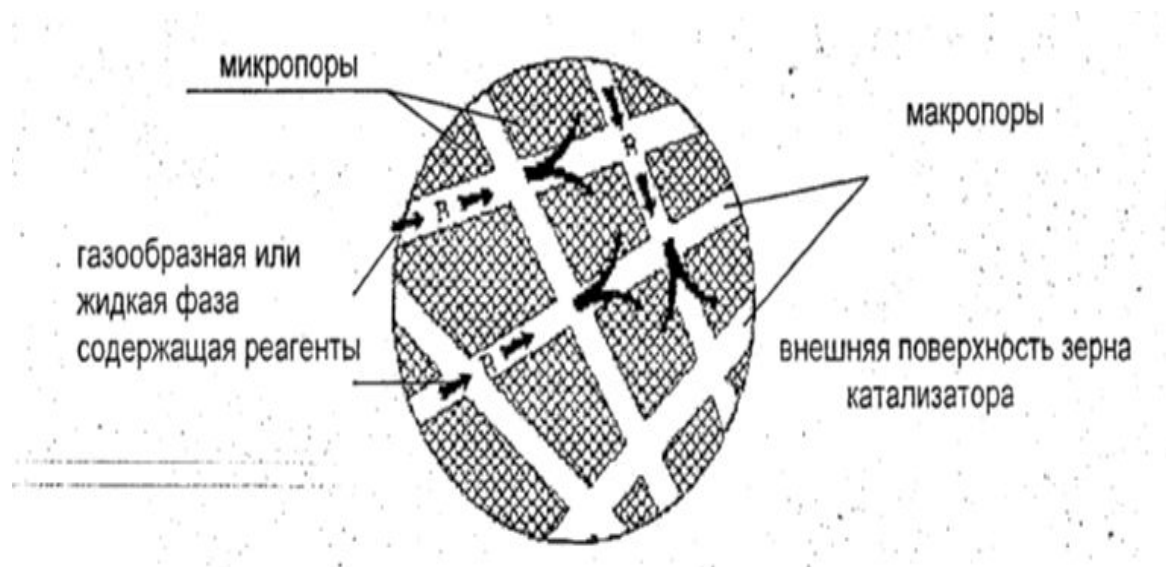
Применение фигурных типоразмеров зерен с развитой внешней поверхностью (Большая внешняя поверхность в единице объема насыпного слоя).

Преимущества:

Снизиться газодинамическое сопротивление;

Улучшаются условия тепло-массопереноса в зернах;

Совокупность эффектов, достигаемых при эксплуатации таких зерен, позволяет считать их энергосберегающими.



Зависимость поверхности контакта от геометрической формы и размера гранулы катализатора

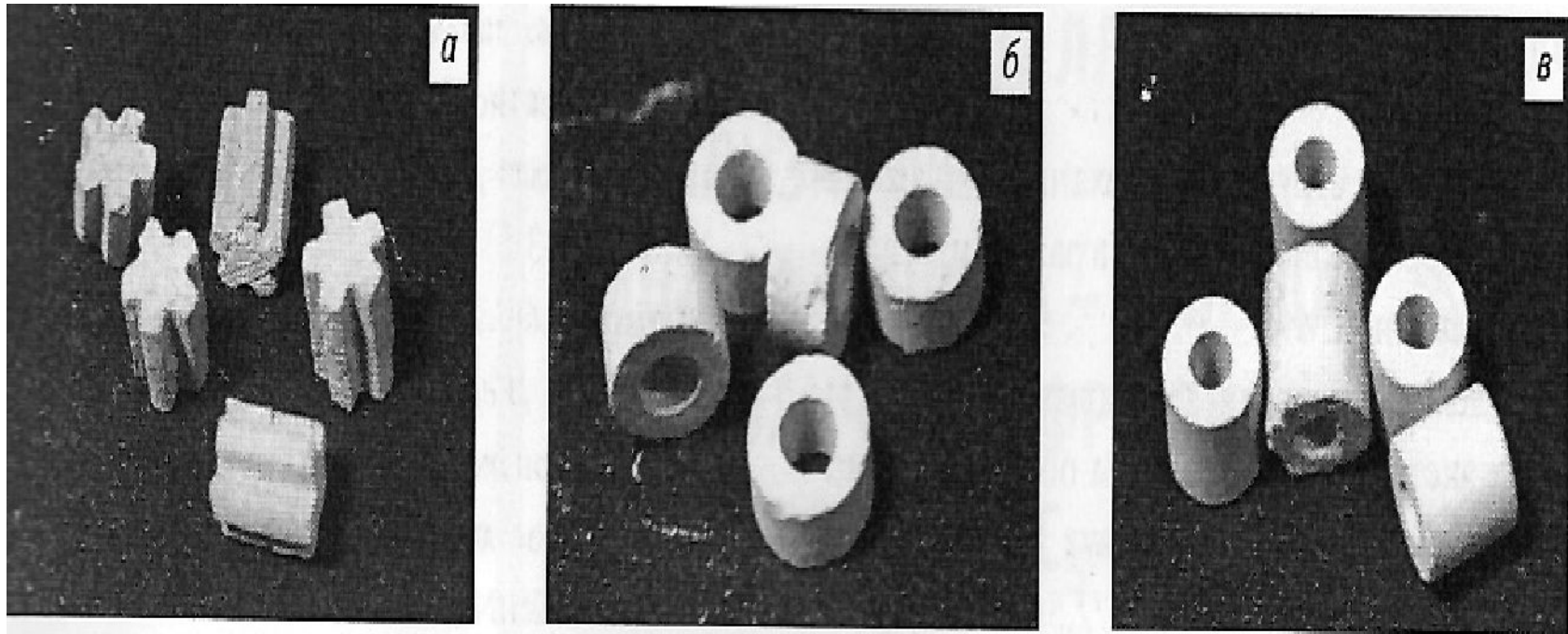


Рис. 3. Энергосберегающие типоразмеры ЖМК: а – «звезда» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5 \text{ мм}$;
б – «трубка» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5 \text{ мм} / \varnothing_{\text{дорна}} 2,5 \text{ мм}$; в – «трубка» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5 \text{ мм} / \varnothing_{\text{дорна}} 2,5 \text{ мм}$ фирмы Süd-Chemie

Размерный эффект в катализе.

Эффект общей поверхности

Увеличение концентрации граничных атомов

Увеличение дефектности, появление новых дефектов

Влияние формы функции распределения Структура поверхности, Взаимодействие металл-носитель

Реструктуризация под действием адсорбата, Мобильность адсорбата

Промежуточные взаимодействия

Состав поверхности

Перенос заряда в процессе катализа, Заряд наночастицы

Влияние среды

Кинетика на двух центрах

Различное соотношение граней

Катализ на границе (по периметру)

Влияние примесных атомов

Методы приготовления катализаторов, основанные на механическом смешении компонентов

- **подготовка исходных компонентов → смешение → грануляция → сушка и прокаливание гранул**

а) путем непосредственного взаимодействия между твердыми компонентами смеси;

б) при участии газовой фазы;

в) при участии жидкой фазы.

В соответствии с этим методы, относящиеся к рассматриваемому классу, можно разделить на следующие большие группы:

1) смешение сухих компонентов;

2) смешение сухих или гелеобразных компонентов в присутствии жидкой фазы;

3) смешение компонентов, образующих в процессе приготовления газообразные продукты.

Технология производства катализаторов методами смешения

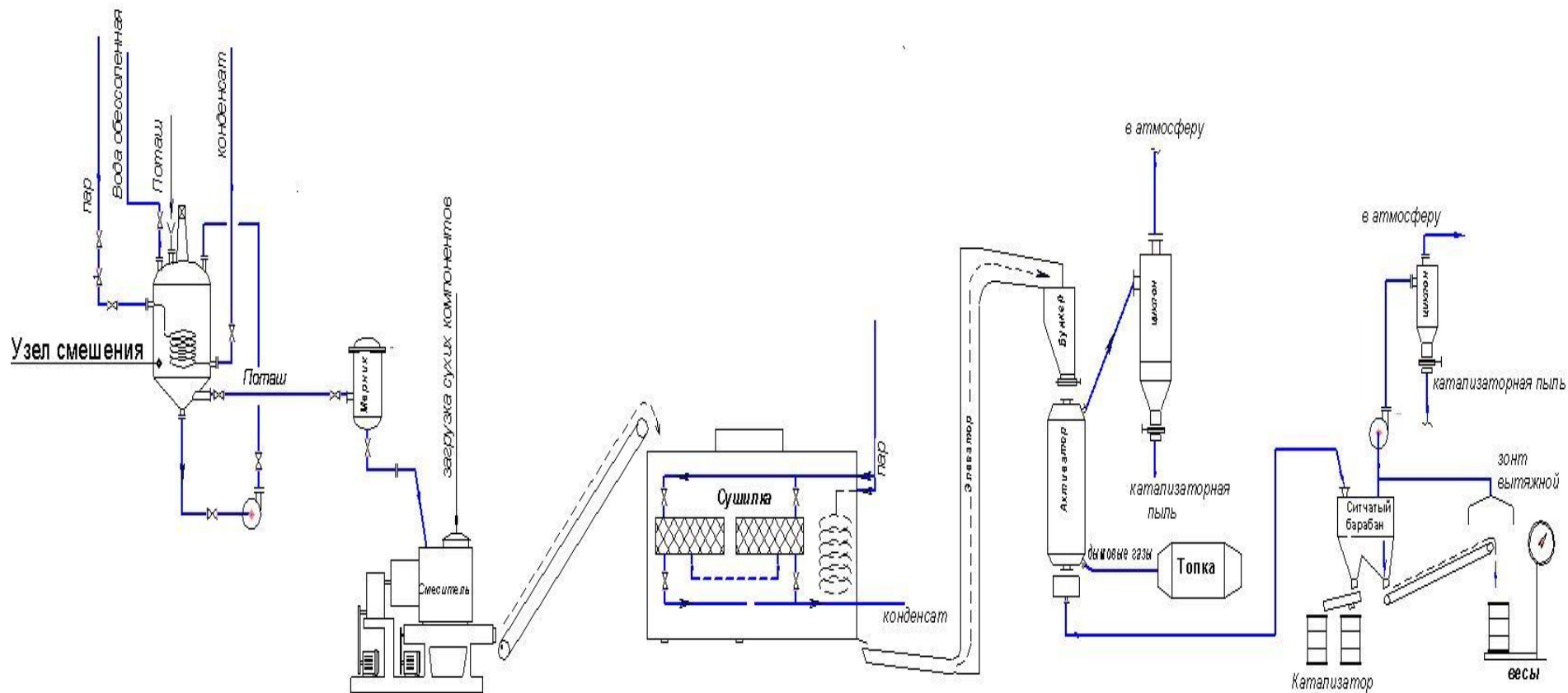


Схема приготовления катализатора

Катализатор КГ-12

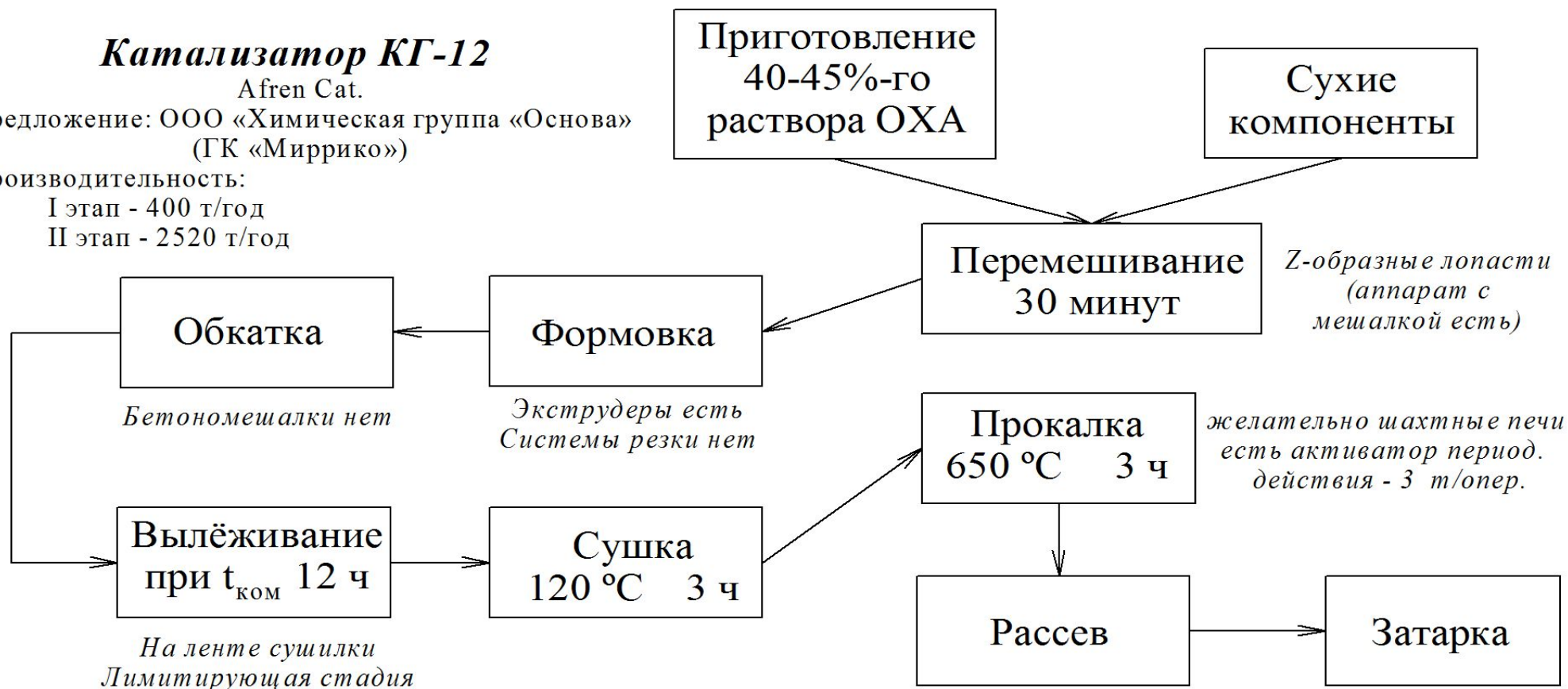
Afren Cat.

Предложение: ООО «Химическая группа «Основа»
(ГК «Миррико»)

Производительность:

I этап - 400 т/год

II этап - 2520 т/год

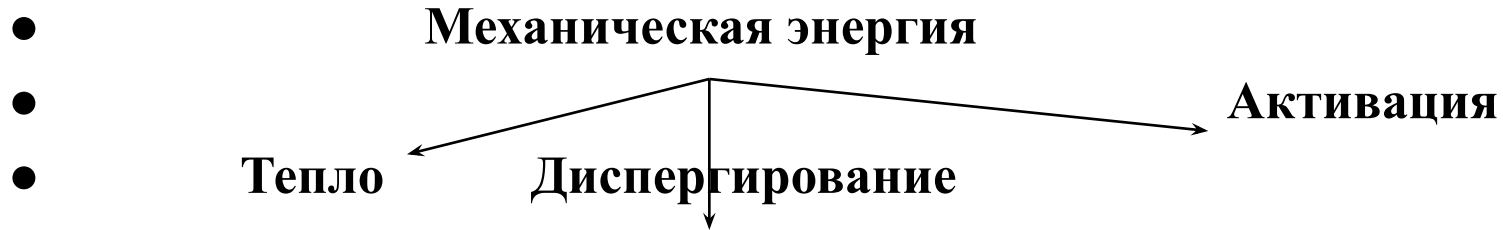


МЕХАНОХИМИЯ

- В основу механохимических методов получения пористых материалов положены принципы физико-химической механики, состоящие в «использовании совместного действия физико-химических и механических факторов для регулирования и оптимизации гетерогенных технологических процессов, а также структурно-механических свойств дисперсных материалов и твёрдых тел различного рода». Согласно этим принципам важными этапами являются предельное разрушение массы на начальных стадиях приготовления и использование ПАВ, предотвращающих агломерацию дисперсных частиц

Механохимия

- Новым для технологии катализаторов и быстро развивающимся направлением модифицирования твердых тел является механические методы их активации—механохимия.
- Механическая энергия, подводимая к твердому телу затрачивается на его диспергирование, переходит в тело или накапливается твердым телом, изменяя его свойства, в том числе и химические



- Доля энергии, переходящая в ту или иную форму, зависит от величины и способа подвода механической энергии к твердому телу (трение, статистическая или динамическая нагрузка), свойств и размера твердых тел, температуры и.т.д.

-

Механохимия

- **При небольших статистических нагрузках** вся механическая энергия переходит в тепловую.
- **Более сильная статистическая или динамическая нагрузка** (превышающая предел упругости твердых тела), может приводит к классической деформации. Пластическая деформация приводит к смещению тонких слоев кристалла друг относительно друга, причем смещение может проходит по разным механизмам.
- В этом случае механическая энергия также частично переходит в тепловую, но часть энергии накапливается в твердом теле, т.е. приводит к его активации.
-

МЕХАНОХИМИЯ

- **Если механическое воздействие достаточно велико** (значительно превышает предел прочности твердого тела) то происходит разрушение- диспергирование. В этом процессе также часть энергии переходит в тепловую, а другая часть активировывает твердое тело.
- Даже в этом случае, когда вся механическая энергия переходит в тепловую (например – знакопеременных нагрузок не превышающих предела упругости тв.тела) существует определенная разница между подводом тепловой энергии твердому телу за счет передачи механической энергией и за счет его термического нагрева.
- **Нагрев твердого тела приводит к возбуждению всех узлов кристаллической решетки.** С помощью механической обработки энергия передается только по месту соприкосновения. При термической обработке имеет место медленного подъема температуры. При механической происходит быстрый импульсивный подъем температуры в местах контакта трущихся или соударяющихся тел, за которым следует быстрое охлаждение (не успевают протекать вторичные процессы).
- Накопленная, во время механического воздействия, энергия увеличивает потенциал твердого тела.

Время релаксации

- Время релаксации этого потенциала может длиться секунды или годы.
- **1. Короткая время релаксации** – тепловой энергии. При механической обработке в местах контакта и трещинах развивается высокая температура, давление- разрушается кристаллическая структура, наблюдается выделение газов (монокристаллические карбонаты, щелочно-галлоиды).
- Оксиды- наличие оксидной пленки затрудняет протекание химической реакции. При механохимии пленка разрушается, на обновленной поверхности протекают химические реакции.
- **2. Эффекты, которые сохраняются достаточно длительное время.**
- Образование новой поверхности (диспергирование);
- Сдвигание напряжения в решетке (образование дефектов);
- Образование твердых продуктов механохимической реакцией.
- **3. Долгоживущие эффекты.**
- Образование новой фазы

Метод термохимической активации кристаллических веществ

- Фазовые превращения кристаллических гидроксидов при их нагреве определяются особенностями протекания двух основных процессов: удалением ОН-групп и переходом кристаллической структуры гидроксида через аморфную фазу в кристаллическую структуру оксида. При обычных скоростях нагрева указанные процессы сопряжены.
- Оказалось, что эти стадии можно разнести по температурам, если проводить процессы дегидратации в условиях, далеких от равновесия. Одним из таких методов является термохимическая активация (ТХА) кристаллических гидроксидов. В рамках данного метода дегидратация в неравновесных условиях обеспечивается:
 - высокой скоростью нагрева ($\geq 1000^\circ/\text{мин.}$) гранул гиббсита до температуры реакции;
 - мягкими температурными условиями активации - температура в зоне реакции близка к температуре фазового превращения гидроксид-оксид;
 - поддержанием на определенном уровне парциального давления паров воды в газовой фазе;
 - быстрым охлаждением («закаливанием») продуктов активации до температуры окружающей среды.

Термохимическая активация

- Таким образом, можно заключить, что термохимическая активация твердых веществ - процесс извлечения в неравновесных условиях при нагревании из устойчивой кристаллической структуры некоторых ее элементов или замены их другими, не свойственными исходному веществу, с формированием метастабильных структур твердой фазы, обладающих повышенной энергией и реакционной способностью.

Работа катализатора

- Согласно современным представлениям, катализатор образует комплекс с реагирующими молекулами, стабилизируемый химическими связями. После перегруппировки этот комплекс диссоциирует с высвобождением продуктов и катализатора. Для мономолекулярной реакции превращения молекулы X в Y весь этот процесс можно представить в виде
- $X + \text{Кат.} \rightarrow X\text{-Кат.} \rightarrow Y\text{-Кат.} \rightarrow Y + \text{Кат.}$
- Высвободившийся катализатор вновь связывается с X, и весь цикл многократно повторяется, обеспечивая образование больших количеств продукта - вещества Y.

Формирование рабочей поверхности катализатора

- Окончательные свойства катализаторов формируются под действием реакционной среды. Изменения состава катализаторов в процессе реакции могут быть следующими:
- * **химические изменения, приводящие к фазовым превращениям активного компонента;**
- * **изменения объемного состава без фазовых превращений;**
- * **изменения состава поверхностного слоя катализатора.**

Воздействие реакционной среды может привести к изменению соотношения компонентов, входящих в состав катализатора, а также к растворению новых компонентов или частичному удалению старых.

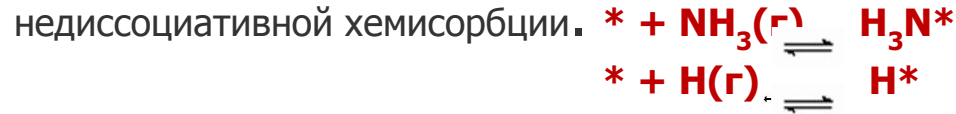
Механизм каталитических реакций

- Химическая реакция включает ряд элементарных процессов, которые могут протекать последовательно или параллельно. Эти процессы начинаются и заканчиваются при минимуме свободной энергии компонентов (реагентов, интермедиатов и продуктов), а каждый элементарный процесс проходит через состояние с максимумом свободной энергии (переходное состояние). Для определения механизма необходимо определить элементарные процессы. Таким образом определяются интермедиаты. Нужно также знать природу (энергетику, структуру, распределение зарядов) переходного состояния. Особенность механизма в гетерогенном катализе - это то, что он включает реакции между сорбированными веществами и активными центрами, реакции между адсорбатами и процессы регенерации активных центров по типу цепной реакции.

Элементарные процессы в гетерогенном катализе

Не существует общепринятой классификации элементарных процессов гетерогенного катализа.

- ***Адсорбция-десорбция** включает процессы физической адсорбции, а также



- ***Диссоциативная адсорбция** и ее противоположность, **ассоциативная десорбция**.

- $2^* + \text{CH}_4(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + \text{H}^*$ Можно предположить, что метан реагирует или из газовой фазы, или из физосорбированного состояния

- ***Диссоциативная поверхностная реакция** и ее



- ***Сорбционное внедрение** — это аналог процесса внедрения лиганда в координационной химии. Следующий элементарный процесс, происходящий на одном или, как показано, на двух центрах,



- Следующий элементарный процесс, происходящий на одном или, как показано, на двух центрах, называется



- **механизмом Риделя** или **Риделя-Эля**:



- D₂ можно рассматривать и как некую разновидность слабо



- адсорбированного состояния

Номенклатура поверхностных интермедиатов

$*\text{CH}_3$	моноадсорбированный метан
$*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-моноадсорбированный пропан
$*\text{OCH}_2\text{CH}_3$	О-моноадсорбированный этанол
$*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2-моноадсорбированный этанол
$* =\text{CH}-\text{CH}_3$ или $(*)_2\text{CH}-\text{CH}_3$	1,1-диадсорбированный этан
$* =\text{NH}$ или $(*)_2\text{NH}$	диадсорбированный аммиак
$*\text{COCH}_3$	1-моноадсорбированный ацетальдегид

Номенклатура каталитических реакций

- В общем случае название каталитической реакции может образовываться добавлением прилагательного "каталитическая" к обычному химическому названию реакции, например **каталитическое гидрирование** (или, если требуется внести ясность, **гетерогенное каталитическое гидрирование каталитическое гидрообессеривание, каталитическое окислительное дегидрирование, каталитическая стереоспецифическая полимеризация....**

Предполагаемые стадии детального механизма реакции

1	$A + S \leftrightarrow AS$	K_1	Адсорбция А на свободных активных центрах катализатора S
2	$AS + H_2 \rightarrow BS$	K	Взаимодействие адсорбированной формы AS с молекулярным водородом
3	$BS \leftrightarrow B + S$	K_2	Десорбция промежуточного продукта с поверхности катализатора. Освобождение активного центра
	$A + H_2 \rightarrow B$		Суммарная стехиометрическая реакция, получаемая суммированием стадий 1-3

Поскольку скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной, лимитирующей стадии, уравнение скорости запишется в виде

$$R = k[AS]P_{H_2}$$

- где $[AS]$ - концентрация адсорбированной формы вещества А на поверхности катализатора, выражаемая обычно в долях единицы, P_{H_2} - парциальное давление водорода в газовой смеси, окружающей частицу катализатора, k - константа скорости

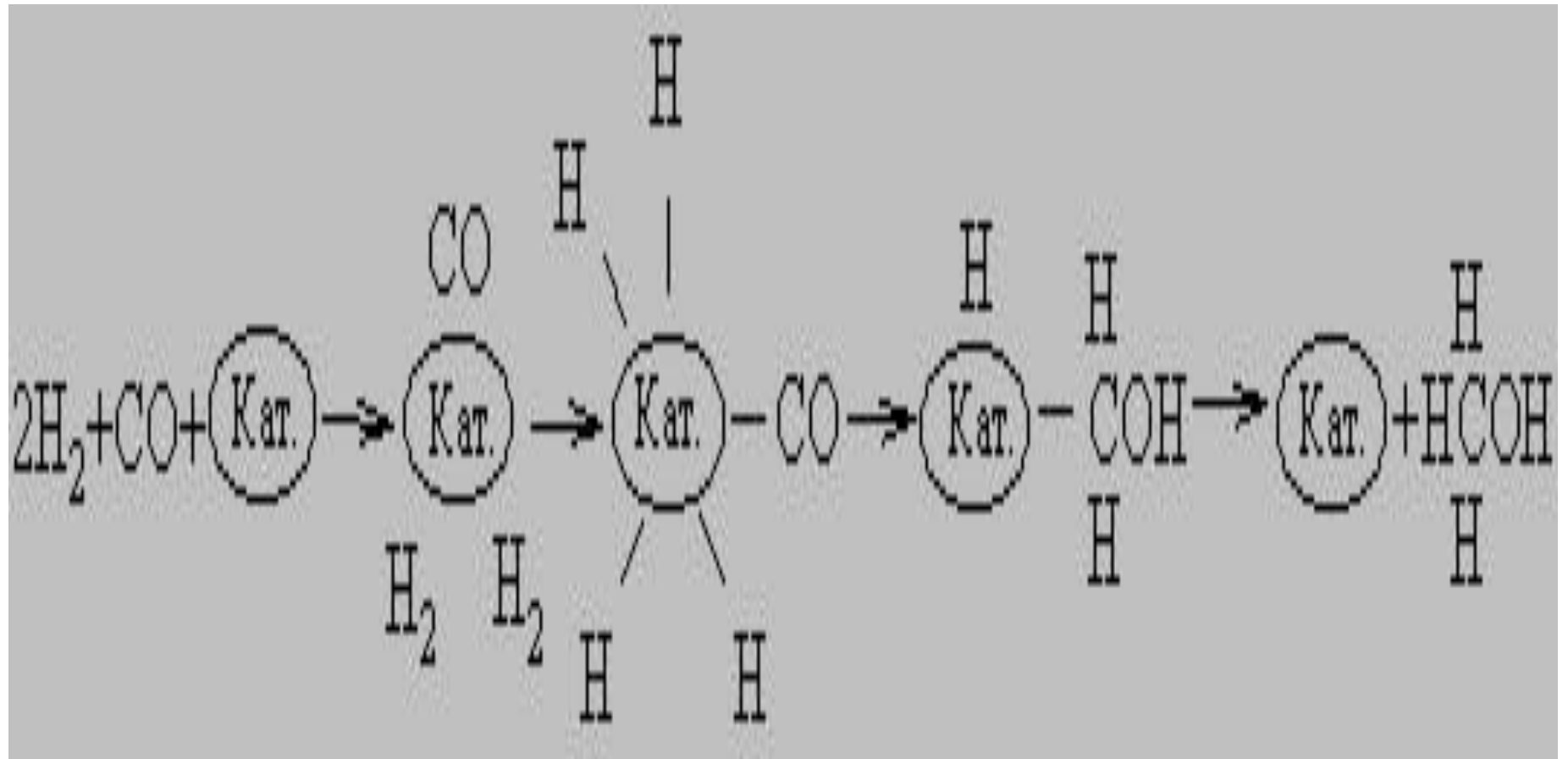
$$K_1 = \frac{[AS]}{P_A[S]}$$

$$K_3 = \frac{P_B[S]}{[BS]}$$

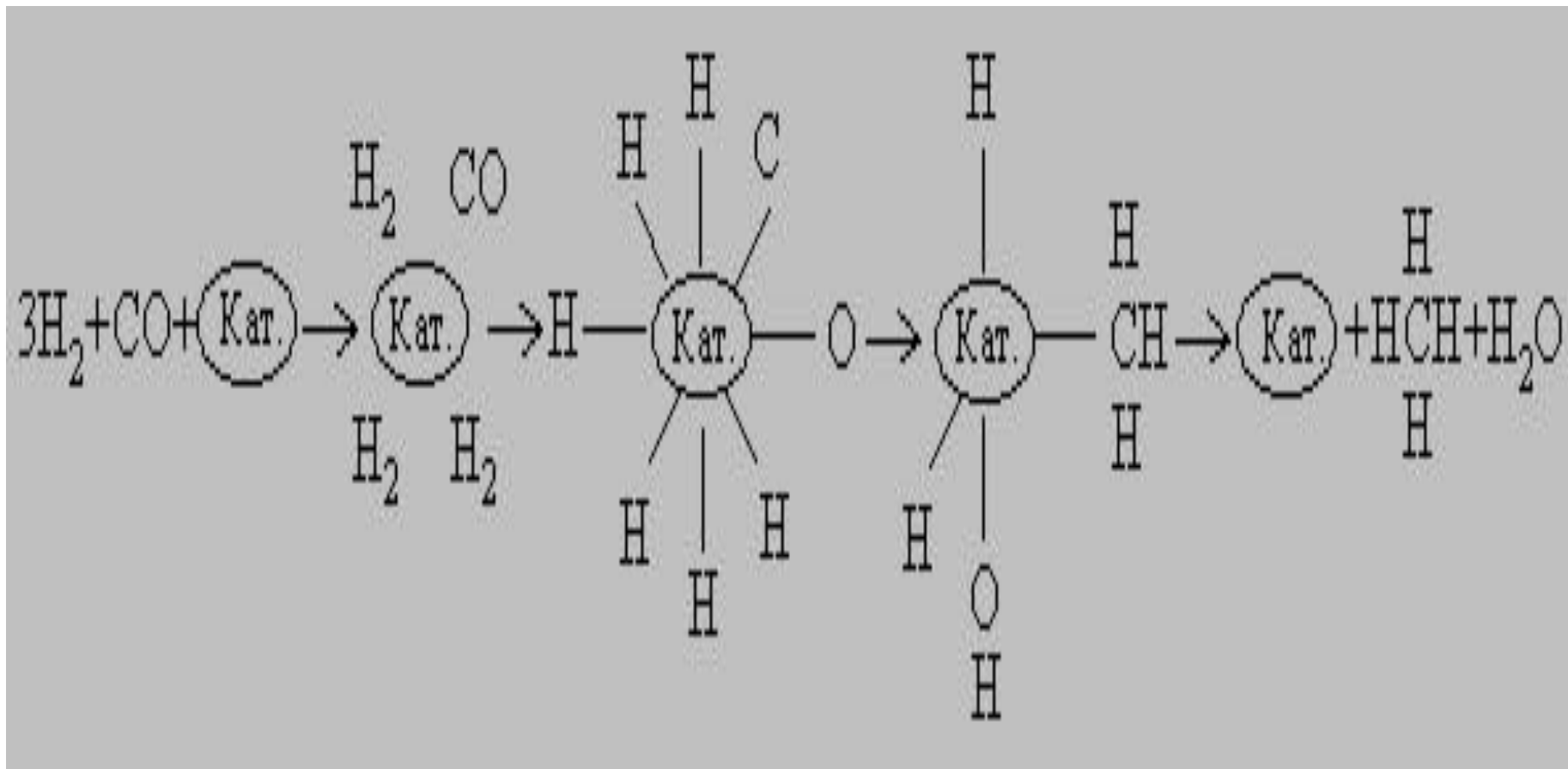
$$[S] + [AS] + [BS] = 1$$

$$R = \frac{kK_1 P_A P_{H_2}}{1 + K_1 P_A + (1/K_3) P_B}$$

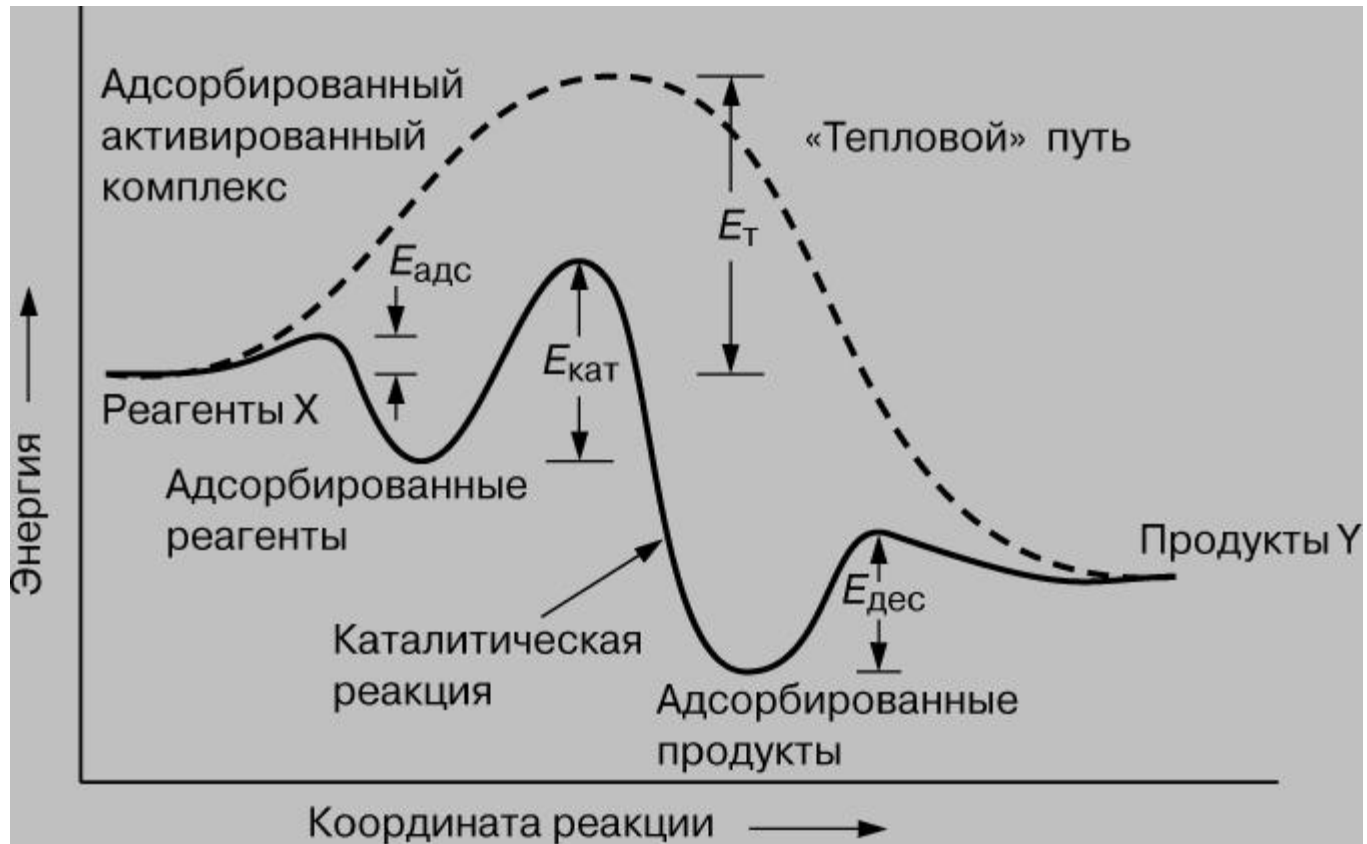
Вначале молекулы CO и H₂ адсорбируются на поверхности **медного** катализатора. Затем молекулы CO образуют с катализатором химические связи (происходит хемосорбция), оставаясь в недиссоциированной форме. Молекулы водорода также хемосорбируются на поверхности катализатора, но при этом диссоциируют. В результате перегруппировки образуется переходный комплекс H-Кат.-CH₂OH. После присоединения атома Н комплекс распадается с высвобождением CH₃OH и катализатора



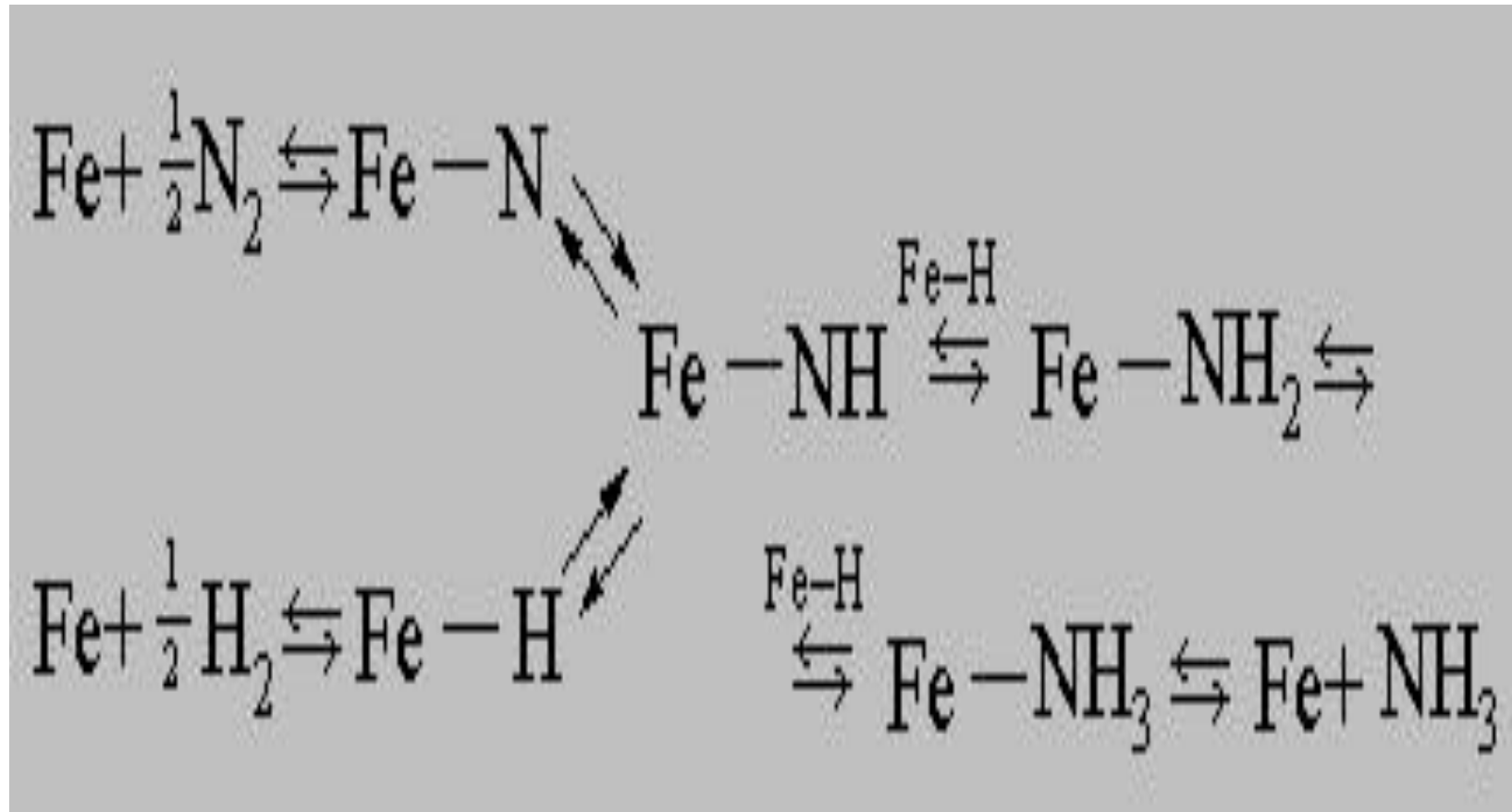
В присутствии никелевого катализатора как CO, так и H₂ хемосорбируются на поверхности в диссоциированной форме, и образуется комплекс Кат.-CH₃. Конечными продуктами реакции являются CH₄ и H₂O:



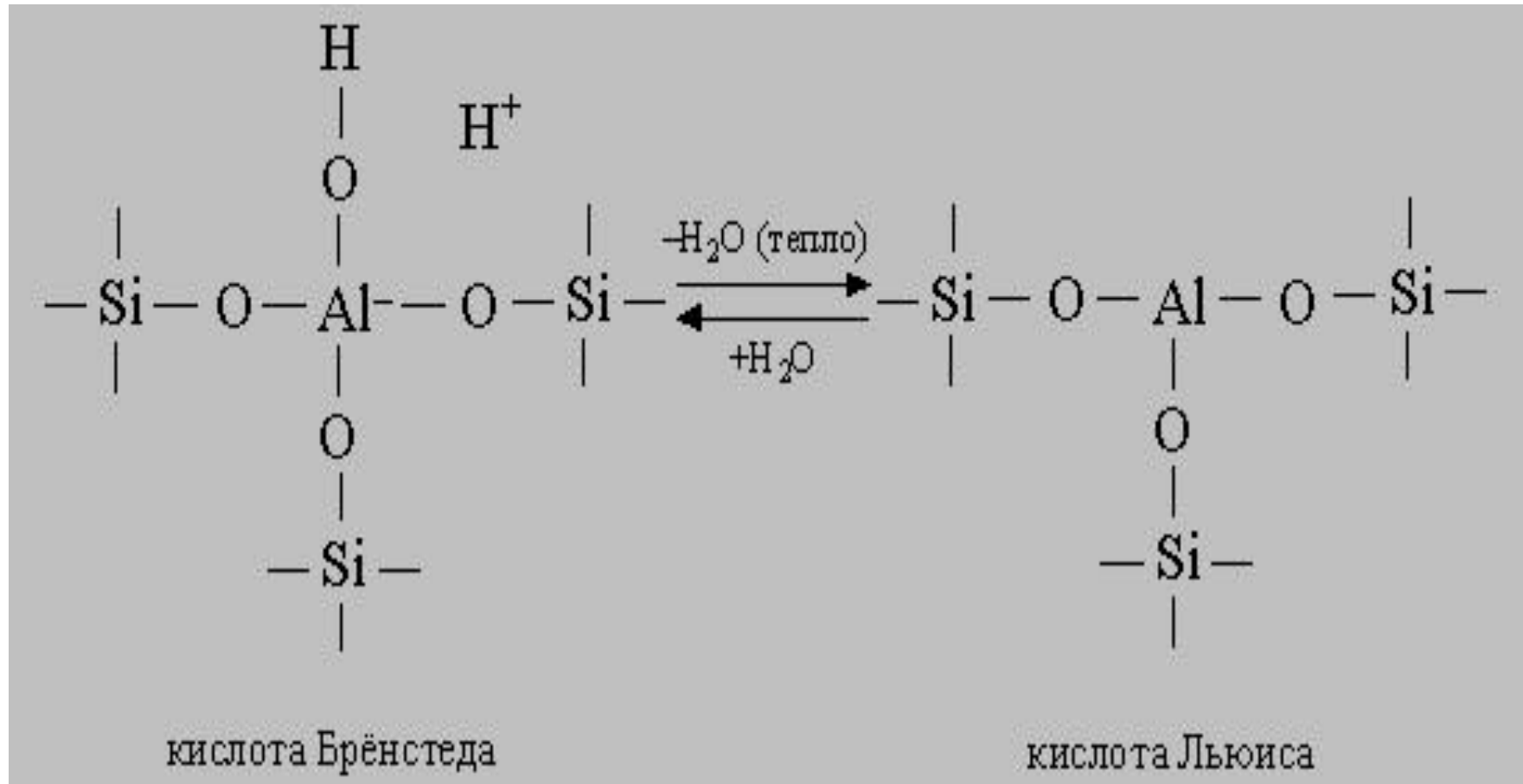
Работа катализатора



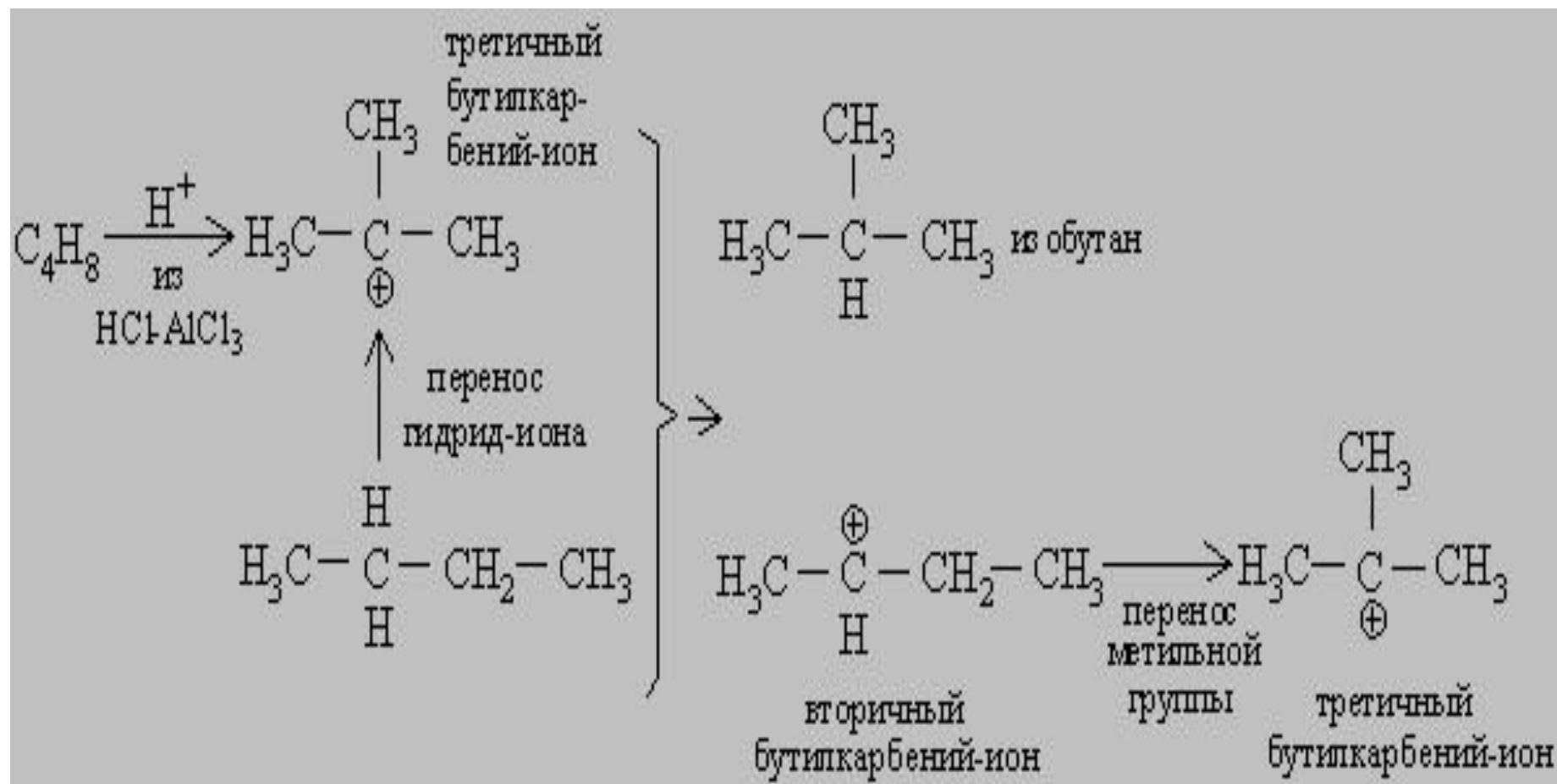
Азот весьма инертное вещество. Для разрыва связи N-N в его молекуле необходима энергия порядка 200 ккал/моль. Однако азот связывается с поверхностью железного катализатора в атомарном состоянии, и для этого нужно всего 20 ккал/моль. Водород связывается с железом еще более охотно. Синтез аммиака протекает следующим образом:



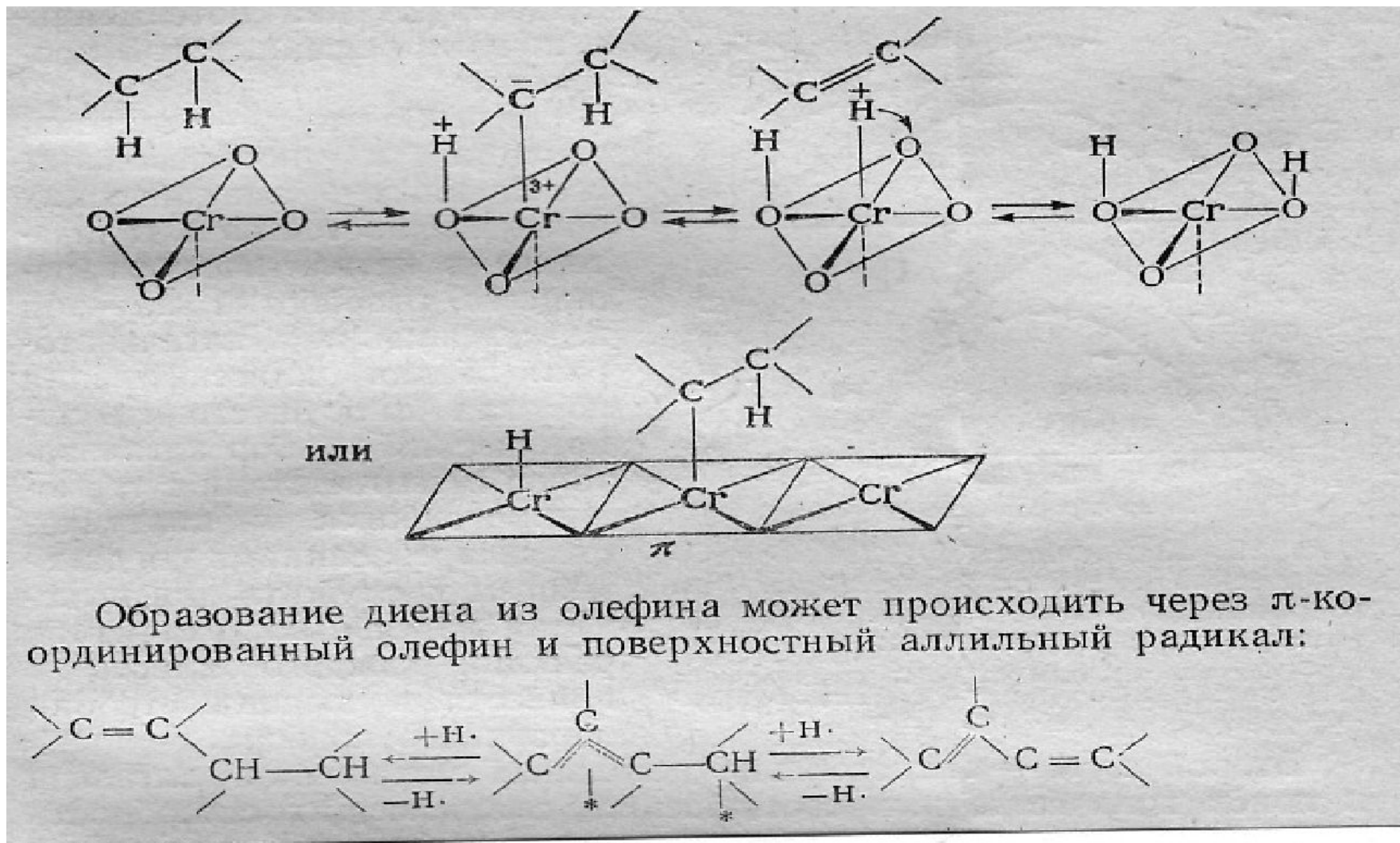
Активность таких катализаторов, как алюмосиликаты, применяющихся при крекинге нефти, определяется присутствием на их поверхности кислот Бренстеда и Льюиса. Их структура аналогична структуре кремнезема (диоксида кремния), в котором часть атомов Si^{4+} замещена атомами Al^{3+} . Лишний отрицательный заряд, возникающий при этом, может быть нейтрализован соответствующими катионами. Если катионами являются протоны, то алюмосиликат ведет себя как кислота Бренстеда



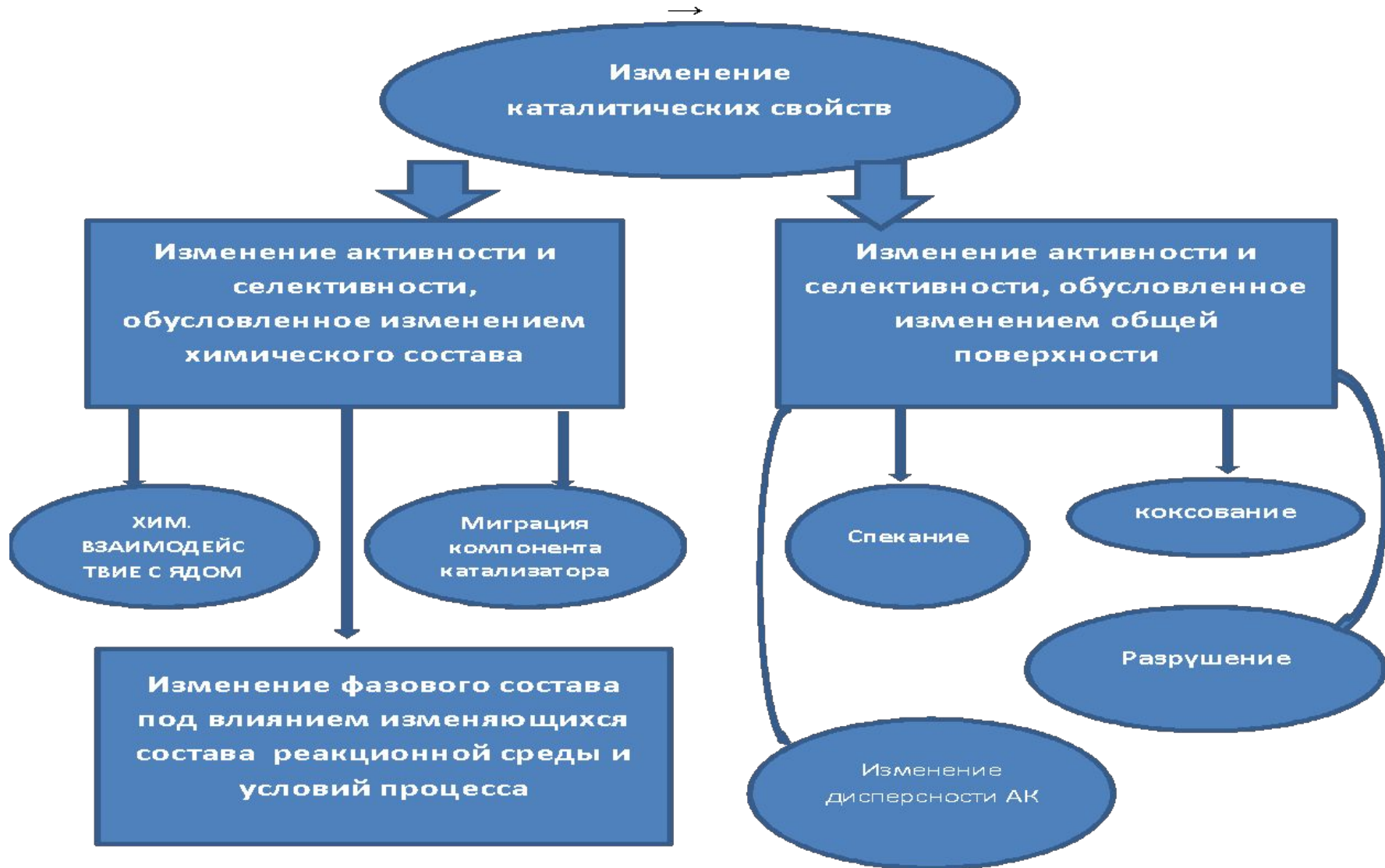
Активность кислотных катализаторов обуславливается их способностью реагировать с углеводородами с образованием в качестве промежуточного продукта карбений-иона.



Дегидрирование парафинов на поверхности АЦ



Причины дезактивации катализаторов



Общее изменение активности катализатора

```
graph TD; A[Общее изменение активности катализатора] --> B[Изменения истинной и условной удельной активности, обусловленные изменением химического состава*]; A --> C[Изменения наблюдаемой активности, обусловленные изменением структуры (общей поверхности, поверхности активного компонента и степени их использования)];
```

Изменения истинной и условной удельной активности, обусловленные изменением химического состава*

Изменения наблюдаемой активности, обусловленные изменением структуры (общей поверхности, поверхности активного компонента и степени их использования)

*Самахов А.А., Зайдман Н.М., Буянов Р.А. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации.- Новосибирск: Наука, 1976.-108с.

Изменения истинной и условной удельной активности, обусловленные изменением химического состава*



*Самахов А.А., Зайдман Н.М., Буянов Р.А. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации.- Новосибирск: Наука, 1976.-108с.

Изменения наблюдаемой активности, обусловленные изменением структуры (общей поверхности, поверхности активного компонента и степени их использования)

**Понижение
дефектности
кристаллов и
рекристаллизация**

**Изменение
дисперсной
структуры
активного
компонента**

**Загрязнение
катализаторов
химическими
примесями**

**Закоксование
катализаторов**

спекание

Время, в течение которого активность снижается до столь низкого уровня, что требуется замена катализатора или его регенерация («время жизни катализатора»), зависит от типа процесса и условий его проведения

Так, при крекинге нефти время жизни катализатора составляет величину порядка нескольких секунд, а для катализаторов синтеза аммиака или риформинга - не менее одного года.

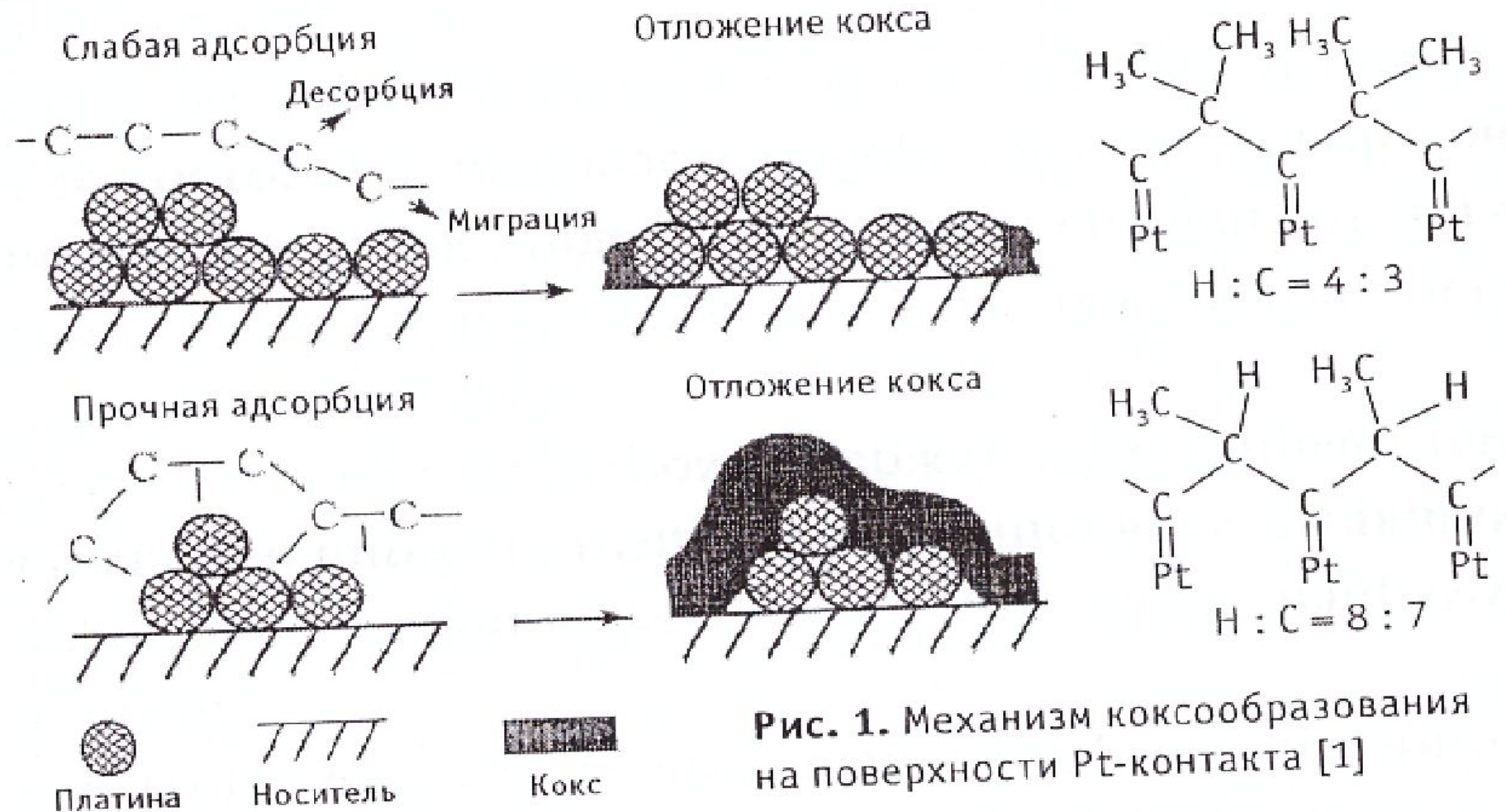
Если время, в течение которого катализатор полностью дезактивируется, мало, то требуется его непрерывная регенерация, что, в свою очередь, приводит к тому, что используется реактор либо с псевдоожиженным, либо с движущимся слоями.

С другой стороны, если время жизни катализатора составляет год или более, то целесообразно использовать реактор с неподвижным слоем катализатора. Если при этом катализатор недорог, его выгружают и заменяют на новый, в противном случае необходима его регенерация.

Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Окислительная регенерация катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1987, 144 с.

Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. М.: Химия, 1989, 280 с.

По литературным данным, **полное подавление активности катализатора происходит при концентрации кокса на платине от**



Деактивация металлических катализаторов

Агрегация кристаллитов платины. Свежий катализатор содержит кристаллиты платины размером от 1 до 20 Å. В отработанном - достигают до 200÷300 Å.

- спирты с кислотными центрами ведут себя подобно основаниям. Допускается реакции восстановления с выделением воды или замещение гидроксильной группы на «меркаптогруппу» (-SH) за счет взаимодействия паров спирта с сероводородом с образованием тиолов по реакции: $\text{ROH} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{RSH} + \text{H}_2\text{O}$.
- Отравляющее действие воды платиновых катализаторов на носителях с кислотными центрами многими исследователями.
- Источником отравления могут служить металлы или соединения, восстанавливающийся до металлов в условиях реакции, блокируя поверхность платины. Механизм отравления установлен для мышьяка, меди, свинца и железа. Отравление протекает медленно, практически необратимо, в основном влияет на срок службы катализатора.

- Соединения фосфора являются сильными ядами, их попадание возможно из добавок к смазочным маслам, используемых в насосах и других механизмах.
- Аммиак, сорбируясь на кислотных центрах алюмоплатинового катализатора, снижает его активность в реакциях изомеризации.
- $Pt + H_2S = PtS + H_2$ Сера образует с платиной устойчивые сульфиды

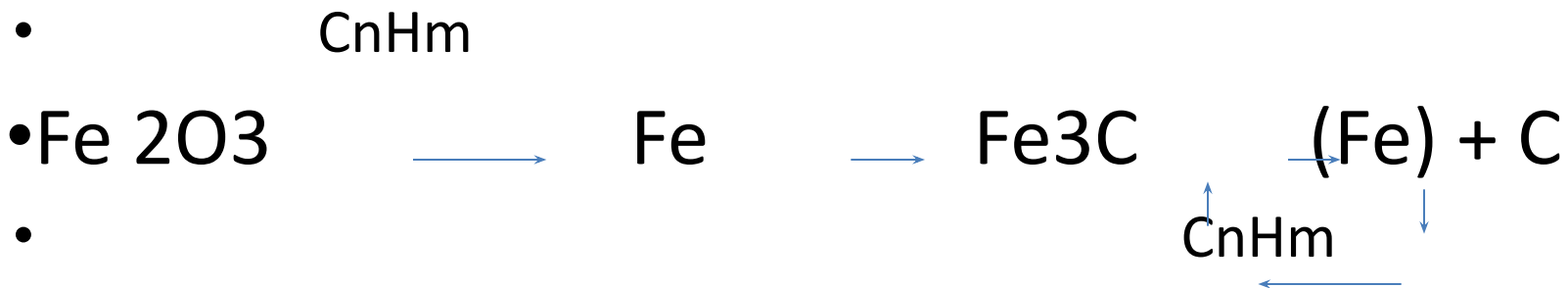
Блокировка поверхности коксом

Аморфный: $C/H = 0,5-1,0$; T удаления $500-550\text{ C}$

Графитизированный: $C/H = 1,5-2,0$; T удаления $800-900\text{ C}$

Пример:

- Механизм карбидного цикла - Образование и распад карбида



- Накопление кокса будет наблюдаться, если скорости его образования выше скоростей реакции его удаления.

-

Примеры дезактивации промышленных катализаторов

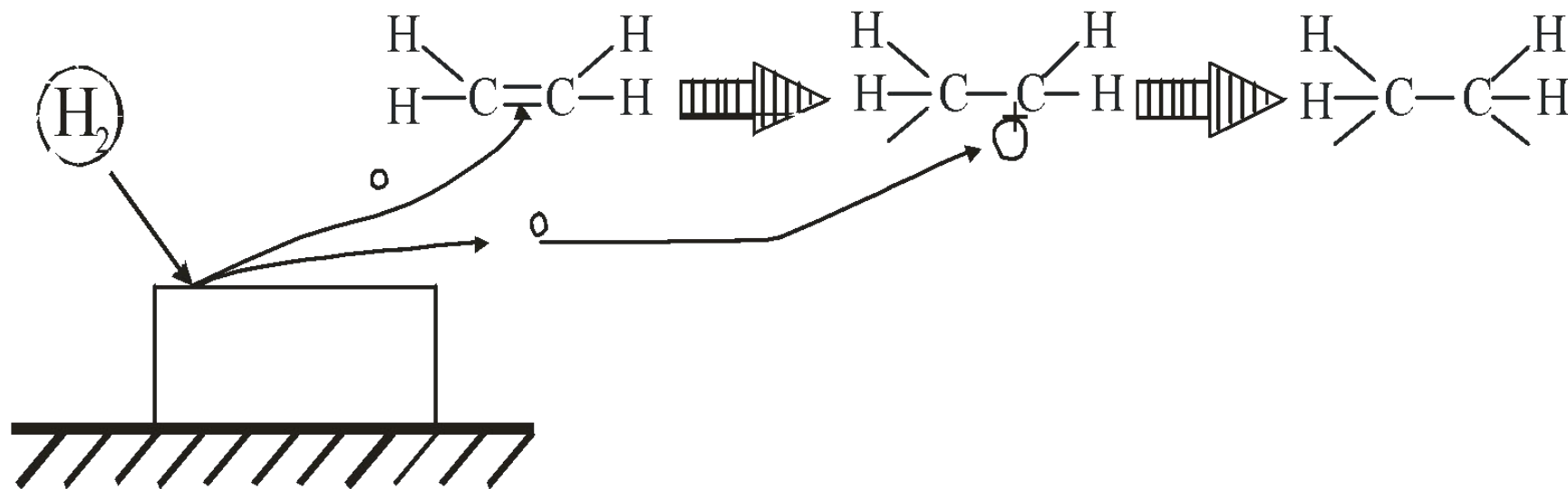
- Катализаторы оксихлорирования этилена дезактивируются за счет формирования низкоплавких комплексов меди. Изменение химического и фазового состава катализатора приводит к слипанию частиц. Более устойчивые катализаторы синтезируются с добавлением к хлориду меди хлорида магния.
- Дезактивация Железоокисных катализаторов дегидрирования олефинов и алкилароматических углеводородов:
 - -Коксование, сернистые соединения блокировка АЦ (Сульфидов железа и калия $K_2S + H_2O \leftrightarrow KSH + KOH$)
 - Хлор изменение химического состава с образованием соединений промотирующих разрыв С-С связи (крекинг-Хлорид железа), образования легколетучих, легкоплавких соединений с компонентами катализатора – KCl .

Способы реактивации (регенерации)

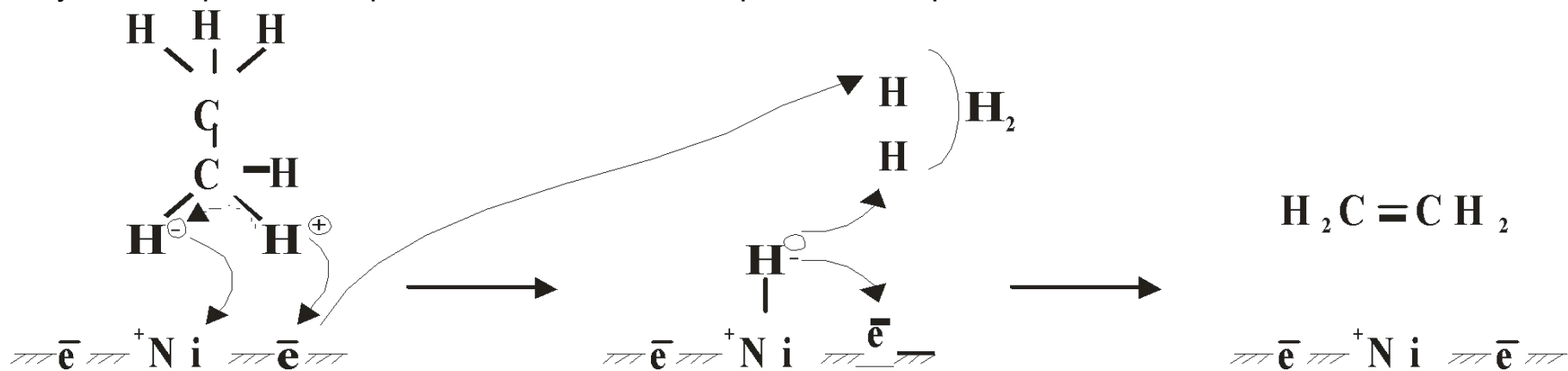
- Способ низкотемпературного выжигания кокса с активной поверхности катализатора озоном, растворенным в сверхкритическом флюиде (в CO_2) Давление смеси $\text{O}_3/\text{СК}-\text{CO}_2$ составляло 15-18 Мпа, температура 50С).

Гидрирование этилена

На первом этапе свободный протон стремится к связи с повышенной концентрацией электронов и разрывает одну связь между атомами углерода, образуя новую связь C-H, а на втором этапе гидрид-ион нейтрализует положительный заряд карбокатиона и образует вторую связь C-H.



Реакция дегидрирования имеет тот же механизм, что и реакция гидрирования, только идущая в обратном направлении. Каковы же причины этой реакции?



Повышение температуры до 400°C , во-первых, приводит к активации насыщенной молекулы-реактанта, во-вторых, происходит увеличение энергии кристалла, сопровождающееся увеличением амплитуды колебаний как решеточных катионов, так и электронов-анионов. В определенный момент времени возникает электрический диполь, состоящий из положительно заряженного катиона, являющегося узлом кристаллической решетки металла, и отрицательно заряженного электрона (схема 43). Электрон-анион, обладая основными свойствами, оттягивает и отрывает протон от $\text{C}-\text{H}$ группы насыщенной молекулы с образованием атома водорода, при этом в молекуле происходит перераспределение электронной плотности в соседних связях $\text{C}-\text{H}$, которое способствует формированию структуры подобной гидрид-иону H^- , который сразу же взаимодействует с катионом никеля, отделяясь от атома C . Далее гидрид-ион распадается на атом водорода и электрон, который занимает свою вакансию в решетке кристалла. В результате образовалась молекула водорода и молекула алкена. Поверхность металла вернулась в исходное состояние.