

**ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ
О КАТАЛИЗЕ
И КАТАЛИЗАТОРАХ**

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 1 Краткая теория катализа**
- 2 Требования, предъявляемые к катализаторам**
- 3 Стадии каталитических реакций**
- 4 Краткая характеристика каталитических реакций**

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

Катализ – многостадийный физико-химический процесс избирательного механизма и скорости термодинамически возможных химических реакций веществом-катализатором, образующим с участниками реакций промежуточные химические соединения

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

Различают

- 1 Положительный катализ – увеличение скорости реакции под влиянием катализатора.
- 2 Отрицательный катализ – уменьшение скорости химического превращения (ингибирование).

Под **катализом** подразумевают преимущественно только положительный катализ

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

Особенности катализа

1 Сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий

2 Катализатор не расходуется в процессе катализа

3 Катализ не связан с изменением свободной энергии катализатора

4 Катализатор не может влиять на термодинамическое равновесие химической реакции

5 Специфичность действия катализатора

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

По характеру химического взаимодействия катализатора с реагирующими веществами

- **Кислотно-основный** (промежуточные активные частицы - ионы, катализатор инициирует их за счет передачи протонов (кислоты, основания)
- **Окислительно-восстановительный** (промежуточные частицы радикалоподобные нейтральные образования, связанные с активными центрами катализатора полярными связями, взаимодействие – переход электронов от молекулы катализатора к молекуле вещества (металлы и полупроводники – оксиды, сульфиды, комплексные соединения)

Классификация по агрегатному состоянию

- **Гомогенный катализ** (катализатор и реагенты в одной фазе)
- **Гетерогенный катализ** (катализатор и реагент включают несколько фаз)

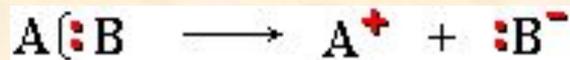
КРАТКАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

По природе промежуточного взаимодействия реагирующих веществ и катализаторов

- 1 **Гомолитический катализ** - по гомолитическому механизму, когда каждый атом получает по одному электрону, из общей пары образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. Такие частицы называются *свободными радикалами*.



- 2 **Гетеролитический катализ** – по гетеролитическому механизму, когда при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома. В результате образуются разноименно заряженные ионы - *катион* и *анион*. Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют *карбокатионом*, а анион - *карбанионом*.



- 3 **Бифункциональный катализ** – включает оба типа химического взаимодействия

СВОЙСТВА И ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КАТАЛИЗАТОРАМ

- 1) Высокая каталитическая активность (разность скоростей химических реакций с и без катализатора с учетом доли объема реакционного пространства)

$$a_i = v_k - v(1 - \varphi_k)$$

- 2) Достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции (определяется количеством исходного вещества превращенного в целевой продукт ($G_{ц.п.}$) и вступившего в побочные реакции ($G_{п.р.}$))

$$J_k = \frac{G_{ц.п.}}{G_{ц.п.} + G_{п.р.}}$$

- 3) Высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию

- 4) Достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации

СВОЙСТВА И ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КАТАЛИЗАТОРАМ

5) Простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора

6) Оптимальные форма и геометрические размеры, обуславливающие гидродинамические характеристики реактора

7) Невысокие затраты на производство катализатора

8) В обратимых реакциях катализаторы ускоряют достижение равновесия, но не смещают его

9) Ускоряющее действие катализатора проявляется в уменьшении энергии активации химической реакции (изменяет реакционный путь или инициирование цепного механизма химической реакции)

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

-Физическая дезактивация (спекание) катализатора

происходит под воздействием высокой температуры и водяного пара и при его транспортировке и циркуляции. Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) катализатора, так и активного компонента .

- Химическая дезактивация катализатора обуславливается:

- 1) отравлением его активных центров некоторыми содержащимися в сырье примесями, называемыми ядами;
- 2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или металлоорганическими соединениями, содержащимися в нефтяном сырье.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Под отравлением катализатора понимают снижение или полное подавление его активности в присутствии некоторых веществ

Каталитические яды:

Для катализаторов *каталитического крекинга* –
тяжелые металлы

Для катализаторов *каталитического риформинга* –
соединения серы

Обратимое отравление – если возможно восстановление свойств катализатора (регенерация катализатора)

Необратимое отравление – невозможность восстановления свойств катализатора

ПРОМОТИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Изменение свойств катализатора под действием различных веществ

Промоторы - каталитически неактивные вещества, но повышающие его активность

Модификаторы – если при малых добавках вещества в катализаторе его активность растет, достигает максимума, а затем уменьшается

Критерий модифицирования

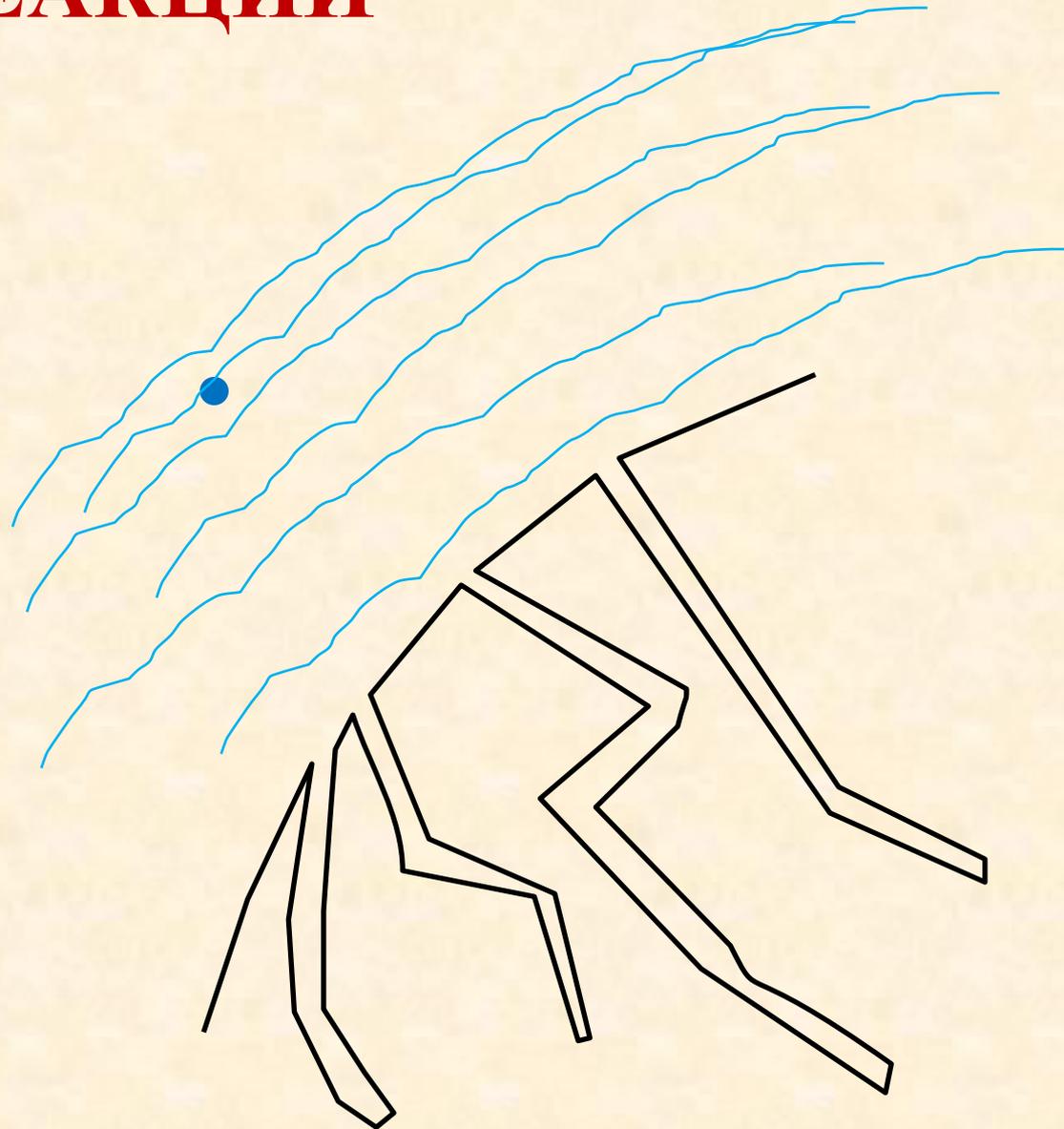
$$R = w_0 \pm \frac{\Delta w_0}{w_0}$$

w_0 – скорость реакции на катализаторе без добавки

Δw_0 – прибавка к скорости в результате действия добавки

СТАДИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- 1 Эффективная внешняя диффузия реагентов из ядра потока к поверхности зёрен катализатора (внешняя диффузия);
- 2 Диффузия реагентов в поры катализатора (внутренняя диффузия);
- 3 Хемосорбированная адсорбция одного или нескольких компонентов реакционной смеси на поверхности катализатора;



СТАДИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4 Химическая реакция на поверхности катализатора

5 Десорбция продуктов катализа (и регенерация активного центра катализатора).

6 Диффузия продуктов катализа в порах катализатора.

7 Диффузия продуктов катализа от внешней поверхности катализатора в газовый (жидкостной) поток.



КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакция	Целевой продукт	Важнейший катализатор
<u>Кислотно-основные реакции</u>		
Каталитический крекинг	Моторные топлива	Цеолитсодержащие, алюмосиликаты
Изомеризация	Изобутан	Платина на хлорированном оксиде алюминия или сульфатированный оксид циркония
Алкилирование	Изопарафины	HF, H ₂ SO ₄ , твердокислотные на цеолитах
<u>Окислительно-восстановительные реакции</u>		
Гидроочистка	Нафтеновые и парафиновые углеводороды	Кобальтомолибденовые, никелемолибденовые (оксиды и сульфиды)
Дегидрирование	Ароматические углеводороды	Платина, никель
<u>Смешанные реакции</u>		
Риформинг	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Платина, рений на окиси алюминия
Гидрокрекинг	Бензин, керосин, дизельное топливо, вакуумный газойль	Кобальт, никель, молибден на цеолитах и оксиде алюминия