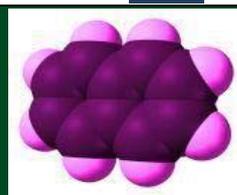


Два процесса в одном реакторе

В.М. Грязнов, В.С. Смирнов



СБЛИЖЕНИЕ ИДЕЙ

Лаплас писал, что открытия заключаются в сближении идей, которые соединены по своей природе, но были изолированы одна от другой. Может быть, именно так и возникла мысль «сдружить» две реакции, проведя их на разных сторонах катализатора? Ведь достаточно объединить катализатор и мембрану, через которую будет удаляться продукт одной реакции, и вступать в другую реакцию уже на противоположной стороне мембранного катализатора. Иногда даже говорят: «Неужели этого никто не сделал раньше? Ведь так просто и естественно». Но были и такие суждения: «Перенос вещества через катализатор — слишком медленный процесс. Кроме того, конструкция реактора окажется очень сложной». Возможно, что подобные опасения и задержали поиски сопряжения реакций на мембранных катализаторах. «Изоляция» между идеями сопряжения реакций и катализа выдержала десятилетия. Чтобы легче было проследить, как эти идеи все-таки сблизились, начнем с книги, которая была издана в 1905 г. в Москве и давно стала библиографической редкостью.

ОДНА РЕАКЦИЯ ВЫЗЫВАЕТ ДРУГУЮ

«...Под именем сопряженных процессов я буду разуметь исключительно такую пару реакций, из которых одна ускоряет своим течением другую, медленную реакцию», — писал в своей книге «О сопряженных реакциях окисления» Н. А. Шилов. — ...На первый взгляд можно предположить, что вторичный процесс вызывается той... работой, которую первичная реакция выделяет в виде тепла... Однако подобное предположение не отвечает фактам...» И далее подробно перечисляются факты. Температура обычно не изменяется при сопряженных реакциях, следовательно, нет передачи тепла от одних реагирующих веществ к другим. Большинство вторичных реакций нельзя вызвать или ускорить нагреванием в той же степени, в какой это достигается при сопряжении. В чем же «секрет» сопряжения реакций? В активных, легко реагирующих веществах, которые образуются при одной реакции и расходуются в другой. Шилов доказал существование и установил природу таких «посредников» между сопрягаемыми реакциями. В одних случаях это неустойчивый промежуточный продукт, в других — комплекс из двух исходных веществ. Раньше их не обнаруживали



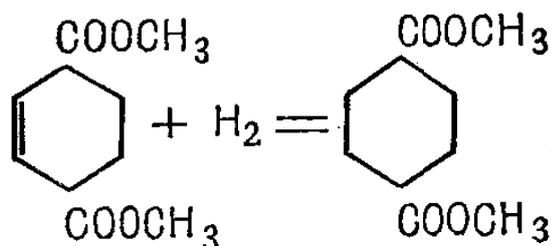
как раз потому, что они активны, быстро исчезают или присутствуют в малых количествах.

Но не только обнаружение этих деятельных невидимок сделало классической книгу Шилова. В ней заложены основы современного учения о скоростях химических реакций и дана стройная классификация различных типов химических реакций, включающая каталитические реакции.

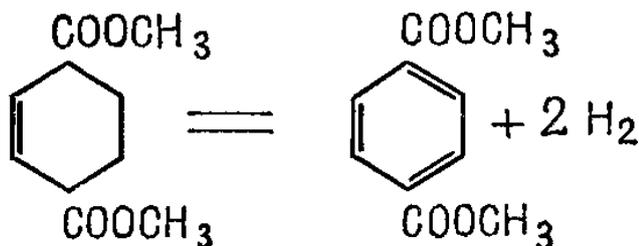
К сожалению, даже десятилетия спустя после опубликования книги Шилова специалисты по катализу не уделяли ей должного внимания. Вероятно потому, что очень далеки от изучавшихся тогда каталитических реакций были те жидкофазные процессы окисления, которые исследовал Шилов. Даже когда на палладиевом катализаторе обнаружили сопряжение реакций, то обсуждение результатов велось без использования плодотворных идей Шилова.

ДВЕ РЕАКЦИИ ИЛИ ОДНА!

В 1911 г. в Московском университете Н.Д. Зелинский и Н. Глинка хотели осуществить реакцию присоединения водорода к тетрагидротерефталевому эфиру. Через раствор эфира при комнатной температуре пропускали водород, для ускорения реакции взяли палладиевую чернь. Но кроме ожидаемого процесса гидрогенизации:



пошла реакция дегидрогенизации — отщепления водорода от исходного эфира:



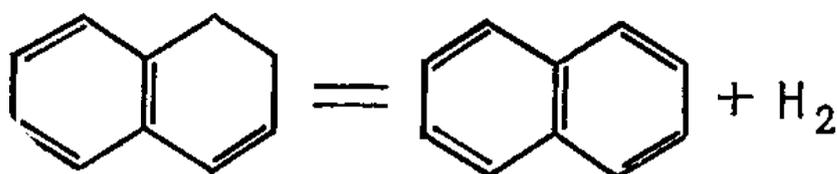
Это было удивительно. Ведь низкая температура и непрерывная подача водорода создают условия для присоединения, а вовсе не для отщепления водорода.



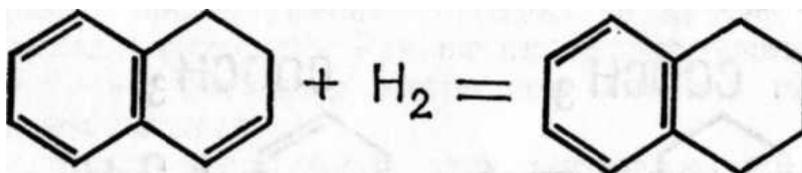
Контрольные опыты показали, что вторая реакция идет только одновременно с первой и сопряжена с ней. Зелинский и Глинка пришли к заключению о том, что палладиевая чернь, насыщенная водородом, отдает его молекулам эфира, которые превращаются согласно первому уравнению. Потерянный водород палладиевая чернь «забирает» у других молекул эфира, и поэтому идет неожиданный при данных условиях второй процесс. Реакция возбуждается водородистым палладием, а затем роль палладия как катализатора сводится к перераспределению водорода в трех молекулах тетрагидротерефталового эфира.



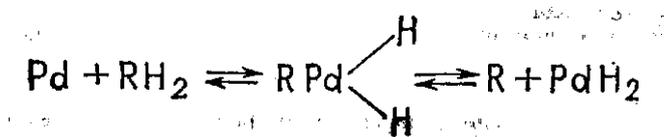
Меньше чем через год Генрих Виланд в Мюнхене начал опыты по исследованию дегидрогенизации углеводородов палладиевой чернью при комнатной температуре, когда, как уже говорилось, должен преобладать обратный процесс. Дегидрогенизация шла тем энергичнее, чем больше было взято палладиевой черни. Виланд отметил, что здесь металл действует уже не как катализатор, а как реагирующая масса, увеличение количества которой уменьшает концентрацию водорода в зоне реакции и сдвигает равновесие в желаемом направлении. При малом количестве палладиевой черни наряду с дегидрированием дигидронафталина



происходит его гидрирование за счет образовавшегося и активированного палладием водорода



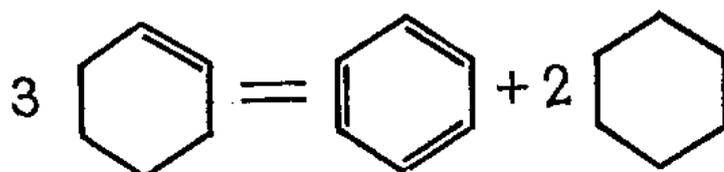
«Я полагаю, что первая стадия дегидрирования, осуществляемого дисперсным металлом, состоит в соединении компонентов в малоустойчивый продукт, в котором водород активен, как в водородистом палладии. Схемой можно передать указанное



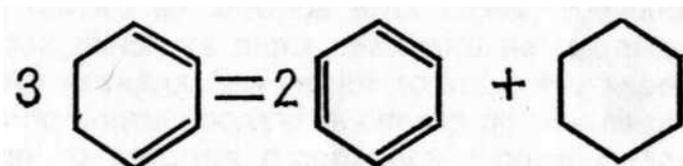


представление, а также равновесия между гидрированным веществом RH_2 и дегидрированным веществом R . Буквы H , отделенные черточками, обозначают активный водород»,— писал в 1913 г. Виланд [*Berichte*, 46, 3329 (1933)].

Через 20 лет Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов установили, что циклогексен под влиянием палладия полностью превращается в смесь бензола и циклогексана, причем последнего получается вдвое больше:



В продуктах подобного превращения циклогексадиена, наоборот, бензола вдвое больше, чем циклогексана:



Убедившись в том, что водород при этих реакциях не выделяется, Зелинский и Павлов сделали вывод об одновременном течении двух противоположно направленных реакций, причем дегидрогенизация одной молекулы циклогексена вызывает гидрирование двух других молекул этого углеводорода. Здесь катализатор действует как фермент, распределяя подвижный водород между тремя молекулами. Схема этого перераспределения атомов водорода, предложенная в 1929 г.

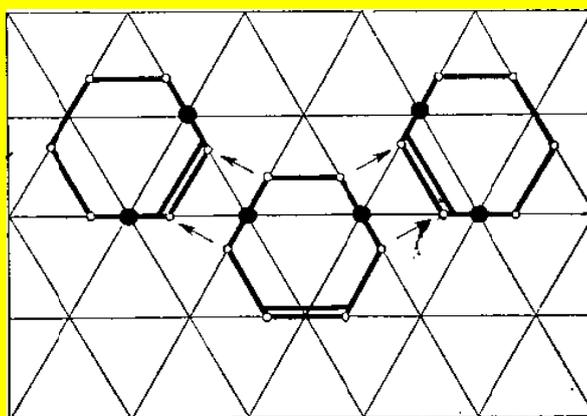


Рис. 1 Схема переноса атомов водорода между молекулами циклогексена на металлическом катализаторе по А. А. Баландину.



А.А. Баландиным, приведена на рис. 1. Стрелками показан переход четырех атомов водорода от одной молекулы циклогексена прямо в две другие. Светлые кружки — атомы углерода молекул циклогексена. Центры атомов поверхности металла находятся в точках пересечения тонких линий схемы. Шесть из этих атомов металла-катализатора, показанных черными кружками, удерживают три реагирующие молекулы. По данной схеме катализатор не становится «промежуточным владельцем» атомов водорода, в противоположность представлениям Виланда.

Так как же на самом деле происходит этот процесс? Идут ли две реакции — дегидрогенизация и гидрогенизация или они сливаются в одну реакцию переноса атомов водорода между молекулами? В первом случае водород временно находится на катализаторе и хоть частично может выделяться в виде газа. Многие ученые исследовали реакции перераспределения водорода, но их механизм оставался неясным. Разглядеть его удалось через... полупрозрачную пленку металла-катализатора.

СКВОЗЬ ЗЕРКАЛО

Не только в Англии, где преподаватель математики Чарльз Доджсон, скрывавшийся под псевдонимом Льюис Керрол, написал замечательную сказку «Алиса в стране чудес», читателям знаком тот особый мир, который увидела Алиса, пройдя сквозь зеркало. Как вы, вероятно, помните, зеркало превратилось в серебристый туман, и Алиса смогла шагнуть через раму зеркала в «Зазеркалье». В опытах, которые велись с 1956 по 1958 г. на химическом факультете Московского университета под руководством одного из авторов этих строк, серебристый туман получали, конденсируя пары палладия на пластинке из каменной соли. Слой металла был таким тонким, что через него проходил свет. Это позволило получить спектр поглощения молекул циклогексадиена, о которых говорилось в предыдущем разделе. Оказалось, что в адсорбированных молекулах меньше атомов водорода, чем в молекулах жидкого или парообразного циклогексадиена. Удалось даже установить, что отрываются атомы водорода главным образом от тех атомов углерода, которые соединены простыми связями. А те атомы водорода, которые «принадлежат» углеродным атомам, соединенным двойными связями, сохраняются. Все это означало, что при данных условиях на палладии атомы водорода, отщепившиеся от одних молекул циклогексадиена, не присоединяются к другим его молекулам. Но если условия изменить, то на пленках палладия и платины можно получить продукты



Установки гидрогенизации: сверху - промышленная, снизу лабораторные
rx.mc.ntu.edu.tw, armfield.co.uk, withonebreath.wordpress.com



перераспределения водорода — бензол и циклогексан. Однако кроме них образовывался водород. Особенно резко росло его количество сразу после впуска паров циклогексадиена или циклогексена в реактор с металлической пленкой. Эти и другие результаты, полученные В. И. Шимулисом совместно с одним из авторов этих строк, показывали, что перераспределение водорода — не единый процесс перехода атомов водорода из одной молекулы исходного вещества в другую, а сочетание двух реакций, отщепления и присоединения водорода. Если все отщепленные атомы водорода удерживаются катализатором и участвуют в реакции их присоединения, то состав продуктов отвечает уравнениям, которые были найдены Зелинским и его сотрудниками. Если же катализатор удерживает только часть водорода в состоянии, активном для присоединения к ненасыщенным молекулам, то нарушается соотношение количества продуктов, которое создавало иллюзию переноса атомов водорода из одних молекул циклогексена в другие. Остальной водород выделяется в виде газа.

Одним из самых существенных результатов этих опытов с пленками палладия и платины было доказательство того, что металлический катализатор может служить хранилищем атомов водорода. Принимая «вклад» от молекул—доноров водорода, катализатор сохраняет атомы водорода до тех пор, пока их не «потребуют» молекулы — акцепторы водорода. В реакциях, о которых говорилось выше, и доноры и акцепторы — молекулы одного и того же вещества. Но они могут быть и разными.

ЭСТАФЕТА АТОМОВ ВОДОРОДА

Десятки научных статей и патентов посвящены таким сопряженным реакциям, одна из которых дает, а другая потребляет водород. Эти реакции важны потому, что здесь используется высокоактивный водород «в момент выделения». Кроме того, не приходится получать водород, разлагая воду электрическим или химическим способом. Еще заманчивее сопрягать две такие реакции, все продукты которых являются ценными. Но тут возникают трудности. Одна из них — сложность разделения образующейся смеси из четырех, а нередко и большего числа веществ.

Несмотря на эти трудности, в лабораториях стали применять сопряженные реакции, при которых атомы водорода от одних молекул с помощью катализатора передаются, как эстафетная палочка, к молекулам других веществ. Итальянские ученые М. Падоя и Д. Форести в 1914 г. на никелированном асбесте гидрировали бензол водородом, который получался на том же катализаторе в результате



дегидрогенизации изопропилового спирта. Через год К. Кайзер получил патент США на гидрирование олеиновой кислоты за счет дегидрогенизации борнеола в камфару. В нашей стране Е. И. Любарский в 1932 г. опубликовал статью, в которой было отмечено, что особый интерес представляет сопряжение дегидрирования нафтенов, которыми богаты нефти, с гидрогенизацией растительных масел. Из нафтенов получают ценные ароматические углеводороды, а из жидких растительных масел — твердые пищевые жиры. Однако перспектива разделения ароматических углеводородов и маргарина не очень заманлива. Свои опыты Любарский провел по гидрированию хлопкового масла водородом, который получался при дегидрировании этилового спирта. Обе реакции шли на никелевом катализаторе. С палладием на силикагеле М. Я. Каган и Р. М. Флид в 1946 г. гидрировали бензол в сопряжении с дегидрогенизацией метилциклогексана. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова в 1948 г. исследовали гидрирование циклопентана водородом, выделяющимся при одновременно протекавшей дегидрогенизации циклогексана в присутствии платинированного угля. Можно привести еще немало подобных примеров. Но во всех этих процессах передача водорода ненадежна. Значительное количество водорода в виде газа уходит из зоны реакции.

В промышленных масштабах на сегодня реализован только упрощенный вариант этой эстафеты. Водород, который нужно убрать из зоны его образования, соединяют с кислородом воздуха. Так ведут окислительное дегидрирование парафинов или олефинов в мономеры синтетического каучука. Реакция отщепления атомов водорода при этом действительно идет гораздо лучше, чем без удаления образующегося водорода. Но активный и чистый водород не используется для получения более ценного продукта чем вода. Кроме того, оставалась неиспользованной важная особенность сопряжения реакций, на которую указал еще в 1905 г. Шилов.

ПЕРЕКАЧКА ЭНЕРГИИ

Химической индукцией назвал Шилов такие сопряженные реакции, в которых самопроизвольно идущая реакция вызывает или ускоряет самопроизвольную реакцию. «Химическая энергия переносится с одного процесса на другой... Катализатор, не являясь источником работы, вызывает лишь такие процессы, которые могут протекать произвольно... Напротив, под влиянием индукции возможны реакции, направленные в сторону от истинного термодинамического равновесия и требующие затраты работы; поэтому химическая индукция представляет один из методов для



осуществления эндоэнергетических реакций наряду с общими приемами: затратой работы в форме тепловой, электрической или световой энергии».

Если все это звучит слишком абстрактно, то пригласим читателя в цирк. Эффектные прыжки совершают там с помощью доски, которая служит рычагом. На конце доски, лежащем на арене, стоит актриса, на верхний конец доски соскакивают с возвышения два других участника представления, и актриса взлетает на плечи партнера, стоящего на плечах своего товарища. Явно несопроизвольный, требующий затраты энергии взлет актрисы «оплачен» самопроизвольным процессом, действием земного притяжения на ее партнеров, соскочивших на доску. Подобно этому идущая реакция может дать энергию, необходимую для возбуждения другой реакции, которая без этого не идет.

При невысоких температурах реакции присоединения водорода сопровождаются выделением энергии, а реакции его отщепления требуют энергии. Это и позволяет их сопрягать. Необходимым условием сопряжения реакций, как указали в 1932 г. Р. Фестерберг и В. Браун, является преобладание максимальной полезной работы при гидрировании потребителя водорода над той же величиной для дегидрирования донора водорода. Кроме того, необходимо обеспечить достаточную скорость обеих реакций соответствующим катализатором. Все это ограничивает выбор пар реакций для сопряжения. А ведь еще нужно разделить получающуюся смесь исходных веществ и продуктов двух реакций. Мы уже упоминали о предложении Любарского гидрировать жидкие масла в маргарин за счет дегидрирования нафтен нефти. Но как из получающейся вязкой массы выделить катализатор и полностью отделить маргарин от ароматических углеводородов?

РАЗДЕЛЯЙ И ВЛАСТВУЙ

«Разделяй и властвуй» — таков был принцип древнеримских властителей. Многие реакционные политические деятели и сейчас пытаются следовать этой тактике. Но дальше не о них речь. В химии решение проблем выделения веществ из смесей гораздо чаще и определеннее дает власть над этими веществами. Химическая технология накопила с древнейших времен богатый арсенал способов разделения веществ. И хотя этот арсенал непрерывно расширяется и совершенствуется, химики с некоторой завистью смотрят на крайне избирательные процессы разделения веществ, которые совершаются в живых организмах. Самое удивительное в этих биологических процессах разделения — их кажущаяся простота и легкость. Через стенки клетки,



через мембраны, разбивающие клетку на «отсеки», одни вещества проникают легко, другие — трудно, а третьи вообще не могут проникнуть.

В результате длительной эволюции появились чудесные мембраны, которые определяют основные явления жизнедеятельности. Мембраны, которые обладают избирательной проницаемостью, обеспечивают корневое питание всех растений. Возникающее благодаря мембранам осмотическое давление делает упругими стебли и листья, гонит соки дерева на десятки метров вверх по стволу. Еще более тонкая избирательность проницаемости мембран защищает мозг животных от проникновения вредных веществ.

Среди мембран, изготовленных человеком, особое место занимают мембраны из палладия. Этот металл, как установил в 1866 г. английский ученый Томас Грэм, проницаем для водорода и только для водорода. Никакой другой газ не проникает через фольгу или стенку трубки из палладия. Поэтому из смеси газов палладиевая мембрана позволяет выделить водород. Еще важнее то, что водород, проникший через палладий, содержит не более одной миллионной доли процента примесей.

Со времен Грэма и по сей день палладиевые трубочки с тонкими стенками используют в лабораториях для очистки водорода. Неожиданное применение получила и обнаруженная Грэмом зависимость электрического сопротивления палладия от количества поглощенного водорода.

ВОДОРОД В КАТАЛИЗАТОРЕ

Около 40 лет назад в Ленинграде А. В. Фрост и Д. П. Добычин изучали каталитические свойства палладия, возгоняя его на стенки стеклянной колбы, из которой был выкачан воздух. Для чего потребовалась такая сложная процедура, если десятилетиями палладиевые катализаторы готовили гораздо более удобным способом, пропитывая носитель раствором соли палладия и восстанавливая водородом? Но при этом получались отдельные, не связанные между собой мельчайшие кристаллики палладия. А возгонкой в вакууме можно создать сплошной слой палладия. При малой толщине этот слой сероватый, полупрозрачный. Через него видна раскаленная добела электрическим током палладиевая проволока, с которой испаряют металл. Если продолжать возгонку, то получится зеркальный слой палладия. Как уже упоминалось, электрическое сопротивление этого слоя зависит от того, сколько водорода растворено в палладии. Таким образом, можно узнать, поступает



Лабораторная установка для исследования каталитических реакций
ckp.tsu.ru



водород в слой палладия или выходит из него, и даже найти скорости этих процессов.

Насытив слой палладия водородом и быстро откачав оставшийся в колбе водород, Фрост и Добычин определили скорость удаления растворенного водорода в вакууме. Можно было ожидать, что это наибольшая скорость извлечения водорода из палладия. Но когда в колбу с насыщенным водородом слоем палладия впустили этилен, то водород, реагируя с этиленом, удалялся из палладия быстрее, чем в вакууме. Это означало, что атомы водорода присоединяются к адсорбированным на палладии молекулам этилена быстрее, чем друг к другу, когда образуются молекулы водорода, удаляющиеся с палладия в вакуум. Иными словами, молекулы веществ, способных присоединять атомы водорода, «отсасывают» водород из палладия легче, чем вакуумные насосы.

Быстрее, чем с водородом из газовой фазы, реагирует этилен и другие ненасыщенные углеводороды с водородом, поступающим из слоя палладия. Сравним результаты двух опытов Фроста и Добычина. В одном опыте в колбу с пленкой палладия впускали смесь этилена и водорода. В другом опыте такое же количество этилена, какое было в смеси, впускали в колбу с пленкой палладия, предварительно обработанной водородом. Оказалось, что гидрогенизация смеси идет гораздо медленнее, чем под действием растворенного в палладии водорода.



Вакуумная установка tako-line.ru



Очень важен еще один результат этого исследования. Было установлено, что водород, растворенный в палладии, присоединяется к молекулам этилена прямо на поверхности палладия, не переходя предварительно в газовую фазу. Перенос водорода из глубины слоя палладия к его поверхности не ограничивает скорости гидрогенизации этилена,

В те же годы и в том же городе С. З. Рогинский и К. С. Аблезова наблюдали более сложную зависимость каталитической активности пленок металлов от содержания в них водорода. Дальнейшие исследования обнаруживали и активацию и отравление катализаторов водородом. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова пришли к заключению о том, что растворенный в никеле водород является необходимой составной частью структуры катализатора. Позднее Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева высказали предположение о поверхностном взаимодействии водорода с металлом — катализатором. К настоящему времени накоплено так много данных о связи каталитической активности металлов с количеством и формами сорбированного водорода, что рассказать об этом здесь невозможно. Заинтересовавшимся можно посоветовать ознакомиться, например, с изданной в 1970 г. в Алма-Ате большой монографией Д. В. Сокольского и А. И. Сокольской «Металлы — катализаторы гидрогенизации».

Однако вернемся к бесспорным свойствам палладия — катализировать реакции с участием водорода и хранить активный водород. Не пытались ли непрерывно вводить водород в реакцию сквозь палладиевую перегородку, мембрану, которая пропускает только водород?

НА ПУТИ К МЕМБРАННОМУ КАТАЛИЗАТОРУ

Идея сочетать катализатор и избирательно проницаемую мембрану возникла давно. Например, более 30 лет назад В. Хейл в США получил патент на способ приготовления каталитических мембран. Из латуни — сплава меди и цинка — нагреванием в вакууме Хейл удалял почти весь цинк. Таким образом латунная пробирка становилась ситом, через которое можно было отсосать водород, выделяющийся при превращении спирта в альдегид на медно-цинковом катализаторе. Однако вместе с водородом сквозь сито проникал и альдегид, молекулы которого постепенно закупоривали отверстия сита. Кроме того, само сито не всегда служило катализатором. В других опытах оно только помещалось в слой катализатора. В патенте Хейла среди материалов, из которых отгонкой летучего составляющего можно



получить мембранный катализатор, проницаемый для водорода, названы также сплавы палладия с цинком, кадмием, свинцом, литием, ртутью. Правда, ни одного результата каталитического опыта с палладиевыми сплавами не приведено. Есть лишь упоминание о том, что после нагревания сплава палладия с серебром до высокой температуры через него стал быстрее проникать водород.

В 1939 г. немецкие ученые К. Вагнер и К. Хауффе изучали присоединение к этилену водорода, проникавшего через стенку нагретой палладиевой трубки. Этот мембранный катализатор в отличие от предложенных Хейлом был проницаем только для водорода, который пропускали по одну сторону трубки.

А нельзя ли вообще отказаться от использования газообразного водорода при реакциях его присоединения? В поисках ответа на этот вопрос английский физико-химик А. Р. Убеллод в 1949 г. проводил электролиз раствора кислоты или щелочи с электродом из металла, в который проникает получающийся водород. Противоположная поверхность этого электрода омывалась веществом, способным присоединять водород. Например, на железном электроде-катализаторе водород, выделившийся при электролизе, проникал через железо и частично восстанавливал нитробензол в анилин. Удалось провести и некоторые другие реакции на мембране, которая служила и катализатором и источником водорода. Но вот время жизни железной и даже палладиевой мембраны было довольно мало, возникали течи. Платиновая мембрана, как писал Убеллод, служила гораздо дольше.

Через шесть лет В. Ивинг и Убеллод опубликовали результаты опытов с железной трубчатой мембраной, наружная поверхность которой омывалась раствором щелочи. Водород, полученный электролизом и диффундировавший через стенки трубы, не реагировал с азотом. Синтезировать аммиак, таким образом, не удалось, а реакция поступающего через мембрану водорода с кислородом в некоторых случаях происходила. Мембранные катализаторы не радовали исследователей.

Для облегчения переноса водорода через катализатор О. К. Давтян в Одесском университете в 1954 г. применил стеклянные фильтры, пропитанные раствором соли никеля. После обработки водородом на стенках каналов, пронизывающих стеклянный фильтр, получались частицы металлического никеля. Когда через такой фильтр-катализатор пропускали водород, наблюдалась гидрогенизация хлопкового масла на другой стороне пластины. Правда, реакция шла не с участием атомарного водорода,



проходящего через сплошную, непористую мембрану, как в опытах Убеллода, или извлекаемого из слоя палладия, как в опытах Фроста и Добычина.

Опыты с палладиевым катализатором в виде трубок, сквозь стенки которых проходил водород и использовался в реакциях его присоединения, провели в конце пятидесятых годов В. Б. Казанский и В. В. Воеводский в Институте химической физики Академии наук СССР и М. И. Темкин и Л. О. Аппельбаум в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Целью этих работ было выяснение вопроса о том, являются ли реакции на металлических катализаторах цепными. Ответ получился отрицательный.

Методику Убеллода через 10 лет после того как она была предложена применили в Японии М. Ковака и М. Ионич. Они наблюдали ускорение реакций гидрирования этилена, а особенно ацетилену при диффузии получаемого электролизом водорода через стенки палладиевой пробирки, внутренняя поверхность которых служила катализатором. Но для других реакций использование мембранного катализатора не давало эффекта. Так, в 1962 г. ленинградские физико-химики Р. А. Карпова и И. П. Твердовский не обнаружили влияния диффузии водорода через палладиевый электрод-катализатор на скорость гидрирования малеиновой кислоты.

Не обнадеживали исследователей мембранные катализаторы. А вот для очистки водорода мембраны на основе палладия стали применять не только в лабораториях, но и в промышленности.

НОВО ТО, ЧТО ХОРОШО ЗАБЫТО

Доктор Х. Коннор, представитель фирмы «Джонсон и Мэттей» на выставке, устроенной в Лондоне в связи с происходившим там в 1962 г. съездом Европейской федерации химиков, любезно ответил на наши вопросы о катализаторах из платиновых металлов, издавна разрабатываемых фирмой. Предложил брошюру с их описанием, а когда узнал, что особый интерес гости проявляют к палладию, подарил свежий номер журнала «Платинум Мэтлз Ривью» («Обозрение платиновых металлов»), который издается той же фирмой. Одна из статей была посвящена пуску в США первой промышленной установки, дающей в день 12000 кубометров водорода, который содержит примесей не более 0,1 части на миллион. Водород, который получают электролизом, содержит примесей в 30000 раз больше, и его очищают диффузией через тонкостенные трубки из сплава палладия с серебром. Сверхчистый



водород необходим для производства транзисторов, особо чистых металлов и для других целей. Поэтому не удивительно, что менее двух лет отделяло патентование палладий-серебряного сплава как материала для мембран, проницаемых только для водорода, от пуска промышленной установки с такими мембранами.

Может показаться удивительным, что сплав палладия с серебром не использовали раньше. Ведь поглощение водорода сплавом палладий — серебро изучал Грэм сто лет назад. Однако тогда не было известно важное преимущество некоторых палладий-серебряных сплавов перед чистым палладием. Насытим полоску палладиевой фольги водородом, а потом нагреем ее, чтобы удалить водород. После 30 таких циклов «нагревание — охлаждение в водороде» палладий потеряет свой блеск, станет матово-серым и даже сморщится. Дело в том, что при насыщении палладия водородом кристаллическая решетка металла «распухает», строже говоря, образуется новая фаза. При удалении водорода восстанавливается обычное состояние решетки. Вот почему после десятков таких перестроек металл теряет прочность, трескается и крошится. Чтобы избежать этого, необходимо выдерживать определенную температуру при удалении водорода из палладия. Это усложняет эксплуатацию установок для очистки водорода, да и при аварийной остановке таких мер предосторожности не примешь. В результате палладиевые мембраны выходят из строя. А вот мембраны из сплава палладия с серебром не теряют прочности после многократных нагреваний и охлаждений в водороде. И водород через них проникает легче, чем через чистый палладий.

Во многих лабораториях стали изучать сплавы палладия с другими металлами. Появились десятки патентов Англии, США, Японии и других стран на водородопроницаемые сплавы. Основным их компонентом является палладий. Добавки никеля, рутения, родия увеличивают механическую прочность мембран, добавки золота повышают проницаемость для водорода. Предложены сплавы палладия с двумя другими металлами, пригодные для очистки водорода диффузией.

Увеличение числа сплавов более проницаемых для водорода, чем палладий, более прочных и не разрушающихся после нагреваний и охлаждений в водороде создало новые возможности для разработки мембранных катализаторов. Но ни статей, ни патентов, посвященных проницаемым для водорода катализаторам, не появилось. Может быть, это направление напрасно забыто?

С мембранными катализаторами мы начали работать не только потому, что считали их незаслуженно забытыми. Хотелось выяснить, нельзя ли пойти по этому пути дальше. Ведь удавалось использовать водород, получаемый электролизом на одной стороне мембраны, для реакции его присоединения, идущей по другую сторону мембраны. Почему же нельзя вести на одной стороне мембранного катализатора реакцию, дающую водород, а на другой стороне — реакцию, при которой водород потребляется? Если это осуществится, то водород «в момент выделения» будет переноситься через мембрану к веществу — потребителю. Высокая реакционная способность водорода «в момент выделения» хорошо известна еще с тех времен, когда международным языком науки была латынь. «Hydrogenium in statu nascendi» — так называли водород в момент выделения. Может быть, на мембранном катализаторе этот активный водород станет постоянно действующим фактором, мгновение будет остановлено?

В первых опытах, которые были проведены в Университете дружбы народов им. П. Лумумбы в Москве, мембранным катализатором служила трубка из палладия. Ее стенки покрыли слоем палладиевой черни, чтобы увеличить поверхность катализатора и облегчить проникновение водорода в металл. Внутри трубки можно было пропускать один газ, а снаружи — другой. Можно было откачать внутреннее или внешнее пространство совершенно независимо. Палладиевая трубка выдерживала перепад давлений в одну атмосферу. Когда пространство внутри трубки было откачано, на внешней поверхности трубки провели превращение циклогексана в бензол и водород. Часть выделившегося водорода проникла внутрь трубки через ее стенки.

Следующие опыты провели так же, но внутрь палладиевой трубки были впущены пары толуола, из которых при взаимодействии с водородом образуются бензол и метан.

Оказалось, что при одновременном проведении двух этих реакций первая идет быстрее, чем при удалении водорода внутрь откачанной палладиевой трубки. Когда обе реакции шли одновременно, скорость переноса водорода через стенки трубки также возрастала. Все это доказывало, что две реакции благоприятно влияют друг на друга, хотя и происходят на разных сторонах мембранного катализатора.

Сопряжение реакций на мембранном катализаторе было обнаружено. На него



было выдано авторское свидетельство с приоритетом от 27 августа 1964 г. Вторым примером такого сопряжения реакций явилась дегидрогенизация этана на внутренней поверхности трубки из палладий-серебряного сплава. Внешняя поверхность трубки служила катализатором окисления водорода, выводимого через стенки трубки. Только 0,7% этана превращалось в этилен. Нерационально сжигать очень чистый и высокоактивный водород, который проник через палладиевый сплав. Тем не менее на этот процесс В. Пфедферле был выдан патент США с приоритетом от 2 июня 1965 г.

Опыты, проведенные в Институте нефтехимического синтеза Академии наук СССР им. А. Топчиева в Москве, показали, что сплав палладия с серебром уступает чистому палладию как катализатор промышленно важной реакции дегидрогенизации бутена в бутадиен. Как известно, бутадиен является мономером одного из синтетических каучуков. Когда водород, выделяющийся при получении бутадиена, переходил в откачиваемое или продуваемое аргоном пространство внутри палладиевой трубки, выход бутадиена (при 410° С) составлял всего 0,6%. Когда же на другой стороне палладиевой трубки стали вводить выделяющийся водород в реакцию гидрирования бензола до циклогексана, то выход бутадиена увеличился почти в 9 раз.

Не менее ярким доказательством эффективности сопряжения реакций на палладиевом мембранном катализаторе было следующее. При температуре 410° С и давлении в 1 атм смесь паров бензола и водорода по условиям термодинамического равновесия может дать не более 0,1% циклогексана. При переносе водорода через мембранный катализатор выход циклогексана достиг 6%.

Скорость образования бутадиена, рассчитанная на 1 м² поверхности мембранного катализатора, оказалась в 2 тысячи раз больше, чем на катализаторе К-16, используемом в промышленности. При расчете на единицу веса катализатора разница в скоростях, конечно, сильно уменьшится.

Да и не слишком ли сложно использовать тонкие и нежные мембранные катализаторы? Разберем их достоинства и недостатки.

ОТ БЕСПОРЯДКА К ПОРЯДКУ

Мембранный катализатор обладает теми же свойствами, которыми Максвелл наделил придуманного им демона. Этот демон сортировал молекулы, отличающиеся даже не по химической природе, а только по скорости. Как известно, с таким демоном можно нарушить второй закон термодинамики — закон возрастания энтропии. Рост



энтропии означает переход от порядка к беспорядку. В самопроизвольности именно такого перехода каждый убеждался на собственном опыте: поддерживать порядок довольно трудно даже у себя в комнате. Насколько же усложняется это для громадного числа хаотически движущихся молекул! И все-таки мембранный катализатор наводит определенный порядок в сложных процессах химических превращений.

Отвлечемся на время от конкретных реакций, о которых шла речь выше. Напишем общее уравнение:



Часто исходное вещество А может превращаться не только по одному пути. Например, идет и такая реакция:



Если из вещества А нужно получить продукты В и С, то вторая реакция является не только нежелательной, а даже вредной. Во-первых, по ней напрасно расходуется А. Во-вторых, продукты В и С нужно отделять не только от не превращенного вещества А, но и от примесей веществ D и E.

В некоторых случаях из этого затруднения выходят, подобрав такой катализатор, который ускоряет первую реакцию гораздо сильнее, чем вторую. Отношение количества продукта В к сумме количеств всех веществ, получающихся на данном катализаторе, характеризует избирательность его действия, иначе говоря — селективность.

Эта характеристика важнее даже, чем высокая активность катализатора. Ведь над малоактивным, но селективным катализатором реакционную смесь можно пропускать много раз, не опасаясь накопления нежелательных примесей D и E. Каждый работающий в области катализа мечтает создать катализатор с селективностью, равной 1. В заключительном разделе будет рассказано о способах повышения селективности катализаторов реакций отщепления водорода.

Мембранный катализатор, если он проницаем только для одного из продуктов первой реакции, открывает принципиально новые возможности для подавления второй, нежелательной реакции. Действительно, удаление или В или С уменьшает вероятность обратного процесса — образования из них вещества А. Если же для



другой реакции таких благоприятных условий не создается, то селективность мембранного катализатора будет выше, чем обычного катализатора при прочих равных условиях.

Проследим теперь за тем продуктом первой реакции, например веществом В, которое диффундирует через мембранный катализатор. Если на другой поверхности катализатора вещество В вступает в реакцию



то эта реакция будет осуществляться легче, чем при подаче веществ В и F на катализатор в виде газовой смеси. Причина в том, что газы в смеси будут «оспаривать» друг у друга места на поверхности катализатора. Если один из них удерживается на катализаторе гораздо сильнее, чем другой, и реакция возможна только между адсорбированными молекулами, то скорость реакции будет очень малой. Известны даже такие случаи, когда адсорбционная конкуренция двух реагентов полностью подавляет реакцию. Например, впусив в сосуд с пленкой платины сначала водород, а потом этилен, не удастся наблюдать реакцию образования этана. Если при той же температуре те же количества этилена и водорода поступают на катализатор вместе, реакция происходит. Еще лучше она пойдет на мембранном катализаторе, через который один реагент поступает, практически не мешая адсорбции другого реагента.

Если же взять такой мембранный катализатор, через который вещество В проникает в активированном, реакционно-способном состоянии то условия для желательной реакции станут оптимальными. Ну конечно, сразу возникает мысль о водороде, который диффундирует в виде атомов через палладий и его сплавы. Любой из этих катализаторов станет постоянным источником «водорода в момент выделения», если на другой его стороне вести реакцию, при которой образуется водород. Очень важно, что реакция, служащая «поставщиком» водорода, пойдет на таком катализаторе быстрее, чем при удалении через катализатор не атомов, а молекул водорода. Почему? Потому, что выпадут некоторые промежуточные стадии: рекомбинация образовавшихся на одной стороне катализатора атомов водорода в молекулы и диссоциация этих молекул на противоположной стороне катализатора перед вступлением в реакцию.

Будет ли мембранный катализатор иметь более высокую селективность в отношении реакции $B + F \Rightarrow G$, чем обычный катализатор той же природы? Если



вещество вступает и в нежелательную реакцию, например, $F \Rightarrow 2L$ то из-за расходования вещества F по пути вдоль катализатора скорость последней реакции будет убывать сильнее, чем скорость полезной реакции, при условии, что вещество B поступает равномерно через всю поверхность мембранного катализатора.

Все это формы упорядочивающего влияния мембранного катализатора на реакции. С.З. Рогинский сравнивал катализатор с конвейером няnek, которые проводят молекулу «за ручку» — кратчайшим путем через энергетические барьеры реакции. Мембранный катализатор, кроме того, разнимает «спорящих» за местечко на его поверхности или собирает в пары излишне замкнутых. Еще важнее то, что на мембранном катализаторе возникают благоприятные условия для взаимной помощи реакций.

СОДРУЖЕСТВО РЕАКЦИЙ

На мембранном катализаторе между двумя реакциями возможен обмен теплом и одним из веществ. Начнем с более простого — через катализатор переносится только тепло, которое выделяется в ходе одной реакции и используется для проведения другой реакции, идущей с поглощением тепла. Такие задачи часто возникают в промышленности. До сих пор их решают, например, при получении высокооктанового бензина так. Тяжелые фракции нефти в виде паров пропускают над катализатором, ускоряющим реакции отщепления водорода от циклопарафинов и замыкания цепей парафинов в кольца. Эти реакции идут с поглощением тепла. Таблетки катализатора, удаленные от стенок реактора, через которые ведется нагрев, остывают, и реакции на них идут хуже. Чтобы этого избежать, катализатор засыпают между многочисленными трубками. По трубкам прокачивают расплавленную смесь солей, нагретую до необходимой температуры. Теперь почти каждая таблетка соприкасается с нагревающей поверхностью. Реакции идут хорошо, но из-за побочных процессов на катализаторе постепенно отлагается углистое вещество. Его нужно удалить, чтобы вернуть катализатору высокую активность. Это достигается выжиганием. Но подвод тепла привел бы к порче катализатора. Снова помогают расплавленные соли, циркулирующие по трубкам, которые пронизывают слой катализатора. В этом случае соли уносят излишнее тепло. Чтобы весь цикл этих операций не был слишком дорогим, нужно использовать тепло выжигания углистых отложений для подогрева катализатора при реакциях углеводородов. Сложная система автоматического регулирования позволяет решить эту задачу. Но, конечно, проще было бы вести реакции с



выделением и поглощением тепла на разных сторонах перегородки, покрытой слоями катализаторов, осуществить энергетическое сопряжение.

Теперь рассмотрим мембранный катализатор, через который переносится не только тепло, но и вещество, образующееся в одной реакции и расходуемое в другой. Удаление продукта реакции позволяет, согласно принципу Ле-Шателье — Брауна, провести ее как угодно глубоко. Хоть целиком превратить исходные вещества в продукты реакции. Глубина протекания реакции, в которой расходуется вещество, проникающее через мембранный катализатор, также увеличивается по сравнению с обычными условиями, когда нет постоянного подвода этого расходуемого вещества. Количественно все это можно выразить термодинамическими формулами. Поэтому данный тип взаимопомощи реакций можно назвать термодинамическим сопряжением.

Третий тип взаимной помощи реакции — кинетическое сопряжение. От термодинамического сопряжения оно отличается тем, что через мембранный

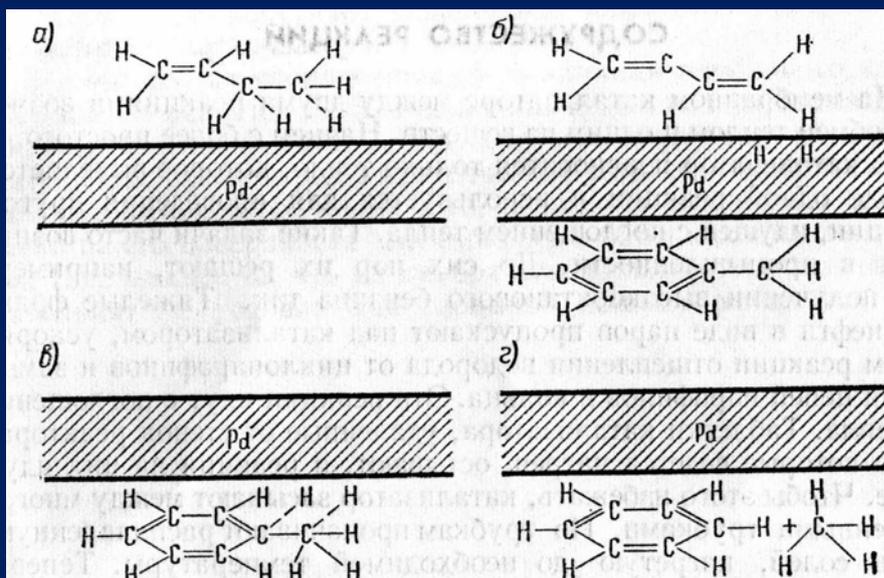


Рис. 2. Схема превращений бутена и толуола на катализаторе, проницаемом только для водорода

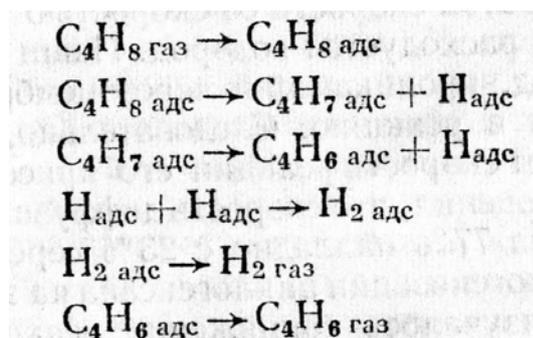
катализатор вещество проникает в активированном состоянии; например, в виде атомов, как водород через палладий. Тогда кроме благоприятного изменения термодинамических условий обеих реакций сокращается и число их промежуточных стадий. Пусть на одной поверхности мембранного катализатора от молекулы бутена отрываются два атома водорода. Они некоторое время находятся на поверхности катализатора, а затем или соединяются в молекулы H_2 или присоединяются к мо-



лекулам бутадиена. Первый процесс более вероятен при повышенной температуре. Пока атомы водорода находятся на поверхности катализатора, они затрудняют попадание на катализатор молекул бутена (выше говорилось об адсорбционной конкуренции). Эта конкуренция уменьшится, если хотя бы часть оторвавшихся от молекул бутена атомов водорода растворится в катализаторе. А если на другой поверхности атомы водорода вступают в реакцию, например, превращения толуола в бензол, то устанавливается поток атомов водорода через мембранный катализатор.

На рис. 2 схематически изображены последовательные этапы таких перемещений атомов водорода от молекул бутена к молекулам толуола. Молекула бутена адсорбировалась на верхней поверхности палладиевого мембранного катализатора и благодаря взаимодействию с катализатором от молекулы отрываются два атома водорода (рис. 2, а). Образовавшаяся молекула бутадиена удаляется с катализатора, а два атома водорода проникают в палладий (рис. 2, б) и на нижней поверхности катализатора, где адсорбировалась молекула толуола, взаимодействуют с ней (рис. 2, в). Получившиеся молекулы бензола и метана удаляются в газовую фазу (рис. 2, г). Процесс может повторяться снова и снова. Не обязательно, конечно, чтобы два атома водорода одновременно отрывались от молекулы бутена и дружной парой двигались через катализатор к молекуле толуола. В реальном процессе порядка меньше, чем в этой упрощенной схеме. Некоторые атомы водорода соединяются в молекулы как на верхней, так и на нижней поверхности катализатора. Это «издержки производства», снижающие эффективность сопряжения. Их можно оценить как соотношение количества водорода, вступившего в реакцию присоединения, к количеству, которое образовалось на другой поверхности катализатора.

Таким образом, при кинетическом сопряжении становятся не обязательными четвертая и пятая стадии из той их последовательности, которая на обычных катализаторах ведет к превращению бутена в дивинил и водород:

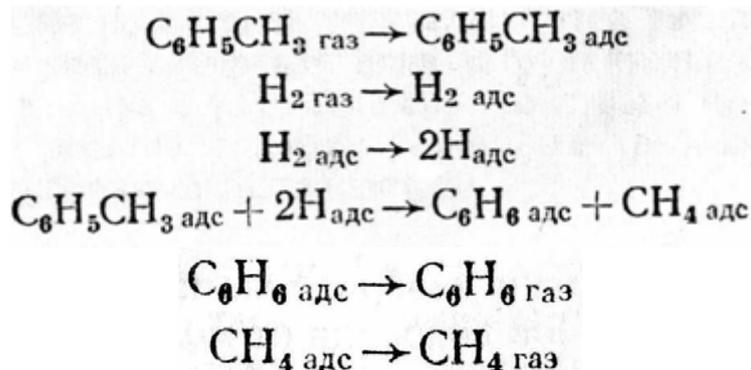


Индекс «газ» показывает, что соответствующая молекула находится в газовой



фазе, а индекс «адс» относится к частицам на поверхности катализатора — адсорбированным.

Реакция с присоединением атомов водорода тоже упрощается при сопряжении. Так, для превращения толуола в бензол при подаче атомов Н через мембранный катализатор выпадают стадии вторая и третья:



Три типа сопряжения реакций на мембранном катализаторе могут осуществляться как порознь, так и вместе. Это зависит от того, проникает катализатор только для тепла или также и для одного из веществ. В последнем случае очень важно, проникает данное вещество через катализатор в виде молекул или в виде атомов. Если переносится атомарная форма, то реализуются все три типа сопряжения. Например, превращение бутена в бутадиен дает атомы водорода, проникающие через катализатор. Там они присоединяются к молекулам толуола. Кинетическое сопряжение налицо. Образуются бензол и метан. При этой реакции тепло выделяется, а при первой — поглощается. Энергетическое сопряжение возможно. Термодинамическое сопряжение также происходит. Ведь водород удаляется из зоны его образования, что облегчает реакцию дегидрирования, и вводится в зону его расходования, помогая реакции деметилирования.

Но может быть, сопряжение реакций на мембранных катализаторах малоэффективно? Ведь диффузия газов через твердые тела гораздо слабее, чем в жидкостях и тем более в газах. Действительно, диффузия водорода через палладий и его сплавы осуществляется медленнее, чем перенос водорода в жидкостях, например при жидкофазной гидрогенизации. Но важна не столько сама скорость диффузии водорода через мембранный катализатор, сколько соотношение этой скорости со скоростью каталитической реакции, в которой расходуется водород. Наши опыты показали, что не весь водород, проникающий через мембранный катализатор, успевает войти в реакцию. Следовательно, диффузия водорода не ограничивает скорости



реакции его присоединения. В 1968 г. Б. Вуд в США оценил, что скорость диффузии водорода через мембрану из сплава 77% палладия с 23% серебра в 14 раз больше скорости дегидрогенизации циклогексана на этой мембране. В опытах Вуда не изучалось сопряжение реакций, через мембрану только отводили или подавали водород.

Если каталитическая реакция на мембране идет медленнее, чем диффузия водорода сквозь мембрану, то нужно искать способы увеличить каталитическую активность мембраны без понижения ее проницаемости для водорода. Некоторые металлы при сплавлении и даже при смешивании повышают свою каталитическую активность.

ВЗАИМОПОМОЩЬ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ

Платина — хороший катализатор многих реакций. Палладий — тоже хороший катализатор. А смесь коллоидных растворов этих двух металлов является более активным и устойчиво работающим катализатором, чем каждый раствор порознь. Это обнаружил в 1920 г. английский ученый Э. Ридил. Смеси порошков разных металлов группы платины тоже проявляют такой синергизм. Причина его пока не выяснена. Возможно, что важную роль играют места контактов кристалликов разных металлов — межфазные границы. Такое представление выдвинули более 30 лет назад А.А. Баландин и Б.В. Ерофеев. Интересными опытами его подтвердил В.В. Патрикеев. С помощью микроскопа велась киносъемка поверхности катализатора. Героями этих фильмов были... пузырьки газа, образующиеся при реакции в слое жидкости на поверхности катализатора. Чем больше пузырьков, тем быстрее идет реакция на данном участке поверхности. Оказалось, что пузырьки прежде всего образуются как раз на границах между зернами металла или сплава. Места возникновения пузырьков газа удобно обнаруживать, пуская кинолентку «задом наперед». Такое «обращение времени» эффективнее с другими сюжетами: например, когда осколки фарфоровой Чашки на полу соединяются в чашку, а она, слегка подпрыгнув, взлетает на стол. Но и с пузырьком газа интересно наблюдать, как он, сжимаясь, приближается к поверхности катализатора и превращается в блестящую точку в месте своего возникновения.

Синергизм проявляется и при образовании из двух металлов твердого раствора. Тогда все зерна имеют одинаковый химический состав и тип кристаллической решетки. Но границы зерен могут обладать особыми свойствами. Нередко концентрация одного из металлов на границе зерна выше, чем в его объеме. Поверхность зерен богата



дефектами кристаллической структуры — ведь на стыках зерна мешали друг другу расти. Эти «пограничные конфликты» хорошо видны под микроскопом, когда на остывающем предметном стекле кристаллизуется расплав.

Предсказывать синергизм пока затруднительно. Для нахождения катализатора с улучшенными свойствами необходимо изучить многие десятки сплавов. Каким же требованиям должен отвечать мембранный катализатор?

РЫЦАРЬ МНОГИХ КАЧЕСТВ

От любого нового катализатора требуется, чтобы он превосходил существующие хотя бы по одному из следующих свойств:

- активности,
- избирательности действия,
- длительности сохранения активности и избирательности при работе или полному их восстановлению после специальной обработки.

Мембранный катализатор должен сочетать все эти свойства с достаточной проницаемостью для переносимого вещества. Поистине — рыцарь многих качеств, как говорили в старину.

Выбор мембранных катализаторов для сопряжения реакций с переносом водорода мы начали с изучения каталитических свойств тех палладиевых сплавов, высокая водородопроницаемость которых была известна. К сожалению, из таких сплавов лишь немногие выпускала наша промышленность. Помогло сотрудничество с руководимой членом-корреспондентом АН СССР Е.М. Савицким лабораторией Института металлургии им. А. А. Байкова. Эта лаборатория имеет огромный опыт приготовления сплавов благородных металлов и исследования их свойств. В частности, сплавам палладия посвящена монография Е.М. Савицкого, В.П. Поляковой, М.А. Тылкиной, изданная в 1967 г. В ней, как в других публикациях по металлографии, основное внимание уделено диаграммам состояния, выяснению зависимости механических и электрических свойств сплавов от их состава. А нам предстояло искать сплавы, которые обладают трудно совместимыми свойствами: большой проницаемостью для водорода, высокой каталитической активностью, достаточной механической прочностью, и, что совсем не последнее, эти сплавы должны прокатываться в листы тоньше лезвия безопасной бритвы. Под руководством Е.М. Савицкого и В. П. Поляковой по нашей просьбе были приготовлены такие фольги



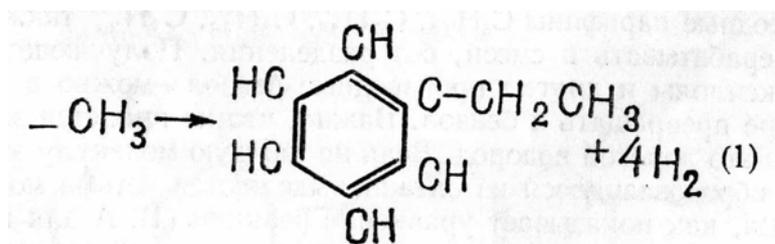
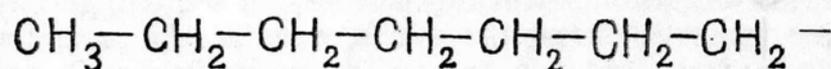
из сплавов палладия с серебром, никелем, платиной, ванадием, молибденом, рением и другими металлами.

Каталитические свойства этих сплавов изучались в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Академии наук СССР и на кафедре физической и коллоидной химии Университета дружбы народов им. П. Лумумбы. Для этого интернационального университета характерно дружное участие в исследовательских работах студентов и аспирантов из самых различных стран вместе с советскими студентами.

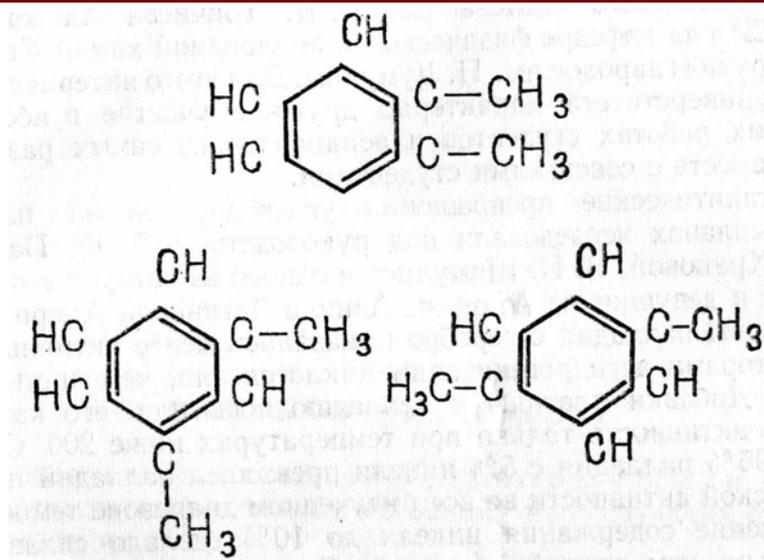
Каталитические превращения углеводородов на палладии и его сплавах исследовали под руководством Л. Ф. Павловой, Е. В. Храповой, В. И. Шимулиса и одного из авторов этих строк юноши и девушки из Африки, Азии и Латинской Америки.

Сплавы палладия с серебром оказались менее активными катализаторами дегидрогенизации циклогексана, чем чистый палладий. Добавки платины к палладию повысили его каталитическую активность только при температурах ниже 200° С, а вот сплав 95% палладия с 5% никеля превзошел палладий по каталитической активности во всем изученном диапазоне температур. Увеличение содержания никеля до 10% сделало сплав менее активным, чем чистый палладий. Таким образом, из десятков двойных сплавов палладия с серебром, никелем, платиной наилучшим катализатором дегидрогенизации циклогексана оказался сплав 95% палладия с 5% никеля. Еще большую активность в отношении этой реакции обнаружил сплав 90% палладия с 10% рутения, как и для реакции образования ароматических углеводородов из парафинов, которыми богаты нефти.

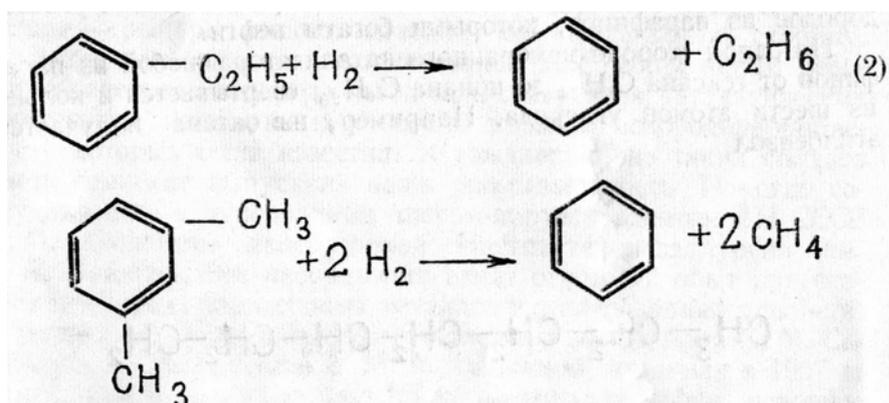
На одной стороне мембранного катализатора любой из парафинов от гексана C₆H₁₄ до нонана C₉H₂₀ свертывается в кольцо из шести атомов углерода. Например, из октана получается этилбензол



и ксилолы



Такое обилие продуктов нежелательно: их трудно разделять. Но всю эту смесь можно вернуть на другую поверхность того же мембранного катализатора. За счет водорода, выделившегося при образовании бензольных колец, пойдут такие процессы:



Получится необходимый для народного хозяйства бензол и свободно отделяемые от него легкие углеводороды.

Исходные парафины C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} также можно перерабатывать в смеси, без разделения. Получающиеся толуол, ксилолы и другие производные бензола можно в том же реакторе превращать в бензол. Важно, что не придется затрачивать на это дорогой водород. Ведь на каждую молекулу этилбензола, образовавшуюся из октана, выделяются четыре молекулы водорода, как показывает уравнение реакции (1). А для превращения этилбензола в бензол и этан по реакции (2) нужно затратить только одну молекулу водорода. Вся эта гамма реакций даст не только ароматические углеводороды, но и водород, в котором нуждаются многие химические и нефтехимические производства.



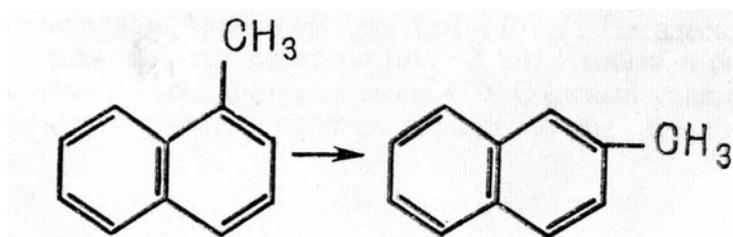
Нефтехимический завод p241.ru, ufacity.info



В зависимости от потребностей, например в мономерах синтетических каучуков или волокон, можно перерабатывать нефтяные парафины и в любой гомолог бензола — по реакциям, подобным (1). Тогда будет одновременно получаться гораздо больше водорода, чем при сочетании процессов замыкания бензольных колец и отрыва замещающих групп.

Кроме упомянутого в разделе «Остановись, мгновение» превращения бутиленов в мономер синтетического каучука, бутадиен, на мембранных катализаторах можно вести реакцию получения другого важного мономера синтетического каучука — изопрена. Высокую каталитическую активность в отношении последней реакции проявили сплавы палладия и родия, палладия и никеля. Это было найдено авторами и А.П. Мищенко в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева. Особое значение имеет следующее обстоятельство. На катализаторах, которые в настоящее время применяются в промышленности для получения изопрена, одновременно с изопреном образуются пиперилен и другие вредные примеси. Их приходится удалять довольно сложным и недешевым способом, чтобы не повредить следующему этапу производства каучука — полимеризации. А на палладиевых сплавах изопрен получается без примесей пиперилена, циклопентадиена и других нежелательных веществ. К этой важной особенности — избирательности действия новых катализаторов — мы еще вернемся.

К реакциям, приводящим к образованию водорода, нужно подобрать «пары» — реакции, потребляющие водород. Кроме реакций отрыва боковых цепей производных бензола, большой интерес представляют аналогичные реакции производных нафталина. Совместно с В. И. Лебедевой проведено исследование каталитической активности сплавов на основе палладия в отношении превращений метилнафталинов и диметилнафталинов, которыми богаты некоторые нефти, в необходимый для химической промышленности нафталин. Был найден сплав, на котором эти реакции практически не осложнены побочными процессами изомеризации, разрыва колец или их гидрирования. Интересно, что даже термодинамически менее устойчивый





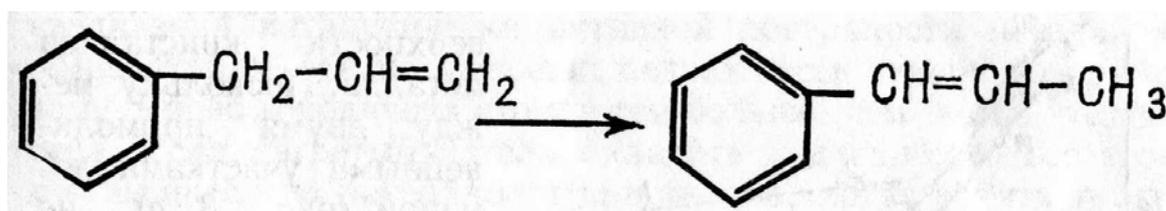
α -метилнафталин не превращается на палладиевых сплавах в β -метилнафталин, хотя на других катализаторах, например окисных, реакция всегда наблюдается. В отличие от предложенных ранее катализаторов палладиевые сплавы позволяют превращать алкилнафталины в нафталин без повышенных давлений водорода.

Хорошие каталитические свойства в отношении реакций присоединения водорода к ароматическим углеводородам и гидродеалкилирования гомологов бензола были найдены авторами, Н.В. Ореховой и А.П. Мищенко у сплавов палладия с молибденом.

Испытаны и другие сплавы на основе палладия, которые сочетают высокую проницаемость для водорода и каталитическую активность в реакциях дегидрогенизации, гидрогенизации, дегидроциклизации, гидродеалкилирования и других превращениях углеводородов различных классов. Пока далеко не исчерпан круг даже двойных сплавов палладия. Возможности для дальнейших поисков еще лучших мембранных катализаторов очень велики. Оказалось, что не только изменения природы или содержания второго компонента палладиевого сплава позволяют повысить каталитическую активность. Этого можно достичь и закалкой катализатора.

ЗАКАЛКА КАТАЛИЗАТОРОВ

Нет, слово «закалка» не является художественным образом. Речь идет о закалке в металлургическом смысле слова, т. е. о быстром охлаждении. И здесь все началось с тонких пленок металлов. В. И. Шимулис, А.Е. Черкашин и один из авторов этих строк использовали пленки платины как катализаторы изомеризации аллилбензола в пропенилбензол:



Эта реакция заинтересовала нас потому, что ее продукт гораздо лучше поглощает ультрафиолетовые лучи, чем исходное вещество. Поэтому за ходом процесса можно было следить, пропуская через реактор ультрафиолетовые лучи с определенной длиной волны. Конечно, реактор должен быть прозрачным для этих лучей. Его изготовили из плавленого кварца. По мере образования пропенилбензола поглощение ультрафиолетовых лучей возрастало, и оптический прибор — монохроматор — служил манометром, который регистрировал нарастание давления пропенилбензола в ходе реакции. На основании таких опытов при разных температурах была определена



зависимость скорости изомеризации аллилбензола от температуры. Обычно зависимость логарифма константы скорости реакции $\lg k$ от $1/T$ — обратной температуры по шкале Кельвина — представляется прямой линией в соответствии с уравнением Аррениуса $\lg k = \lg A - E/RT$. Но здесь получилась ломаная из двух отрезков (рис. 3, а). Необычно было также и то, что при температурах выше 470°C (левый участок ломаной линии) катализатор работал гораздо лучше, чем при более низких температурах. Чаше бывает наоборот: при высоких температурах металлические катализаторы работают хуже, так как их кристаллики спекаются в более крупные.

Увеличение каталитической активности платиновой пленки сопровождалось возрастанием энергии активации — левый участок ломаной поднимается круче, чем правый. Поэтому возникла мысль об увеличении активной поверхности пленки платины за счет подвижности атомов по ее поверхности. Действительно, эти явления наблюдались при температурах около одной трети от температуры плавления платины

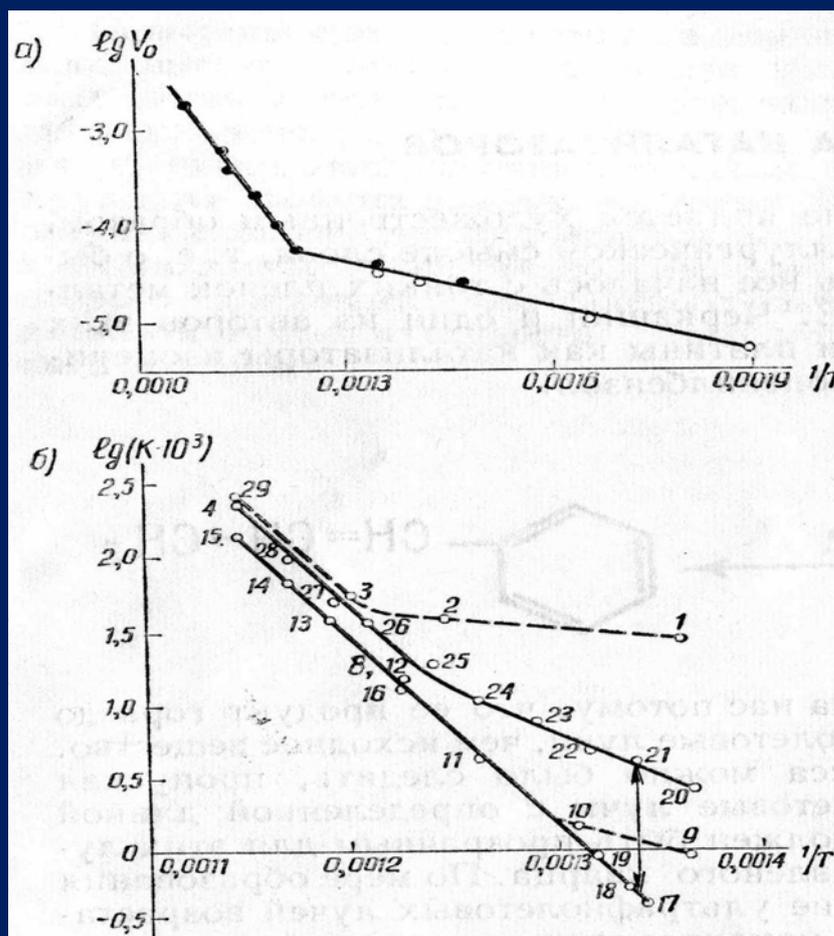
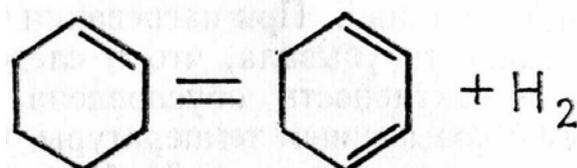


Рис 3. Зависимость логарифмов констант скорости изомеризации аллилбензола (ломаная а) и дегидрирования циклогексена (ломаная б) на пленках платины от обратной абсолютной температуры.



в градусах Кельвина. А хорошо известно, что именно при таких условиях проявляется подвижность атомов по поверхности кристаллов металла. Поскольку между двумя прямолинейными участками ломаной (рис. 3, а) не было плавного перехода, можно было предположить, что достигается равновесие между каталитически активной поверхностью и кристаллической решеткой катализатора. В этом случае энергия активации, определяемая по левому участку ломаной, является суммой энергии активации каталитической реакции и энергии увеличения активной поверхности. Если энергия активации каталитической реакции остается такой же, как и при более низких температурах, соответствующих правому участку ломаной, то разность наклонов двух участков линии позволяет оценить теплоту образования активной поверхности катализатора. Из опытов по изомеризации аллилбензола следовало, что теплота образования активной поверхности платины близка к 34 ккал/моль.

Для проверки этих представлений В. Д. Ягодовский, В. И. Шимулнс и один из авторов этих строк изучили на пленке платины другую реакцию — образование циклогексадиена из циклогексена:



И в этом случае получилась ломаная линия, показанная на рис. 3, б пунктиром. После опытов при 600° С (№ 4 и № 5 на рис. 3, б) низкотемпературный участок ломаной исчез: результаты опытов с № 15 по № 19 описываются одной прямой. Затем пленку платины выдержали 10 минут при 700° С в высоком вакууме и быстро охладили до 460° С. Опыты № 20—29 показали, что каталитическая активность возросла, особенно резко — при более низких температурах. Самое важное в том, что разность наклона двух участков ломаной 20—29 (рис. 3, б) такая же, как для опытов с аллилбензолом. Это подтвердило гипотезу об увеличении каталитически активной поверхности металла при температурах, обеспечивающих подвижность атомов по кристаллам. Число «бродячих» атомов тем больше, чем выше температура. Если нагретый металл охладить медленно, то все атомы,двигающиеся по поверхности кристаллов, могут занять те положения, в которых они имеют наибольшее число атомов-соседей. А при быстром охлаждении часть двигавшихся атомов не окажется в таких наиболее устойчивых положениях и будет «заморожена» в виде одиночных атомов на гранях. Если такие атомы являются каталитически активными центрами,



закалка металла увеличит его активность, что и наблюдалось на опытах. На рис. 3, б стрелкой показано, насколько при одинаковой температуре константа скорости реакции на закаленной пленке платины выше, чем на медленно охлажденной. Перейдя от логарифмов констант к самим константам, получим десятикратное превышение константы для закаленной пленки.

Через несколько месяцев после того как в журнале «Кинетика и катализ» была опубликована статья об изомеризации аллилбензола, в английском журнале «Известия Фарадеевского общества» появилась статья М. Дьюлла и А. Робертсона с результатами, подобными тем, которые представлены на рис. 3. В качестве катализаторов использовались другие металлы, реакция тоже была другой: разлагали муравьиную кислоту на никелевой и медной проволоках. Не удивительно, что и объяснение результатов не совпало с изложенным выше. Английские авторы связали рост каталитической активности при высоких температурах с появлением на поверхности металла не только одиночных атомов, но и других дефектов поверхности кристаллической решетки, например пустых мест (вакансий).

Возникновением особых дефектов кристаллов — дислокаций — объяснили рост каталитической активности медных проволок после холодной обработки японские исследователи И. Ухара, С. Кишимото и Т. Хикино. При нагревании таких проволок каталитическая активность убывала, что и следовало ожидать, если каталитическая активность обусловлена дислокациями, так как они гибнут с повышением температуры. Однако при повышении температуры предварительной обработки проволоки до 500° С каталитическая активность резко возросла. Это явление японские авторы оставили без объяснений, как не истолковали Дьюлл и Робертсон различий в изменениях каталитических свойств меди и никеля при высоких температурах. Все факты можно объяснить исходя из представления об одиночных атомах металла как активных центрах.

Закалка повышает каталитическую активность палладия и некоторых его сплавов в отношении дегидрогенизации циклогексана и превращения гексана в бензол, как показали Е.В. Храпова, Г.В. Школа и один из авторов. Для реакций гидродеметилирования толуола и дегидроциклизации гептана А. П. Мищенко и авторы наблюдали увеличение выхода целевых продуктов в 2—3 раза после закалки катализаторов из сплавов 95% палладия с 5% никеля и 90% палладия с 10% родия.



Итак, для разных катализаторов из металлов и сплавов закалка не только не приводит к дезактивации, но существенно увеличивает каталитическую активность. Дело будущего — выяснить, сколько времени сохраняется повышенная активность, и получить другие сведения, которые глубже раскроют природу этого интересного явления. Но уже сейчас ясна его практическая ценность. В частности, закалка повышает каталитическую активность и тех сплавов, которые, как упомянутые сплавы палладия с никелем или с родием, хорошо проницаемы для водорода и не теряют прочности после нагреваний и охлаждений в водороде, т. е. могут служить мембранными катализаторами.

ЭКСПЕРТЫ И ПАТЕНТЫ

Мембранные катализаторы и проводимые на них процессы защищены 19 авторскими свидетельствами, полученными сотрудниками Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Университета дружбы народов им. П. Лумумбы, Института металлургии им. А. А. Байкова. Первые три заявки на патенты были посланы в начале 1968 г. в Англию, Италию, США, Францию, ФРГ и Японию одновременно. Результаты получились далеко не одинаковые.

Быстрее всего, через полтора года, были получены патенты из Франции и Италии. Затем прибыла английская патентная грамота, которая начинается с титула: «Елизавета Вторая, божьей милостью королева Соединенного королевства Великобритании и Северной Ирландии и других территорий, глава Содружества наций, защитница веры...» Патентные документы ФРГ, украшенные черным орлом, были получены после очень короткой и конкретной переписки.

Патентные эксперты США противопоставляли нашим заявкам многочисленные патенты своей страны, Англии, Австралии и других стран. Например, заявке на способ дегидрогенизации, дегидроциклизации и гидродеалкилирования углеводородов с помощью катализаторов, проницаемых только для водорода, был противопоставлен патент США, в котором среди катализаторов были названы медь на носителе и смесь медных и железных стружек. Нетрудно оценить, что такие катализаторы нельзя использовать как проницаемые только для водорода. Заявке на мембранный катализатор противопоставлялся патент, защищающий метод неэлектролитического нанесения металлов. Наконец, заявке на способ одновременного проведения каталитических процессов, связанных с выделением и поглощением, водорода, был противопоставлен патент на метод получения циклогексана путем термического



гидродеметилирования толуола до бензола и каталитического гидрирования последнего в циклогексан. Эксперт, видимо, не заметил, что в этом патенте сочетаются не два каталитических процесса, как в заявке, а термический и каталитический, причем в обоих поглощается водород, и уже поэтому невозможно предусмотренное заявкой использование образующегося по одной реакции водорода для ведения реакции с его присоединением.

После ответа с подробным перечислением существенных отличий наших заявок от всех противопоставленных экспертами патентов и статей каждой заявке еще раз противопоставлялось несколько патентов со столь же скудными основаниями. Второй ответ, дополнительные письма и, наконец, по одной заявке выдан патент США «от 8 февраля года тысяча девятьсот семьдесят первого и сто девяносто пятого года независимости Соединенных Штатов Америки». От подачи заявки прошло меньше: всего три года. По другим заявкам переписка с патентным ведомством США продолжается.

Тоненькими остаются только те папки, в которых подшиты письма по заявкам в Японию: оттуда был получен только перевод нашей заявки с английского на японский язык для проверки правильности перевода. Это было сделано, а вот сколько лет нужно еще ждать других результатов — пока неясно. Будем ждать. Утешаемся тем, что из Англии, Италии, США, Франции и ФРГ уже получено 19 патентов на различные мембранные катализаторы и проводимые на них превращения углеводородов.

ОТ СТЕКЛЯННОГО РЕАКТОРА К СТАЛЬНОМУ

Что лучше использовать для заводских испытаний — тонкостенные трубки или листы фольги из палладиевого сплава, которые лишь немного толще «серебряной

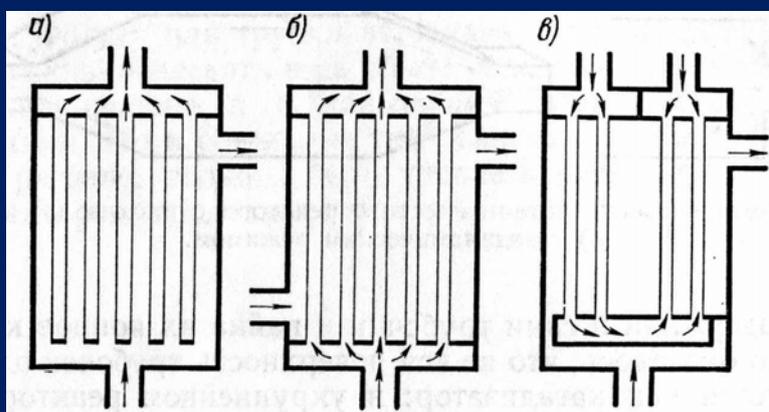


Рис. 4. Схемы ячейки для диффузионной очистки водорода (а) и реактора с мембранным катализатором в виде трубок.



бумаги», в которую завертывают шоколад? Мембранный катализатор будет работать тем лучше, чем меньше сопротивление он оказывает перетоку водорода сквозь него. Но нужно еще обеспечить и достаточную прочность мембран и хорошее омывание их обеих сторон реагирующими веществами. Ясно, что ни конструирование, ни изготовление реактора с мембранным катализатором не является простой задачей. Однако для очистки водорода используются аппараты с тонкостенными трубками из палладиевых сплавов. А нельзя ли просто взять аппарат для очистки водорода и применить его как реактор с мембранным катализатором? В большинстве случаев очищенный водород или откачивают из трубок или он выходит под собственным давлением. Проток водорода не очень нужен, а достичь его нелегко. Дело в том, что непроточная трубка прикреплена к кожуху только одним концом, а другой конец закрыт. Такие «слепые» трубки легко припаять к одному коллектору, собирающему водород, который продиффундировал через стенки трубок (рис. 4, а). Если же второй конец трубки тоже припаян к коллектору, то этот коллектор нельзя жестко соединять с кожухом, разрез стенок которого на рис. 4, б показан жирными вертикальными линиями. Ведь трубки из палладиевого сплава при нагревании расширяются не в той же степени, как кожух, сделанный из другого материала, и будут или смяты или растянуты, а может быть, даже разорваны. Чтобы этого избежать, можно один коллектор, которым соединены трубки, сделать «плавающим», т. е. не связанным с кожухом, как показано на рис. 4, в. Именно такой реактор с кожухом из нержавеющей стали был изготовлен для наших лабораторных опытов. Более крупный реактор этого типа испытывали на Стерлитамакском опытно-промышленном заводе синтетического каучука.

Опасения, что трубочки из палладиевого сплава будут разрушены при случайном изменении давления внутри или снаружи, не оправдались. Сотни часов при температурах от 400 до 500° С выдержали и сами трубочки и пайка их концов к

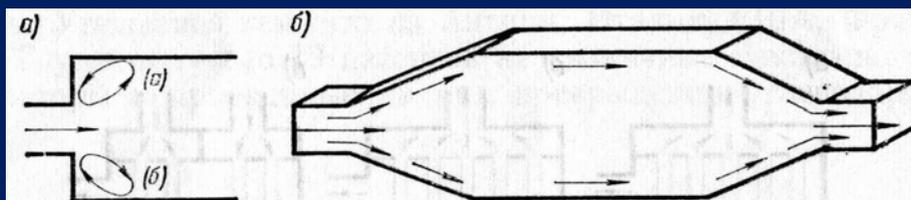


Рис. 5. Схемы элемента каталитического реактора с плохим (а) и хорошим (б) газодинамическим режимом.



коллекторам. Но оказалось, что не вся поверхность трубочек одинаково используется как катализатор: в укрупненном реакторе выход изопрена был ниже, чем в лабораторном.

Равномерному распределению исходного вещества вдоль поверхности трубок-катализаторов мешал массивный нижний коллектор. Изменили конструкцию. Разработали реакторы с пластинами из фольги в качестве мембранного катализатора. В этих конструкциях на единицу объема приходится большая поверхность катализатора, чем в реакторе с трубками. В Специальном конструкторском бюро при Институте катализа Сибирского отделения Академии наук СССР под руководством члена-корреспондента АН СССР М.Г. Слинько проведены расчеты различных схем реакторов и распределения потоков в них. Указаны способы борьбы с «отрывными течениями». Ведь при выходе потока газа из трубы в более широкий реактор возникают застойные зоны (а) и (б) на рис. 5, а. В них газ движется по замкнутым кривым и почти не перемешивается с основным газовым потоком. Это очень вредно. Во-первых, из-за слишком продолжительного контакта со стенками реактора идут побочные процессы, например образование углистой пленки. Во-вторых, уменьшается используемая поверхность катализатора. На выходе из реактора также возникают застойные зоны. Чтобы этого избежать, нужно придать элементу реактора такую форму, как показано на рис. 5, б. Набор таких элементов с промежутками между ними для прохода участников другой реакции и составит реактор с фольгой в качестве катализатора.

Возможны и другие конструкции. Например, реакторы, похожие на пчелиные соты, используются при синтезе аммиака и в некоторых других процессах. Эти «соты» делают из порошка окиси алюминия, поверхность каналов покрывают каталитически активными веществами. Такие катализаторы имеют немало преимуществ перед таблетированными или шариковыми, так как оказывают меньшее сопротивление проходящим газам. Производительность единицы объема сотового реактора больше, чем обычного. Наконец, в сотовом реакторе катализатор уже является не наполнителем реактора, а элементом его конструкции.

Именно последнее важно для реактора с мембранным катализатором. Фольга или трубки из сплава, проницаемого для водорода, должны разделять весь объем реактора на две зоны, желательно одинаковые и с наибольшей поверхностью контакта между ними. Но и остальные требования, о которых говорилось в этом разделе, должны быть



удовлетворены. Поиск конструкций реакторов продолжается.

НЕМНОГО О ПЕРСПЕКТИВАХ

Перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, ряда отраслей химической промышленности связаны с развитием каталитических процессов переработки углеводородного сырья, которым богата наша страна. Одной из важнейших проблем является повышение избирательности — селективности — превращений углеводородов. Многотоннажные производства олефинов и диенов, ароматических углеводородов, изопарафинов были созданы в результате разработки достаточно активных и селективных катализаторов, но поиск путей их усовершенствования продолжается.

Стремление создать процесс, позволяющий получать целевой продукт с минимальным количеством побочных продуктов, побудило одного из авторов выяснить возможности увеличить направленность действия окисно-хромовых катализаторов. Выше уже говорилось о реакции превращения парафинов в ароматические углеводороды, открытой тремя коллективами советских ученых в 1936 г. Однако одновременно с этой реакцией происходит другой процесс и получается до 10% непредельных углеводородов. Задача состояла в том, чтобы подобрать катализаторы и условия ведения реакции, при которых можно было бы получить или одни ароматические или одни олефиновые углеводороды. Для этой цели Н.И. Шуйкин, Е.А. Тимофеева, Ю.Н. Плотников и один из авторов этих строк исследовали каталитические превращения нормального гексана. Оказалось, что процесс ароматизации можно подавить при помощи соответствующих катализаторов без существенного уменьшения выхода гексенов. Опыты проводились в проточной системе как с неподвижным, так и с псевдооживленным слоем алюмохромового катализатора. Когда применяли алюмохромовый катализатор, содержащий в качестве добавки около 4% окиси калия, то при температурах от 475 до 527° С образовывалось больше ароматических углеводородов, чем гексенов, выход которых, равный от 9 до 12 молярных процентов на пропущенный гексан, практически не зависел от температуры и увеличения объемной скорости в 2 раза. В то же время выход бензола при повышении температуры в указанных выше пределах возрастал с 10 до 66 молярных процентов при объемной скорости 0,4 час⁻¹. Повышался выход бензола также и при уменьшении объемной скорости при неизменной температуре. Одновременно с увеличением выхода бензола усиливались процессы коксо- и газообразования.



Когда же для дегидрирования гексана применялся алюмохромовый катализатор, содержащий 94,2 молярного процента окиси алюминия и 5,8 мол. процента окиси хрома, к которому не добавляли окиси калия, при указанных ранее условиях образовывалось повышенное количество олефинов. Однако рост температуры увеличивал выход бензола гораздо сильнее, чем выход гексенов. Снизив температуру дегидрирования до 427° С и увеличив объемную скорость подачи гексана с 2,1 до 4,2 час⁻¹, удалось получить около 10% гексенов при практически полном отсутствии ароматических углеводородов. Подобные же результаты были получены при дегидрировании нормального нонана в присутствии этого катализатора.

Добавки лития, свинца и цинка понизили активность в отношении дегидрирования изопентана и дегидроциклизации гексана по сравнению с активностью алюмохромового катализатора без этих добавок, но выходы гексенов превышали выходы бензола. Таким образом, подбирая состав алюмохромовых катализаторов, скорость подачи исходного вещества и температуру реакции, можно почти устранить дегидроциклизацию нормальных парафиновых углеводородов и обеспечить образование из них только олефинов. А олефины, содержащие более шести атомов углерода в молекуле, широко применяются для получения моющих средств, спиртов, веществ, подавляющих коррозию, присадок к смазочным маслам и других ценных продуктов.

Если же нужно превращать парафины в ароматические углеводороды без примесей олефинов, то это возможно на тех же катализаторах, но при более высоких температурах и более низких скоростях подачи исходных углеводородов. Особенно важно, что при найденных условиях исходные парафины не расщепляются и не изомеризуются. Это облегчает получение желаемых веществ, упрощает разделение продуктов. Катализаторы сохраняют активность в течение продолжительного времени и хорошо регенерируются.

Затем совместно с Х.М. Миначевым, В.И. Гараниным и Е.Н. Совостьяновым были исследованы превращения циклогексана и его гомологов с катализаторами палладий на окиси алюминия при давлениях водорода от 10 до 50 ат в проточной системе.

Катализаторы типа металл на носителе могут быть использованы как мембранные, если носитель проницаем для водорода. Приведенные в этом разделе примеры воздействия на селективность катализаторов с помощью добавок позволяют оценить те возможности, которые связаны с независимыми изменениями состава



каталитически активных слоев, покрывающих разные поверхности мембранного катализатора.

Сочетание катализаторов и мембран с избирательной проницаемостью давно известно, но, к сожалению, пока только в живой природе, а не на химических заводах и даже не в лабораторных установках.

Разработка обладающих высокой активностью и селективностью катализаторов, которые моделируют свойства ферментов, увлекает многих специалистов, работающих в области катализа. В связи с тем, что каталитическая активность ферментов связана с металлами переменной валентности, участвующими в окислительно-восстановительных реакциях в качестве переносчиков электронов, особое значение приобретают исследования каталитических свойств как самих металлов, так и комплексных соединений ионов металлов.

При моделировании ферментов может оказаться существенным учет того факта, что ферменты в живых клетках нередко находятся на поверхности мембран-перегородок с избирательной проницаемостью. Это и есть биологический прообраз мембранного катализатора. И здесь следует учиться у природы, отобравшей в результате длительного процесса эволюции весьма совершенные способы осуществления каталитических процессов.

Мембраны с избирательной проницаемостью, изготовленные из самых различных материалов, уже используются не только в лабораториях, но и в промышленности главным образом для разделения смесей газов или жидкостей. Нанеся на одну поверхность мембраны катализатор, ускоряющий образование вещества, которое проникает через мембрану, получим мембранный катализатор. Если же на другой поверхности мембраны находится катализатор реакции с расходом вещества, проходящего через мембрану, то становится возможным сопряжение двух каталитических реакций.

Дальнейшие исследования покажут, какие именно реакции лучше всего проводить на мембранных катализаторах, а не на обычных, для каких пар реакций сопряжение особенно эффективно. Мембранные катализаторы живой природы не оставляют сомнений в перспективности этого направления. Недалеко то время, когда слова «два процесса в одном реакторе» станут привычными, и реакторы с мембранными катализаторами, позволяющие достичь более высокого уровня управления химическими реакциями, получат широкое распространение в промышленности.

журнал Химия