

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ И КАТАЛИЗАТОРАХ .....	8
1.1. Катализ в газонефтепереработке .....	8
1.2. Краткая история развития исследований в области катализа и создания катализаторов .....	11
1.3. Понятие о катализе и катализаторах .....	18
1.4. Классификация катализаторов .....	23
1.4.1. Классификация катализаторов по их агрегатному состоянию .....	24
1.4.2. Механизмы каталитических процессов .....	26
1.4.3. Особенности протекания гетерогенных каталитических процессов .....	31
1.5. Формулирование обобщенного квантово-химического принципа .....	34
1.5.1. Структура атомных и молекулярных орбиталей .....	34
1.5.2. Обобщенный квантово-химический принцип .....	37
1.5.3. Запреты на процесс димеризации .....	38
1.5.4. Условия, разрешающие димеризацию молекул этилена .....	40
1.6. Свойства катализаторов .....	43
Глава 2. ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....	59
2.1. Особенности протекания гомогенных каталитических процессов .....	59
2.2. Теория гомогенного катализа. Теория промежуточных соединений .....	60
2.2.1. Теория Е. И. Шпитальского — Н. И. Кобозева и термодинамико- кинетический метод получения уравнений кинетики (без предварительного возбуждения молекул реагентов) .....	61
2.2.2. Принцип стационарных концентраций Боденштейна .....	64
2.2.3. Уравнения кинетики для каталитических процессов с предварительно возбужденными молекулами реагентов. Явление скрытого катализа .....	67
2.2.4. Уравнения кинетики для нестационарных гомогенно-каталитических процессов .....	69
2.3. Кислотный, основной и общий катализ .....	75
2.4. Соотношение Бренстеда — Поляни .....	77
2.5. Координационный окислительно-восстановительный катализ комплексными соединениями .....	79
2.6. Формирование активного состояния комплексного соединения .....	87
2.7. Явление синергизма .....	89
2.8. Кинетика старения комплексных каталитически активных соединений .....	90
2.9. Кинетика катализа комплексными соединениями с участием растворителя .....	93
2.10. Теория переходного состояния в приложении к катализу .....	96
2.10.1. Кинетико-термодинамические уравнения в теории переходного состояния .....	98
2.10.2. Уравнение кинетики для мономолекулярной реакции .....	102
2.10.3. Энтальпия и энтропия активированного состояния .....	103

Глава 3. ВВЕДЕНИЕ В КРИСТАЛЛОХИМИЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ .....	105
3.1. Классификация твердых тел .....	105
3.2. Строение элементарной ячейки .....	107
3.3. Миллеровские обозначения граней элементарных ячеек .....	109
3.4. Приближенные правила кристаллохимии .....	110
Глава 4. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА .....	115
4.1. Особенности катализа твердыми катализаторами .....	115
4.2. Теория катализа полиэдрами .....	120
4.2.1. Модель активного центра в твердых катализаторах .....	120
4.2.2. Связь между величиной координационного числа катиона в составе полиэдра и активностью твердого катализатора .....	121
4.2.3. Активность полиэдров в зависимости от числа окисления катиона в их составе .....	123
4.2.4. Зарядность ионов в полиэдре и активность .....	125
4.2.5. Длина связей в полиэдрах одинакового строения и активность .....	127
4.2.6. Активность тетраэдров с разнородными катионами .....	128
4.2.7. Активность тетраэдров с галогенными лигандами .....	128
4.2.8. Асимметрия тетраэдров и активность твердых катализаторов .....	129
4.2.9. Ориентация полиэдров в поверхностном слое катализаторов и активность .....	130
4.2.10. Расчет электрического поля тетраэдра и октаэдра .....	131
4.2.11. Энергия электростатического поля полиэдра и активность .....	134
4.2.12. Активность смешаннолигандных полиэдров .....	136
4.2.13. Нанокатализ .....	138
4.3. Структура решетки твердых катализаторов и активность .....	139
4.3.1. Тип связывания полиэдров в решетке и активность катализаторов .....	140
4.3.2. Каталитическая активность кристаллографических граней .....	141
4.3.3. Активность фаз твердых катализаторов .....	142
4.3.4. Модифицирование катализаторов .....	143
4.3.5. Правила теории катализа полиэдрами .....	144
4.4. Математические основы теории катализа полиэдрами .....	145
4.4.1. Химическая термодинамика координированных систем .....	145
4.4.2. Термодинамическое определение структуры активного полиэдра в катализе .....	147
4.4.3. Термодинамический расчет для определения оптимального состава сложных металооксидных катализаторов .....	150
4.4.4. Старение катализатора, связанное с изменением координационного числа катиона в составе полиэдров .....	154
4.4.5. Кинетика распределения заряда между полиэдрами .....	155
4.5. Адсорбционные теории .....	157
4.5.1. Физическая, химическая и активированная адсорбция .....	157
4.5.2. Адсорбционная теория Лэнгмюра .....	162
4.5.3. Сорбция на энергетически неоднородных поверхностях .....	165
4.5.4. Изотерма полимолекулярной адсорбции. Теория БЭТ .....	168
4.6. Ранние теории катализа .....	169
4.6.1. Теория промежуточных химических соединений .....	170
4.6.2. Теория активных центров Х. С. Тейлора .....	171
4.6.3. Мультиплетная теория катализа А. А. Баландина .....	172

4.6.4. Теория ансамблей Н. И. Кобозева . . . . .	178
4.6.5. Электронная теория катализа . . . . .	183
4.6.6. Математический аппарат электронной теории катализа . . . . .	185
4.6.7. Связь между положением уровня Ферми и адсорбционной способностью поверхности . . . . .	188
4.6.8. Кинетика окисления водорода . . . . .	189
4.6.9. Теория кристаллического поля и поля лигандов . . . . .	191
4.6.10. Радикальная теория катализа . . . . .	192
4.6.11. Межфазный катализ . . . . .	193
4.6.12. Ферментативный катализ . . . . .	194
4.6.13. Асимметрический катализ . . . . .	196
4.6.14. Катализ ионами . . . . .	198
<b>Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ . . . . .</b>	<b>201</b>
5.1. Основные требования к промышленным катализаторам . . . . .	201
5.2. Физические свойства адсорбентов и катализаторов . . . . .	202
5.2.1. Пористость адсорбентов и катализаторов . . . . .	202
5.2.2. Фракционный состав твердых катализаторов . . . . .	203
5.2.3. Плотности твердых катализаторов . . . . .	204
5.2.4. Влагоемкость образцов . . . . .	205
5.2.5. Механическая прочность катализатора . . . . .	205
5.2.6. Термостойкость твердых катализаторов и адсорбентов . . . . .	206
5.2.7. Теплопроводность и теплоемкость твердых катализаторов . . . . .	207
5.3. Каталитические свойства твердых тел . . . . .	208
5.3.1. Основные требования к катализаторам . . . . .	208
5.3.2. Активность твердых катализаторов . . . . .	208
5.3.3. Стабильная активность катализатора . . . . .	210
5.3.4. Регенерация катализаторов . . . . .	211
5.3.5. Воспроизводимость качества катализаторов . . . . .	211
5.4. Методы исследования катализаторов и контроль качества . . . . .	212
5.4.1. Контроль и управление качеством катализатора . . . . .	212
5.4.2. Практические методы исследования катализаторов . . . . .	215
<b>Глава 6. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ . . . . .</b>	<b>220</b>
6.1. Основные способы производства твердых катализаторов . . . . .	220
6.1.1. Синтез катализаторов сплавлением . . . . .	221
6.1.2. Получение коллоидных растворов катализаторов . . . . .	221
6.1.3. Золь-гель метод . . . . .	222
6.1.4. Химические методы приготовления катализаторов . . . . .	223
6.1.5. Синтез катализаторов смешением гидрогелей . . . . .	224
6.1.6. Сухое разложение солей . . . . .	225
6.1.7. Нанесение одних фаз на другие . . . . .	225
6.1.8. Синтез катализаторов прививкой соединений на твердый носитель . . . . .	226
6.1.9. Синтез катализаторов пропиткой носителей . . . . .	228
6.1.10. Механическое перемешивание твердых катализаторов . . . . .	230
6.1.11. Изменение свойств твердых катализаторов ионным обменом . . . . .	231
<b>Глава 7. ПРОИЗВОДСТВО АДСОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ . . . . .</b>	<b>233</b>
7.1. Производство силикагеля . . . . .	233
7.1.1. Золь-гель метод для приготовления силикагеля . . . . .	234

7.1.2. Влияние условий производства силикагелей на их свойства	235
7.2. Производство оксида алюминия	237
7.2.1. Введение	237
7.2.2. Тригидроксиды алюминия и модификации оксида алюминия	238
7.2.3. Структуры модификаций оксида	239
7.2.4. Промышленное производство активного оксида алюминия	241
7.2.5. Свойства оксидов алюминия	242
7.2.6. Синтез оксида алюминия сферической формы	243
7.3. Цеолиты	245
7.3.1. Состав, структура и свойства цеолитов	245
7.3.2. Структура и классификация цеолитов	245
7.3.3. Классификация цеолитов	247
7.3.4. Активность цеолитов при изменении модуля	247
7.4. Технология производства цеолитов	248
7.4.1. Кремнезольный метод производства цеолита	248
7.4.2. Силикатный метод производства цеолита NaY	249
7.4.3. Производство цеолита в редкоземельной форме	250
7.4.4. Производство морденита	252
7.4.5. Кинетика производства цеолита	253
<b>Глава 8. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕОЛИТАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА</b>	<b>257</b>
8.1. Тип промышленных катализаторов крекинга	257
8.2. Технология синтеза шарикового цеолиталюмосиликатного катализатора	258
8.3. Технология синтеза микросферического цеолиталюмосиликатного катализатора	260
8.4. Влияние условий приготовления и обработки катализаторов на их свойства	263
8.4.1. Влияние pH золя на время коагуляции	263
8.4.2. Синерезис гелей	264
8.4.3. Активация гидрогелей	265
8.4.4. Промывка гидрогелей	266
8.4.5. Сушка частиц катализатора	267
8.4.6. Прокаливание частиц	268
8.4.7. Влияние концентрации оксида алюминия в алюмосиликате на его активность	269
8.4.8. Влияние концентрации PZЭУ в цеолиталюмосиликатном катализаторе на его активность	270
8.5. Химизм процесса каталитического крекинга	271
8.6. Механизм каталитического крекинга	274
8.7. Уравнения кинетики для процессов крекинга нефтяных фракций	278
<b>Глава 9. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ</b>	<b>286</b>
9.1. Особенности синтеза катализаторов гидроочистки	286
9.2. Функции катализаторов гидроочистки и химизм реакций	287
9.3. Структура водных растворов солей	290
9.4. Синтез алюмокобальтового катализатора	291

9.5. Производство алюмомолибденового катализатора . . . . .	292
9.6. Производство алюмокобальт-молибденового катализатора . . . . .	293
9.7. Связь активности алюмокобальт-молибденового катализатора с его составом . . . . .	295
9.8. Кинетика гидродесульфирования . . . . .	297
9.9. Производство алюмоникель-молибденового катализатора . . . . .	299
9.10. Производство высокосернистого никель-вольфрамового катализатора . . . . .	300
9.11. Производство цеолитного алюмоникель-молибден-кремнекислородного катализатора . . . . .	302
9.12. Производство цеолит-алюмоникель-молибденового катализатора для очистки средних нефтяных фракций . . . . .	303
9.13. Производство катализатора для очистки керосиновых фракций и дизельного топлива . . . . .	304
<b>Глава 10. ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ . . . . .</b>	<b>306</b>
10.1. Основные реакции гидрирования . . . . .	306
10.2. Производство палладиевого катализатора на носителе . . . . .	307
10.3. Производство бор-алюмопалладиевого катализатора . . . . .	308
10.4. Катализатор гидрирования альдегидов и сложных эфиров . . . . .	310
10.5. Производство катализатора типа оксида кобальта на пемзе . . . . .	310
10.6. Катализатор гидрирования олефинов . . . . .	311
10.7. Производство катализатора дегидрирования <i>n</i> -бутана . . . . .	312
10.7.1. Основы процесса дегидрирования . . . . .	312
10.7.2. Производство катализаторов дегидрирования бутана и изопентана . . . . .	314
10.7.3. Катализатор дегидрирования этилбензола . . . . .	316
10.7.4. Катализатор дегидрирования олефинов . . . . .	316
<b>Глава 11. ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗ-ГАЗА . . . . .</b>	<b>320</b>
11.1. Технология медь-алюминий-цинк-шпинельоксидного катализатора . . . . .	320
11.2. Производство алюмоникелевого катализатора (ГИАП) . . . . .	322
11.3. Производство цинк-хромового катализатора для синтеза метанола . . . . .	323
11.4. Железохромовый оксидный катализатор . . . . .	324
<b>Глава 12. КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ . . . . .</b>	<b>326</b>
12.1. Производство серебряного катализатора . . . . .	326
12.2. Катализатор окисления метанола в формальдегид . . . . .	327
12.3. Ванадий-титановый оксидный катализатор на фарфоровых шариках . . . . .	328
12.4. Технология получения ванадий-вольфрамового оксидного катализатора на носителе . . . . .	329
12.5. Приготовление катализатора закиси меди на оксиде . . . . .	329
12.6. Производство оксида ванадия на носителе . . . . .	330
<b>Глава 13. КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ . . . . .</b>	<b>331</b>
13.1. Химизм процесса риформинга . . . . .	331

13.2. Кинетические схемы процесса риформинга . . . . .	332
13.3. Распределение продуктов при риформинге по реакторам . . . . .	336
13.4. Выбор носителя катализаторов платформинга . . . . .	337
13.5. Механизм влияния добавок металлов на свойства катализатора платформинга . . . . .	339
13.6. Типы катализаторов риформинга . . . . .	340
13.7. Технология приготовления катализатора риформинга . . . . .	341
13.8. Октановые числа бензинов и классов углеводородов . . . . .	346
13.9. Безводородный риформинг бензинов . . . . .	347
<b>Глава 14. КАТАЛИЗ ОРГАНОМЕТАЛЛОСИЛОКСАНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДСТВО . . . . .</b>	<b>350</b>
14.1. Применение органометаллосилоксанов . . . . .	350
14.2. Методы синтеза органометаллосилоксанов . . . . .	351
14.2.1. Синтез органометаллосилоксанов по реакции обменного разложения . . . . .	351
14.3. Технология синтеза алюмофенилсилоксана . . . . .	353
14.4. Синтез железофенилсилоксана . . . . .	355
14.5. Гомогенные каталитические процессы в присутствии органометаллосилоксанов . . . . .	356
14.6. Термоконденсация органометаллосилоксанов . . . . .	357
14.7. Крекинг изопропилбензола на термоконденсированных алюмофенил- и алюмофенилцирконосилоксанах . . . . .	358
14.8. Модифицирование промышленных катализаторов органометаллосилоксанами . . . . .	359
<b>Глава 15. ОРГАНОХЛОРСИЛАНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ . . . . .</b>	<b>362</b>
15.1. Применение органохлорсиланов . . . . .	362
15.2. Химизм реакций синтеза органохлорсиланов . . . . .	362
15.3. Схема производства метилхлорсиланов . . . . .	363
15.4. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии органохлорсиланов . . . . .	365
15.5. Механизм алкилирования бензола пропиленом . . . . .	366
<b>Глава 16. ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТЫ НА КАТАЛИЗАТОРНЫХ ФАБРИКАХ . . . . .</b>	<b>368</b>
16.1. Введение . . . . .	368
16.2. Промышленные пыли, сопутствующие приготовлению твердых катализаторов . . . . .	368
16.3. Работа с растворами . . . . .	371
16.4. Общие требования по технике безопасной работы на катализаторных фабриках . . . . .	373
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .</b>	<b>375</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА . . . . .</b>	<b>376</b>
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ . . . . .</b>	<b>391</b>
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .</b>	<b>392</b>