

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие авторов	11
Катализ: Концептуально понятный, но далекий от зрелости	11
Глава 1	
ВВЕДЕНИЕ В КАТАЛИЗ	14
1.1. Что такое катализ?	15
1.2. Катализаторами могут быть атомы, молекулы, ферменты и поверхности твердых тел	17
1.2.1. Гомогенный катализ	17
1.2.2. Биокатализ	18
1.2.3. Гетерогенный катализ	19
1.3. Зачем необходим катализ?	21
1.3.1. Катализ и экологически чистая химия	22
1.3.2. Атомарная эффективность, E -факторы и «дружелюбие» к окружающей среде	22
1.3.3. Химическая индустрия	24
1.4. Катализ как междисциплинарная наука	30
1.4.1. Множественность пространственных масштабов в катализе	30
1.4.2. Временные масштабы в катализе	32
1.5. Предмет книги	33
1.6. Катализ в периодических изданиях	33
1.7. Основные учебники по катализу	37
Список литературы	37
Глава 2	
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	38
2.1. Введение	38
2.2. Уравнение скорости реакций и порядки реакций	41
2.3. Реакции и термодинамическое равновесие	45
2.3.1. Пример химического равновесия: синтез аммиака	48
2.3.2. Химическое равновесие для неидеальных газов	51
2.4. Зависимость скорости реакций от температуры	52



2.5. Решения уравнений скорости реакций: зависимости от времени концентраций в реакциях различного порядка	55
2.6. Взаимосвязанные реакции в проточных реакторах: приближение стационарного состояния	58
2.7. Взаимосвязанные реакции в емкостных реакторах	63
2.8. Каталитические реакции	66
2.8.1. Приближение среднего поля	70
2.9. Изотермы адсорбции Ленгмюра	71
2.9.1. Ассоциативная адсорбция	72
2.9.2. Диссоциативная адсорбция	73
2.9.3. Конкурентная адсорбция	74
2.10. Механизмы реакций	74
2.10.1. Механизмы Ленгмюра—Хиншельвуда или Илея—Ридела	75
2.10.2. Кинетика Ленгмюра—Хиншельвуда	75
2.10.3. Полное решение	76
2.10.4. Стационарное приближение	77
2.10.5. Приближение квазиравновесия	78
2.10.6. Ступени реакций с близкими по величине скоростями	79
2.10.7. Приближение необратимых стадий	80
2.10.8. Приближение наиболее избыточного интермедиата реакции (НИИР)	80
2.10.9. Почти свободная поверхность	81
2.10.10. Порядок реакции	82
2.10.11. Кажущаяся энергия активации	83
2.11. Энтропия, производство энтропии, автокатализ, колебательные реакции	87
2.12. Кинетика реакций, катализируемых ферментами	92
Список литературы	97

Глава 3

ТЕОРИЯ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ	98
3.1. Введение	98
3.2. Распределение Больцмана и статистическая сумма	100
3.3. Статистические суммы атомов и молекул	103
3.3.1. Распределение Больцмана	103
3.3.1.1. Доказательство равенства λ_i и $1/T$	105
3.3.2. Распределение Максвелла—Больцмана по скоростям молекул	106
3.3.3. Полная статистическая сумма системы	107
3.3.3.1. Статистическая сумма для поступательного движения	108
3.3.3.2. Статистическая сумма колебательных движений	109
3.3.3.3. Вращательная (и ядерная) статистическая сумма	111
3.3.3.4. Электронная и ядерная статистические суммы	112
3.4. Молекулы в равновесии	114



3.5. Теория столкновений.....	121
3.5.1. Частота столкновений с поверхностью.....	123
3.5.2. Вероятность реакции.....	124
3.5.3. Фундаментальные возражения против теории столкновений.....	126
3.6. Активирование молекул при столкновениях: теория Линдемманна.....	127
3.7. Теория переходных состояний.....	128
3.7.1. Термодинамическая форма выражения для скорости реакции в теории переходных состояний.....	130
3.8. Теория переходных состояний для поверхностных реакций.....	134
3.8.1. Адсорбция атомов.....	134
3.8.1.1. Непрямая адсорбция.....	135
3.8.1.2. Прямая адсорбция.....	137
3.8.2. Адсорбция молекул.....	140
3.8.2.1. Непрямая адсорбция с формированием прекурсора.....	140
3.8.2.2. Прямая адсорбция.....	141
3.8.3. Реакции между адсорбированными молекулами.....	143
3.8.4. Десорбция молекул.....	145
3.9. Заключение.....	148
Список литературы.....	150

Глава 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	151
4.1. Введение.....	151
4.2. Рентгеноструктурный анализ (РСТА).....	153
4.3. Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС).....	156
4.4. Спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (СДТСРП, EXAFS).....	162
4.5. Электронная микроскопия (ЭМ, ПЭМ, СЭМ).....	166
4.6. Мессбауэровская спектроскопия (МС).....	170
4.7. Ионная спектроскопия: масс-спектроскопия вторичных ионов, рассеяние низкоэнергетических ионов, обратное резерфордское рассеяние (МСВИ, РНИ, ОРР).....	174
4.8. Температурно-программируемые восстановление, окисление и сульфидирование.....	177
4.9. Инфракрасная спектроскопия (ИКС).....	179
4.10. Методы исследования поверхности.....	182
4.10.1. Дифракция медленных электронов (ДМЭ).....	183
4.10.2. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ).....	186
4.10.2.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).....	186
4.10.2.2. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).....	189
4.11. Заключительные замечания.....	191
Список литературы.....	192



Глава 5

ТВЕРДЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ	194
5.1. Требования, предъявляемые к эффективным катализаторам	194
5.2. Структура металлов, оксидов, сульфидов и их поверхностей	197
5.2.1. Структура металлов	197
5.2.2. Кристаллография поверхности металлов	198
5.2.2.1. Поверхности кристаллов	198
5.2.2.2. Адсорбционные центры	201
5.2.2.3. Двумерная решетка	202
5.2.3. Оксиды и сульфиды	204
5.2.4. Свободная энергия поверхности	207
5.3. Характеристики малых частиц и пористых материалов	210
5.3.1. Правило Вульфа	210
5.3.2. Система пор	212
5.3.3. Площадь поверхности	213
5.4. Носители катализаторов	219
5.4.1. Кремнезем	221
5.4.2. Оксид алюминия	223
5.4.3. Углеродные носители	225
5.4.4. Формование носителей катализаторов	225
5.5. Получение нанесенных катализаторов	227
5.5.1. Соосаждение	227
5.5.2. Импрегнация, адсорбция, ионный обмен	227
5.5.3. Осаждение с отложением	230
5.6. Катализаторы без носителей	230
5.7. Цеолиты	231
5.7.1. Структура цеолита	232
5.7.2. Компенсирующие катионы и кислотность	234
5.7.3. Применение цеолитов	235
5.8. Тестирование катализаторов	236
5.8.1. Десять заповедей по тестированию катализаторов	237
5.8.2. Измерение активности	239
5.8.2.1. Транспортные ограничения и диффузионный модуль Тиле	240
5.8.2.2. Диффузия в порах	245
5.8.2.3. Следствия транспортных ограничений в тестировании катализаторов	247
Список литературы	249

Глава 6

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ	250
6.1. Введение	250
6.2. Физическая адсорбция	250
6.2.1. Взаимодействие ван-дер-Ваальса	251
6.2.2. Учет отталкивания	252



6.3. Химическое связывание	253
6.3.1. Связи в молекулах	254
6.3.1.1. Двухатомные молекулы	254
6.3.1.2. Гомоядерные двухатомные молекулы	255
6.3.1.3. Гетероядерные системы	257
6.3.2. Поверхность твердых тел	259
6.3.2.1. Работа выхода	260
6.3.2.2. Электронный газ и модель «желе»	261
6.3.2.3. Модель сильной связи	263
6.3.2.4. Простая модель переходных металлов	269
6.4. Химическая адсорбция	271
6.4.1. Модель Ньюнса—Андерсона	271
6.4.1.1. Случай 1: атом на поверхности металла с постоянной плотностью состояний электронов	275
6.4.1.2. Случай 2: атом на поверхности металла с <i>sp</i> -гибридизацией электронов	276
6.4.1.3. Случай 3: атом на поверхности переходных металлов	277
6.4.2. Качественный анализ результатов для модели Ньюнса—Андерсона	278
6.4.2.1. Адсорбция на поверхности металла электронного газа	279
6.4.2.2. Адсорбция атомов на поверхности переходных или <i>d</i> -металлов	279
6.4.2.3. Адсорбция молекул на поверхности переходных металлов	280
6.4.3. Электростатические эффекты в адсорбции атомов в модели «желе»	281
6.5. Важные закономерности поведения реакционной способности поверхности	283
6.5.1. Закономерности поведения энергии хемосорбции атомов	283
6.5.2. Закономерности хемосорбции молекул	287
6.5.2.1. Влияние напряжений и деформации на хемосорбцию	289
6.5.3. Особенности поведения реакционной способности поверхности	291
6.5.3.1. Физическая и химическая адсорбция, диссоциация молекул	291
6.5.3.2. Диссоциативная адсорбция: N_2 на поверхности рутения	293
6.5.3.3. Закономерности диссоциативной адсорбции	294
6.5.3.4. Переходные состояния и влияние степени покрытия поверхности: гидрирование этилена	296
6.5.3.5. Принцип Сабатье	300
6.5.3.6. Возможность «настройки» реакционной способности поверхности	300
6.5.4. Универсальность гетерогенного катализа	302
Приложение. Метод функционала плотности	304
Список литературы	306

Глава 7

КИНЕТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ	307
7.1. Простейшие поверхностные реакции	307
7.1.1. Адсорбция и «прилипание» молекул	307
7.1.1.1. Определение коэффициента прилипания	308
7.1.2. Десорбция	314
7.1.2.1. Количественная интерпретация данных температурно-программируемой десорбции	317
7.1.2.2. Компенсационный эффект в температурно-программируемой десорбции	319
7.1.3. Роль латеральных взаимодействий в поверхностных реакциях	320
7.1.4. Диссоциативные реакции на поверхности	324
7.1.5. Интермедиаты в поверхностных реакциях	327
7.1.6. Ассоциативные реакции	328
7.2. Кинетические параметры, извлекаемые в модели Ленгмюра—Хиншельвуда	330
7.3. Микрокинетическое моделирование	333
7.3.1. Схема реакции и выражение для скорости реакции	333
7.3.2. Энергия активации и порядки реакции	336
7.3.3. Катализатор синтеза аммиака в рабочих условиях	340
Список литературы	342

Глава 8

ПРАКТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА: ВОДОРОД	344
8.1. Введение	344
8.2. Процесс конверсии с водяным паром	344
8.2.1. Основные понятия процесса	344
8.2.2. Механистические детали конверсии с водяным паром	347
8.2.3. Проблемы в процессе конверсии с водяным паром	348
8.2.4. Пассивированный серой процесс конверсии: селективное отравление катализатора серой	349
8.2.5. Катализаторы на основе сплавов золото/никель для конверсии с водяным паром	351
8.2.6. Прямое использование метана	352
8.2.6.1. Прямое получение метанола	353
8.2.6.2. Каталитическое частичное окисление метана	353
8.3. Реакции с участием синтез-газа	354
8.3.1. Синтез метанола	354
8.3.1.1. Основные понятия процесса	354
8.3.1.2. Прямой синтез метанола из CO и H ₂	362
8.3.2. Процесс Фишера—Тропша	365
8.4. Конверсия водяного газа	368
8.5. Синтез аммиака	369



8.5.1. История синтеза аммиака	370
8.5.2. Завод по производству аммиака	372
8.5.3. Рабочий реактор	374
8.5.4. Научные предложения по повышению эффективности катализаторов	376
8.6. Промоторы и ингибиторы	378
8.7. «Водородное сообщество»	382
8.7.1. Потребность в возобновляемых источниках энергии	382
8.7.2. Возобновляемые источники энергии	384
8.7.3. Водород и топливные элементы	386
8.7.3.1. Топливные элементы на протонопроводящих мембранах	386
8.7.3.2. Топливные элементы на твердых оксидах	390
8.7.3.3. Эффективность топливных элементов	390
8.7.3.4. Хранение и транспортировка водорода	392
Список литературы	393

Глава 9

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЯ	395
9.1. Сырая нефть	395
9.2. Гидроочистка	399
9.2.1. Гетероатомы и нежелательные элементы	399
9.2.2. Катализаторы в гидроочистке	401
9.2.3. Механизмы реакций гидрообессеривания	403
9.3. Производство бензина	406
9.3.1. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое	407
9.3.2. Риформинг и бифункциональный катализ	411
9.3.3. Алкилирование	415
9.4. Нефтехимия: реакции с участием низкомолекулярных олефинов	417
9.4.1. Эпоксидирование этилена	417
9.4.2. Частичное окисление и аммоксидирование пропилена	418
9.4.3. Катализ в реакциях полимеризации	421
Список литературы	424

Глава 10

КАТАЛИЗ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	425
10.1. Введение	425
10.2. Каталитическая нейтрализация выхлопных газов	426
10.2.1. Катализаторы «трех процессов»	427
10.2.1.1. Каталитический нейтрализатор	430
10.2.1.2. Демонстрационные эксперименты	433
10.2.1.3. Деактивация катализаторов	433
10.2.2. Каталитические реакции с участием катализаторов «трех процессов»: механизмы и кинетика реакций	434



10.2.2.1. Реакция окисления CO	435
10.2.2.2. Является ли реакция окисления CO структурно-нечувствительной?	436
10.2.2.3. Реакция CO + NO	437
10.2.2.4. Реакция CO + NO при высоких давлениях	439
10.2.2.5. Реакции с участием углеводородов	440
10.2.2.6. Катализаторы накопления/восстановления NO _x в двигателях с низким содержанием топлива	440
10.2.3. Заключительные замечания по каталитической обработке выхлопных газов	442
10.3. Загрязнение воздуха крупными стационарными источниками вредных веществ	443
10.3.1. Процесс селективного каталитического восстановления	443
10.3.1.1. Катализатор для процесса селективного каталитического восстановления	445
10.3.1.2. Кинетика реакций селективного каталитического восстановления	447
10.3.2. Процесс селективного каталитического восстановления для использования в транспортных средствах	451
Список литературы	451
Вопросы и упражнения	452
ПРИЛОЖЕНИЯ	
Приложение А	
Некоторые полезные фундаментальные постоянные	497
Коэффициенты перевода единиц энергии	498
Некоторые полезные соотношения	499
Приложение Б	
Некоторые определения	500