

Научный совет Российской академии наук по физической химии  
Ивановский государственный химико-технологический университет

# **ГИДРИРОВАНИЕ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Монография*

Казань  
Издательство «Бук»  
2020

УДК 66.097.3(035.3)

ББК 24.544.3

Г46

**Авторы:**

Афинеевский Андрей Владимирович, Прозоров Дмитрий Алексеевич,  
Осадчая Татьяна Юрьевна, Румянцев Руслан Николаевич

**Рецензенты:**

Кочетков Сергей Павлович, доктор технических наук,  
старший научный сотрудник (Коломенский институт (филиал)  
Московского городского педагогического университета)  
Разговоров Павел Борисович, доктор технических наук, профессор  
(Ярославский государственный технический университет)

Г46 **Гидрирование на гетерогенных катализаторах** : монография / [А. В. Афинеевский и др.] ; Науч. совет Рос. акад. наук по физ. химии, Ивановский гос. химико-технологический ун-т. — Казань : Бук, 2020. — 476 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-00118-597-0.

В монографии авторы обобщили теоретические и экспериментальные данные о реакциях гидрирования на гетерогенных катализаторах различных классов органических соединений. Рассмотрены общие положения и теории гетерогенного катализа, а также поверхностные процессы, протекающие на катализаторе, в том числе с участием водорода. Показаны методы и подходы к исследованию каталитических систем на основе переходных металлов.

Издание предназначено для научно-технических работников и аспирантов, специализирующихся в области катализа и адсорбции, а также для специалистов промышленности, использующих технологические процессы в гетерогенных системах.

УДК 66.097.3(035.3)

ББК 24.544.3

ISBN 978-5-00118-597-0

© Ивановский гос. химико-технологический ун-т, 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>Глава 1. Основные понятия и определения катализа</b> .....	13
1.1. Типы катализа.....	13
1.2. Базовые теоретические представления .....	15
1.2.1. Принцип Сабатье.....	17
1.2.2. Принцип активных центров.....	28
1.2.3. Координация на поверхности.....	30
1.2.4. Активное взаимодействие фаза-носитель.....	30
1.2.5. Спилловер.....	33
1.2.6. Геометрическая селективность.....	34
1.2.7. Принцип цикличности катализа.....	34
1.3. Промотирующие добавки и дезактивация катализатора .....	36
1.3.1. Каталитические яды .....	36
1.3.2. Использование каталитических ядов при проведении целевых реакций.....	38
1.3.3. Каталитические промотеры.....	40
1.4. Кинетика гетерогенных каталитических реакций.....	43
1.4.1. Растворение водорода в жидкости.....	46
1.4.2. Внешняя диффузия.....	46
1.4.3. Внутренняя диффузия.....	48
1.4.4. Адсорбция.....	49
1.4.5. Химический акт.....	50
1.4.6. Порядок гетерогенно-каталитических реакций.....	53
1.4.7. Энергия активации каталитических процессов.....	56
1.4.8. Концепция реакционной кинетики (микрокинетика).....	57
1.4.9. Модель Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Ватсона.....	60
1.5. Активность, селективность, стабильность.....	63
1.5.1. Активность и стабильность.....	63
1.5.2. Селективность.....	66
1.5.3. Факторы, влияющие на активность, стабильность и селективность.....	68
1.6. Определение каталитического механизма.....	71
1.7. Пример исследования на лабораторной установке .....	74
Литература.....	76
<b>Глава 2. Катализаторы гидрирования</b> .....	83
2.1. Массивные катализаторы.....	87
2.1.1. Металлы и металлические сплавы.....	87
2.1.2. Смешанные оксиды металлов.....	87
2.1.3. Скелетные катализаторы.....	88
2.1.4. Карбиды и нитриды.....	91

2.2. Синтез массивных катализаторов .....	92
2.2.1. Механическая обработка (механоинтез) .....	92
2.2.2. Сталование .....	93
2.2.3. Осаждение и соосаждение .....	93
2.3.4. Золь - гель технология .....	95
2.3.5. Гидролиз в пленки .....	97
2.3.6. Термическое разложение .....	97
2.3.7. Гидротермальный синтез .....	97
2.4. Примеры синтеза массивных катализаторов .....	99
2.4.1. Скелетные никелевые и медные катализаторы .....	99
2.4.2. Выявление периферных катализаторов .....	104
2.5. Нанесённые катализаторы .....	106
2.5.1. Носители (подложки) .....	109
2.5.2. Металлические катализаторы на носителе .....	111
2.5.3. Сульфидные катализаторы на носителе .....	113
2.5.4. Гибридные катализаторы .....	113
2.5.5. Катализаторы типа «воробей в бутылке» .....	115
2.6. Синтез нанесённые катализаторы .....	116
2.6.1. Механическая обработка (механоинтез) .....	116
2.6.2. Прокатка .....	116
2.6.3. Адсорбция .....	117
2.6.4. Ионный обмен .....	118
2.6.5. Термическое разложение неорганических или органических комплексов в присутствии носителя .....	118
2.6.6. Осаждение на подложку .....	118
2.6.7. Осаждение на инертную подложку .....	119
2.6.8. Восстановительное осаждение .....	119
2.6.9. Примеры синтеза нанесённых катализаторов .....	119
2.7. Модификаторы .....	126
2.8. Основные этапы синтеза катализаторов .....	128
2.8.1. Филтрация, отмывка .....	128
2.8.2. Сушка .....	128
2.9.3. Продувание .....	129
2.8.4. Восстановление, активация и пассивация .....	130
2.8.5. Формовка .....	132
Литература .....	134
<b>Глава 3. Исследование свойств катализаторов .....</b>	<b>145</b>
3.1. Физические свойства .....	147
3.1.1. Площадь поверхности и пористость .....	147
3.1.2. Размер частиц и дисперсия .....	153
3.1.3. Структура и морфология поверхности .....	158

3.2. Химические свойства .....	168
3.2.1. Химический состав поверхности .....	168
3.2.2. Валентность и степень окисления .....	173
3.2.2 Термической анализ .....	176
3.2.3. Кислотность и основность .....	177
3.3. Механические свойства и адсорбционная деформация .....	181
Литература .....	183
<b>Глава 4. Адсорбция водорода на переходных металлах на примере никеля .....</b>	<b>191</b>
4.1. Состояния водорода, адсорбированного на поверхности скелетных никелевых катализаторов в растворах .....	191
4.2. Взаимосвязь термодинамических характеристик процессов адсорбции водорода и скорости жидкофазных реакций гидрогенизации .....	203
4.3. Определение максимальных величин адсорбции водорода .....	210
4.3.1. Метод обратного титрования для определения максимальных величин адсорбции водорода поверхностью никелевых катализаторов .....	211
4.3.2. Метод определения величин общего содержания водорода в системе и реакционной способности водорода с помощью комплекса спектрального термического анализа и масс-спектрометрии .....	212
4.4. Методика экспериментального измерения количества восстановленного металла .....	214
Литература .....	215
<b>Глава 5. Жидкофазное гидрирование .....</b>	<b>223</b>
5.1. Механизмы гидрирования .....	223
5.2. Закономерности жидкофазного гидрирования кратных алифатических связей: $-C=O$ , $-C=C-$ , $-C\equiv C-$ на металлах-катализаторах .....	225
5.2.1. Гидрирование двойной эно-связи $>C=C<$ , эно-связи $>C=C<$ и связи $>C=O$ .....	225
5.2.2. Восстановление двойной связи в кольце (жидко- $C=C$ <связи) .....	240
5.2.3. Гидрирование гетероциклических соединений .....	258
5.2.3. Гидрирование тройной $>C\equiv C<$ связи .....	260
5.3. Закономерности жидкофазного гидрирования азотсодержащих гетероциклов и кратных алифатических связей: $-N=N-$ , $-C\equiv N-$ на металлах-катализаторах .....	263
5.3.1. Гидрирование $-N=N-$ связи .....	263
5.3.2. Гидрирование $>C\equiv N$ связи .....	264
5.4. Закономерности жидкофазного каталитического гидрирования нитросоединений .....	267

5.5. Влияние природы и состава водно-органических растворителей на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих различные функциональные группы .....	276
Литература.....	291
<b>Глава 6. Другие процессы с участием молекулярного водорода .....</b>	<b>309</b>
6.1. Каталитический синтез метанола.....	309
6.1.1. Применение и развитие производства метанола в России и мире.....	309
6.1.2. Развитие технологий синтеза метанола .....	311
6.1.3. Катализаторы синтеза метанола.....	341
6.2. Синтез аммиака .....	355
6.3. Гидрогенолиз и гомологизация алкенов .....	358
6.4. Реакции гидрообработки.....	359
Литература.....	362
<b>Глава 7. Аппаратное оформление и методы проведения реакций гидрогенизации .....</b>	<b>371</b>
7.1. Лабораторные методы и аппаратура проведения реакций гидрирования газообразным водородом в присутствии металлических катализаторов..	374
7.2. Промышленное аппаратное оформление процессов восстановления газообразным водородом в присутствии металлических катализаторов..	389
7.2.1. Конструкционные материалы реакторов гидрогенизации в газовой и жидкой фазах.....	389
7.2.2. Основные типы конструкций реакторов применяемых для проведения реакций гидрогенизации .....	401
7.2.3. Серочистка природного газа .....	436
7.2.4. Серочистка светлых нефтепродуктов .....	441
7.2.5. Гидрирование оксида углерода: синтез Фишера-тропша .....	446
7.2.6. Гидрирование кратных углеродных связей .....	449
7.2.7. Гидрирование кратных углеродных связей: синтез саломас .....	456
7.2.8. Гидрирование оксида углерода: синтез метанола .....	468
Литература.....	470