

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

ПРИКЛАДНОЙ КАТАЛИЗ

А. К. Аветисов, Л. Г. Брук

www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

А. К. АВЕТИСОВ, Л. Г. БРУК

ПРИКЛАДНОЙ КАТАЛИЗ

Под редакцией О. Н. Темкина

РЕКОМЕНДОВАНО

ФУМО в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки «Химия» в качестве учебника для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования уровня бакалавриат и магистратура по направлениям подготовки «Химия» и специальности «Фундаментальная и прикладная химия»

ДОПУЩЕНО

Федеральным учебно-методическим объединением в сфере высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки «Химические технологии» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология»



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 544.47
ББК 24.54я73

А 19 **Аветисов А. К.** Прикладной катализ : учебник / А. К. Аветисов, Л. Г. Брук ; под редакцией О. Н. Темкина. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 200 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-3854-9

Учебное пособие содержит краткое описание теоретических основ гомогенного и гетерогенного катализа. В нем изложены основные представления о механизмах реакций с использованием катализаторов на основе переходных металлов, описаны методы изучения катализаторов, подходы к выбору катализаторов и разработке промышленных каталитических процессов.

Общие положения проиллюстрированы примерами многотоннажных процессов: оксосинтез, окисление этилена в ацетальдегид в жидкой фазе и в оксид этилена в газовой фазе, карбонилирование метанола в уксусную кислоту, ШОП-процесс, окислительный аммонолиз пропилена в нитрил акриловой кислоты, окислительное хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан, окисление бутана в малеиновый ангидрид, окисление метанола в формальдегид на серебряных катализаторах. Для реакций, лежащих в основе этих процессов, приведены кинетические модели и показано их качественное согласие с данными, полученными для промышленных установок.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН «Химия», «Химические технологии». Книга также будет полезна преподавателям, аспирантам и специалистам в области физикохимии поверхности, гомогенного и гетерогенного катализа.

УДК 544.47
ББК 24.54я73

Рецензенты:

Л. Б. БЕЛЫХ — доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Иркутского государственного университета;

Л. М. КУСТОВ — доктор химических наук, профессор;

И. Г. ТАРХАНОВА — доктор химических наук, зав. лабораторией молекулярно-организованных каталитических систем кафедры химической кинетики химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова;

А. Ф. ШМИДТ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии Иркутского государственного университета.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020

© А. К. Аветисов,
Л. Г. Брук, 2020

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ЧАСТЬ I
ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ
И ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Прикладной катализ» написан на основе курсов лекций, которые авторы читали в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, а затем в Институте тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова Московского технологического университета. Главы 1, 2 написаны Л. Г. Бруком, главы 3, 4 — А. К. Аветисовым. Общая редакция О. Н. Темкина.

Раздел химической технологии, который принято называть прикладным катализом, объединяет такие направления промышленной каталитической химии, как:

- выбор промышленных катализаторов;
- основы технологии приготовления и исследования катализаторов;
- технология регенерации катализаторов и методы рецикла гомогенных катализаторов;
- выбор реакционных узлов на основе кинетических моделей;
- выбор вариантов технологии разделения каталитических систем и продуктов реакций для гомогенно-каталитических процессов;
- математическое моделирование реакторов и оптимизация условий проведения процессов.

Все эти проблемы, кроме последнего пункта, отражены в данном учебнике. Проблемам математического моделирования и расчета реакционных аппаратов посвящены специальные пособия и учебники, например Брайнес Я. М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов. — М. : Химия, 1976. — 231 с. Анализ кинетических моделей и использование его результатов при выборе типа реактора отражены во второй части учебника.

Первая часть включает общие аспекты, относящиеся ко всем видам катализаторов и каталитических процессов, и основы технологии гомогенно-каталитических процессов с участием металлокомплексных катализаторов (МКК). Вторая часть включает обсуждение проблем, специфичных для гетерогенного катализа, а также кинетические модели и способы организации реакционных узлов для реализации гетерогенно-каталитических процессов.

Книга «Прикладной катализ» охватывает области знаний, которые полезны научным сотрудникам и инженерам при разработке новых или усовершенствовании существующих химических процессов.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

1.1. История открытия каталитических реакций. Теории катализа. Классификации каталитических процессов и катализаторов

1.1.1. Краткая история открытия каталитических реакций

Катализ — универсальное и очень разнообразное явление, широко распространенное в природе и используемое человечеством за тысячи лет до осознания сути каталитических процессов. Наилучшим примером служит ферментативный катализ. Люди используют биологические катализаторы — ферменты — тысячи лет в процессах приготовления молочнокислых продуктов, вина, сыра и т. д.

Что же такое катализ и катализатор? В литературе встречаются различные определения катализа и катализатора. Приведем некоторые из них.

В. Оствальд: катализатор — это такое соединение, которое ускоряет химическую реакцию, не влияя на положение равновесия.

П. Сабатье: катализатор — вещество или система, которая изменяет скорость реакции, участвуя в последовательности стадий, но не превращается в продукты.

Г. К. Боресков: феноменологически катализ — это возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ — катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав.

Последнее определение включает два существенных момента: катализатор входит в состав промежуточных соединений, но не фигурирует в стехиометрическом уравнении основной реакции и, следовательно, не влияет на равновесие основной реакции и не расходуется в ней. Катализатор за счет участия в образовании интермедиатов обеспечивает протекание реакции по пути, имеющему более низкую наблюдаемую энергию активации по сравнению с энергией активации реакции без участия катализатора, если она возможна. Это обеспечивает возможность увеличения скорости образования целевых продуктов и селективности процесса (см. рис. 1).

Слово «катализ», вероятно, впервые введено в XVI веке химиком **А. Либавиусом** в его учебнике «Алхимия» и имело значение «разложение» или «разрушение». В 1835 г. этот термин узаконен **И. Берцелиусом** для реакций, протекающих в присутствии посторонних соединений, которые сами как будто в реакции не участвуют. Точнее, Берцелиус писал о каталитической силе, приводящей к разложению тел. Примерно в то же время Митчерлих ввел термин «контактное действие».

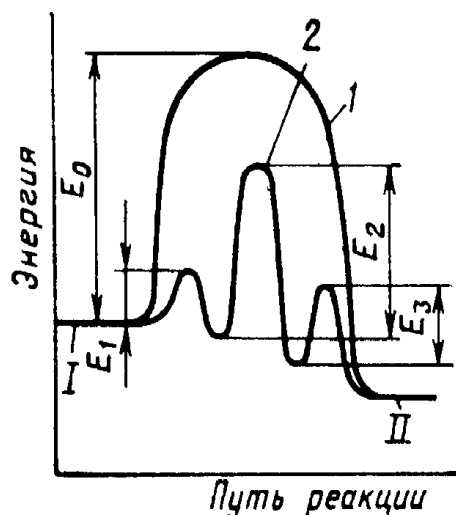
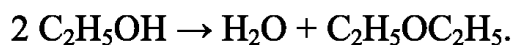


Рис. 1

Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии реагирующей системы вдоль координаты реакции:

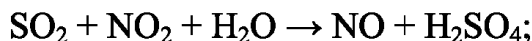
1 — элементарная (некаталитическая) реакция; 2 — каталитическая реакция (E_0 , E_1 , E_2 , E_3 — энергии активации некаталитической и первой, второй и третьей стадий каталитической реакций соответственно).

На самом деле даже «небиологический», т. е. неферментативный катализ был известен задолго до Либавиуса и тем более Берцелиуса. Первый известный нам пример небиологического каталитического процесса — синтез диэтилового эфира из спирта при участии серной кислоты (VIII в., Джабир ибн Хайям):



Вторично эта реакция была открыта в Европе в 1540 г. Валерием Кордусом и получила технологическое оформление в работах С. Фробениуса.

В XVII и XVIII вв. во время создания научных основ химии было открыто несколько каталитических реакций с участием небиологических катализаторов. Так, в 1666 г. А. Лефебр и Н. Лемери разработали камерный способ синтеза серной кислоты, базируясь на предыдущих разработках. Для ускорения процесса использовали добавки нитратов металлов. Это XVII в. И только в конце следующего, XVIII в., механизм синтеза серной кислоты изучен М. Клеманом и Х. Дезормом. Они доказали, что в реакции участвуют не только реагенты (SO_2 и O_2), но и диоксид азота, образующийся в условиях процесса из добавленных нитратов:



Клеман и Дезорм указали, что оксиды азота — «только орудие для полного окисления серной кислоты», и отметили два важных принципа катализа: нестехиометричность и цикличность действия оксидов азота.

Механизм вышеупомянутой реакции дегидратации этилового спирта в диэтиловый эфир изучал А. Геннель в лаборатории М. Фарадея в 1828 г.

Краткая история открытий каталитических реакций представлена в таблице 1.

Таблица 1

Краткая история открытия каталитических реакций

Год	Авторы	Процесс/катализатор
Гомогенный катализ		
1746	Дж. Робек	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3/\text{NO}_2$
1782	К. Шееле	$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}/\text{Минеральн. к-ты}$
1878	А. М. Бутлеров	$m \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow -(\text{C}_n\text{H}_{2n})_m/\text{H}_2\text{SO}_4$
1881	М. Г. Кучеров	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}/\text{Hg}^{2+}$
1928–1929	Ю. Ньюленд	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}/\text{Cu(I)}$
1938	О. Роелен	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}/\text{CO}_2(\text{CO})_8$
1939–1945	В. Реппе	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{HX} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOX}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{HX} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COX}/\text{Ni(0), Co(0)}$ (X — OH, OR, NR ₂ , SR) $4\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{циклооктатетраен}/\text{Ni}(\text{CN})_2$ $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}/\text{Cu}_2\text{C}_2$
1953–1955	К. Циглер, Д. Натта	$m \alpha\text{-C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow -(\text{C}_n\text{H}_{2n})_m/\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3, \text{TiCl}_4\text{-AlR}_3, \text{гомог. и гетерог. катализаторы полимеризации 1-алкенов и диенов}$
1959	Ю. Смиidt, И. И. Моисеев	$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}/\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
1960	И. И. Моисеев	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-CH}_3\text{COONa}$
1960	Фирма БАСФ АГ	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}/\text{CoI}_2$
1964	Р. Бэнкс, Д. Бэйли, фирма Филипс Петролеум	$2\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ Комплексы вольфрама, молибдена, рения
1970	Ф. Е. Паулик, Д. Ф. Роз, фирма «Монсанто»	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}/\text{Rh(I)-CH}_3\text{I}$
1972	Фирма «Халкон»	Процесс совместного получения стирола и оксида пропилена
Гетерогенный катализ		
1778	Ж. Пристли	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O}/\text{глина (алломосиликат)}$
1796	М. Ван-Марум	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2/\text{металлы: Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Pb, Sn, Mn}$
1822	И. В. Деберейнер	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$
1831	П. Филлипс	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3/\text{Pt}$
1844	М. Фарадей	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6/\text{Pt}$
1838	Р. Кюльман	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$
1863	Г. Дебус	$\text{HCN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2/\text{Pt}$
1867	Г. Дикон	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$
1867	А. Гофман	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$
1877	М. М. Зайцев	Гидрирование органических соединений H_2 в жидкой фазе/ Pd, Pt

Год	Авторы	Процесс/катализатор
1890	?	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (H_2)/металлы: Ag, Cu
1900-е	П. Сабатье	Гидрирование и окисление орг. соединений/Ni
1903	В. Оствальд	$2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ /Pt
1908–1914	Маттиаш, Габер, Бош (БАСФ)	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ / $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
1923	Бош (БАСФ)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ /ZnO·Cr ₂ O ₃ , ZnO·CuO·Al ₂ O ₃
1930	Э. Фишер, Г. Тропш	$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ /Co $2n\text{CO} + (n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO}_2$ /Fe продукты содержат алкены и кислородсодержащие соединения
1931	Т. Е. Лефорт	$\text{C}_2\text{H}_4 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}$ / Ag/носитель
1930-е годы		Каталитический крекинг, риформинг/MoO ₃ ·Al ₂ O ₃ , Pt/ Al ₂ O ₃
1940-е годы		Каталитический гидрокрекинг
1955	Фирма «Халкон»	$\text{C}_6\text{H}_6 + 4,5 \text{O}_2 \rightarrow$ Малеиновый ангидрид + 2H ₂ O + 2CO ₂ /V ₂ O ₅ + промоторы
1960	Фирма «Сохео»	$\text{C}_3\text{H}_6 + 1,5 \text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ /MoO ₃ ·Bi ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ + добавки
1967	Фирма «Байер»	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ /Pd(OAc) ₂ -CH ₃ COOK/SiO ₂

1.1.2. Теории катализа

Самые ранние попытки понять механизмы ускорения реакций катализаторами относятся к началу XIX в. (одновременны со становлением химической науки). С самого начала было установлено, что для катализа необходим непосредственный контакт между реагентами и веществом-катализатором (отсюда термин — контактное действие). При контакте происходит изменение свойств реагентов — их активация. По сути, все теории пытались объяснить, каким образом катализатор изменяет свойства реагентов, и какие свойства катализатора для этого существенны.

Еще в первой половине XIX в. была обнаружена связь между адсорбцией и гетерогенным катализом. Авторы первых адсорбционных теорий катализа — А. Белани (1824) и М. Фарадей (1833). Чуть позже И. Берцелиус писал, что катализ — это превращение веществ под действием специальной «каталитической силы», присущей катализаторам. Биолог Луи Пастер утверждал, что «брожение следует отличать от обычных каталитических реакций в мертвой природе, так как оно связано с жизнедеятельностью микроорганизмов». Исследования, выполненные позднее, позволили показать, что ферменты, извлеченные из клетки, сохраняют свои каталитические свойства, и, следовательно, брожение тоже является примером каталитического процесса.

В середине XIX в. была четко сформулирована теория нестойких промежуточных соединений (Л. Плэфейр, 1848 г., А. И. Ходнев, 1852 г.), развитая и дополненная в конце XIX — начале XX в. П. Сабатье и др. в виде химической

теории катализа. Важную роль в понимании механизма катализа сыграло развитие кинетических методов. В 60-х гг. XIX в. появилась серия работ К. Гульдберга, П. Вааге, Л. Вильгельми, Я. Вант-Гоффа (1862–1870), связанных с открытием и применением закона действия масс для изучения кинетики и равновесия химических, в том числе и каталитических реакций. После этого стало ясно, что зависимость скорости реакции от концентрации катализатора выглядит часто так же, как зависимость скорости от концентраций реагентов, т. е. катализатор не отличается существенно от других участников реакции. Суть химического подхода четко выражена в вышеприведенном определении Г. К. Борескова. Так обстояло дело в гомогенном катализе. В гетерогенном катализе «неизменность» катализатора в ходе процесса и отсутствие методов фиксации промежуточных соединений стимулировали развитие «нехимических» теорий катализа.

Катализом занимались почти все выдающиеся физики и химики XIX в. Кроме уже названных, хотелось бы отметить отечественных ученых — Д. П. Коновалова, Н. Д. Зелинского, Д. И. Менделеева.

В конце 20-х гг. XX в. появилась «Мультиплетная теория» Баландина, в которой наиболее четко сформулированы основы гетерогенного катализа, и в первую очередь — геометрические требования к гетерогенному катализатору, вернее, к активному центру на его поверхности. Позднее, кроме геометрического соответствия, сторонники этой теории обсуждали необходимость энергетического соответствия. В основе этих теорий лежит представление о структуре активного центра на поверхности катализатора. Существование активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов было доказано в работах Тейлора (1926).

Геометрические теории придают значение соответствию между геометрической конфигурацией активных атомов на поверхности катализатора (мультиплет) и структурой той части реагирующей молекулы, которая при адсорбции взаимодействует с катализатором. Эту часть молекулы называют индексной группой. Например, для реакций гидрирования алкенов оптимальным оказалось расстояние 2,4–2,8 Å между атомами металла. В этот диапазон попадают параметры кристаллической решетки практически всех металлов 8-й группы Периодической системы. И эти металлы действительно являются лучшими катализаторами гидрирования алкенов. Изучение кинетики реакций, протекающих на различных кристаллических гранях металлов, показывает, что скорость действительно зависит от геометрического расположения атомов. Введение дефектов холодной прокаткой металлических пластинок, дроблением или радиоактивной бомбардировкой может менять скорость реакции (особенно при низких температурах, когда дефекты сохраняются). Геометрический подход позволил установить важный факт: селективность в случае конкурирующих реакций может существенно меняться в зависимости от числа и расположения центров. Это привело к развитию представлений об «ансамблях», или специфических группировках атомов на поверхности катализатора, и о структурной чувствительности реакций, скорости которых зависят от размера частиц катализатора (гидрирование — структурно нечувствительная реакция, а гидрогенолиз алка-

нов, включающий разрыв связей C–C, — структурно чувствительная реакция), возможности образования сплавов и других факторов.

Полезность такого подхода ограничена в связи с тем, что изменить геометрическое расположение атомов на поверхности катализатора, не меняя при этом какие-либо другие его свойства, очень трудно. И очевидно, что такое сложное явление как катализ нельзя сводить только к геометрии активных центров. Тем не менее на сегодня эта теория имеет не только историческое значение, и в связи с развитием химии кластеров некоторые положения этой теории получили несколько неожиданное освещение. Результаты изучения строения и каталитической активности многоядерных комплексов, содержащих более одного металла и соединенных связями «металл-металл» (кластеров), позволяют рассматривать их в качестве моделей активных «ансамблей» на поверхности гетерогенных катализаторов.

В 50-е гг. на волне успехов физики появилась **электронная теория катализа (Ф. Ф. Волькенштейн, С. З. Рогинский и др.)**. Согласно этой теории адсорбция и каталитические свойства определяются в первую очередь макроэлектронными свойствами вещества и, в частности, полупроводниковых оксидов. По Волькенштейну, скорость реакции регулируется всей массой имеющихся в катализаторе нелокализованных носителей заряда — электронов или дырок. Влияя добавками (этот процесс называется допирование) на указанные свойства (потенциал ионизации, работа выхода электрона и т. д.), можно изменять каталитические свойства оксидных катализаторов полупроводникового типа. Эта теория имела очень ограниченное применение и в настоящее время практически не используется.

Доминирующим в настоящее время является химический подход (см. выше), дополненный представлениями о важности коллективных факторов (см. ниже) и влиянии носителя в гетерогенном катализе.

1.1.3. Классификации каталитических процессов и катализаторов

1.1.3.1. Классификация каталитических процессов

Все реакционные системы принято делить на гомофазные и гетерофазные. В первом случае в реакционной системе отсутствуют границы раздела фаз. Гетерофазные реакционные системы имеют хотя бы одну границу раздела фаз. Каталитические процессы классифицируют следующим образом:

1. Гетерогенно-каталитические процессы.

2. Гомогенно-каталитические процессы.

3. Микрогетерогенный катализ.

А. Процессы мицеллярного катализа.

В. Процессы, катализируемые микрочастицами (*например*, наночастицами металлов) в растворах.

4. Межфазный катализ.

5. Ферментативный катализ.

Если катализатор и реагенты находятся в одной фазе в молекулярно-дисперсном состоянии и в объеме этой фазы протекают реакции, это гомогенно-

каталитический процесс. Гомогенные каталитические процессы могут протекать как в гомофазных (фаза, в которой протекает процесс, единственная в системе), так и в гетерофазных системах. Если в системе присутствуют другие фазы, кроме той, в которой протекает процесс, то это гомогенно-каталитический процесс в гетерофазной системе. Например, гидрирование в жидкой фазе с участием растворенного в жидкой фазе катализатора — это гомогенно-каталитический процесс в гетерофазной системе, так как есть граница раздела фаз — $\text{H}_2/\text{раствор}$, а реакция протекает в жидкой фазе, в которой растворен водород. Реакция этерификации этанола уксусной кислотой в присутствии растворенного кислотного катализатора при отсутствии расслаивания является гомогенно-каталитическим процессом в гомофазной системе. Гомогенно-каталитический процесс может протекать в газофазной системе — окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид кислородом при катализе диоксидом азота (см. выше).

Если процесс протекает на поверхности твердого катализатора, это гетерогенно-каталитический процесс. Гетерогенно-каталитические процессы всегда протекают в гетерофазных системах, поскольку есть по крайней мере одна граница раздела фаз — поверхность твердого катализатора, а реагенты, продукты и другие компоненты реакционной системы могут быть газообразными, жидкими и твердыми.

Микрогетерогенный катализ, являющийся промежуточным между гомогенным и гетерогенным, объединяет мицеллярный катализ и катализ нанокластерами металлов и коллоидными металлосодержащими системами.

Мицеллярный катализ. Мицеллы — ассоциаты поверхностно-активных веществ (ПАВ), образующиеся самопроизвольно в растворителе. Существует критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), ниже которой ПАВ образуют истинные растворы, а при концентрации выше ККМ весь избыток ПАВ находится в виде мицелл, содержащих 50–100 молекул. Молярная масса мицеллы — 10^3 – 10^5 Д.

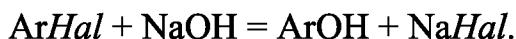
Мицеллярный катализ, т. е. ускорение химических реакций в присутствии ПАВ, объясняют в первую очередь концентрированием реагентов в мицеллах, а также влиянием условий в мицелле на величины констант скорости и диссоциации распадающихся на ионы реагентов. В ряде систем ускорение достигает 1000 раз при переходе к реакциям в мицеллах. В условиях мицеллярного катализа могут протекать реакции, катализируемые кислотами, основаниями, нуклеофилами, металлокомплексами и ферментами. Существует ряд математических моделей для описания таких процессов.

Межфазный катализ. При проведении химических процессов в гетерофазных системах, включающих несмешивающиеся жидкие фазы или твердую фазу, нерастворимую в используемых жидких фазах, целевая реакция может быть значительно ускорена за счет применения катализаторов межфазного переноса. Одна из фаз содержит раствор исходного реагента (субстрата) в органическом растворителе (иногда реагент и является жидкой фазой), а другая жидкая фаза является водным раствором щелочи или нуклеофила или твердым основанием (щелочью). Поскольку фазы не смешиваются (взаимная растворимость очень мала), то субстрат не контактирует с основанием или нуклеофи-

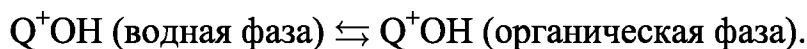
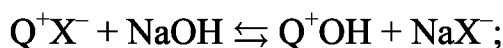
лом, и реакция практически не идет. Участие катализатора межфазного переноса обеспечивает перенос реагирующих молекул и продуктов реакций между фазами и снижает энергию активации целевой реакции.

В качестве катализаторов межфазного переноса в жидкофазных системах чаще всего используют четвертичные аммониевые или фосфониевые соли. Например, бензилтриэтиламмонийхлорид (ТЭБАХ), тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ), тетрабутиламмонийхлорид (ТБАХ), метилтриоктиламмонийхлорид (аликват 336), тетрабутиламмонийгидросульфат (ТБАГС), бензилтриметиламмонийхлорид (ТМАБХ), трибутилгексадецилфосфонийбромид (ТБГДФБ), тетрафениларсонийхлорид и др. Возможно применение разнообразных аминов и диаминов (N,N'-диметилпиперазин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N-бутилпиперидин, триалкиламины и др.). В системах «твердая фаза — жидкость» целесообразно использовать каталитические количества краун-эфиров. В качестве катализаторов межфазного переноса могут служить и другие вещества, способные к образованию ионных пар с анионами или катионами.

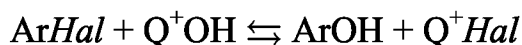
Рассмотрим принцип действия катализатора межфазного переноса в системе «жидкость-жидкость» на самом простом примере. Пусть необходимо провести гидролиз галоидного арила для получения замещенного фенола. Процесс должен протекать в двухфазной системе «водная щелочь-ароматика», так как щелочь необходима для связывания выделяющейся кислоты. Без катализатора межфазного переноса реакция не происходит из-за отсутствия взаимной растворимости:



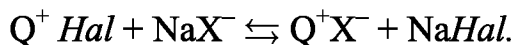
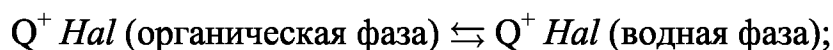
При введении в систему вещества, содержащего липофильный катион (Q^+X^-), растворяющийся в обеих фазах, в водной фазе протекает обмен анионами межфазного катализатора со щелочью. Далее липофильный катион Q^+ переносит гидроксил в органическую фазу:



В органической фазе происходит обмен анионами (нуклеофильное замещение) с образованием замещенного фенола:



Катион Q^+ образует ионную пару с уходящей группой и способствует ее переносу в водную фазу. И каталитический цикл завершается регенерацией катализатора межфазного переноса.



Несколько сложнее механизм катализа межфазного переноса в случае концентрированных систем «жидкость — жидкость» и «жидкость — твердое». С ними можно ознакомиться в ряде монографий (см. список рекомендованной литературы).

В заключение этого раздела отметим преимущества данного метода:

- метод позволяет исключить использование дорогих органических растворителей (гомогенизаторов);
- возможно значительное повышение скорости процесса, селективности и выхода целевых продуктов;
- метод допускает использование соединений, чувствительных к гидролизу, действию щелочей, изомеризации и пр.;
- исключается необходимость использования щелочных металлов, их гидридов, алкоксидов, амидов с их пожароопасностью и чувствительностью к влаге.

За последние десятилетия межфазный катализ нашел широкое применение в разных областях органического синтеза.

Ферментативный катализ. Ферментативный катализ используется людьми тысячи лет, задолго до появления самого понятия «катализ». Получение молочнокислых продуктов, сыра, приготовление теста, вина, красителей и других продуктов включало применение ферментативных процессов. Технология этих процессов передавалась из поколения в поколение и была эмпирически отработана до совершенства. Считают, что в эволюции жизни и появлении сложных биологических систем (включая человека) важную роль сыграл ферментативный катализ.

Ферменты (энзимы) — биологические катализаторы, обладающие уникальными свойствами: высокой производительностью в расчете на один реакционный центр и селективностью, связанной со специфичностью действия. Работают ферменты в очень мягких условиях, при атмосферном давлении и температуре до 40°. В биологических системах отсутствуют неводные растворители и сильные кислоты и основания ($\text{pH} \approx 5\text{--}8$). Например, фермент уреазы гидролизует только молекулы мочевины, не обращая внимания на другие амиды, и делает это гораздо эффективнее обычных кислотных катализаторов (табл. 2). Константы скорости для реакций, катализируемых ферментами, как правило, на несколько порядков превышают константы скорости аналогичных реакций, катализируемых веществами других классов, чаще всего в гораздо более жестких условиях (табл. 2, для кислотных катализаторов).

Международные правила номенклатуры ферментов в зависимости от выполняемых ими функций выделяют шесть основных классов с соответствующими подклассами внутри каждого класса (табл. 3).

Таблица 3 может помочь ориентироваться во множестве уже известных ферментов и их названиях.

Ферментом может быть глобулярный белок, в активном центре которого собраны функциональные группы, входящие в состав аминокислотных остатков этого белка. В других случаях в состав активного центра входит прочно связанная с белковой цепью простетическая группа (например, липоевая кислота) или слабо связанный кофермент (например, АТФ). Комплексы металлов также могут входить как в простетическую группу (например, железо (II) входит в состав активного центра гемоглобина), так и в кофермент (например, кобальт (III) входит

в состав кофермента витамина В₁₂). Фермент в целом называют холоферментом, а то, что остается после удаления кофермента, — апоферментом.

Таблица 2

Сравнение каталитической активности ферментов и кислотных катализаторов

Реакция и субстрат	Катализатор	Константа скорости второго порядка, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Температура, °С
Гидролиз сложных эфиров Этилбензоат Этиловый эфир N-бензоил-L-тирозина	H ₃ O ⁺ Химотрипсин	9,0·10 ⁻⁵ 1,9·10 ⁴	54 25
Гидролиз аденозин-трифосфата (АТФ)	H ₃ O ⁺ Миозин	4,7·10 ⁻⁶ 8,2·10 ⁶	40 25
Гидролиз амидов Бензамид Амид N-бензоил-L-тирозина Мочевина	H ₃ O ⁺ Химотрипсин H ₃ O ⁺ Уреаза	2,4·10 ⁻⁶ 14,9 7,4·10 ⁻⁶ 5,0·10 ⁶	52 25 62 21

Таблица 3

Классификация ферментов

Класс, функция	Подклассы	Класс, функция	Подклассы
1. Оксидо-редуктазы Катализируют окислительно-восстановительные превращения функциональных групп (см. подклассы)	CH-OH C=O CH-CH CH-NH ₂ CH-NH НАД(Ф)Н	2. Трансферазы Переносят следующие группы (см. подклассы)	Одноуглеродные остатки, остатки альдегидов и кетонов, ацильные остатки, гликозильные остатки, алкильные (кроме CH ₃) и арильные группы, азотистые группы, фосфорсодержащие группы
3. Гидролазы Гидролизуют соединения следующих классов (см. подклассы)	Сложные эфиры, гликозидные соединения, простые эфиры и тиоэфиры, пептидные связи, связи C-N, кроме пептидной	4. Лиазы Отщепляют группы с образованием двойной связи и присоединяют группы к двойным связям (см. подклассы)	C-C C-O C-N C-S C-Hal
5. Изомеразы Проводят реакции изомеризации различного типа (см. подклассы)	рацемазы и эпимеразы, цистрансизомеразы, внутримолекулярные оксидоредуктазы, внутримолекулярные трансферазы, внутримолекулярные лиазы	6. Лигазы (синтетазы) Одновременно с расщеплением АТФ образуют связи (см. подклассы)	C-O C-S C-N C-C

В соответствии с требованиями, предъявляемыми при подборе катализаторов-ферментов, их подразделяют на следующие группы.

1. Ферменты без коферментов — простые гидролазы, лиазы и изомеразы.
2. Ферменты, которые не требуют наличия кофермента (содержат прочно связанную простетическую группу, например флавиновую или пиридоксальную) — трансминазы, пероксидазы и т. п.
3. Ферменты, которые требуют регенерации кофермента, обычно АТФ или НАД(Ф)Н — например, киназы, большинство оксидоредуктаз.
4. Ферменты, которые встречаются в многоферментных системах.

Ферменты первой группы используются пока шире, часто и в промышленном масштабе (синтез L-аминокислот, 6-аминопеницилиновой кислоты, изомеризация глюкозы во фруктозу и т. д.). Остальные группы ферментов требуют создания особых условий и до сих пор находят применение только в лабораторных синтезах.

Что такое ферменты, и почему они работают так эффективно?

Объяснение состоит в том, что фермент обладает способностью формировать так называемый **активный центр** и создавать в нем специфическое окружение, в котором протекание катализируемой реакции происходит несоизмеримо быстрее, чем в растворе.

В активном центре происходит специфическое связывание субстрата. Например, сбраживание глюкозы в спирт дрожжами требует участия более 12 ферментов, каждый из которых выполняет свою функцию. Селективный процесс возможен только благодаря высокой специфичности.

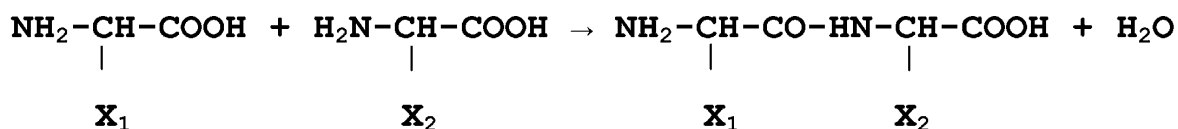
Различают:

- **абсолютную специфичность** — специфичность по отношению к одному конкретному субстрату (уреаза — мочевина; галактокиназа переносит фосфат от АТФ только на Д-галактозу, но не на ее стереоизомеры Д-глюкозу и Д-маннозу);
- **абсолютную групповую специфичность** — специфичность к определенному классу субстратов (спирты, альдегиды, простые или сложные эфиры). Так, протеолитический фермент пепсин специфичен в отношении гидролиза пептидной связи. Алкогольдегидраза окисляет только спирты, а лактикодегидраза — только α -оксикислоты;
- **относительная групповая специфичность** — фермент действует предпочтительно на один класс соединений, но может в некоторой степени действовать и на представителей других классов, превращая их с меньшими скоростями, чем представителей основного класса. Трипсин способен расщеплять как пептидные, так и сложноэфирные связи.

Оптическая специфичность — общее свойство большей части ферментов взаимодействовать с веществами, имеющими определенную оптическую активность.

Основу ферментов составляют белки, поэтому можно сказать, что ферменты — это белки, способные катализировать химические реакции. Открыты ферменты были в 30-е гг. XIX в., и примерно сто лет ушло на то, чтобы прийти к приведенному определению. Не всякий белок может быть ферментом. По внешней форме белки бывают линейные (фибриллярные) и глобулярные. Толь-

ко глобулярные белки могут быть ферментами. Белки — это полипептиды, т. е. полимеры, состоящие из аминокислотных остатков, соединенных пептидной связью. Ниже показана реакция образования дипептида. Все природные белки построены из примерно 20 различных аминокислотных остатков, отличающихся строением группы X.



Каталитические свойства могут проявлять полипептиды (белки), имеющие молярную массу не менее 5000.

Строение белков имеет три разных уровня.

Первичная структура определяется последовательностью аминокислотных остатков, образующих полипептидную цепь.

Вторичную структуру белка определяют дополнительные связи, возникающие между группами, принадлежащими различным аминокислотным остаткам, находящимся в разных частях полипептидной цепи. К числу таких связей относятся водородные, электростатические, координационные, гидрофобно-гидрофобные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. В результате образования дополнительных связей отдельные участки полипептидной цепи образуют α -спирали, петли и β -тяжи.

Третичная структура белка формируется в результате сворачивания отдельных участков полипептидной цепи в относительно автономные глобулярные образования, называемые доменами. Окончательное формирование третичной структуры происходит благодаря специфическим взаимодействиям, возникающим между отдельными доменами, каждый из которых сворачивается самостоятельно. Длинные полипептидные цепи обычно формируют несколько доменов, величина которых значительно варьирует, составляя в среднем 150 аминокислотных остатков. Взаимодействия между доменами приводят к образованию глобулы.

Домены характеризуются тем, что число взаимодействий между аминокислотными остатками в составе домена значительно превышает таковое между соседними доменами. Благодаря этому междоменные области оказываются сравнительно легкодоступными для растворителя и содержат полости объемом 20–30 кубических ангстрем, включающие несколько молекул воды. «Архитектурные принципы» построения отдельных доменов различны, что может быть связано с выполнением ими разных функций.

Активные центры мультидоменных (в большинстве случаев — двухдоменных) ферментов, как правило, располагаются в междоменной области. Таким образом, каждый из доменов вносит свой вклад в связывание участников реакции.

Важным следствием расположения активного центра на границе между доменами является обеспечение гибкости, подвижности данной области молекулы благодаря тому, что в ходе конформационных изменений, вызываемых связыванием субстратов, домены претерпевают взаимное перемещение.

Между размером молекулы биологического катализатора (т. е. длиной его полипептидной цепи) и сложностью выполняемой им функции существует прямая зависимость. Усложнение функциональных свойств достигается как за счет формирования активного центра на границе раздела между двумя каталитическими доменами, так и за счет появления дополнительных доменов, ответственных за регуляцию активности. Такие ферменты, как лизоцим и гликоген-фосфорилаза, резко различаются по размерам (129 аминокислотных остатков в первом и 842 — во втором), хотя оба катализируют реакции расщепления гликозидной связи. Функциональный смысл «утяжеления» молекулы гликоген-фосфорилазы состоит в придании ей дополнительной способности координировать работу активного центра в соответствии с сигналами, поступающими из внешней среды (изменение концентраций метаболитов, нервные и гормональные сигналы).

К факторам, определяющим высокую эффективность ферментов, относят:

1. Концентрационный эффект.
2. Ориентационный эффект.
3. Полифункциональность реакционного центра.

Сущность концентрационного эффекта в случае ферментов ничем не отличается от концентрационного эффекта в гетерогенном катализе. Фермент в своем реакционном центре создает локальную концентрацию субстрата, которая существенно выше, чем средняя концентрация в растворе. В реакционном центре фермента селективно концентрируются молекулы, которые должны прореагировать между собой. Такой эффект может приводить к ускорению реакции на несколько порядков.

При протекании обычных химических реакций важно, какими частями происходит столкновение реагирующих молекул. То есть, молекулы при столкновении должны быть соответствующим образом ориентированы друг относительно друга. В реакционном центре фермента при координации молекулы субстрата и образовании фермент-субстратного комплекса происходит четкая ориентация реагирующих молекул за счет взаимодействия с функциональными группами реакционного центра. Это приводит к ускорению реакций примерно на три порядка.

Под полифункциональностью реакционного центра фермента понимают одновременное или согласованное воздействие функциональных групп, входящих в состав реакционного центра, на молекулу субстрата. При этом происходит не только фиксация превращающейся молекулы в строго определенном положении (см. *предыдущий пункт*), но и изменение характеристик самой молекулы: растягивание связей, изменение валентных углов. Эти изменения приводят к повышению реакционной способности субстратов, т. е. к их активации и ускорению их превращения.

Кинетика ферментативного катализа имеет некоторые особенности. Способность ферментов специфически связывать свои субстраты обуславливает важнейшую особенность катализируемых ими реакций: они начинаются с образования фермент-субстратного комплекса. Связывание субстратов ограничивает их подвижность, сближает и ориентирует их относительно друг друга опти-

мальным образом для осуществления реакции; уменьшение степеней свободы поступательного и вращательного движения приводит к снижению энтропии. Важным следствием сближения и взаимной ориентации реагирующих групп субстратов, с одной стороны, и функциональных групп фермента, с другой, является то, что катализ становится внутримолекулярным. Это существенно увеличивает его эффективность, так как продуктивные столкновения между молекулами в растворе относительно редки.

Рассмотрим механизм функционирования ферментативного катализатора на примере гидролитического фермента химотрипсина. *Химотрипсин* — фермент поджелудочной железы, функция которого в организме заключается в расщеплении белков пищи, т. е. пептидной связи. Кроме этого, химотрипсин может катализировать гидролиз сложных эфиров и некоторые другие реакции. Брутто формула химотрипсина, включающего 241 остаток аминокислот, не несет информации о строении: $C_{1105}H_{1732}O_{344}N_{300}S_{12}$, так же как перечисление количества аминокислотных остатков:

аланин₂₂ — аргинин₃ — аспарагиновая кислота₈ — аспарагин₁₄ — глутаминовая кислота₃ — глутамин₁₀ — глицин₂₄ — гистидин₂ — изолейцин₁₀ — лейцин₁₉ — лизин₁₄ — метионин₂ — полуцистин₁₀ — пролин₉ — серин₂₈ — треонин₂₂ — триптофан₈ — тирозин₄ — валин₂₃ — фенилаланин₆.

Перечисленные аминокислотные остатки соединены в полипептидную цепь в определенной последовательности (первичная структура). Отдельные части полипептидной цепи за счет образования дополнительных связей (см. выше) скручиваются в α -спирали, β -тяжи и петли (вторичная структура). Перечисленные элементы вторичной структуры за счет дополнительных взаимодействий сворачиваются в два домена, в месте соприкосновения которых возникает активный центр фермента, включающий остаток серина ($X - CH_2OH$), аспарагиновой кислоты ($X - CH_2COO^-$), гистидина

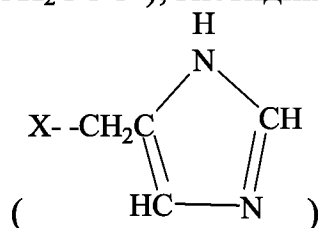


Схема расположения активных функциональных групп в активном центре химотрипсина показана на рисунке 2а.

Механизм реакции гидролиза, например сложного эфира с участием химотрипсина, показан на схеме (рис. 2б). При подходе субстрата к активному центру фермента неполярная гидрофобная часть субстрата взаимодействует с гидрофобной частью активного центра (на схеме не показано), протон от кислорода серина переходит на азот гистидина, а протон от второго азота гистидина смещается к аниону остатка аспарагиновой кислоты. Образовавшийся из гидроксильной группы серина сильный нуклеофил $-O^-$ атакует электрофильный углерод субстрата, в то время как нуклеофильная часть субстрата взаимодействует с протоном, связанным с азотом гистидина (рис. 2б).

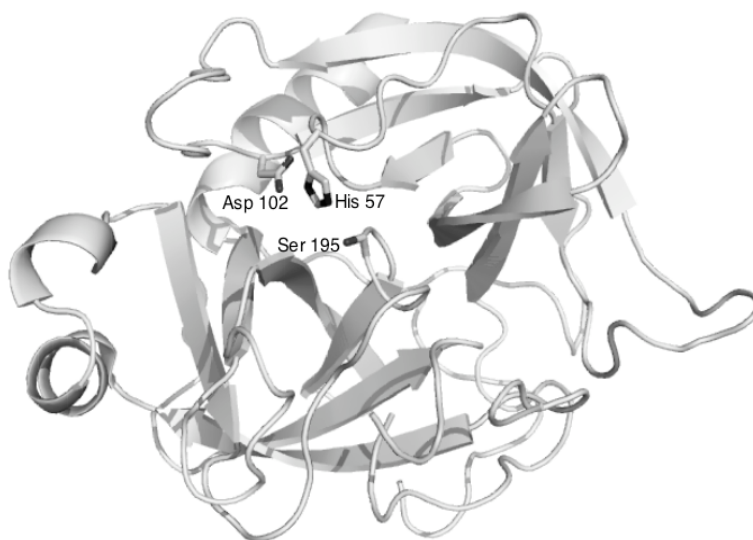


Рис. 2а

Схема расположения активных функциональных групп в активном центре химотрипсина

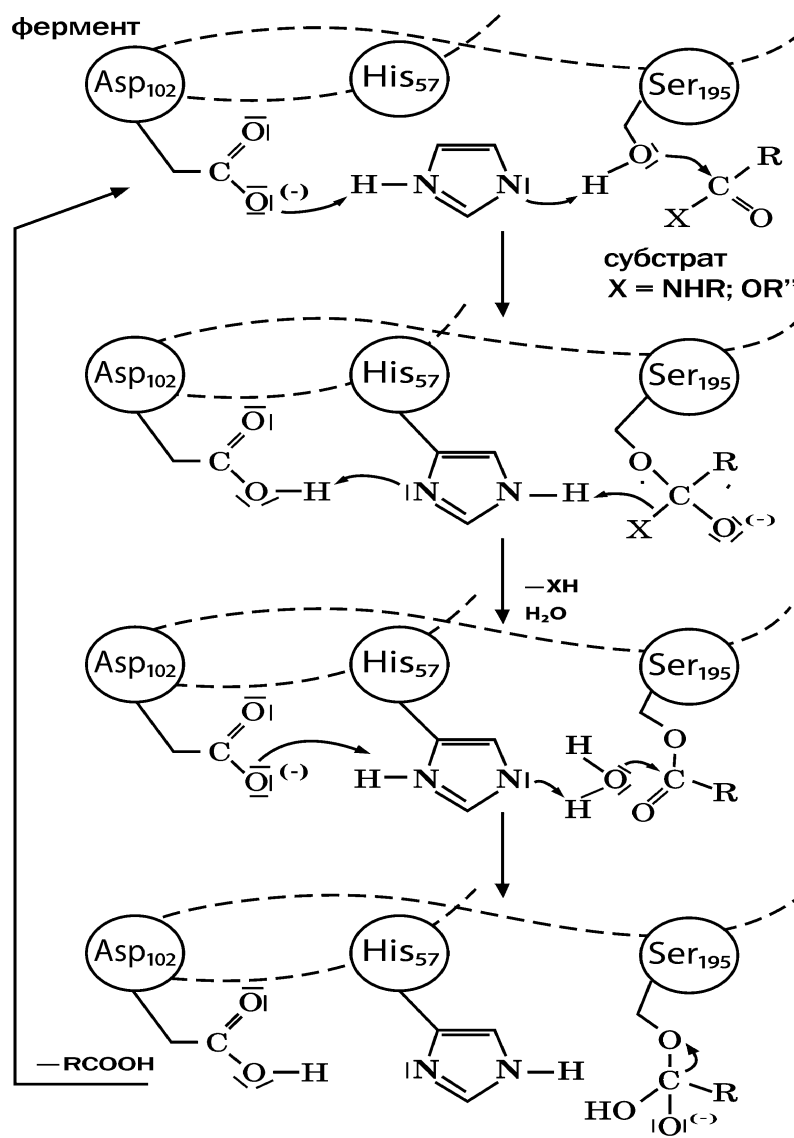


Рис. 2б

Схема механизма действия химотрипсина

В результате этих взаимодействий образуется фермент-субстратный комплекс. На следующей стадии рвется связь C–X в субстрате, уходит молекула HX (ROH), а ее место в активном центре занимает молекула воды. Протон от остатка аспарагиновой кислоты возвращается ко второму азоту гистидина. Затем рвется предварительно активированная связь O–H в молекуле воды (протон связывается с первым азотом гистидина, а гидроксил — с углеродом бывшего субстрата). Протон от второго азота гистидина опять возвращается к остатку аспарагиновой кислоты. И, наконец, выделяется кислота, место которой занимает новый субстрат или активный центр возвращается в исходное состояние (рис. 2б).

1.1.3.2. Классификации катализаторов

Существуют различные типы классификации катализаторов, в основе которых лежит определенная совокупность свойств или характеристик. Наиболее широко используется классификация по типу веществ, которые являются катализаторами.

1.1.3.2.1. Классификация в зависимости от химической природы веществ, являющихся катализаторами

Различают следующие группы катализаторов.

1. Металлы (компактные или массивные, сплавы, скелетные, нанесенные) — гетерогенные катализаторы.

Так, например, металлы VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) используются в качестве катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений (главным образом алкенов, алкинов и ароматических соединений). Серебро является катализатором окисления и окислительного дегидрирования (например, синтез формальдегида из метанола).

В зависимости от формы и способа приготовления металлические катализаторы могут быть компактными (массивными), скелетными, нанесенными.

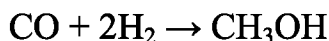
Платиновая сетка (компактный металл в виде переплетенных нитей) — катализатор окисления аммиака в оксиды азота (стадия технологии получения азотной кислоты). Известный катализатор гидрирования — никель Ренея — это скелетный катализатор, который получают при выщелачивании сплава никель-алюминий.

Нанесенные катализаторы — это, например, платина или палладий на активированном угле (Pt/C, Pd/C), палладий на оксиде алюминия (Pd/Al₂O₃) и т. д.

2. Твердые бинарные соединения металлов $M_mЭ_n$, где Э — O, S, Se, Te, As, P, C, N, Si, B, гетерогенные катализаторы.

Из этой группы чаще всего используются оксиды или халькогениды металлов полупроводникового типа. Примерами служат оксиды: MgO, ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅ и др. Очень большую группу составляют смешанные оксидные катализаторы. Так, в производстве серной кислоты в настоящее время используются катализаторы, основу которых составляет пентаоксид ванадия.

Катализаторы этого типа широко применяют в процессах окисления, гидрирования, дегидрирования, синтеза из синтез-газа. Например, в синтезе метанола катализатором



служит смесь оксидов: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ (высокотемпературный катализатор, суммарное давление газов 25–30 МПа, температура 350–400°C), $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (низкотемпературный катализатор, условия более мягкие: суммарное давление 5–10 МПа, температура 220–270°C). Однако последний катализатор, в отличие от предыдущего, чрезвычайно чувствителен к наличию серосодержащих примесей в исходных газах.

Смесь оксидов молибдена, висмута, железа и фосфора в различных соотношениях с модифицирующими добавками ($\text{MoO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) — катализатор окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил:



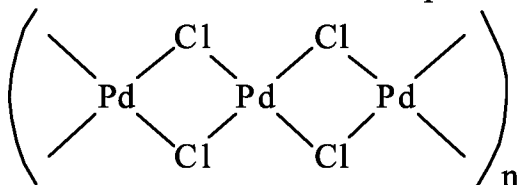
Сульфиды молибдена и вольфрама состава $\text{Mo}_x\text{S}_y + \text{W}_x\text{S}_y$ являются хорошими катализаторами в процессах гидроочистки (обессеривания) нефтяных фракций — в присутствии этих катализаторов происходит восстановление серосодержащих органических соединений до сероводорода.

3. Кислоты и основания (гомогенные и гетерогенные катализаторы) — протонные кислоты Бренстеда (НА) в водных и неводных средах, апротонные кислоты Льюиса — Усановича (BF_3 , RI), протонные и апротонные центры твердых оксидов (оксиды алюминия, алюмосиликаты), любые типы оснований (нуклеофильные катализаторы), в том числе твердые — MgO , CaCO_3 , анионообменные смолы.

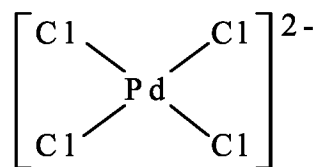
На таких катализаторах протекают реакции кислотно-основного катализа, а именно крекинг нефтяных фракций (на алюмосиликатах), дегидратация и гидратация, синтез аминов из спиртов (на Al_2O_3), этерификация спиртов и кислот, конденсация альдегидов и кетонов, полимеризация ненасыщенных соединений, различного рода поликонденсации, перегруппировки и т. д.

4. Комплексы металлов, включая соли (гомогенные и гетерогенные катализаторы). Следует отметить, что соли переходных металлов — это, как правило, комплексные соединения.

Рассмотрим, например, Вакер-процесс (окисление этилена в ацетальдегид), который протекает в водном растворе системы $\text{PdCl}_2-\text{CuCl}_2$. В твердом виде α -форма хлорида палладия $(\text{PdCl}_2)_n$ является линейным координационным полимером, в котором атомы металла связаны хлоридными мостиками:



В растворе в присутствии хлорид-ионов он деполимеризуется с образованием плоско-квадратных анионных комплексов палладия и именно эти анионные комплексы являются составной частью каталитической системы и участвуют в каталитическом цикле.



В гидрировании алкинов и алкенов активны фосфиновые комплексы родия состава $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

В процессе карбонилирования метанола в уксусную кислоту (процесс фирмы Монсанто) истинным катализатором являются карбонильные комплексы $\text{Rh}(\text{I})$.

Катализатором реакции Реппе (карбонилирование алкинов в присутствии воды (гидрокарбоксилирование), спиртов или аминов) является тетракарбонил никеля состава $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — довольно лабильный комплекс, имеющий тетраэдрическое строение.

5. Ферменты (гомогенные и гетерогенные).

Ферменты (энзимы) — биологические катализаторы обладают уникальными свойствами: высокой производительностью в расчете на один реакционный центр и селективностью, связанной со специфичностью действия. Работают ферменты в очень мягких условиях, при атмосферном давлении и температуре до 40° (см. выше).

1.1.3.2.2. Классификация катализаторов по степени дискретности (индивидуальности) и коллективности действия

Взаимодействие катализатора с реагентами в гомогенно-каталитических процессах носит в основном дискретный характер (взаимодействие с одним активным центром катализатора), особенно при низких концентрациях катализатора. Взаимодействие реагентов с активными центрами на поверхности гетерогенного катализатора подвергается влиянию специфических эффектов твердого тела (большое количество ядер и электронов). Здесь главную роль играют коллективные эффекты. Поэтому катализаторы можно классифицировать по степени дискретности.

Коллективные эффекты выражены *сильно* в:

- а) массивных (компактных) металлах;
- б) твердых растворах (сплавах).

Коллективные эффекты выражены *слабее* в:

- а) полупроводниковых оксидах;
- б) солях металлов в кристаллическом состоянии (HgCl_2 , MoS_2 , PdCl_2 , CuCl).

Дискретные свойства выражены *сильно* в:

- а) кислотных катализаторах в растворах;
- б) комплексах металлов в растворах;
- в) комплексах металлов, химически связанных с поверхностью носителя;
- г) твердых оксидах переходных металлов с кислотными свойствами.

Фактически в ряду металлы → оксиды металлов → кислотные катализаторы и комплексные соединения происходит уменьшение влияния коллективных эффектов и увеличение влияния дискретных свойств. Такое деле-

ние не полностью совпадает с делением на гомогенные и гетерогенные катализаторы.

1.1.3.2.3. Классификация катализаторов по специфике электронного строения

1. *d-катализаторы* — катализаторы на основе переходных металлов, имеющие *d*-электроны и энергетически выгодные *d*-орбитали.

2. *s-, p-катализаторы* — катализаторы, в активном центре которых находится элемент, имеющий валентные *s*- и *p*-орбитали (электроны). Это протонные и апротонные кислоты (HX , RX , R^+ , BF_3 , оксиды алюминия, алюмосиликаты), а также основания Бренстеда (O , N , S , P , Hal — содержащие ионы и молекулы).

Металлы побочных подгрупп I и II групп Периодической системы и их соединения относятся к промежуточному типу.

Группа *d*-катализаторов обладает, несомненно, более широким спектром каталитического действия из-за большего числа энергетически доступных орбиталей: $(n-1)d$, ns , np и электронов, участвующих в элементарных стадиях каталитических процессов.

1.2. Выбор катализаторов

1.2.1. Современное содержание термина «активация»

Все теории катализа старались ответить на следующие вопросы.

1. Каким образом катализатор меняет реакционную способность реагентов, обеспечивая их превращение в нужном направлении?

2. Как найти катализатор для желаемой реакции?

Ответ на второй вопрос связан с ответом на первый. Современный взгляд на проблему активации имеет в основе химический подход, учитывающий особенности гетерогенного катализа: влияние носителя (коллективные свойства), особенности взаимодействия промежуточных соединений на поверхности гетерогенного катализатора, диффузия адсорбированных молекул в подповерхностные слои катализатора, изменение катализатора под воздействием реакционной среды (реагенты, продукты) и т. д.

Первым четко сформулировал идею «оптимального» взаимодействия между реагентами и катализатором Пьер Сабатье в книге «Катализ в органической химии» (1913 г.). Энергия образования интермедиата должна быть не слишком мала и не слишком велика. Если реакция образования интермедиата эндотермична, а энтропия понижается, то концентрация интермедиата будет очень мала, а следовательно, скорость стадии его превращения будет низка из-за низкой концентрации. Если образование интермедиата будет очень выгодно, то его концентрация будет велика, скорость его дальнейшего превращения также будет низка из-за низкой реакционной способности, поскольку он очень прочный. И энергия активации стадии его превращения будет велика.

Основы теории координационной химии важны не только для выбора металлокомплексных катализаторов и понимания основ технологии приготовления и регенерации таких катализаторов, но также для понимания процессов, происходящих на поверхности металлических и оксидных гетерогенных ката-

лизаторов. Химия поверхностных промежуточных соединений несущественно отличается от химии координационных соединений в растворах. Понимание этого обстоятельства — важнейший результат развития теории каталитической химии во второй половине XX в.

Так как любой интермедиат в каталитическом процессе — это частица, в которой субстрат связан с металлом-катализатором, то фактически мы имеем дело с координационным соединением. Такому соединению присущи все основные свойства, характеризующие обычные координационные соединения. И поэтому о прочности связи катализатор-субстрат и об активации субстрата можно судить с тех же позиций, которые применимы в координационной химии для связи металл-лиганд, для характеристики изменений лиганда (т. е. его активации).

Итак, в координационной химии мы имеем дело с **металлом-комплексообразователем** (или группой металлов — это уже кластерная химия). Атомы, окружающие **металл-комплексообразователь**, называются **лигандами**. Лиганды образуют внутреннюю координационную сферу.

Центральный атом и окружающие его лиганды называются **комплексом**. Важно: комплексы не теряют своих свойств при переходе из одной фазы в другую, например при растворении соединения внутренняя координационная сфера часто остается без изменений, хотя возможно замещение некоторых лигандов на молекулы растворителя, гидролиз и т. д.

1.2.1.1. Классификация комплексов

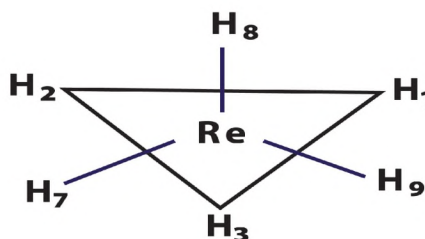
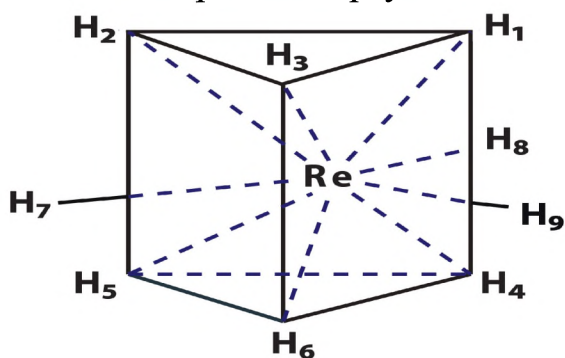
Комплексы классифицируют по различным признакам.

Классификация комплексов по химической специфике лигандов

1. Атомы элементов в качестве лигандов (H, O, N, C, S, Se, F, Cl и др.). Некоторые из них — координируются в виде одно- или двухзарядных анионов, другие не существуют в индивидуальном состоянии в мягких условиях (N, O, S).

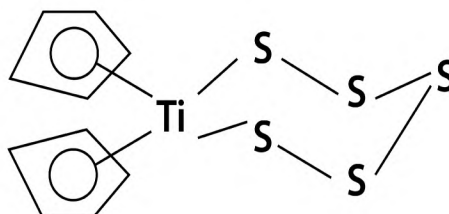
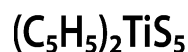
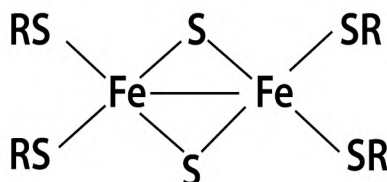
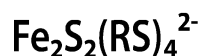
Примеры комплексов:

А) *Гидридные комплексы* (например, гидриды рения). В комплексе рения $[\text{ReH}_9]^{2-}$ шесть атомов водорода находятся в вершинах тригональной призмы, а три атома водорода образуют правильный треугольник, лежащий на одинаковых расстояниях от обоих оснований призмы. Металл-комплексообразователь находится в центре этого треугольника.

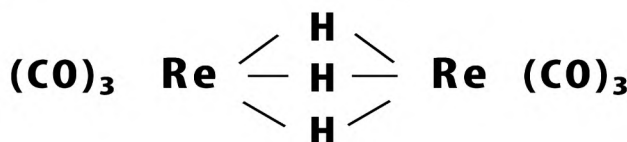
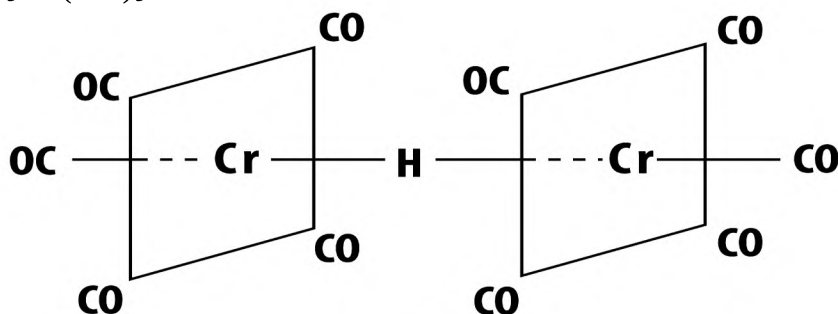


Б) *Галогенидные комплексы*. Например, соединение K_2PdCl_4 является анионным комплексом и содержит тетрахлолопалладат-анион $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ (см. рис. выше).

В) Халькогенидные комплексы, т. е. содержащие серу, селен, теллур, связанные с центральным атомом. Примеры:

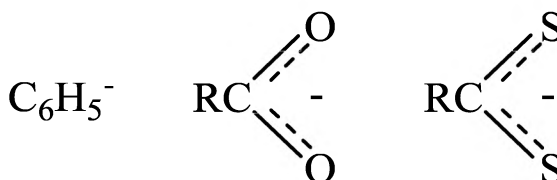
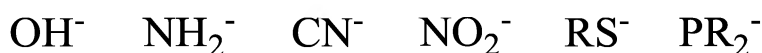


Как правило, комплексы содержат лиганды разного типа или лиганды, состоящие из разных атомов. Например, карбонилгидридные комплексы содержат одновременно и карбонильные (CO), и гидридные (H⁻) лиганды, как это видно на примере карбонилгидридов хрома $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2(\mu\text{-H})$ или рения $(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-H})_3\text{Re}(\text{CO})_3$.

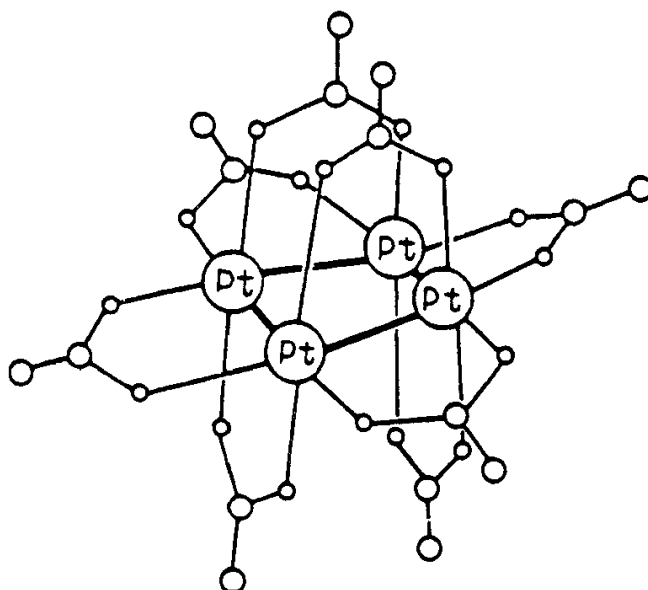


В связи с вышесказанным такая классификация употребляема главным образом для галогенидных или халькогенидных комплексов.

1. В качестве лигандов часто выступают отрицательно заряженные группы атомов — анионные лиганды:



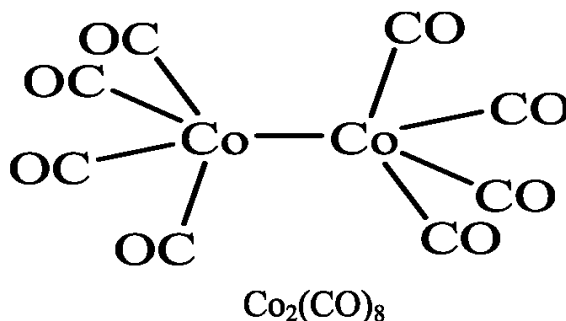
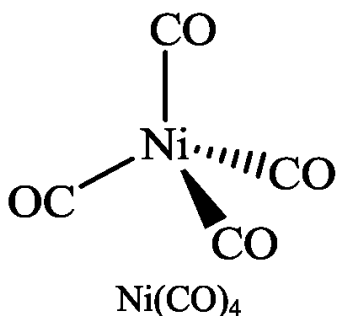
Примером может служить кластерный комплекс платины состава $\text{Pt}_4(\text{OCOCH}_3)_8$:



В кластере четыре атома платины образуют квадрат с коротким расстоянием металл-металл. По каждой стороне квадрата координированы по две мостиковых ацетатных группы. В координации каждой ацетатной группы участвуют в одинаковой мере оба карбоксилатных атома кислорода, поставляя для образования донорно-акцепторной связи по паре электронов с каждого атома кислорода.

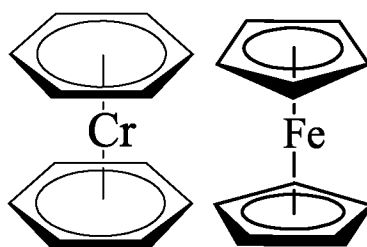
2. Лигандами могут быть устойчивые двухатомные и многоатомные молекулы: N_2 , O_2 , CO , NO , NH_3 , NR_3 , H_2O , R_2O , SO_2 , CS_2 , PR_3 , RCN , C_6H_6 .

Примеры:



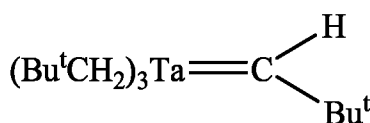
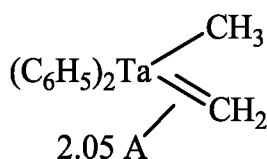
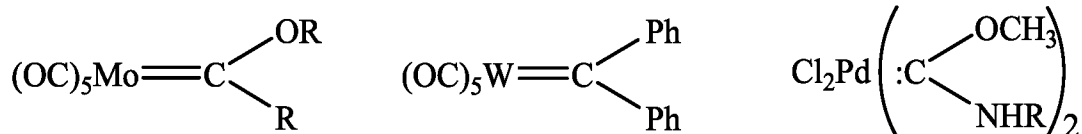
В тетракарбониле никеля $Ni(CO)_4$ атом металла помещен в центр тетраэдра, образуемого 4 атомами углерода карбонильных групп, поэтому комплекс имеет **тетраэдрическое** строение. Структура биядерного дикобальтоктакарбонила ($Co_2(CO)_8$) в твердом состоянии содержит две частицы $Co(CO)_3$, связанные двумя карбонильными мостиковыми группами. В растворе $Co_2(CO)_8$ «мостиковая» форма находится в равновесии с безмостиковой, показанной выше, в которой каждый атом кобальта имеет **квадратно-пирамидальное** окружение, причем основание квадратной пирамиды образуют 4 атома углерода карбонильных групп, а вершину этой пирамиды — второй атом кобальта.

В сэндвичевых соединениях — дибензолхроме $(C_6H_6)_2Cr$ и ферроцене $(C_5H_5)_2Fe$ — атом металла располагается между двумя плоскими ароматическими молекулами, каждая из которых связана с атомом металла по π -типу:

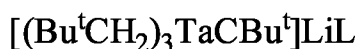
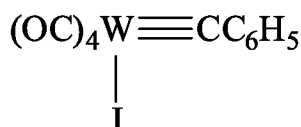


3. Лигандами могут служить молекулы или фрагменты молекул, которые не существуют в свободном состоянии или являются чрезвычайно неустойчивыми (карбены, карбины, нитрены и т. д.).

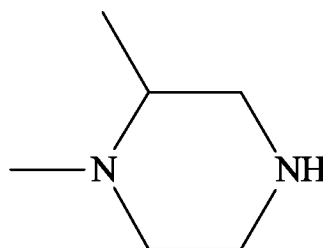
Карбеновые комплексы:



Карбиновые комплексы:



L-диметилпиперазин:



Нитреновые комплексы — это фактически азотсодержащие аналоги карбенов, где нитреновый лиганд связывается с центральным атомом за счет кратной связи металл-азот, как, например, в комплексе рения:



Классификация комплексов по специфике электронной конфигурации лигандов.

Этот тип классификации уже в какой-то мере отражает особенности химической связи металл-лиганд.

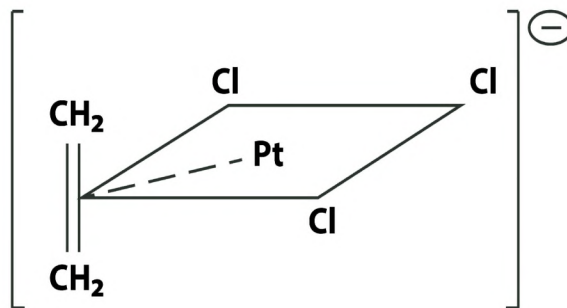
1. **σ-лиганды** — лиганды с одной или несколькими неподеленными парами электронов, локализованными на одном донорном атоме. Эти лиганды при взаимодействии с металлами образуют σ-комплексы. Их можно разделить на две группы:

а) лиганды с одной или несколькими неподеленными σ -парами электронов, не имеющие энергетически доступных вакантных орбиталей, — F^- , H_2O , ROH , NH_3 , H^- , CH_3^- ;

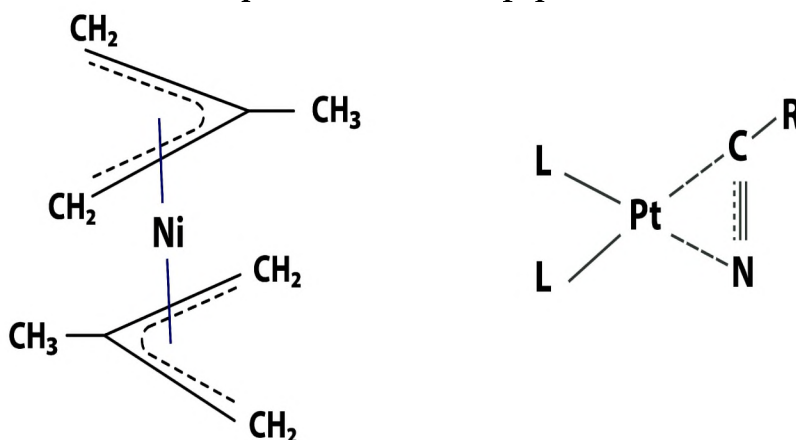
б) лиганды, имеющие вакантные σ - или π -орбитали, — Br^- , I^- , PR_3 , SR_2 , $SnCl_3^-$, NO , CO , $R_2C:$, карбины, нитрены.

2. **π -лиганды** — лиганды, донорные пары которых делокализованы на двух или более центрах и являются π -электронными парами. К таким лигандам относятся производные этилена, диенов, ацетилен, бензола и других ациклических и циклических ненасыщенных соединений.

Так, например, в анионе соли $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ атом платины имеет плоскоквадратное окружение, в котором π -координированная молекула этилена занимает одно координационное место:



Или, например, в бис- π -аллильном комплексе никеля каждый аллильный лиганд занимает 3 места в координационной сфере металла:



Некоторые лиганды могут выступать в роли и σ - и π -лигандов. Это лиганды, имеющие вакантные σ - или π -орбитали — Br^- , I^- , PR_3 , R_2S , $SnCl_3^-$, NO , CO , карбены, нитрены. Так, например, монооксид углерода, который будет подробнее рассмотрен ниже, является одновременно лигандом с σ -донорными и π -акцепторными свойствами, причем в разных соединениях, в зависимости от природы металла-комплексообразователя, от его заряда, от влияния других лигандов, преобладают либо одни, либо другие свойства.

Кроме указанных характеристик, важно различать монодентатные и полидентатные лиганды. Монодентатные лиганды используют только один атом в качестве донорного атома в данном комплексе и занимают одно координационное место у металла-комплексообразователя. Лиганды, обладающие двумя и большим числом донорных атомов, называют полидентатными (би-,

три-, тетра- и т. д.) лигандами. Например, в нижеприведенном карбонилацетатном комплексе палладия монооксид углерода — монодентатный лиганд, а ацетат — бидентатный лиганд (рис. 3). Полидентатные лиганды, строение которых позволяет осуществить одновременно координацию двумя или большим числом донорных атомов с одним и тем же комплексообразователем, называют хелатными лигандами.

По количеству атомов металлов, содержащихся в комплексе, различают мооядерные и многоядерные комплексы (димерные, тримерные, тетраядерные и т. д.). Многоядерные комплексы делят на мостиковые (металлы соединены мостиковыми лигандами) и кластеры, содержащие связи металл-металл. Связь «металл-металл» может реализоваться и при наличии мостикового лиганда, соединяющего те же металлы. Например, карбонилацетат палладия является тетраядерным комплексом, содержащим две связи «палладий-палладий» длиной примерно 0,26 нм, одновременно с которыми те же атомы палладия связаны двумя парами карбонильных мостиковых лигандов. Две другие стороны четырехугольника, образованного атомами палладия, длиннее связи «палладий — палладий» в металле — примерно 0,29 нм (рис. 3). Два димера Pd(I) в этом комплексе связаны ацетатными мостиками.

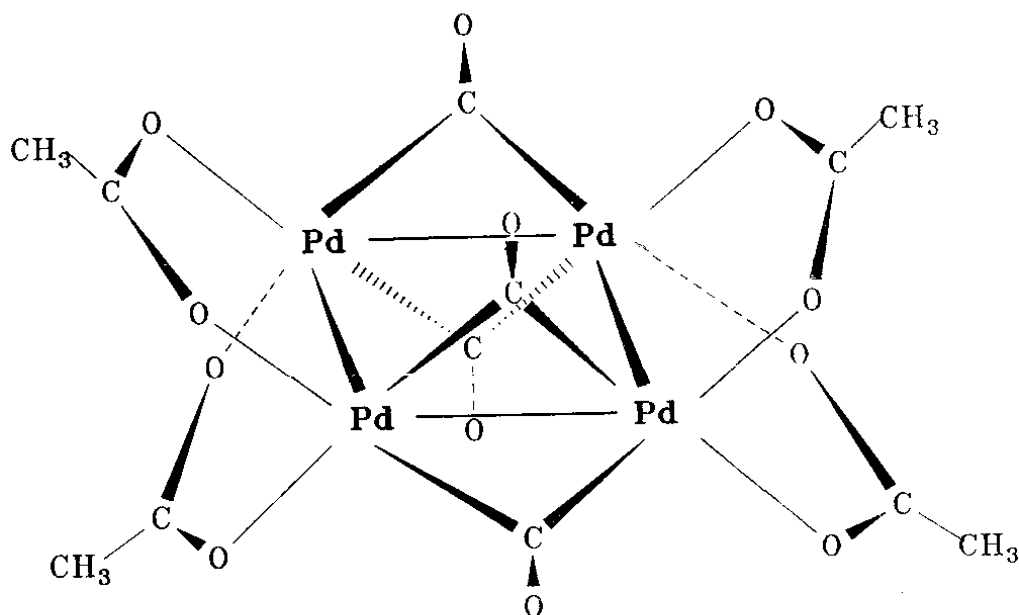


Рис. 3

Структура карбонилацетатного комплекса палладия (I)

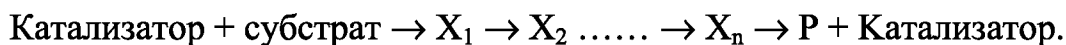
1.2.2. Активация молекул

В катализе часто применяют термин «активация», понимая под этим повышение реакционной способности реагентов. Попробуем наполнить этот термин конкретным физическим содержанием. Под активацией субстрата будем понимать степень и характер воздействия катализатора на субстрат, приводящего к превращению первичного комплекса в промежуточное соединение, содержащее в координационной сфере реакционноспособные фрагменты субстрата. Анализ имеющихся данных о влиянии координации на физические

свойства лигандов и о реакциях координированных лигандов позволяет понять наиболее существенные черты механизма активации каждой молекулы.

Рассмотрим современные представления о механизме активации молекул веществ, используемых в качестве реагентов органического синтеза, комплексами переходных металлов. Механизмы активации молекул различного типа кислотными катализаторами рассмотрены ранее.

Сущность активации заключается в изменении определенных характеристик субстратов при образовании первичного комплекса с катализатором:



При образовании первичного комплекса возможны два варианта:

1. Образуется очень прочный комплекс между субстратом и катализатором. Субстрат в таком комплексе оказывается менее реакционноспособным, чем в свободном виде.

2. В первичном комплексе происходит изменение характеристик субстрата в желательном направлении: изменение валентных углов, понижение частоты валентных колебаний и удлинение связей. Реакционная способность увеличивается.

Иногда в результате комплексообразования происходит настолько сильное изменение характеристик связей в субстрате, что происходит расщепление субстрата на фрагменты, часть которых или все могут оказаться в координационной сфере комплекса. В качестве примера такого воздействия координации на достаточно прочную молекулу можно рассматривать комплексы молекулярного водорода.

1.2.2.1. Молекула водорода

Проблема активации этой молекулы важна, так как водород — один из основных реагентов НХС и ООС (гидрообработка, гидрогенолиз, гидрирование ненасыщенных соединений, синтеза из синтез-газа).

Молекула H_2 — слабый донор ($I_{H_2} = 15,4$ эВ) и слабый акцептор ($F_{H_2} = -0,7$ эВ).

Рассмотрим возможности активации этой молекулы с точки зрения теории МО (рис. 4). Энергия диссоциации связи Н–Н зависит от заселенности орбиталей электронами (табл. 4).

Из приведенной таблицы и диаграммы МО (рис. 4) следует, что есть два пути активации водорода:

- уменьшение заселенности связывающей орбитали;
- увеличение заселенности разрыхляющей орбитали.

Таблица 4

Энергия диссоциации связи Н–Н в зависимости от заселенности орбиталей

Частица	E_D , кДж/моль	L_{H-H} , Å
H_2	430,5	0,74
H_2^+	259,2	1,07
H_2^-	17,14	0,86

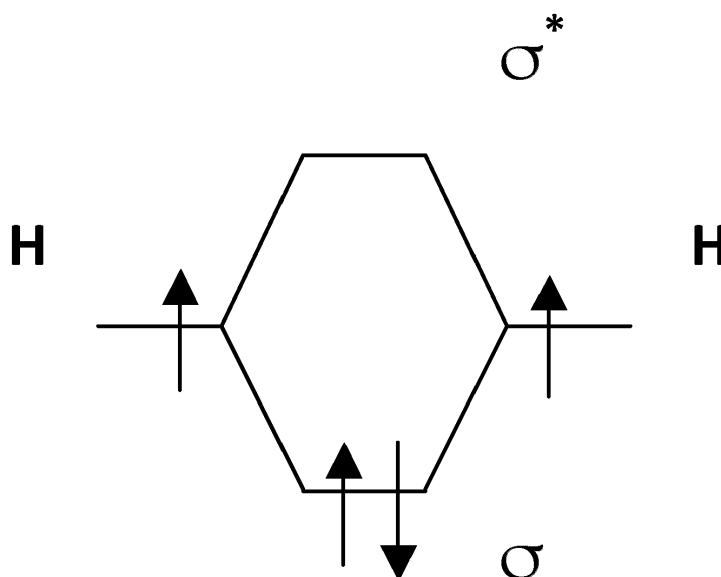


Рис. 4

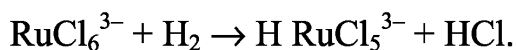
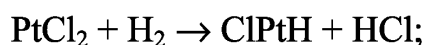
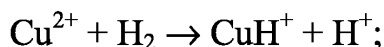
Диаграмма МО молекулы водорода

Хотя сродство H_2 к H^+ довольно велико (в газовой фазе $\Delta H^\circ = -322$ кДж/моль), активация протоном молекулы H_2 (*вариант а*) оказалась возможной только в растворе суперкислот, например $\text{SbF}_5\text{--HF}$ в апротонных средах (SO_2 , SO_2ClF), судя по реакциям дейтерообмена и орто-пара конверсии водорода. *Вариант б* оказался более простым. Активация водорода легко осуществляется основаниями (OH^- , KNH_2 , K). Промотирование электронов на разрыхляющую орбиталь водорода является решающим фактором активации (K^+H_2^-).

Первичные комплексы для водорода были получены примерно в 1980 г. Первым из них был $(\text{CO})_3\text{W}(\text{P } i\text{-Pr}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)$, структура которого представляет собой октаэдр с молекулой водорода, занимающей одно координационное место в экваториальной плоскости вместе с тремя карбонилами. Длина связи H--H составляет 0,84 Å (сравните с данными табл. 4). В аналогичном комплексе иридия $\text{Ir}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ наблюдается быстрый обмен между координированным молекулярным водородом и гидридными лигандами.

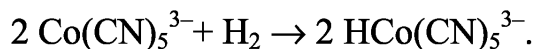
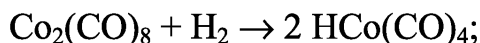
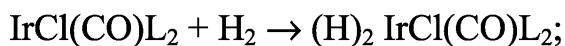
В большинстве случаев первичные η^2 -комплексы не удается зафиксировать, и активация H_2 приводит к разрыву связи в молекуле водорода. Два основных направления превращения водорода при взаимодействии с комплексами переходных металлов.

1. В случае комплексов металлов в высоких степенях окисления с преобладанием акцепторных свойств происходит гетеролитический разрыв связи в водороде (электрофильное замещение H^+ в H_2 ионом или комплексом металла):



2. Комплексы металлов в низших степенях окисления, имеющие возможность повысить степень окисления и координационное число, ведут к гомоли-

тическому расщеплению связи Н–Н. В этом случае дативная компонента связи преобладает над донорно-акцепторной:



В любом из перечисленных вариантов образуются гидридные комплексы переходных металлов. Комплексы такого типа предполагаются в качестве катализаторов и интермедиатов многих процессов с участием водорода.

1.2.2.2. Молекула монооксида углерода

Гетероатомная молекула оксида углерода имеет очень большую энергию связи 256 ккал/моль. Она слабый донор и сильный π -акцептор на разрыхляющие орбитали. Относительное расположение молекулярных орбиталей для СО имеет особенность (рис. 5). Уровень P_z в атоме кислорода расположен ниже, чем соответствующий уровень для атома углерода (из-за большего заряда ядра), поэтому он (P_z -уровень в атоме кислорода) сильно взаимодействует с $2S$ -орбиталью атома углерода. В связи с этим P_z -молекулярная орбиталь СО располагается выше, чем вырожденные P_x - и P_y -орбитали (см. диаграмму на рис. 5). Пара электронов, которая располагается на P_z -орбитали, является несвязывающей и локализована на атоме углерода, а пары электронов на $2S$ -орбитали — также несвязывающие, локализованы на атоме кислорода. Причем P_z -молекулярная орбиталь имеет в основном p -характер с большим лепестком, вытянутым от связи С–О. Вакантные орбитали (P_z^* , P_x^* , P_y^*) также локализованы на атоме углерода, поэтому практически во всех случаях оксид углерода координируется через углерод.

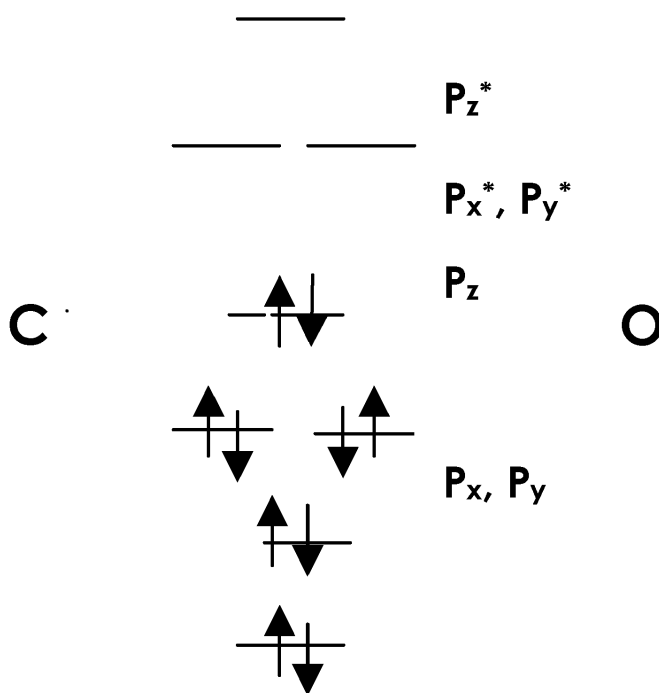


Рис. 5

Диаграмма относительного расположения МО в молекуле оксида углерода(II)

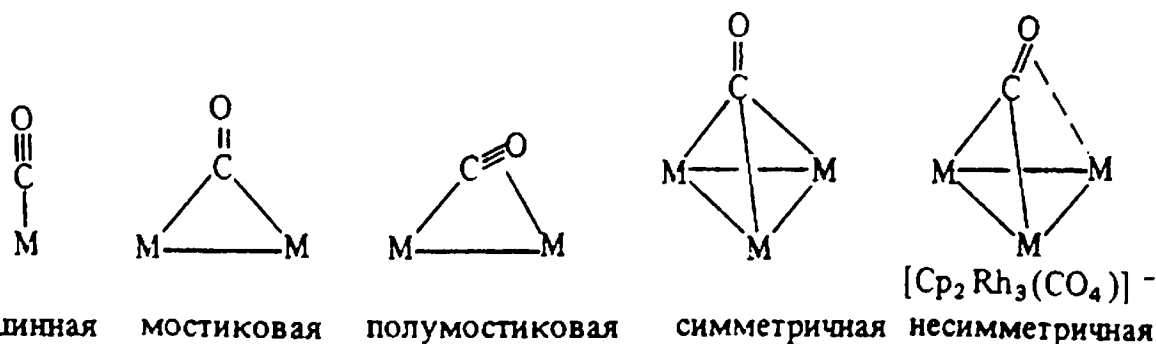
За счет заполненной P_z -орбитали, локализованной на атоме углерода, молекула CO обладает слабыми донорными свойствами и может формировать донорно-акцепторную компоненту связи, взаимодействуя с подходящей по симметрии вакантной орбиталью d_{z^2} переходного металла.

За счет вакантных разрыхляющих P_x и P_y орбиталей у CO есть возможность проявлять акцепторные свойства. Две разрыхляющие π -орбитали по симметрии могут взаимодействовать с заселенными d_{xy} и d_{xz} -орбиталями переходного металла.

Из всего вышесказанного следует, что CO является σ -лигандом, но в подавляющем большинстве случаев его следует рассматривать одновременно как σ -донор и π -акцептор с преобладанием акцепторных свойств.

Карбонильные комплексы известны для большинства переходных металлов. Первые комплексы были получены в конце XIX в. Например, $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$, $[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}]_n$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Координация оксида углерода в комплексах бывает концевая (терминальная) и мостиковая (с участием двух атомов металла или трех атомов металла).

Первый тип координации является концевым и реализован во многих моно- и полиядерных комплексах, например в тетраэдрическом моноядерном тетракарбониле никеля или биядерном дикобальтоктакарбониле.



Следующие типы координации — симметричная и несимметричная мостиковая (μ - и μ^3 -тип) — широко распространены в химии кластеров. Так, в кластере состава $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ (рис. 3) обнаружены только μ -CO-группы, а в кластерах $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-n}$ — и концевые, и мостиковые лиганды CO. Следует добавить, что при терминальной координации карбонил является донором 2 электронов. Эта же донорная способность сохраняется в том случае, если CO координирован мостиком, но при этом в направлении, перпендикулярном ребру (или грани), на которой он координирован. В противном случае в связь с металлом начинают включаться электроны кратной связи и атома кислорода.

Как уже отмечалось выше, координация CO по обоим атомам возможна, хотя и встречается относительно редко. При такой координации происходит значительное удлинение связи C—O (от 1,13 до 1,30 Å). Примеры комплексов с такой координацией CO приведены ниже (рис. 7).

Если в образовании связи металл-лиганд участвуют оба атома, то CO-группа является донором 4 электронов. В случае, когда молекула CO расположена параллельно плоскости M_3 -цикла, она становится донором 6 электронов.

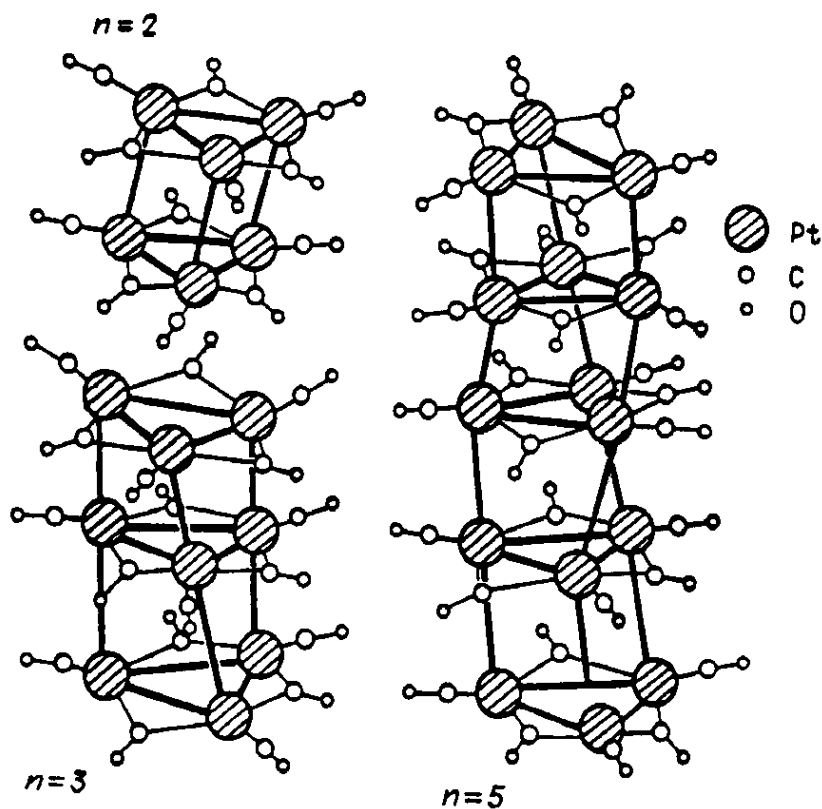


Рис. 6

Карбонильные кластеры платины $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_n^{2-}$

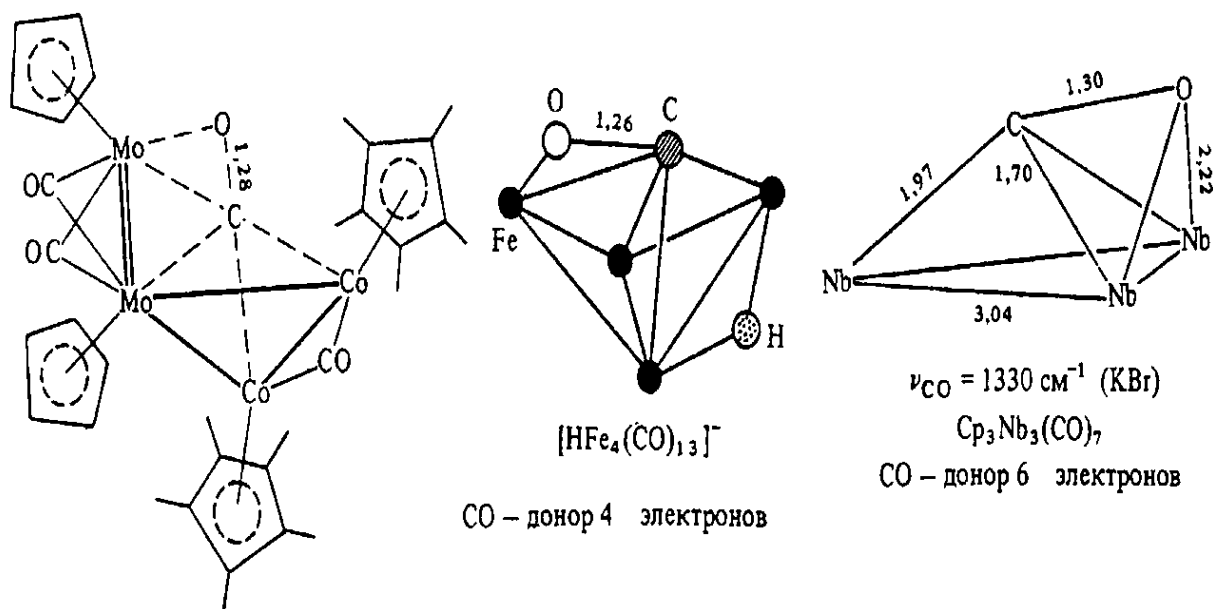
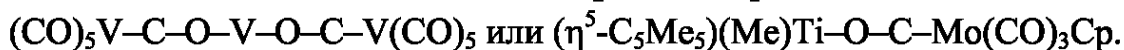


Рис. 7

Примеры «мостиковой» координации CO

И, наконец, линейная координация CO отмечена в металлоорганических соединениях металлов начала больших периодов периодической системы:



Координационная связь между CO и переходным металлом складывается из двух компонент — донорноакцепторной (CO — донор, металл — акцептор за счет вакантных орбиталей, например d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ для октаэдрических комплек-

сов) и дативной (металл — донор за счет заполненных d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , CO — акцептор за счет вакантных орбиталей). Обе компоненты способствуют ослаблению связи C—O. В зависимости от степени заселения разрыхляющих орбиталей CO происходит большее или меньшее увеличение длины, понижение частоты валентных колебаний и уменьшение энергии связи C—O (табл. 5).

Таблица 5

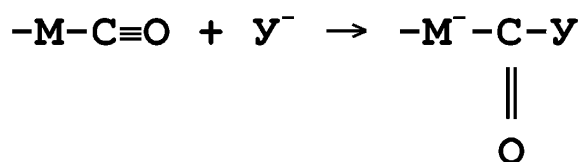
Характеристики молекулы монооксида углерода и группы CO в различных состояниях

Молекула или ион	Энергия связи C—O, ккал/моль	Частота валентных колебаний, см ⁻¹	Длина связи C—O, Å
CO (некоорд. молекула)	256	2143	1,128
CO ⁺		2214	1,115
CO (коорд. концев.)		2214÷1980	
CO (мостиков.)		1970÷1650	
Ni(CO) ₄		2057	1,15
H ₂ CO	170	1750	1,21

Из приведенных данных видно, что при координации происходит изменение свойств молекулы CO (см. выше) и координированная молекула по характеристикам приближается к карбонильной группе органических соединений. А в этом и заключается цель большинства химических процессов органического синтеза с участием CO. Изменение характеристик координированного CO приводит к изменению реакционной способности.

Наиболее характерная реакция координированного CO — реакция с нуклеофилами с образованием ацильного металлоорганического соединения.

Образование интермедиатов такого типа предполагается в процессах карбонилирования алкинов, окислительного карбонилирования спиртов, алкенов и алкинов.



Изложенная схема активации применима к большинству субстратов: алкенам, диенам, алкинам, ароматическим соединениям, CO₂.

1.2.2.3. Активация алкенов и алкинов

Превращения алкенов и алкинов относятся к важнейшим реакциям основного органического синтеза. Как правило, эти превращения включают активацию π -лигандов в π -комплексах переходных металлов.

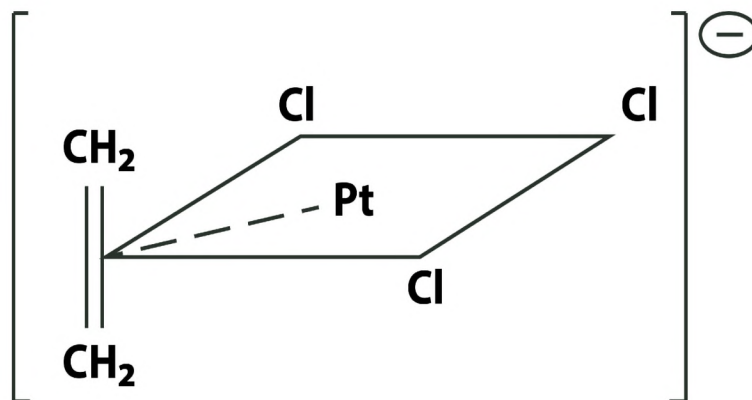
π -Комплексы моноолефинов, сопряженных и несопряженных диолефинов и алкинов известны почти для всех переходных металлов. При этом встречаются моно-, би- и полиядерные соединения. Известны также соединения, содержащие 2, 3 и даже 4 молекулы алкена на атом металла, например, $\text{AcacRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ и $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}$. В π -комплексах алкинов состава $\text{M}_m(\text{C}_2\text{R}_2)_n$ соотношение m/n меняется весьма широко. Например, известны комплексы состава $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_2)$, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{R}_2)_2$, $\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{R}_2)_3$.

Координация всех π -лигандов сопровождается более или менее значительными изменениями их физических характеристик — понижается частота валентных колебаний кратных связей, увеличивается длина связей C—C, изменяются величины валентных углов. Природа химической связи в π -комплексах переходных металлов имеет много общего.

Рассмотрим основные положения на примере π -комплексов алкенов и алкинов. Молекула этилена по величине потенциала ионизации не отличается от молекулы аммиака ($I_{C_2H_4} = 10,5$ эв). Донорные свойства ацетилена выражены несколько слабее ($I_{C_2H_2} = 11,4$ эв). В ацетиле, однако, нижние вакантные МО лежат ниже, чем у этилена, поэтому молекула ацетилена характеризуется более выраженными акцепторными свойствами.

Представления о природе связи в π -комплексах базируются на идеях Дьюара, Чатта и Данкансона, развитых более полувека назад. Модель Дьюара — Чатта — Данкансона, несмотря на ее упрощенность, может быть положена в основу концепции активации π -лигандов в комплексах переходных металлов.

Рассмотрим, например, соль Цейзе $KPtCl_3(C_2H_4)$. Молекула этилена занимает координационное место в плоско-квадратном комплексе $PtCl_4^{2-}$, вытесняя ион хлора:



Гибридная орбиталь Pt(II) (например, dsp^2 -орбиталь) перекрывается с π -МО этилена, образуя трехцентровую двухэлектронную связь (донорно-акцепторная компонента связи). Гибридные заполненные $6dp$ -орбитали платины взаимодействуют с разрыхляющей π^* -МО олефина, образуя вторую трехцентровую двухэлектронную связь (дативная компонента связи). В общем виде эти ситуация представлена на диаграмме (рис. 8).

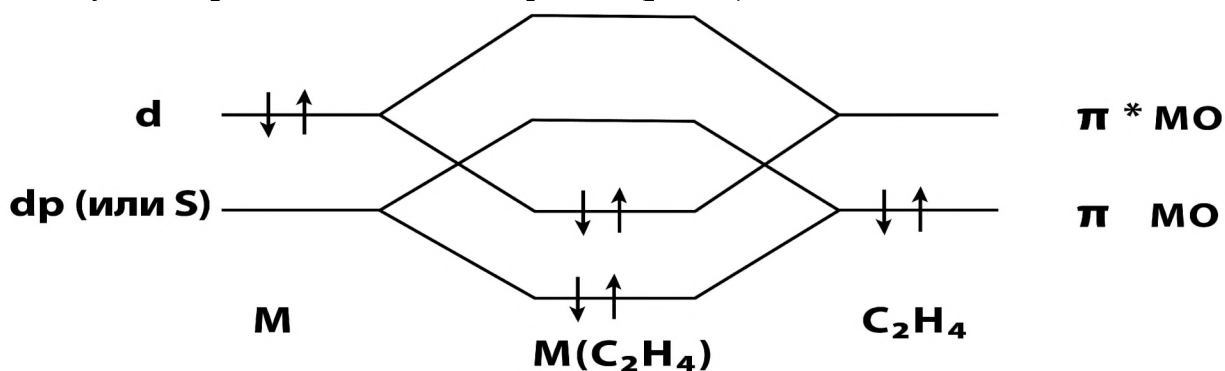


Рис. 8

Диаграмма МО связи в π -комплексе этена с переходным металлом

Обе трехцентровые связи вносят вклад в повышение прочности связи М–С₂Н₄. Однако эти компоненты по-разному влияют на свойства координированного π -лиганда.

В частности, образование дативной связи увеличивает заселенность разрыхляющей орбитали π -лиганда, что приводит к сильной дестабилизации координированной молекулы. Соотношение двух компонент связи металл-лиганд будет зависеть от свойств центрального атома, других лигандов и заместителей в молекуле π -лиганда. По степени изменения свойств π -лиганда все π -комплексы делятся на две группы.

I тип — π -комплексы, в которых изменение π -лиганда носит характер слабого возмущения.

II тип — π -комплексы, в которых сильно меняются порядок связи С–С и валентные углы.

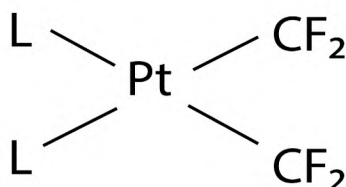
Комплексы I типа обычно образуются металлами в высоких степенях окисления, связанных с электроотрицательными лигандами. Комплексы II типа образуют металлы в низких степенях окисления, связанные с мягкими основаниями. Так, например, соль Цейзе — $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ — является примером комплекса I типа, а соединение $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ — примером комплекса II типа (табл. 6).

Таблица 6

Характеристики π -комплексов этилена первого и второго типа

Комплекс	Тип	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$	$L_{\text{C}=\text{C}}, \text{\AA}$	Положение С=С
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	I	118	1,37	Перпендикулярно пл. PtCl_3
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$	II	> 200	1,43	В плоскости $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$

В комплексах с сильными электроотрицательными π -лигандами длины связей С–С приближаются к длине простой связи С–С в алканах. Например, в комплексе $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_4)$ длина связи С–С составляет 1.54 Å, т. е. двойная связь по существу превращается в одинарную. Значения химсдвигов ¹⁹F и констант спин-спинового взаимодействия в спектре ЯМР комплекса также хорошо объясняются «циклопропановой» структурой. Таким образом, взаимодействие сильного донора $\text{L}_2\text{Pt}(0)$ с сильным акцептором C_2F_4 приводит к существенному переносу d -электронов на π -лиганд и образованию металлоцикла. Происходит окислительное присоединение π -лиганда к $\text{Pt}(0)$ с образованием $\text{Pt}(\text{II})$ и аниона $\text{C}_2\text{F}_4^{2-}$.



Особенно отчетливо различие двух групп π -комплексов можно проследить в случае алкиновых лигандов (табл. 7).

Таблица 7

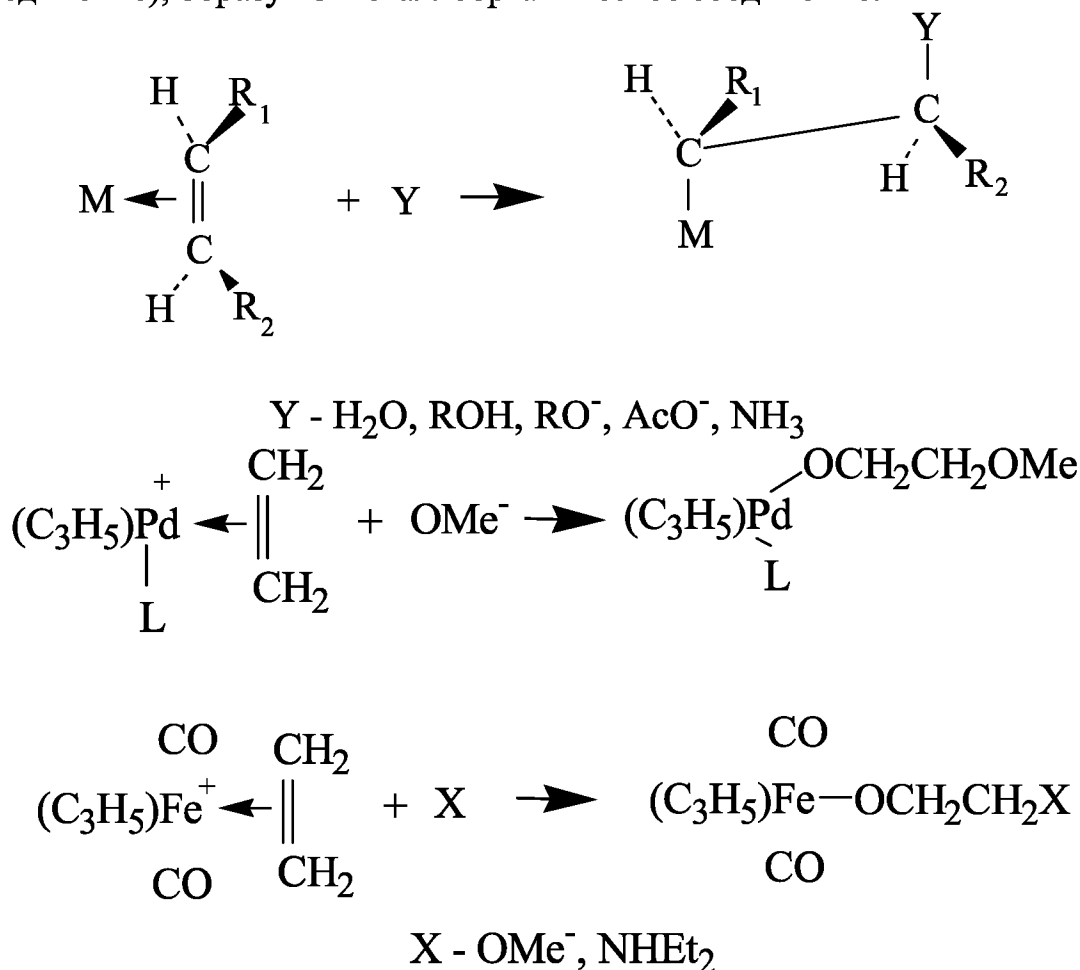
Характеристики π -комплексов алкинов

Комплекс	Тип	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$	$L_{\text{C}=\text{C}}, \text{\AA}$	Положение С=С
$(\text{Bu}_2\text{C}_2)\text{PtCl}_2\text{L}^*$	I	200	1,27	Перпендикулярно пл. PtCl_3
$(\text{Ph}_2\text{C}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$	II	490	1,36	В плоскости $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$

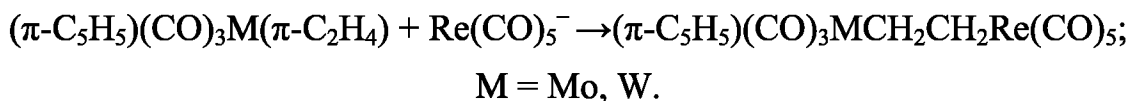
Примечание: * L — амин.

1.2.2.3.1. Реакции координированных алкенов

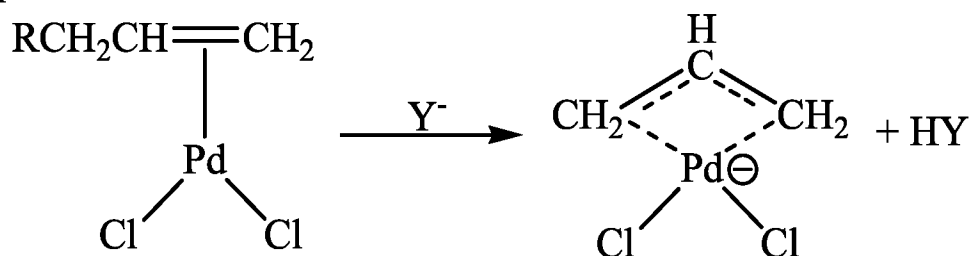
Наиболее характерной реакцией π -комплексов олефинов, относящихся к I типу, является реакция с нуклеофильными реагентами. Нуклеофильный реагент часто атакует π -комплекс со стороны, противоположной металлу (*транс*-присоединение), образуя σ -металлоорганическое соединение:



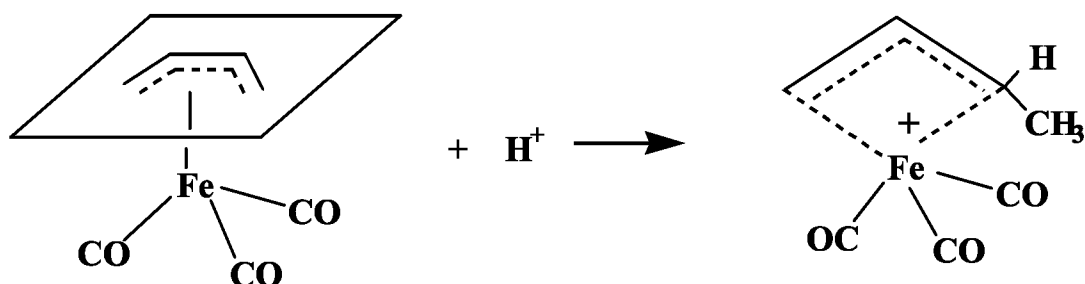
В качестве нуклеофилов могут выступать анионные карбонилметаллаты, образуя σ -металлоорганические соединения с мостиковым этиленом:



Поляризация молекулы олефина в π -комплексе может приводить к смещению электронов в группах, соседних с $\text{C}=\text{C}$ -связью, что проявляется, например, в образовании π -аллильных комплексов:

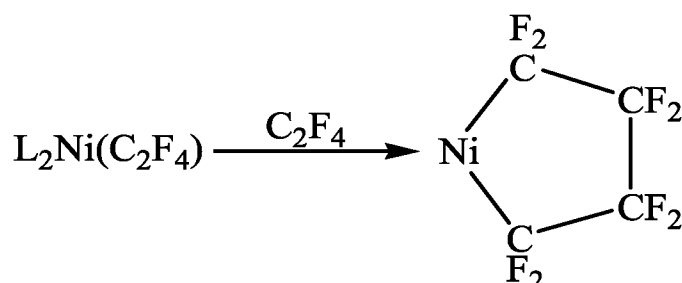


В π -комплексах II типа характер реакционной способности кратной связи меняется. π -лиганд становится способным взаимодействовать с электрофильными реагентами, например в соответствии со схемой:

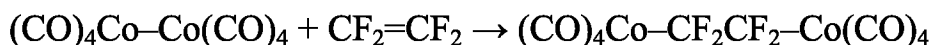


Более характерными для π -комплексов II типа являются реакции, связанные с общим разрыхлением всей молекулы из-за переноса электронов на олефин. К таким реакциям следует отнести реакции циклообразования, внедрения по связи металл-металл, окислительного присоединения или замещения по связи $=C-X$ (где $X = H, Cl, F$).

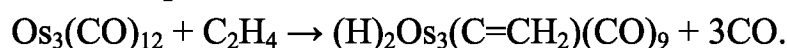
Например:



Или

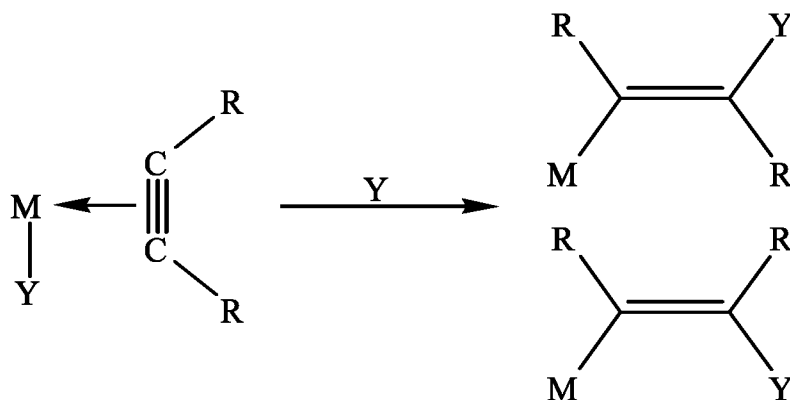


Иногда активация олефина в π -комплексах II типа настолько лабилизирует связи в π -лиганде, что становится возможным разрыв связей $C-H$ при двойной связи и в соседней с двойной связью метильной группе, приводящий к продуктам окислительного присоединения:

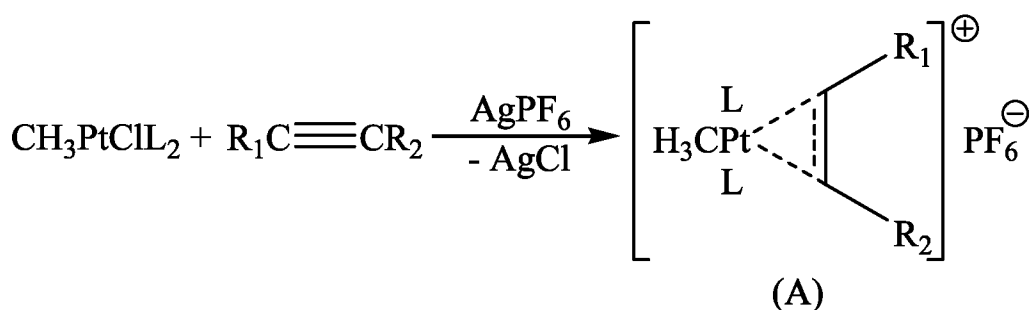


1.2.2.3.2. Реакции координированных алкинов

В комплексах алкинов типа I (включающих Ag(I) , Cu(I) , Hg(II) , Pt(II) , Pd(II) , Ru(III) и др.) повышение электрофильности тройной связи приводит к облегчению взаимодействия с нуклеофильной частицей из раствора (*транс*-присоединение) или нуклеофилом, координированным металлом (*цис*-внедрение):

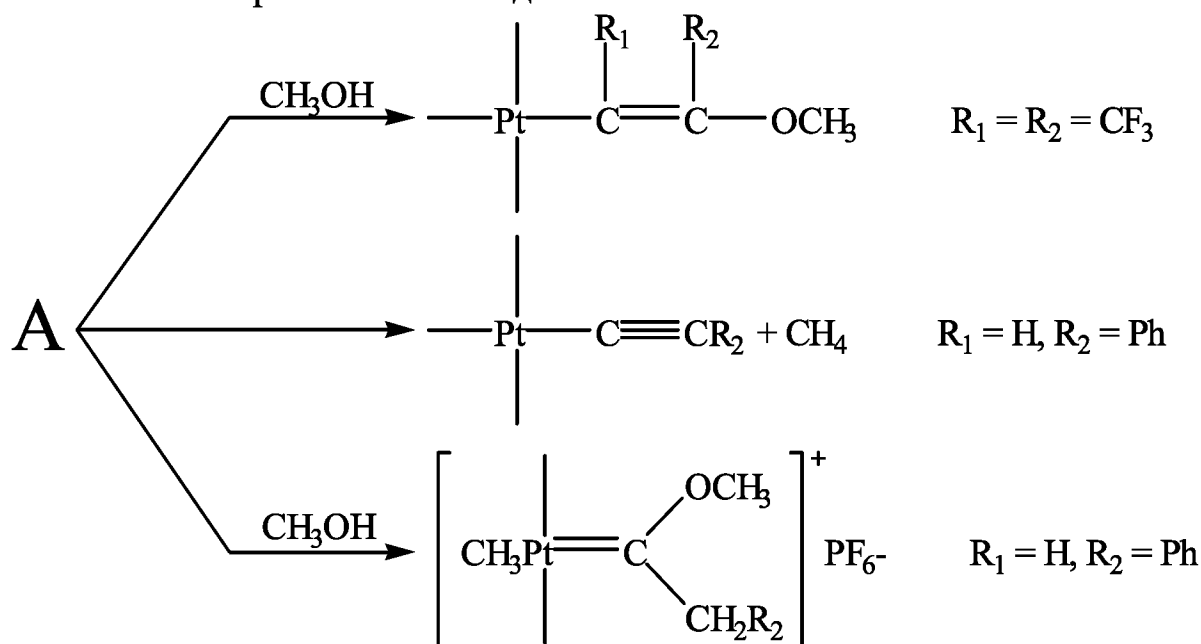


Основные реакции π -комплексов I типа довольно удачно промоделированы на комплексах Pt(II) :

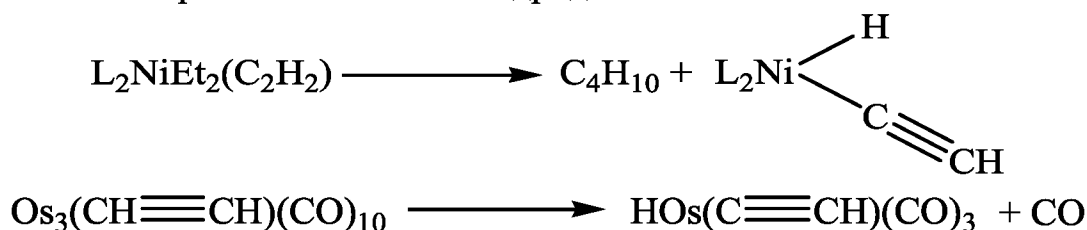


Образующийся катионный π -комплекс (A) способен превращаться по нескольким направлениям. Первая реакция – типичное для π -комплексов первого типа присоединение нуклеофила с образованием β -замещенного винильного производного металла. Вторая реакция протекает в результате электрофильного замещения протона ионом $\text{CH}_3\text{PtL}_2^+$ с последующим электрофильным замещением $\text{L}_2\text{PtC}\equiv\text{CR}_2$ ионом H^+ у атома углерода метильной группы.

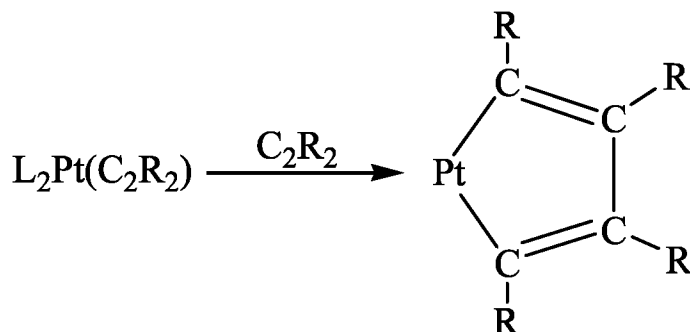
В ходе третьей реакции происходит перегруппировка алкин \rightarrow винилиден с образованием карбенового комплекса $\text{CH}_3\text{PtL}_2(=\text{C}=\text{CHR}_2)$ с последующим присоединением нуклеофила (CH_3OH) к карбеновому атому углерода и образованием метоксикарбенового лиганда.



В π -комплексах II-го типа в первую очередь сильно разрыхляется тройная связь углерод-углерод и связь C–X при тройной связи. Так, активация связи C–H в π -комплексах $\text{Ni}(0)$, $\text{Pt}(0)$, $\text{Os}(0)$ или $\text{Rh}(\text{I})$ приводит к окислительному присоединению с образованием этинилгидридного комплекса металла:



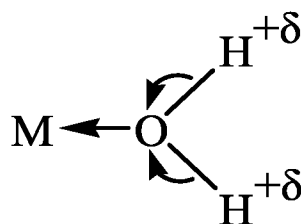
Вторая характерная реакция для π -комплексов II типа — это реакция циклообразования, причем в состав получающегося металлоцикла входят уже две молекулы алкина:



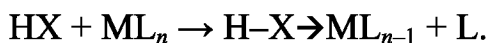
Металлоциклопентадиены из алкинов получают в реакциях комплексов Pt(0), Pd(0), Co(I), Fe(0), Rh(I), Ir(I) и Ti(II).

1.2.2.4. Активация полярных молекул

Полярные молекулы HX , где X — OH , OR , Hal , CN , NH_2 , NR_2 , NHR , SR и др., активируются по механизму, близкому к механизму активации апротонными кислотами. Образование донорно-акцепторной связи между донорным атомом полярной молекулы и комплексом переходного металла, имеющим вакантные орбитали, приводит к ослаблению связи $\text{H}-\text{X}$. Ослабление связи $\text{H}-\text{X}$ при координации этих молекул подтверждается, как правило, данными ИК-спектров координированных молекул. При этом в образующемся комплексе происходит смещение σ -пары электронов донорных атомов O , N или S к иону металла, обладающему акцепторными свойствами. Молекула лиганда поляризуется, что приводит к ее ионизации и облегчает диссоциацию (в полярных растворителях):



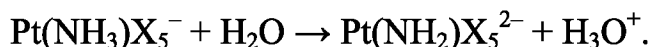
Смещение электронов и ослабление связи $\text{X}-\text{H}$ при координации подтверждается данными ИК-спектроскопии координированных молекул. Например, координация RNH_2 в комплексах PtCl_2 приводит к понижению частоты валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ связи ($\nu_{\text{N-H}}$) на $80-100 \text{ см}^{-1}$. В результате координации полярной молекулы повышается способность связи $\text{H}-\text{X}$ к гетеролитической диссоциации с передачей протона на растворитель, на другой субстрат или его окислительному присоединению к переходному металлу (в зависимости от степени окисления металла и состояния его внутренней координационной сферы):



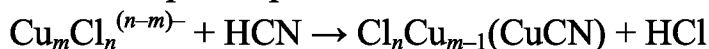
Даже такие слабые кислоты, как молекулы аммиака или аминов, легко депротонируются в водных или неводных средах в координационной сфере переходных металлов:



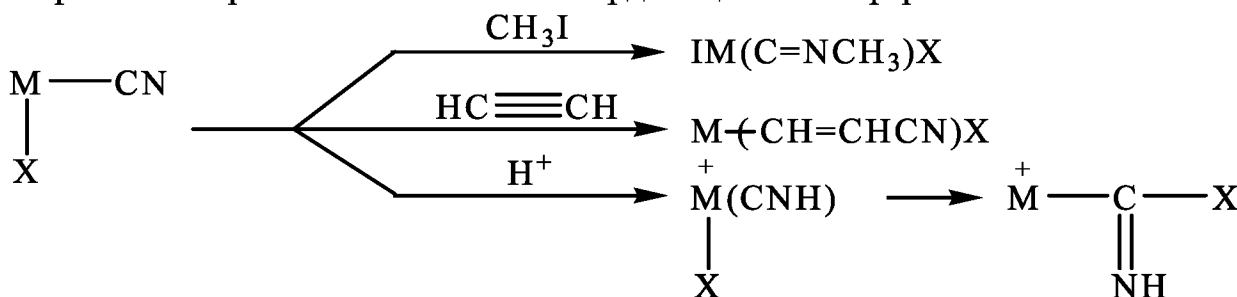
Или



В результате в комплексе металла появляется фрагмент молекулы НХ (например, NH_2), реакционная способность которого, конечно, ниже, чем свободного иона NH_2^- , но концентрация которого на много порядков выше, чем в отсутствие комплексообразователя. Константа диссоциации циановодорода HCN , например, составляет 10^{-10} . Образование комплексов с металлами позволяет существенно повысить концентрацию группы M-CN в растворе по сравнению с концентрацией цианид-иона (CN^-), образующегося в результате диссоциации HCN . Так, при взаимодействии HCN с полиядерными комплексами меди(I) концентрация CuCN в растворе может достигать 15% масс.:



Координированный анион CN может далее участвовать в различных реакциях с образованием изонитрила $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}$, β -цианвинильного производного Cu(I) или изомера цианистого водорода $\text{NH}=\text{C}$, быстро присоединяющего нуклеофил X^- с образованием имина в координационной сфере металла:



Для катализа особенно важны две последние реакции.

1.2.3. Проблема выбора катализатора и возможные пути ее решения

Поиск новых катализаторов для известных реакций и катализаторов для проведения новых реакций до настоящего времени является серьезной проблемой. Исторически эту проблему решали эмпирическим путем: методом проб и ошибок, перебирая и испытывая в качестве катализатора имевшиеся в распоряжении исследователя вещества. Все теории катализа, часть из которых кратко описана выше, пытались найти подходы к теоретическому решению этой проблемы. В полной мере это не удалось до настоящего времени, тем не менее накопленные знания о механизме действия катализаторов различного типа позволяют подойти к решению этого вопроса в теоретическом плане. Можно выделить три различных подхода к решению этой проблемы, различающихся долей используемых эмпирических и теоретических методов.

1.2.3.1. Эмпирический подход

К настоящему времени накоплен огромный эмпирический объем информации о каталитических свойствах веществ различных классов в разнообразных реакциях и условиях. Обобщением этой информации являются классификации катализаторов, часть из которых приведена выше. Любое исследование, на-

правленное на поиск катализаторов, должно использовать эту информацию. Хотя количество веществ, которые потенциально могут быть катализаторами данной реакции, очень велико, при использовании автоматизированных установок по испытаниям каталитической активности в прошлом веке удалось существенно увеличить показатели ряда каталитических процессов, варьируя состав и методики приготовления катализаторов. Например, селективность процесса окислительного аммонолиза пропилена удалось увеличить с ~ 50% до ~ 90% к концу двадцатого века.

В настоящее время эмпирический подход получил развитие в виде методик комбинаторного катализа. Разработаны методики, позволяющие интенсифицировать испытания каталитической активности потенциальных катализаторов в реакциях различного типа за счет одновременного испытания большого количества образцов. Чувствительные датчики (например, использующие инфракрасное излучение) позволяют быстро определить образцы, проявляющие высокую активность. Этот подход может обеспечить решение практической задачи, но мало способствует накоплению знаний о механизме функционирования катализаторов.

1.2.3.2. Полуэмпирический метод

Этот подход основан на использовании информации о возможных механизмах реализации целевой реакции, т. е. последовательностях стадий превращения исходных реагентов в целевые продукты. Последовательности стадий могут быть сформулированы на основе литературных данных или с помощью специальных компьютерных программ (см. Методы выдвижения гипотез о механизмах сложных реакций / Брук Л. Г. и др. — М. : МИТХТ, 1999). Исходя из специфики стадий, которые необходимо реализовать для получения целевого продукта из реагентов, подбирают компоненты каталитической системы. При этом пользуются информацией о существовании первичных комплексов реагентов с металлами, оксидами, комплексами металлов, кислотами и т. д., информацией о возможности реализации стадий процесса с участием различных веществ. Выбранные таким образом, каталитические системы необходимо подвергнуть экспериментальной проверке для оптимизации состава каталитических систем, выбора лигандов и растворителей, сравнения и выбора лучшего катализатора.

1.2.3.3. Теоретический подход

Этот подход предполагает выдвижение гипотез о механизме теоретическими (формальными) методами и расчет всего пути реакции для каждой гипотезы (вычисление предэкспоненциальных множителей и энергий активации для всех элементарных стадий, входящих в данную гипотезу) с участием возможных катализаторов, методами квантовой механики и квантовой химии. На основе результатов делают обоснованный выбор катализатора. Этот подход интенсивно развивается в последнее время, весьма перспективен, но пока слишком трудоемок для получения конкретных результатов в случае сложных реальных процессов и каталитических систем.

Наиболее трудно предсказуемым объектом качественного и количественного описания является влияние носителя и модифицирующих добавок в гетерогенном катализе и эффект лигандов и растворителей в гомогенном катализе.

Эти нерешенные в общем плане вопросы определяют довольно высокую долю эмпирических методов в практическом выборе катализаторов.

1.2.4. Требования к промышленным катализаторам

К катализаторам, используемым в промышленности, предъявляются определенные требования по следующим показателям.

1.2.4.1. Активность (производительность)

Активность катализатора измеряется, как правило, в тех же единицах, что и скорость: количество израсходованного реагента или полученного продукта, выраженное в молях или в массовых единицах, отнесенное к единице времени и к единице объема или массы катализатора. Для удобства сравнения активности катализаторов различного состава введены понятия «число оборотов катализатора» (в англоязычной литературе используется сокращение TON — *turn over number*) и «частота оборотов катализатора» (аналогичное сокращение TOF — *turn over frequency*). Первое из этих понятий — отношение числа молей превращенного реагента или полученного продукта к количеству активных центров катализатора (если оно известно) или к числу молей (г-атомов) использованного катализатора за все время работы каталитической системы. Второе — то же самое, отнесенное к единице времени. Очевидно, что если активность катализатора изменяется в ходе его использования, то можно рассчитывать частоту оборотов для данного момента времени или среднюю частоту оборотов за какой-то период времени.

Данные об активности катализаторов предпочтительно получать в условиях, обеспечивающих отсутствие влияния диффузии и теплообмена, т. е. в условиях, при которых тепловой эффект реакции не влияет на температуру катализатора, стадии внешней и внутренней диффузии протекают быстро, и скорость процесса определяется скоростью химических превращений с участием катализатора (кинетическая область). Иногда испытания каталитической активности проводят без обеспечения этих условий, и это позволяет выбрать лучший катализатор, но количественные данные об активности катализаторов при этом могут искажаться.

Чем выше активность катализатора, тем более вероятно его практическое использование. На практике активность часто оказывается не самым главным фактором. Особенно если она связана с высоким тепловым эффектом, осложняющим решение проблем теплообмена, с пониженной селективностью или стабильностью этого катализатора (см. ниже). В промышленности используются процессы с широким диапазоном активности катализаторов: от 7–10 г/л·ч для процесса окисления этилена в ацетальдегид до 2 кг/л·ч для процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола (см. ниже).

В основе большинства промышленных процессов (окисления, восстановления, гидрирования, хлорирования, гидрохлорирования и т. д.) лежат экзотермические реакции. Экономика этих процессов в значительной степени определяется эффективностью утилизации выделяющегося тепла. Высокая активность катализаторов и сопутствующее ей более интенсивное тепловыделение услож-

няют конструкцию реакционных устройств и их эксплуатацию. В этом вопросе конкурируют между собой, с одной стороны, возможность получения тепла (водяного пара) более высоких параметров (давление, температура), а с другой стороны снижение избирательности и более интенсивное «старение» катализатора при повышенных температурах.

1.2.4.2. Селективность

Под селективностью действия катализатора и селективностью химико-технологического процесса (ХТП) обычно понимают долю исходного реагента, превратившегося по основной реакции (т. е. в целевой продукт), от суммарно превратившегося в данном процессе количества этого реагента (*определения и виды селективности см. в курсах ОХТ, ФХОРП*). Аналогичным образом рассчитывают селективность образования побочных продуктов. В связи с высоким вкладом стоимости сырья в себестоимость конечных продуктов ХТП требования к селективности промышленных катализаторов достаточно высоки. В каждом конкретном случае требования определяются достигнутым уровнем технологии получения данного продукта, потребностью в продукте, наличием альтернативных путей его получения, существованием альтернативных катализаторов и т. д. Хотя до настоящего времени в промышленности иногда используют катализаторы с селективностью ниже 80%, но для нового процесса уровень требований, как правило, не ниже 90%. В лучших процессах селективность превышает 99%.

1.2.4.3. Стабильность

Под стабильностью катализатора понимают его способность сохранять постоянными значения показателей (прежде всего активности и селективности) во времени работы. Эта характеристика включает устойчивость катализатора к изменению в определенных пределах состава исходного сырья, к действию каталитических ядов, к изменению температурного режима и других условий процесса.

Абсолютно стабильных катализаторов не существует. Все реальные катализаторы под воздействием реакционной среды и условий протекания процессов так или иначе изменяют свои характеристики. Тем не менее существуют катализаторы, которые можно эксплуатировать в течение нескольких лет без замены. Недостаточно высокая стабильность может быть частично скомпенсирована высокой активностью катализатора, если за время его использования произведено достаточно много продукта (-ов), и вклад стоимости катализатора в себестоимость продуктов оказывается пренебрежимо мал. Кроме того, в числе требований к катализаторам есть наличие методики регенерации — процедуры, позволяющей восстановить характеристики катализатора после определенного периода эксплуатации (см. ниже).

В настоящее время в промышленности существует практика совмещения планового ремонта производства (который проводится один раз в 2–4 года) и перегрузки катализаторов. Для того чтобы уложиться в требуемые сроки без снижения производительности установки, в большинстве случаев потерю активности компенсируют повышением температуры процесса. Если последовательные превращения целевого продукта пренебрежимо малы, то потерю ак-

тивности можно компенсировать избыточной загрузкой катализатора. Малое «время жизни» катализатора увеличивает затраты на его приобретение и перегрузку. Для большинства крупнотоннажных процессов минимальный срок службы катализаторов — 2–3 месяца, в основном 2–6 лет.

1.2.4.4. Наличие методик регенерации и утилизации

Поскольку абсолютно стабильных катализаторов не существует, то для использования катализатора в промышленности необходимо наличие методик его регенерации и утилизации после окончания срока использования. Методика регенерации должна обеспечивать восстановление характеристик катализатора после определенного периода его использования. Подходы к регенерации промышленных катализаторов достаточно многообразны и связаны с причинами изменения их характеристик.

В случае гомогенных кислотных катализаторов задача регенерации — очистить раствор от полимерных продуктов и довести концентрацию кислоты до исходной. В случае металлокомплексных гомогенных катализаторов в ходе регенерации необходимо удалить из раствора накопившиеся каталитические яды и другие вещества, связывающие компоненты каталитической системы (в первую очередь металлы) в неактивные или в нерастворимые соединения. Наиболее трудоемкий вариант регенерации — полное выделение наиболее ценных компонентов из контактного раствора и приготовление на их основе свежего каталитического раствора.

Гетерогенные катализаторы чаще всего изменяют свои характеристики вследствие механической блокировки активных центров побочными продуктами (продукты уплотнения, кокс), уноса активных компонентов с поверхности катализатора, изменения состава и структуры активных центров (агрегация, спекание), отравления каталитическими ядами. Проще всего решается обычно проблема механической блокировки активных центров катализатора за счет окисления органических продуктов уплотнения и кокса за счет контакта с водяным паром, кислородом или кислородсодержащими газами. В других случаях приходится прибегать к процедуре переосаждения катализатора или к полному извлечению ценных компонентов и использованию их для приготовления свежего катализатора.

Если регенерация катализатора становится невозможна, то он должен быть рационально утилизирован без ущерба для окружающей среды.

1.2.4.5. Воспроизводимость

Катализатор должен быть однороден по составу, и методика его получения должна быть надежно воспроизводима. То есть любая партия катализатора и любая ее часть должны обеспечивать получение тех характеристик (активности, селективности, стабильности и т. д.), которые зафиксированы в регламенте производства и в сертификате фирмы-производителя на данный катализатор.

1.2.4.6. Экологичность

Катализатор не должен содержать токсичных компонентов и создавать угрозу здоровью людей при его производстве и использовании. Процесс с ис-

пользованием этого катализатора должен соответствовать всем экологическим требованиям. До сих пор в промышленности используется довольно много катализаторов, содержащих такие токсичные элементы, как ртуть, кадмий, селен. Однако в связи с усилением заботы о сохранении здоровья населения и ужесточением экологического законодательства, использование таких катализаторов становится все менее оправданно. Новые катализаторы, обладающие повышенной токсичностью, будут неконкурентоспособны из-за необходимости затрат на дополнительные мероприятия по обеспечению безопасности.

1.2.4.7. Экономичность

Выполнение всех вышеперечисленных требований необходимо, но недостаточно для использования катализатора в промышленности. Необходимо, чтобы применение катализатора было экономически оправдано. Продукт, полученный на данном катализаторе, должен быть конкурентоспособен и обеспечивать получение необходимого дохода.

Кроме того, к гомогенным и гетерогенным катализаторам предъявляют ряд специфических требований. Например, гетерогенные катализаторы должны иметь механическую прочность определенного типа (см. подробнее ниже).

Для гомогенных катализаторов важны низкая коррозионная активность и наличие эффективного метода выделения либо катализатора, либо продуктов реакции из реакционной системы с последующей регенерацией каталитического раствора и возвращением на стадию синтеза.

Выполнение последнего требования для эффективности гомогенно-каталитического процесса особенно важно в случае металлокомплексных катализаторов, включающих активные переходные и в том числе благородные металлы, для процессов получения сравнительно высококипящих продуктов, т. е. продуктов, удаление которых из реакционной системы нельзя организовать за счет испарения при условиях процесса. В том случае, если возможна организация совмещенного процесса, т. е. можно продукты каталитического синтеза отогнать от контактного раствора вместе с реакционными газами в условиях, поддерживаемых в реакторе, это существенно облегчает промышленную реализацию. Примерами такого рода решения проблемы являются процессы получения ацетальдегида окислением этилена (Вакер-процесс), карбонилирования метанола в уксусную кислоту и др. Однако существует ряд гомогенно-каталитических промышленных процессов, использующихся для производства сравнительно высококипящих и реакционноспособных продуктов, для которых решение проблемы разделения каталитической системы и продуктов требует специальных решений.

Использованная и рекомендуемая литература

1. *Басоло, Ф.* Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Пирсон. — М. : Мир, 1966.
2. *Коттон, Ф.* Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М. : Мир, 1969. — Ч. 3.

3. *Темкин, О. Н.* Введение в металлокомплексный катализ. — М. : МИТХТ, 1980. — Ч. 1–4.
4. *Коллмен, Дж.* Металлоорганическая химия переходных металлов / Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. — М. : Мир, 1989. — Т. 1, 2.
5. *Хенрици-Оливэ, Г.* Химия каталитического гидрирования СО / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. — М. : Мир, 1987.
6. *Яновская, Л. Я.* Органический синтез в двухфазных системах / Л. Я. Яновская, С. С. Юфит. — М. : Химия, 1982. — 184 с.
7. *Березин, И. В.* Основы физической химии ферментативного катализа / И. В. Березин, К. Мартинек. — М. : Высшая школа, 1977. — 280 с.
8. *Варфоломеев, С. Д.* Химическая энзимология. — М. : Издательский центр «Академия», 2005. — 480 с.
9. *Темкин, О. Н.* Теория механизмов сложных реакций и катализ. Конспект лекций. — М. : МИТХТ, 2003.
10. *Сильверстейн, Р.* Спектрофотометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2011. — 557 с.
11. *Костромина, Н. А.* Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. — М. : Высшая школа, 1990. — 432 с.
12. *Аветисов, А. К.* Прикладной катализ. Конспект лекций / А. К. Аветисов, Л. Г. Брук, Т. А. Стромнова. — М. : МИТХТ, 2008.
13. *Темкин, О. Н.* Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. — М. : Академкнига, 2008.
14. *Zaera, F.* // Chem. Rev. — 1995. — V. 95. — P. 2651.
15. *Крылов, О. В.* Промежуточные соединения в гетерогенном катализе / О. В. Крылов, В. А. Матышак. — М. : Наука, 1996.
16. *Боресков, Г. К.* Катализ: Вопросы теории и практики. — Новосибирск : Наука, 1987.
17. *Крылов, О. В.* Гетерогенный катализ. — М. : Академкнига, 2004.
18. *Брук, Л. Г.* Методы выдвижения гипотез о механизме / Л. Г. Брук, А. В. Зейгарник, Р. Е. Вальдес-Перес, О. Н. Темкин. — М. : МИТХТ, 1999.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

2.1. Методы приготовления и исследования гомогенных катализаторов

2.1.1. Приготовление гомогенных катализаторов

Синтез гомогенных катализаторов осуществляют, как правило, непосредственно в реакторе, в котором протекает каталитический процесс или в специализированном аппарате для приготовления прекурсора каталитически активных комплексов из необходимых исходных реагентов. К веществам (материалам), используемым для приготовления каталитических растворов, предъявляются определенные требования: достаточная степень чистоты (соответствие требованиям ГОСТа или ТУ), нетоксичность, нелетучесть, стабильность при хранении, экономичность.

Требования к прекурсорам вырабатываются на стадии изучения катализатора и разработки каталитического процесса. Реакции превращения прекурсоров в соответствующем растворителе или смеси растворителей в истинный катализатор процесса протекают под действием реагентов, образующихся продуктов, растворителей непосредственно в условиях процесса (см. нижеприведенные примеры каталитических процессов и их механизмов) и включают реакции замещения лигандов, комплексообразования, окислительно-восстановительных превращений.

Для изучения указанных превращений и контроля хода каталитических процессов используется весь арсенал физических и физико-химических методов исследования.

2.1.2. Методы исследования гомогенных катализаторов и процессов с их участием

Методы исследования гомогенных систем принято делить на физико-химические, физические, кинетические и изотопные.

К физико-химическим относят методы измерения суммарного свойства в многокомпонентной системе: спектрофотометрия (поглощение или пропускание электромагнитного излучения с определенными характеристиками), экстракция, ионный обмен, электрическая проводимость, вязкость. С их помощью строят диаграммы «состав-свойство» для растворов.

Физическими называют методы измерения свойств, относящихся к индивидуальным соединениям: дифракционные (рентгенография, электронография, нейтронография, спектральные методы в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетовой до радиочастотной), γ -резонансная, рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия).

2.1.2.1. Дифракционные методы

Дифракционные методы направлены на получение информации о строении твердого тела. Связь этих методов с задачами изучения гомогенно-каталитических систем состоит в следующем. Одним из широко используемых приемов изучения

гомогенных систем является выделение из каталитического раствора комплексов металлов, образующихся в исходном растворе под действием растворителя и реагентов, потенциальных интермедиатов процесса, сложных органических продуктов в мелкокристаллическом состоянии или в виде монокристаллов. Изучение кристаллических образцов различными, в том числе дифракционными, методами позволяет получить более или менее четкую информацию об их строении и проверить, таким образом, гипотезы о состоянии исходного катализатора, о составе и структуре некоторых промежуточных продуктов.

Расстояние между соседними атомами в кристалле 0,1–1 нм. Такой же порядок имеют длины волн рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. Несколько меньше длины волн, соответствующие быстрым электронам. Сопоставимость длин связей в кристаллическом веществе и длин волн приводит к возникновению дифракционной картины при облучении вещества.

Наиболее упорядоченная дифракционная картина возникает в случае облучения монокристалла, имеющего, как известно, упорядоченную структуру, которая может быть расшифрована практически полностью (межатомные расстояния и углы внутри молекул и между молекулами, геометрия элементарной ячейки, распределение электронной плотности).

Если анализу дифракционными методами подвергают поликристаллическое вещество (порошок), то в результате могут быть получены определенные характеристики присутствующих кристаллических фаз (межплоскостные расстояния), позволяющие идентифицировать фазовый состав на основании сравнения экспериментальных характеристик с данными из банков данных.

Наиболее часто используется и дает наиболее четкую информацию о строении исследуемого вещества рентгеноструктурный анализ (РСА). Этот метод был разработан в начале XX в. Лауэ и Брэггом. Суть этого метода состоит в следующем. Если представить монокристалл в виде совокупности плоских сеток (слоев), узлы которых (атомы) отражают рентгеновские лучи, то условием возникновения дифракционной картины будет кратность разности длин пути лучей, отражающихся от разных слоев, длине волны используемого излучения. Эта связь позволяет определить угол, под которым должно падать и, соответственно, отражаться излучение для получения дифракционной картины. Расшифровка дифракционной картины специальными методами позволяет получить информацию о строении монокристалла. Технически эксперимент может быть проведен различными методами. Уровень структурной информации определяется в первую очередь качеством и устойчивостью монокристалла к рентгеновскому облучению. Ограничением метода является необходимость не только выделить из системы или синтезировать предполагаемый катализатор или интермедиат, но и вырастить монокристалл размером 0,1–1 мм подходящего для РСА качества. Кроме того, этим методом не всегда удастся зафиксировать положение легких атомов (водород, гелий).

Нейтронотграфия использует пучки нейтронов, получаемые в ядерных реакторах. Дифракция происходит точно так же, как в случае рентгеновского излучения. Метод подобен рентгеноструктурному анализу, но использует другую аппаратуру и требует гораздо большего размера монокристаллов 0,5–1 см. Рас-

сеивание нейтронов диамагнитными ядрами чисто ядерное. Амплитуда рассеивания изменяется иррегулярно от элемента к элементу и может сильно различаться даже для соседних элементов, изотопов одного и того же элемента, например водорода и дейтерия. Метод позволяет определить расположение легких атомов (в том числе и водорода в присутствии более тяжелых), различить атомы с близкими атомными номерами.

Дополнительное рассеяние нейтронов наблюдается для атомов, магнитный момент которых обусловлен наличием неспаренных электронов, поскольку нейтрон обладает магнитным моментом. Это позволяет получить информацию об ориентации магнитных моментов в кристаллической решетке.

Ограничения метода:

А) нельзя использовать маленькие кристаллы;

Б) строгая монохроматизация ведет к потере интенсивности, что уменьшает точность определения.

Электронографический анализ (ЭГА)

Для облучения используются электроны, ускоренные до 30–80 кэВ и даже до 400 кэВ. Длины волн для пучка электронов меньше, чем для рентгеновского излучения, поэтому ЭГА может применяться для образцов значительно меньшего размера (очень мелкие кристаллы, порошки, пленки, поверхность массивного образца). Существует два основных метода: «на просвет» и «на отражение». ЭГА часто используют для исследования газообразных (парообразных) веществ. Во всех случаях получают дифракционную картину, которая потом расшифровывается. В результате анализа получают с определенной точностью межъядерные расстояния.

Ограничения метода связаны как с трудностью постановки эксперимента, так и с трудностью расшифровки структуры многоатомных молекул. Целесообразно сочетать этот метод с микроволновой спектроскопией, масс-спектрометрией и ИК-спектроскопией.

2.1.2.2. Спектроскопические методы

Различные спектроскопические методы используют практически все части диапазона электромагнитного излучения (табл. 8).

Все методы базируются на двух квантовых законах, сформулированных в 1913 г. Нильсом Бором.

1. Атомная система устойчива лишь в определенных стационарных состояниях, которым соответствуют определенные значения энергии:

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots$$

2. Переход из состояния E_i в состояние E_j может быть связан с испусканием (при $E_i > E_j$) или поглощением (при $E_i < E_j$):

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота излучения.

В зависимости от свойств данного диапазона электромагнитного излучения (энергия, длина волны, температура) он воздействует на определенный объект в атоме или молекуле, вызывая определенное изменение в уровне энергии (табл. 8).

Таблица 8

Использование различных диапазонов электромагнитного излучения в спектральных методах (все характеристики даны в виде 10^n , указан показатель степени)

Шкала Тип спектра	γ - Излуче- ние	Рентге- новская область	Оптическая область					Радиочастот- ная область	
			даль- няя УФ	ближ- няя УФ	види- мая	даль- няя ИК	ближ- няя ИК	мик- ровол- новая	корот- коволн- овая
Частота, с^{-1} (Гц)	20–18	19÷17	17÷16	16÷15	14	13	12	12÷9	9÷7
Волнов. число, см^{-1}	10–8	9÷7	7÷6	6÷5	4	3	2	2÷1	–1÷–3
Длина вол- ны, см	–10÷–8	–9÷–7	–7÷–6	–6÷–5	–4	–3	–2	–2÷1	1÷3
Энергия, эВ	7÷5	5÷3	3÷2	2÷1	0	–1	–2	–2÷–5	–6÷–7
Спектры Мессбауэра	XXXXXX XXXXXX								
Рентгенов- ские спектры		XXXXX XXXXX	XXXXX XXXXX						
Электронные спектры				XXXXX XXXXX	XXX XXX				
ИК и КР спектры						XXX XXX	XXX XXX		
Вращатель- ные спектры								XXXXX XXXXX	
Спектры ЭПР								XXXXX XXXXX	
Спектры ЯМР и ЯКР									XXXXX XXXXX

Различают следующие виды спектроскопии.

Ядерная спектроскопия. Для получения спектров Мессбауэра используют γ -излучение, которое вызывает изменение уровней энергии ядер и переходы между этими уровнями (энергия 10^5 – 10^7 эВ).

Атомная и молекулярная спектроскопия изучает электронные уровни атомов и молекул, колебательные и вращательные уровни молекул и переходы между ними. Электронные уровни в молекулах рассматривают на основе теории химической связи (кристаллического поля, теории поля лигандов, теории молекулярных орбиталей). Облучение вещества рентгеновским излучением энергией 10^3 – 10^5 эВ вызывает переход электронов с внутренних орбиталей на внешние. Эти переходы фиксируются в виде рентгеноэлектронных спектров (РЭС). РЭС позволяет получить информацию о степени окисления атома, поскольку энергия, поглощаемая для осуществления электронного перехода, при прочих равных условиях, зависит от окислительного состояния данного элемента.

Электромагнитное излучение ультрафиолетового или видимого диапазона (10 – 10^2 эВ) вызывает в облучаемом веществе переход электронов с нижних занятых валентных орбиталей (основное состояние) на вышележащие вакантные орбитали (возбужденное состояние). При этом в молекуле происходит одновременное изменение энергии электронов, колебательной и вращательной энергии молекул. Поэтому в спектрах поглощения или про-

пускания, зарегистрированных в УФ и видимой области спектра, наблюдаются широкие полосы.

В УФ и видимой области спектра активны соединения переходных металлов ($d-d$ -переходы) и ненасыщенные соединения ($\pi-\pi^*$ -переходы). Это позволяет получать ценную для катализа информацию о состоянии каталитических систем в жидкой фазе и кинетике образования или расходования ненасыщенных веществ, которые могут быть и реагентами, и интермедиатами, и конечными продуктами каталитических реакций.

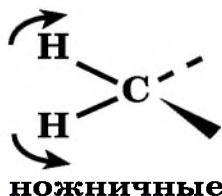
ИК-спектроскопия. Уменьшение энергии электромагнитного излучения до 10^{-1} эВ позволяет получать спектры веществ в инфракрасном диапазоне, соответствующем изменению уровней энергии, связанных с колебательным движением ядер в молекулах вокруг некоторых положений равновесия. Частоты этих колебаний соответствуют энергиям от 0,025 до 0,5 эВ. Изменение энергии колебаний ядер сопровождается изменением многочисленных дискретных состояний вращательной энергии молекулы. Поэтому, так же как электронные спектры, ИК-спектры состоят из более или менее широких полос.

Колебания бывают валентные и деформационные. Валентными называются колебания, в которых происходят изменения длины связей (движения ядер только вдоль осей, связывающих ядра). Например, для группы CH_2 , валентные колебания связей C–H могут быть симметричными (одновременное удлинение связей) и антисимметричными (одна связь становится длиннее, а другая — короче) (рис. 9). Деформационные колебания, сопровождающиеся изменением углов между связями, гораздо более разнообразны (ножничные, веерные, маятниковые и крутильные) (рис. 9).

Валентные колебания



Деформационные колебания в плоскости



Деформационные колебания вне плоскости



Рис. 9

Валентные и деформационные колебания связей в группе CH_2

ИК-спектр сложного соединения может содержать несколько полос поглощения, относящихся к колебаниям различного типа, которые могут использоваться для идентификации соединений (неорганических, органических, металлоорганических). Колебательные спектры сравнивают с отпечатками пальцев. Совпадение всех полос спектра неизвестного соединения с полосами спектра образца сравнения позволяет однозначно идентифицировать неизвестное вещество. Даже если идентификация невозможна, из ИК-спектра можно извлечь информацию о наличии в молекуле неизвестного соединения определенных функциональных групп. Частота валентных колебаний определенных связей относительно постоянна и мало зависит от структуры остальной части молекулы (табл. 9). ИК-спектроскопия используется для всех видов систем (твердых, жидких, газообразных) и может дать ценную информацию о состоянии катализатора и кинетике его формирования и функционирования.

Таблица 9

Области частот валентных колебаний основных связей в различных соединениях

Связи	Диапазон частот, см ⁻¹
C–C, C–O, C–N	1300–800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900–1500
C≡C, C≡N	2300–2000
C–H, O–H, N–H	3800–2700

Следующий (в сторону уменьшения энергии) диапазон электромагнитного излучения — радиочастотный (10^{-2} – 10^{-7} эВ). Используют три метода радиоспектроскопии: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Спектроскопию ЭПР используют при изучении систем, которые могут содержать вещества (частицы) с неспаренными электронами. К таким веществам относятся свободные радикалы, ион-радикалы, молекулы в триплетных состояниях, ионы и комплексы переходных металлов и фазы, содержащие свободные электроны. Электрон имеет относительно большой магнитный момент (в 1836 раз больший, чем у протона). В отсутствие внешнего магнитного поля векторы μ_e неспаренных электронов в веществе ориентированы беспорядочно, все ориентации одинаковы (вырождены) по энергии. Если поместить парамагнетик в магнитное поле B_0 , вырождение «снимается», уровни магнитной энергии расщепляются. Спин электрона равен 1/2, поэтому возникает два подуровня. Более энергетически выгодно состояние с антипараллельной ориентацией μ_e и B_0 (рис. 10).

Разность энергий между подуровнями легко определить по формуле:

$$\Delta E = g\mu_B B_0,$$

где $\mu_B = eh/2mc = 9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл — магнетон Бора (e — заряд электрона, m — его масса, c — скорость света); g — безразмерный спектроскопический фактор Ланде, который чаще всего называют просто g -фактором, а B_0 — напряженность магнитного поля.

В макроскопическом образце, содержащем большое число неспаренных электронов, произойдет их распределение по подуровням. Соотношение засе-

ленностей верхнего подуровня N_2 и нижнего подуровня N_1 легко определить по соотношению Больцмана:

$$N_2/N_1 = e^{\Delta E/kT} = g\mu_B B_0/k_B T,$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

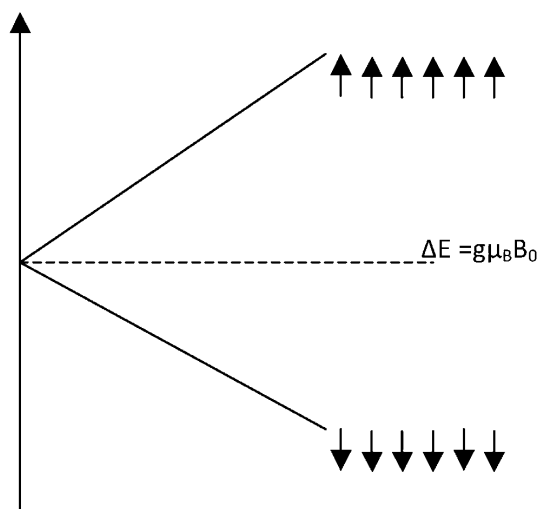


Рис. 10

Уровни энергии неспаренного электрона в магнитном поле B_0

Число неспаренных электронов на нижнем уровне всегда будет больше, чем на верхнем ($N_1 > N_2$). Поэтому если облучать образец радиочастотным полем, величина квантов которых ($h\nu$) точно соответствует разности энергий подуровней, т. е. $\Delta E = h\nu$, то произойдет поглощение энергии. При этом часть неспаренных электронов изменит ориентацию магнитных моментов и перейдет на верхний энергетический подуровень. Это и есть явление ЭПР. Для свободного электрона $g = 2$. С учетом релятивистской поправки более точное значение $g = 2,00232$. Однако неспаренный электрон в атоме, входящем в состав химического соединения, будет испытывать сильное влияние внутренних электромагнитных полей. Для неспаренных электронов во многих свободных радикалах g -факторы очень близки к значению, приведенному выше, и отличаются от него во втором или третьем знаках. Но они могут и сильно отличаться от 2, например для ионов и комплексов переходных металлов вследствие так называемого спин-орбитального взаимодействия. Приложенное магнитное поле B_0 индуцирует в атоме, ионе или молекуле дополнительное магнитное поле B' , которое в зависимости от строения соединения может уменьшать или усиливать B_0 . Таким образом, локальное поле, действующее на электронный спин, будет отлично от B_0 :

$$B_{\text{лок}} = B_0 \pm B'.$$

Следовательно, резонансные частоты для разных парамагнитных веществ в одном и том же поле B_0 будут различаться, что и проявляется в различиях g -факторов. Таким образом, g -фактор в спектроскопии ЭПР несет информацию о строении парамагнитной частицы, сходную с информацией, которую дает химический сдвиг в ЯМР.

Многие реакции, в том числе и каталитические, протекают с промежуточным образованием реакционноспособных частиц, комплексов, содержащих неспаренные электроны. Высокая чувствительность метода ЭПР позволяет наблюдать их возникновение, измерять их концентрации во времени и таким образом получать информацию о механизмах соответствующих реакций. Например, эта информация очень полезна для понимания механизма процессов свободнорадикального жидкофазного окисления углеводов, катализируемого соединениями кобальта и марганца, различных процессов с участием меди(II), палладия(I), никеля(I) и т. д.

Ближние физические основы имеет метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). ЯМР изучает переходы между уровнями энергии, соответствующими различной ориентации ядерных магнитных моментов по отношению к внешнему магнитному полю. Энергия таких переходов находится в интервале 10^{-6} – 10^{-7} эВ. Явление ЯМР было открыто в 1945 г. независимо двумя группами американских ученых — Э. Пурселла и Ф. Блоха (Нобелевская премия по физике за 1952 г). За прошедшие десятилетия ЯМР стал одним из основных методов изучения строения вещества и механизмов химических процессов.

Большинство атомных ядер обладает магнитным моментом (кроме ядер с четным числом и протонов, и нейтронов ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{32}_{16}\text{S}$)). В отсутствие внешнего магнитного поля любые ориентации магнитных моментов ядер равновероятны и имеют одинаковую энергию. В постоянном внешнем магнитном поле B_0 уровни магнитной энергии расщепляются. В общем случае число состояний n магнитного момента ядра в магнитном поле определяется значением его спинового квантового числа (или просто спина) I :

$$n = 2I + 1.$$

Ядра с нечетной атомной массой (M) имеют полуцелый спин ($I = 1/2$: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{199}Hg ; $I = 3/2$: ^{11}B ; $I = 5/2$: ^{17}O), а ядра с четным M и нечетным зарядом ядра (числом протонов z) — целый спин ($I = 1$: ^2H , ^{14}N ; $I = 3$: ^{10}B ...). Разность энергий ΔE между соседними уровнями магнитного ядра в магнитном поле определяется соотношением

$$\Delta E = \mu B_0 / I.$$

Электромагнитные кванты, точно соответствующие по энергии разности энергий соседних уровней ($\Delta E = h\nu$), вызывают переориентацию магнитных моментов по отношению к приложенному внешнему магнитному полю B_0 , что и приводит к спектральным переходам.

Энергия, необходимая для спектрального перехода (резонанса), зависит в первую очередь от электронной плотности на наблюдаемом ядре, которая, в свою очередь, определяется природой атома, которому принадлежит ядро, и строением молекулы, в которую входит атом. Таким образом, положение резонансного сигнала на шкале частот переменного электромагнитного поля определяется химической природой исследуемого объекта. Положение резонансной частоты относительно какого-то стандарта (точки отсчета) называется химическим сдвигом. Значение химического сдвига является определенной характеристикой атома, функциональной группы, в которую он входит (аналогично по-

ложению полосы поглощения в ИК-спектре), и существенно облегчает идентификацию химического соединения с помощью имеющихся баз данных по химическим сдвигам.

Не менее важную информацию о строении молекул несет еще один параметр спектров ЯМР — константа спин-спинового взаимодействия (ССВ) между магнитными ядрами. Это взаимодействие приводит к появлению в спектре дополнительной тонкой структуры. Причина возникновения ССВ связана с изменением внешнего магнитного поля, влияющего на химсдвиг данного ядра, в зависимости от ориентации магнитных моментов аналогичных ядер, расположенных в пределах от 2 до 4 связей. Например, на химсдвиг протонов метильной группы этанола влияют магнитные моменты протонов CH_2 группы. Это влияние приводит к появлению квадруплета с соотношением 1:3:3:1 для резонансного сигнала метиленовой группы.

Метод ЯМР имеет очень широкое применение. Одно из них — изучение строения каталитических комплексов в жидкой фазе, идентификация интермедиатов и продуктов каталитических процессов, исследование твердых катализаторов.

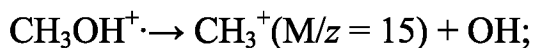
2.1.2.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия, наряду с вышеописанными методами УФ-, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, является широко используемым методом изучения строения неизвестных веществ, в том числе катализаторов, компонентов каталитических систем, промежуточных и конечных продуктов каталитических процессов.

В этом методе состав и строение вещества определяют по набору осколков, образующихся при облучении образца пучком электронов с энергией 70 эВ в вакууме. При бомбардировке электронами молекулы образца расщепляются на ряд положительно заряженных ионов. Осколочные катионы разделяются в магнитном поле и фиксируются приемником, обеспечивая возникновение электрического сигнала для каждого катиона, пропорционального его относительной концентрации (интенсивности). Диаграмму «интенсивность сигнала — отношение массы к заряду соответствующего осколка» называют масс-спектром данного соединения. Большая часть ионов-осколков имеет заряд, равный единице. Интенсивность наибольшего сигнала принимают за 100%, а интенсивность всех остальных сигналов указывают относительно этого максимального сигнала в процентах. Набор осколков-катионов и их относительная интенсивность являются функцией природы данного вещества, относительной прочности его химических связей. Сравнение масс-спектра неизвестного вещества с масс-спектрами образцов сравнения или с масс-спектрами из соответствующей базы данных позволяет идентифицировать неизвестное вещество.

Например, при действии пучка электронов на молекулу метанола будут протекать следующие реакции:





В первой реакции молекула метанола теряет электрон и превращается в катион с массой, равной массе метанола. Такие катионы называют молекулярными ионами. Если молекулярные ионы имеют время жизни $\sim 10^{-6}$ с и более, то они регистрируются, и по значению их массы можно определить молекулярную массу неизвестного вещества. Но это происходит не для всех веществ и зависит от их строения. Таким образом, масс-спектр метанола включает сигналы, соответствующие осколкам $\text{CH}_3^+ (M/z = 15)$, $\text{CHO}^+ (M/z = 29)$, $\text{CH}_2\text{OH}^+ (M/z = 31)$ и молекулярного иона $\text{CH}_3\text{OH}^+ (M/z = 32)$.

Вышеописанные методы эффективны для идентификации неизвестных продуктов при наличии чистых образцов неизвестных веществ и практически не эффективны для смесей. Процедура выделения неизвестного вещества из реакционной смеси и его очистка — очень трудоемкие процедуры. Одним из методов, который широко используется для выделения, очистки и анализа веществ различной природы, является хроматография. Для выделения и очистки применяют различные виды жидкостной хроматографии, а для анализа — тонкослойную хроматографию.

Наиболее эффективны оказались комбинированные методики, включающие метод разделения и спектральный метод: жидкостная хроматография — УФ-спектроскопия, газовая хроматография — масс-спектрометрия. Приборы, выпускаемые специально для таких методик, обеспечивают эффективное разделение образца сложной смеси и спектральный анализ каждого из входящих в смесь веществ в чистом виде. Эти методики обеспечивают высокую степень достоверности идентификации веществ.

2.2. Технология синтеза и разделения реакционных систем на основе гомогенных катализаторов

2.2.1. Выбор реактора

Выбор реактора для проведения каталитического процесса до сих пор не является полностью формализованной процедурой и основан на ряде качественных соображений и данных о кинетике и механизме процесса, роли массо- и теплообменных процессов, коррозионной активности и фазовом составе реакционной среды и т. д.

В соответствии с характером организации процессов во времени (периодические и непрерывные) реакторы подразделяют на закрытые и открытые (проточные) соответственно. Закрытые реакторы дешевле с точки зрения капитальных затрат, позволяют более гибко управлять процессом, но сложнее в обслуживании, и процессы, проводимые в них, труднее автоматизировать. Реакторы этого типа удобны для малотоннажных производств с часто изменяющейся номенклатурой производимой продукции.

Открытые реакторы используют для проведения непрерывных процессов. Они обладают, как правило, большой производительностью, легко автоматизи-

руются, поскольку чаще всего работают в стационарном режиме, проще, чем закрытые, в обслуживании, но их создание связано с большими капитальными затратами. Открытые (проточные) реакторы целесообразно использовать только в высокопроизводительных многотоннажных процессах.

С точки зрения температурного режима различают изотермические и адиабатические реакторы. В изотермических реакторах необходимо поддерживать постоянную (оптимальную) температуру за счет теплообмена. Подводить тепло для проведения эндотермических процессов и отводить тепло, выделяющееся в ходе экзотермических превращений. Теплообмен может быть осуществлен за счет внешних или внутренних теплообменных устройств (рубашка на реакторе, через которую циркулирует тепловой агент, встроенные теплообменники или змеевики, выносные теплообменники). Очень часто тепловой эффект экзотермического процесса может быть снят за счет испарения, конденсации, охлаждения и возвращения в реактор части растворителя. В этом случае реактор снабжают дефлегматором.

В адиабатических реакторах чаще всего проводят экзотермические процессы. Оптимальная температура в этом случае устанавливается и поддерживается за счет тепла, выделяющегося в ходе процесса (автотермический режим). Температуру в таких реакторах регулируют за счет изменения соотношения исходных реагентов и нагрузки на реактор (изменение объемной скорости). Реакторы такого типа, как правило, теплоизолированы, и теплообмен с окружающей средой осуществляется только за счет входных и выходных потоков.

Интенсивность массообмена в реакторе имеет принципиальное значение для процессов в гетерофазных системах (то есть имеющих хотя бы одну границу раздела фаз). Влияние скорости внешней диффузии на общую скорость и производительность могут испытывать гетерогенно-каталитические процессы, протекающие в системах «газ — твердое тело», «жидкость — твердое тело», «газ — жидкость — твердое тело» и гомогенно-каталитические процессы в системах «газ — жидкость», «жидкость — жидкость», «газ — жидкость — жидкость». Скорость внешней диффузии зависит от толщины ламинарной пленки, образующейся у поверхности твердого тела, для систем, включающих твердый реагент или катализатор, и от величины межфазной поверхности. Толщина ламинарной пленки и величина поверхности раздела фаз (в случае систем «газ — жидкость», «жидкость — жидкость», «газ — жидкость — жидкость») определяются интенсивностью перемешивания, которая, в свою очередь, зависит от типа реактора, линейных скоростей потоков, типа перемешивающих устройств и энергии, затрачиваемой на перемешивание.

Широко используемый для систем «газ — жидкость» тип перемешивания барботаж применяется в аппаратах колонного типа, снабженных газораспределительным устройством. Пузырьки газа свободно поднимаются в жидкой фазе и создают межфазную поверхность, через которую происходит растворение газа. Эффективность перемешивания зависит в первую очередь от скорости газового потока. Для увеличения интенсивности движения газа часто организуют циркуляцию газа, заполняют колонны насадкой с развитой поверхностью. Когда этого оказывается недостаточно, используют сосуды,

снабженные приспособлениями для перемешивания. Этот очень распространенный тип реакторов, особенно в малотоннажной химической технологии, можно использовать в широких диапазонах давления и температуры при малой и средней производительности установок периодического и непрерывного действия. Перемешивание осуществляют мешалками различного типа, главным образом турбинными или пропеллерными. Кроме того, перемешивание может быть организовано за счет циркуляции (внутренней или внешней) жидкой фазы.

На рисунке 11 показаны наиболее часто используемые для проведения жидкофазных процессов типы реакторов:

I. Барботажная колонна.

II. Тангенциальный ввод газа в реактор барботажного типа.

III. Барботажная колонна с естественной циркуляцией жидкой фазы.

IV. Барботажный реактор с принудительной внутренней циркуляцией жидкой фазы.

V. Барботажная колонна с принудительной внешней циркуляцией жидкой фазы.

VI. Реактор с твердым катализатором (или насадкой для увеличения поверхности контакта) и принудительной внешней циркуляцией.

VII. Комбинированный реакционный узел, включающий реактор типа «труба в трубе» и барботажную колонну.

VIII. Реактор с использованием мелкодисперсного катализатора в жидкой фазе. Инжекционное устройство позволяет отделять катализатор от жидкой фазы.

В небольших реакторах перемешивание можно обеспечить путем качания, встряхивания или переворачивания всего сосуда.

Для грубой ориентировки эффективность перемешивания определяют по потребляемой мощности на единицу объема реактора в соответствии с таблицей (табл. 10).

Особенности кинетической модели и механизма процесса, свойства исходных, конечных и промежуточных веществ также важно учитывать при выборе типа реактора. Существует три идеальных модели реакционного аппарата (узла). (См., например, учебное пособие *Закгейма, А. Ю.* Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов. — М. : Логос. 2009. — 302 с.)

Таблица 10

Связь качества перемешивания с удельным расходом энергии

Качество перемешивания	Удельный расход энергии, кВт/м ³
умеренное	0,1–0,2
сильное	0,5–1,0
интенсивное	> 1,0

А. Реактор полного (идеального) смешения (открытый или закрытый) (РИС).

Б. Реактор идеального вытеснения (РИВ).

В. Каскад реакторов идеального смешения.

Реальные реакторы в большинстве своем представляют промежуточные между этими крайними случаями варианты.

Реактор полного смешения является безградиентным, то есть концентрации всех веществ во всем объеме проточного (открытого) реактора равны концентрациям соответствующих веществ на выходе из него. В связи с этим для процессов, описываемых кинетическими моделями с относительно высокими порядками по реагентам, возникает отрицательная обратная связь между степенью превращения реагентов и скоростью (производительностью) процесса по целевым продуктам. Чем больше степень превращения, тем меньше концентрации реагентов в реакторе и меньше производительность. Для достижения необходимой производительности приходится увеличивать объем реактора и (или) количество катализатора. Соответственно возрастают капитальные затраты. Другой путь — использование каскада аппаратов типа «полного смешения» также связан с дополнительными затратами, но может оказаться более эффективным, чем предыдущий, так как потребует применения меньшего суммарного объема аппаратов и катализатора по сравнению с вариантом одного реактора для достижения той же производительности.

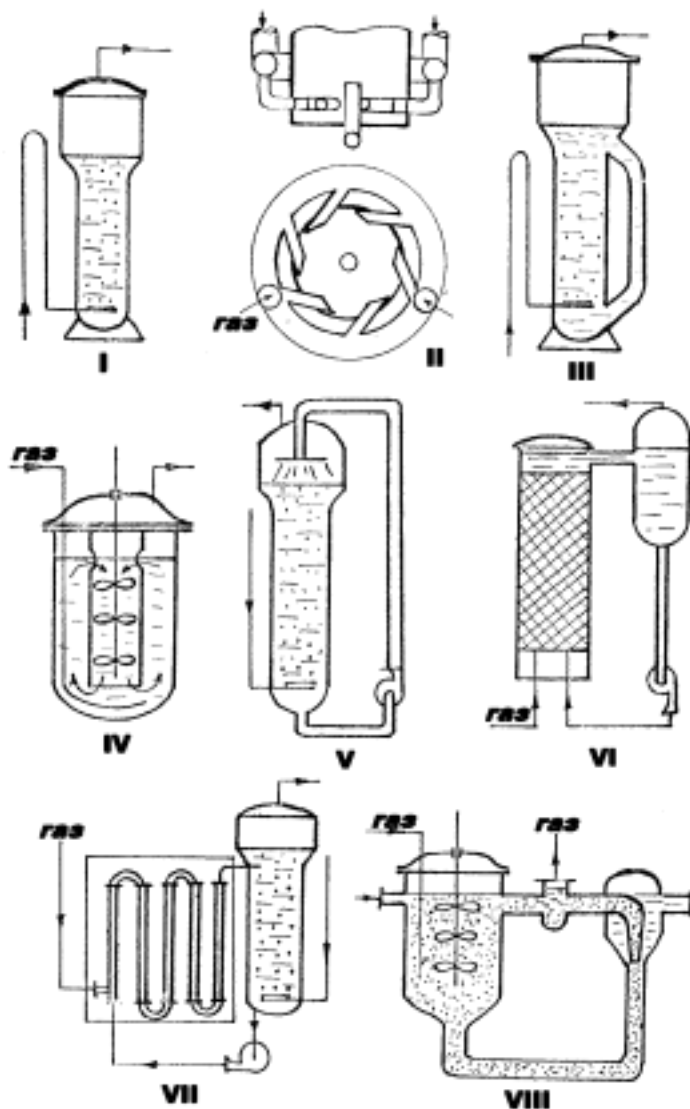


Рис. 11
Реакторы для систем
«газ — жидкость»

Еще более производителен, в принципе, реактор идеального вытеснения, так как в нем концентрации реагентов уменьшаются по длине аппарата (с увеличением времени пребывания), а не «скачком» на входе в реактор, как в случае РИС.

Сосуды с различными перемешивающими устройствами, о которых написано выше (рис. 11), весьма близки по характеру распределения температур и концентраций веществ к РИС. Трубчатые реакторы ближе по характеристикам к РИВ. Эти аппараты, как правило, более экономичны, чем РИС, и позволяют для достижения той же величины степени превращения использовать существенно меньшие объемы. Относительно легко в трубчатых реакторах решаются проблемы тепло- и массообмена. Их применяют в непрерывных процессах большой производительности.

В последние годы появилось достаточно много исследований по микро-реакторам, обладающим определенными преимуществами перед традиционными аппаратами. Для проведения каталитических реакций катализатор в виде тонкой пленки наносят на стенки микроканалов диаметром 0,2–0,5 мм.

Микроструктурированные реакторы позволяют достичь более высокой каталитической активности и (или) селективности. Правда, технология приготовления таких катализаторов достаточно сложна, а методики регенерации отсутствуют. К числу преимуществ таких реакторов относятся компактность, отсутствие проблем тепло- и массопереноса из-за малых размеров и высокой удельной поверхности микроканалов ($10\,000\text{--}30\,000\text{ м}^2/\text{м}^3$). В настоящее время реакторы такого типа находят применение в тонком органическом синтезе.

2.2.2. Методы разделения катализаторов и продуктов, используемые для гомогенно-каталитических реакционных систем

В последние десятилетия довольно много внимания уделялось попыткам совместить достоинства гомогенного (высокая активность и селективность в мягких условиях, большие возможности для изучения и управления, отсутствие проблемы теплообмена) и технологичность гетерогенного катализа за счет «гетерогенизации» гомогенных катализаторов. Достаточно успешно этот подход удалось реализовать для процессов кислотного катализа. Гетерогенизированные кислоты (нанесенные тем или иным способом на поверхность носителей) успешно используются в различных процессах кислотного катализа (гидратации, этерификации, гидролизе, конденсации и т. д.). В случае металлокомплексных катализаторов ситуация оказалась сложнее. Определенные успехи в этом направлении достигнуты в процессах гидрирования. Но в целом свойства каталитически активных комплексов при прикреплении их к поверхности существенно меняются. Например, не удалось пока найти приемлемые для промышленности варианты гетерогенизированных катализаторов гидроформилирования и карбонилирования алкенов, карбонилирования алкинов.

В связи с этим по-прежнему актуальна проблема технологичного разделения компонентов каталитической системы, содержащей комплексы металлов и сравнительно высококипящие продукты. В принципе, существует шесть различных вариантов решения этой проблемы.

2.2.3. Выделение наиболее ценных компонентов каталитической системы (чаще всего благородных металлов)

А. Отделение металла в газовую фазу в виде легколетучих соединений, например карбониллов. Многие переходные металлы образуют комплексы с оксидом углерода, обладающие достаточно высокой стабильностью (в атмосфере оксида углерода) и летучестью. Например, тетракарбонил никеля является жидкостью с температурой кипения 40° . Достаточно большой летучестью обладают карбонильные соединения никеля ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$), родия(I) $[(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl})_2]$. Если остальные компоненты контактного раствора обладают меньшей летучестью, то металл может быть выделен отгонкой в токе оксида углерода. Стадия такого типа используется в Кульмановской схеме декобальтизации контактного раствора процесса оксосинтеза (см. ниже).

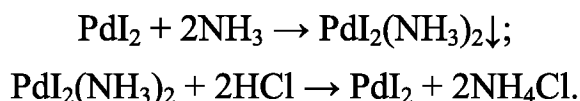
Б. Выделение катализатора в другую жидкую фазу (экстракция). К экстрагенту катализатора предъявляются довольно жесткие требования:

- высокая селективность (достаточная растворимость компонентов каталитической системы и практически отсутствие растворимости продуктов каталитического процесса);
- отсутствие отрицательного влияния присутствия экстрагента в каталитическом растворе на показатели процесса (попадание каких-то количеств экстрагента в контактный раствор вместе с регенерированными компонентами нельзя исключить);
- химическая инертность экстрагента по отношению к компонентам контактного раствора, возможность количественного выделения компонентов каталитической системы из экстракта и возвращения в каталитический раствор;
- низкая летучесть экстрагента, отсутствие его существенных потерь;
- низкая токсичность и взрывоопасность экстрагента;
- доступность и экономичность экстрагента.

Если удастся подобрать экстрагент, удовлетворяющий перечисленным требованиям, то экстракция может оказаться вполне приемлемым методом. Для ряда солевых схем оксосинтеза наилучшим экстрагентом для солей кобальта оказалась вода (см. ниже).

В. Выделение катализатора в твердую фазу (кристаллизация). Для использования этого приема необходимо, чтобы растворимость катализатора сильно зависела от температуры и при снижении температуры уменьшалась практически до нуля, либо необходима трансформация катализатора в твердое, нерастворимое в контактном растворе состояние. Например, в синтезе бутиловых эфиров акриловой, пропионовой, малеиновой, фумаровой и янтарной кислот карбонилированием ацетиленов в каталитической системе $\text{PdI}_2\text{--LiI--HCl--}n\text{--BuOH}$ проблему выделения палладия удалось решить за счет обработки контактного раствора сухим аммиаком. При этом образуются нерастворимые в контактном растворе аммиакатные комплексы палладия, которые могут быть отделены фильтрованием и возвращены в исходный раствор. За счет взаимодействия с хлористым водородом в исходном растворе образуется каталитиче-

ски активный иодид палладия и эквивалентное количество хлористого аммония, не мешающего протеканию синтеза:



В процессах оксосинтеза использовали несколько схем так называемой термической декобальтизации, основанной на распаде в определенных условиях карбонильных комплексов кобальта с образованием фазы металлического кобальта, связанной с поверхностью носителя, присутствующего в системе (см. ниже).

2.2.4. Выделение продуктов гомогенно-каталитической реакции

Выделение продуктов реакции из контактного раствора часто предпочтительнее выделения катализатора, поскольку при этом не происходит разрушения каталитической системы, которая может продолжать работать без дополнительных стадий и затрат. Но это правильно, если в контактном растворе не накапливаются побочные продукты или каталитические яды. То есть выделение продуктов в общем случае не решает проблему регенерации катализатора.

Г. Отгонка продуктов в газовую фазу. Этот вариант может быть наиболее экономичным, если продукты сравнительно легкокипящие, а каталитическая система термостабильна и не катализирует побочных превращений продуктов или растворителя в условиях отгонки. Иногда требуется специально перевести каталитическую систему в неактивное и «нелетучее» состояние перед процессом отгонки продуктов (см. ниже).

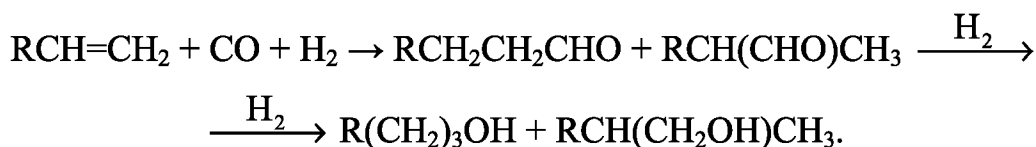
Д. Экстракция продуктов. Достоинством этого варианта являются низкие энергетические затраты на стадии экстракции. Основная проблема — выбор экстрагента, к которому предъявляются примерно те же требования, которые предъявляются к экстрагентам для катализаторов (см. выше). Только в этом случае экстрагент должен селективно растворять целевые продукты и не растворять компоненты каталитической системы. Особенно эффективен этот прием в тех процессах, в которых экстракцию продуктов удастся совместить с синтезом в одном аппарате. Пример такого процесса рассмотрен ниже.

Е. Кристаллизация продуктов. Достаточно удобный вариант в случае ограниченной растворимости продуктов в контактном растворе и сильной зависимости растворимости продуктов от температуры. После насыщения контактного раствора продуктами его выводят из реактора и охлаждают. Происходит кристаллизация продуктов и их отделение фильтрованием или центрифугированием. Фильтрат, содержащий компоненты каталитической системы, может быть возвращен в реактор. Часто выделенные таким образом продукты требуют дополнительной очистки от следов компонентов каталитической системы, увлекаемых при кристаллизации.

Использование этих приемов будет проиллюстрировано на примерах различных технологических процессов органического синтеза.

2.2.5. Гидроформилирование алкенов (оксосинтез)

Процесс гидроформилирования различных алкенов проводят для получения альдегидов и спиртов. Мировой объем производства оксопродуктов составлял примерно 8,5 млн т/год на начало XXI в. Первичными продуктами оксосинтеза являются альдегиды, которые в разной степени в зависимости от используемой каталитической системы и условий гидрируются в спирты. Примерно 70% объема производства продуктов гидроформилирования составляют продукты превращения пропилена — масляные альдегиды и бутиловые спирты.

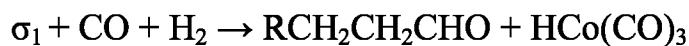
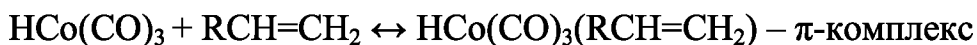
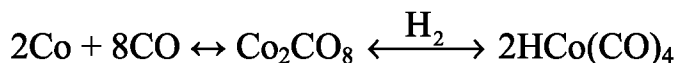


Спрос на продукты оксосинтеза линейного строения, используемые для получения поверхностно-активных веществ, пластификаторов, растворителей, гораздо больше, чем на соответствующие разветвленные альдегиды и спирты. В связи с этим было важно найти условия, обеспечивающие получение с высокой селективностью продуктов линейного строения. Впервые использованные Роеленом в 1938 г. кобальтовые катализаторы ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и его производные) в оптимальных условиях ($120\text{--}160^\circ$, $20\text{--}35$ МПа, $\text{CO:H}_2 = 1$) при гидроформилировании пропилена обеспечивали соотношение линейных и разветвленных продуктов (н:изо), равное примерно четырем. Этого было недостаточно. Понижение температуры приводило к некоторому увеличению селективности образования линейных продуктов, но уменьшало скорость их образования. Увеличение давления синтез-газа свыше 350 атм незначительно повышало соотношение н:изо, но существенно увеличивало энергетические затраты и материалоемкость производства.

Кинетическая модель процесса соответствует механизму с участием гидридных комплексов кобальта

$$R = k[\text{алкен}][\text{Co}]\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{CO}},$$

образующихся при взаимодействии металлического кобальта и(или) октакарбонила кобальта с синтез-газом.



где « \leftrightarrow » — символ обратимости стадии.

Считают, что уменьшение скорости процесса, наблюдающееся с увеличением парциального давления оксида углерода, связано со стадией выделения одной

молекулы монооксида углерода из тетракарбонилгидрида кобальта с освобождением координационного места для алкена. Соотношение количеств образующихся продуктов линейного и разветвленного строения (н:изо) определяется соотношением скоростей внедрения алкена по правилу Марковникова и против него. Поскольку гидридный комплекс кобальта может рассматриваться в качестве кислоты, то его присоединение к двойной связи α -алкена по правилу Марковникова (водород — к наиболее гидрированному атому углерода двойной связи) приведет к разветвленному продукту, а против этого правила — к образованию линейного продукта гидроформилирования. Основным фактором, определяющим региоселективность процесса, являются, по-видимому, стерические препятствия на стадии внедрения алкена и соотношение скоростей внедрения оксида углерода в связь Co-C. Стерические препятствия, возникающие из-за объемных лигандов, координированных кобальтом, стимулируют присоединение кобальта (с лигандами) к концевому атому углерода алкена. Действительно, увеличение давления CO приводит к большему насыщению координационной сферы кобальта, увеличению стерических препятствий и соотношения н:изо в продуктах. К еще большему увеличению селективности приводит введение более объемных, чем оксид углерода, фосфиновых лигандов. Но к наибольшему увеличению селективности привело использование родиевых катализаторов, модифицированных арилфосфиновыми лигандами (табл. 11).

Таблица 11

Показатели процесса гидроформилирования пропилена при использовании разных катализаторов

Показатели	Нафтенатно-испарительные схемы		Процесс с кобальт- фосфино- вым ката- лизатором	Процесс с родий- фосфиновым катализатором
	ВНИИ- НЕФ- ТЕХИМ- Leuna Werke	С рецикл алкена (ВНИИ- НЕФТЕХИМ)		
Катализатор	HCo(CO)_4	HCo(CO)_4	$\text{HCo(CO)}_3\text{P}$ Bu_3	$\text{HRh(CO)(PPh}_3)_3$
Температура, °C	120–160	120–130	160–200	60–120
Давление, МПа	20–35	20–35	10	1–5
Концентрация катализатора, %	0,1–0,5	0,1–0,3	0,6	0,01
Доля гидрирования алкена	Низкая	Низкая	Высокая	Высокая
Продукты реакции	Альдегиды и спирты	Альдегиды	Спирты	Альдегиды
Отношение н:изо	80:20	80:20	88:12	92:8
Селективность (%) по • линейным продуктам • сумме целевых продуктов	69	76	81	78
	87	95	90	86

В качестве катализаторов в промышленности используют соединения кобальта и родия. Условия и показатели процесса оксосинтеза существенно зави-

сят от природы используемого катализатора (табл. 11). На основе этих данных в начале 80-х годов прошлого века считалось, что при гидроформилировании низших алкенов технологические схемы классического оксосинтеза с использованием октакарбонила кобальта, как минимум, конкурентоспособны по сравнению со схемами, использующими родиевые катализаторы. Однако последующее развитие событий опровергло этот вывод. Интересна динамика изменения объема производства продуктов оксосинтеза и доли процессов, использующих родиевые катализаторы (табл. 12).

Приведенные данные (табл. 12) свидетельствуют о существенной переориентации даже действующих производств на родиевые катализаторы.

Таблица 12

Динамика изменения объема производства продуктов оксосинтеза и используемости катализаторов различного типа

Год	Объем производства, млн т/г	В том числе на родиевых катализаторах, %
1965	0,8	0
1980	5,2	10
1996	6,6	80

В процессах оксосинтеза возникают и требуют решения наиболее важные проблемы гомогенного металлокомплексного катализа: проблемы выбора каталитической системы и оптимизации условий синтеза для получения максимальной селективности и приемлемой производительности, сложная ситуация с разделением достаточно высококипящих продуктов и каталитической системы, обладающей в условиях синтеза определенной летучестью, задача поиска эффективной методики регенерации катализатора.

На примере этого процесса были проверены различные варианты решения указанных задач. Поэтому он, наряду с другими, использован в качестве иллюстрации вышеописанных подходов к организации технологии гомогенно-каталитического процесса. Технология процесса не будет рассматриваться в целом (см. список рекомендованной литературы), основное внимание будет уделено организации реакционного узла, решению проблемы разделения каталитической системы и продуктов реакции и регенерации катализатора.

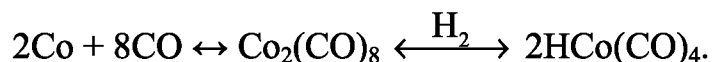
Процесс оксосинтеза протекает в гетерофазной системе газ-жидкость. Конструкция реактора должна в связи с этим обеспечивать достаточную скорость растворения газообразных реагентов (оксида углерода, водорода и алкена при гидроформилировании низших алкенов) в жидкой фазе. Обычно это обеспечивается использованием различных барботажных устройств. В качестве основного реактора в процессе оксосинтеза используют барботажную колонну. Этот простой по устройству аппарат обеспечивает достаточный контакт газовой и жидкой фаз. Недостатки колонных аппаратов связаны с неоптимальной функцией распределения времени пребывания жидкой фазы и, как следствие, уменьшением селективности процесса за счет протекания побочных реакций превращения продуктов гидроформилирования.

Процесс гидроформилирования сильно экзотермичен. Например, экзотермический тепловой эффект синтеза *n*-масляного альдегида из пропилена составляет примерно 117 кДж/моль. Повышение температуры выше оптимальной нежелательно, так как при этом уменьшается селективность по линейным продуктам. Необходимую температуру поддерживают за счет введения холодного сырья или использования внешнего теплообмена (устройства типа трубок Фильда или встроенные трубчатки).

Предложены более сложные реакторы гидроформилирования, включающие две секции. Первая секция близка к реактору полного смешения и обеспечивает быстрое карбонилообразование и уменьшение индукционного периода, вторая секция по типу ближе к реактору вытеснения и обеспечивает максимальную степень превращения реагентов при минимальном времени пребывания. Последнее важно, поскольку альдегиды склонны к последовательным побочным реакциям.

2.2.5.1. Схемы с термической декобальтизацией (выделение кобальта в виде металла на поверхности твердой фазы носителя)

Рассмотрим технологические схемы оксосинтеза в историческом аспекте. Исторически первой была предложена группа технологических схем, основанных на термической декобальтизации, т. е. выделение кобальта из контактного раствора проводили за счет перевода его в металлическое состояние (твердую фазу) с адсорбцией на сорбенте со смещением равновесия реакции карбонилообразования влево. Смещение равновесия обеспечивается уменьшением парциального давления монооксида углерода и повышением температуры.



Первой была предложена так называемая диадная схема, включающая две одинаковые колонны высокого давления 1, 3, заполненные насадкой (рис. 12).

В одной из колонн перед началом процесса на насадке находится нанесенный кобальт(0). Оба аппарата снабжены всеми коммуникациями: подводом синтез-газа, алкена, водорода и связаны между собой через фазовый сепаратор 2. Каждая из колонн связана со сборником-накопителем 2 жидких продуктов гидроформилирования (рис. 12). В реактор 1, заполненный насадкой с нанесенным кобальтом, подают синтез-газ под необходимым давлением и алкен. Происходит растворение кобальта с поверхности насадки с образованием карбониллов. Вышеописанное равновесие смещается вправо, начинается процесс гидроформилирования. Контактный раствор с определенной концентрацией продуктов через фазовый сепаратор 2, в котором отделяют непрореагировавший синтез-газ, отводят в аппарат 3 с чистой насадкой. В аппарате 3, выполняющем в этот период функцию декобальтизера, при температуре примерно 300° и давлении водорода 2,5 МПа карбонильные комплексы разрушаются, равновесие карбонилообразования смещается влево, и кобальт(0) садится на поверхность насадки. Освобожденный от кобальта жидкий продукт поступает в сборник-накопитель 2. Цикл продолжается до тех пор, пока большая часть кобальта не окажется на насадке в аппарате 3. После этого функции аппаратов 1 и 3 меняются. Третий аппарат становится реактором карбонилообразования и

гидроформилирования, а первый — декобальтизером. В ходе термической декобальтизации в атмосфере водорода происходит частичное гидрирование альдегидов в спирты. В связи с этим в качестве целевых продуктов в этом случае являются спирты. Органические продукты из приемника 2 поступают в реактор гидрирования 4, в котором остаточные количества альдегидов превращаются в спирты, и далее в систему разделения.

Недостатки диадной схемы (неэффективность использования реакторов высокого давления, периодичность в получении продуктов оксосинтеза) были частично устранены в триадной схеме (рис. 13). По этой схеме получение карбониллов кобальта и гидроформилирование проводят в разных аппаратах. Используют три аппарата высокого давления: кобальтизер, в котором образуется раствор карбониллов кобальта в инертном (лучше углеводородном) растворителе 3' или 3'', собственно реактор гидроформилирования 1 и декобальтизер 3' или 3'', где карбониллы кобальта разрушаются и металлический кобальт извлекается из контактного раствора. Так же как в диадной схеме, кобальтизер заполняется насадкой (например, пемзой) с нанесенным на нее кобальтом, а декобальтизер — чистой насадкой. По мере истощения кобальта в кобальтизере и накопления его в декобальтизере функции этих аппаратов меняются. Все коммуникации в аппаратах 3' и 3'' дублируются.

Общими недостатками диадной и триадной схем являются цикличность работы, т. е. необходимость периодического переключения потоков (не реже чем один раз в сутки), и нерациональное использование аппаратов высокого давления.

Принцип термического разложения карбониллов кобальта (вывод кобальта в твердую фазу) был использован в схеме с осаждением кобальта на движущийся носитель с развитой поверхностью (кизельгурная схема, рис. 14). Кобальт вводится в процесс в виде суспензии порошка носителя с нанесенным металлическим кобальтом. Схему называли кизельгурной по названию использовавшегося природного алюмосиликатного носителя.

Процесс проводят в двух последовательно соединенных реакторах 1 и 2 (рис. 14). В первом реакторе при 25–30 МПа синтез-газа и 150–170° происходит образование карбониллов кобальта и частично процесс гидроформилирования.

Заканчивается процесс гидроформилирования во втором реакторе. Для интенсификации синтеза температура во втором реакторе поддерживается на 10–20 градусов выше, чем в первом. Жидкая фаза (после отделения от синтез-газа в фазовых сепараторах 3) с суспендированным носителем поступает на стадию декобальтизации, которую проводят в двух последовательно соединенных реакторах 4 при 120–130° и давлении водорода 2,5–3 МПа. Кобальт в этих условиях осаждается на носитель и отделяется от жидкой фазы с помощью магнитных сепараторов 5.

Достоинствами этой схемы являются полная непрерывность и эффективное использование аппаратов высокого давления. Недостатки — повышенная эрозия аппаратуры и запорной арматуры из-за абразивных свойств суспензии и сложность отделения твердых частиц от жидкой фазы с помощью магнитных сепараторов.

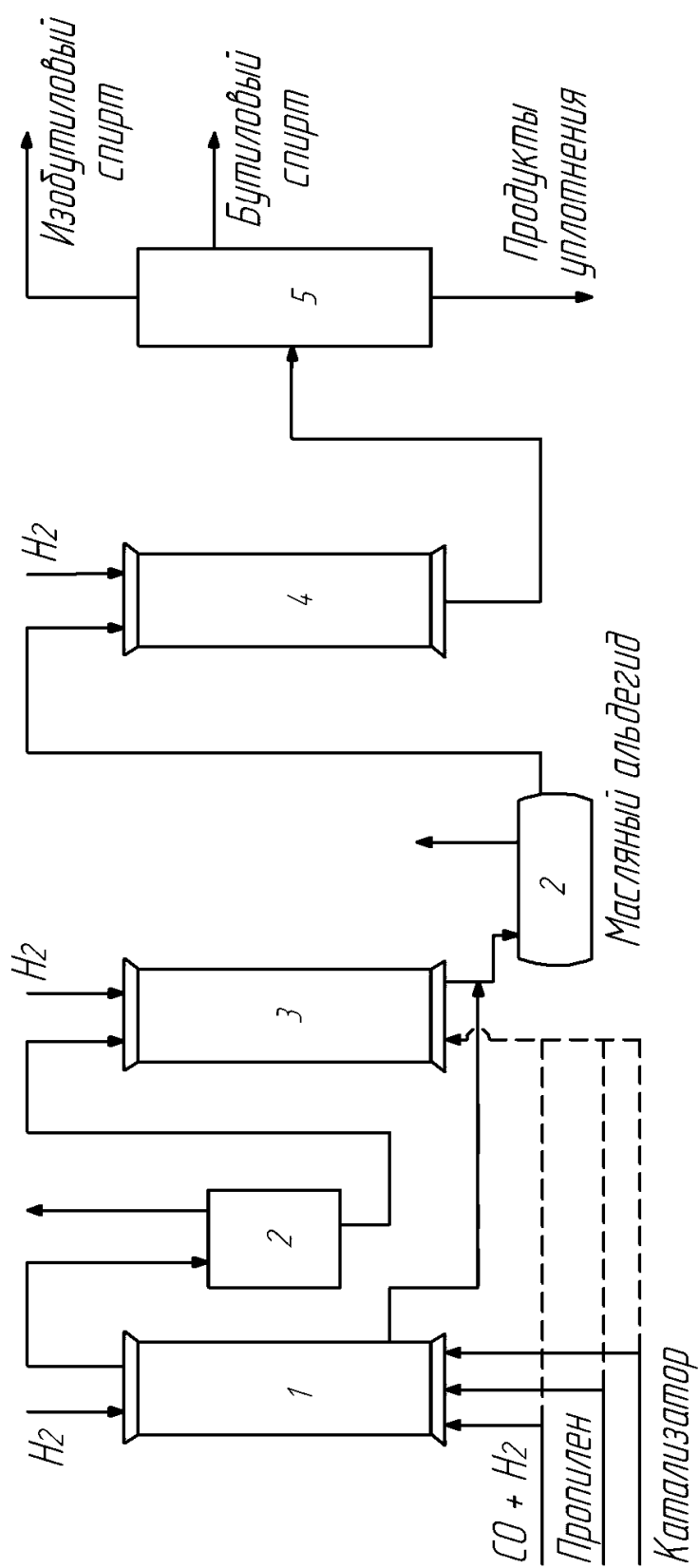


Рис. 12
Диадная схема оксосинтеза

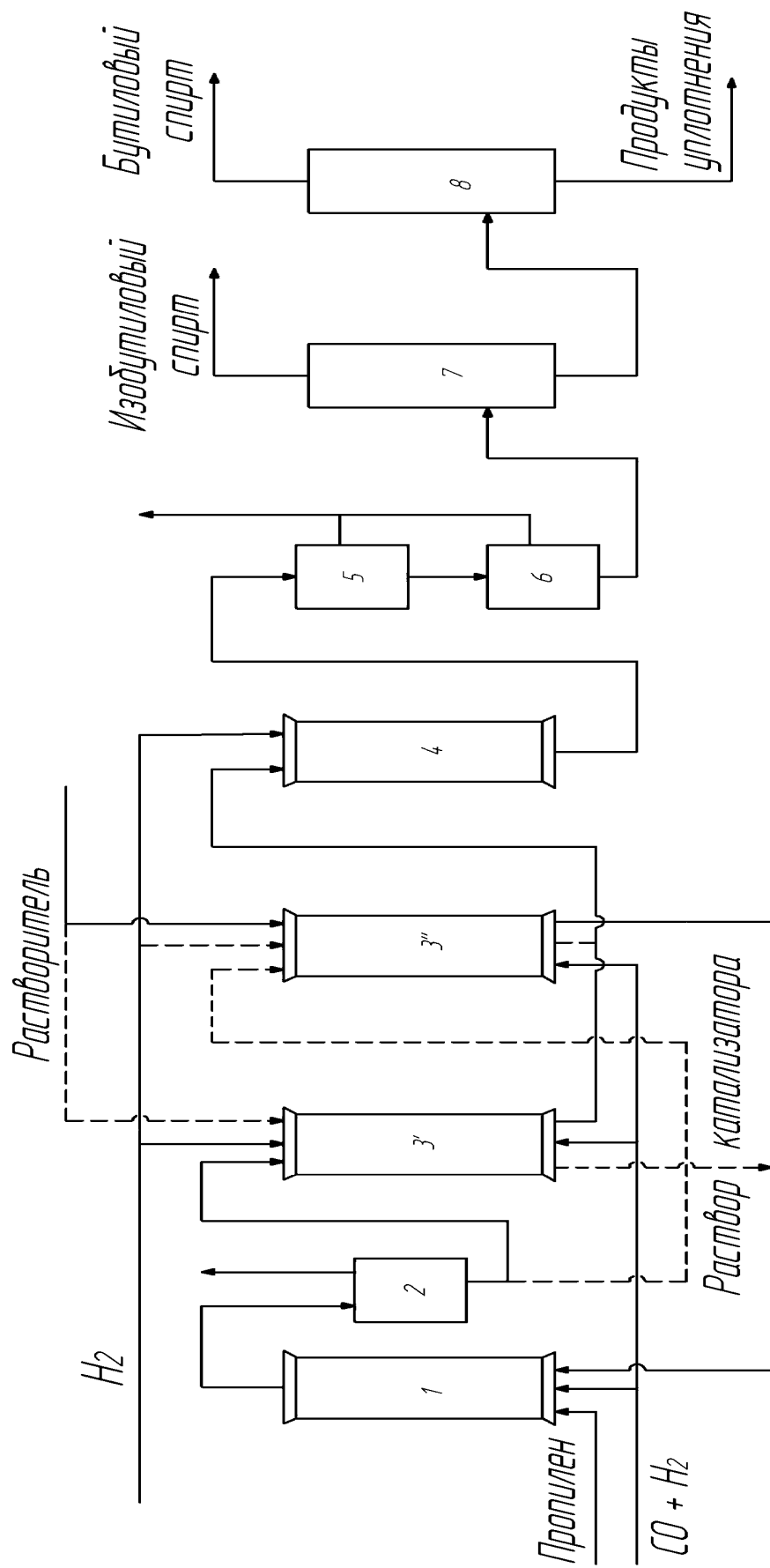


Рис. 13
Триадная схема оксосинтеза

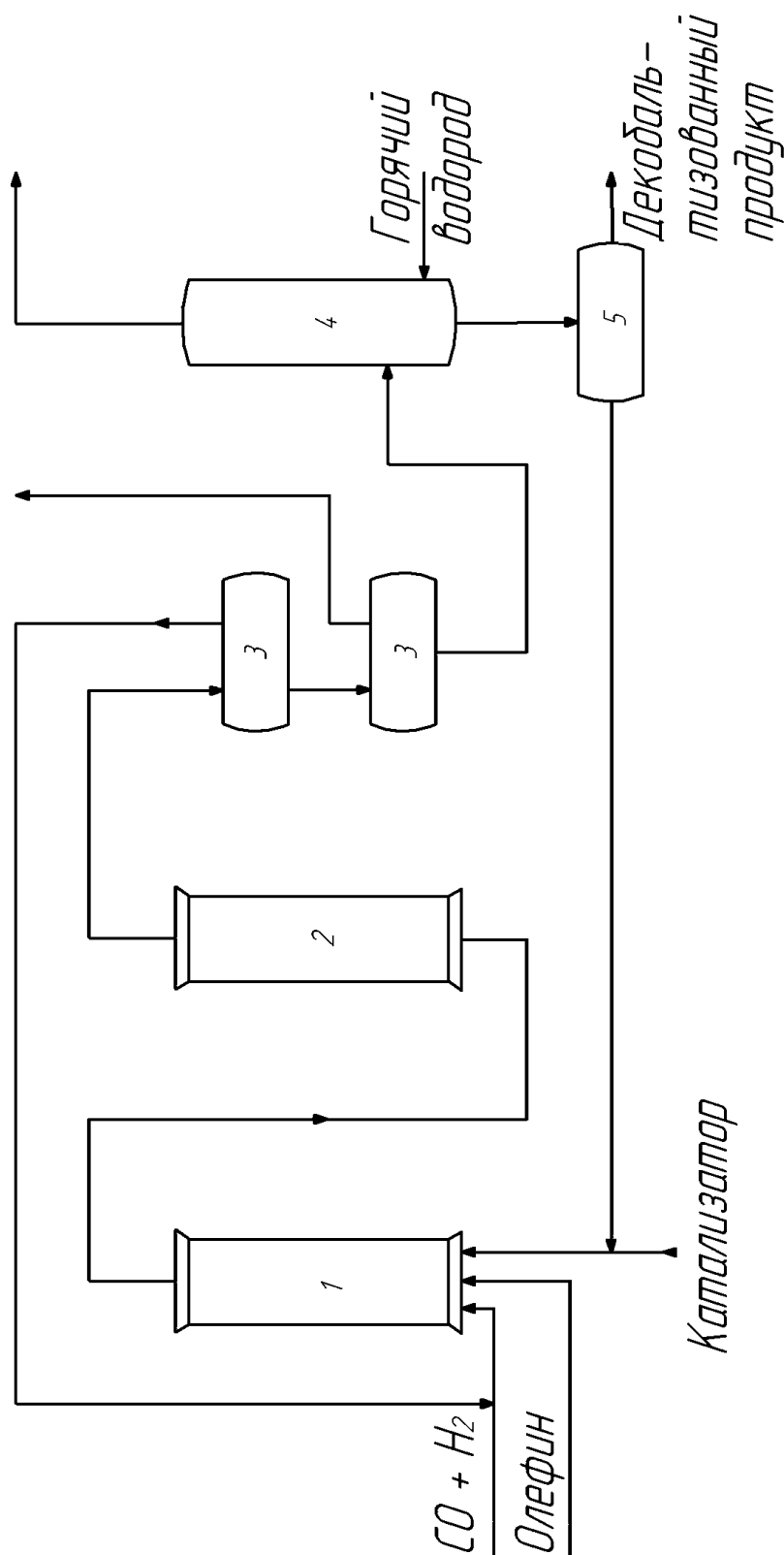
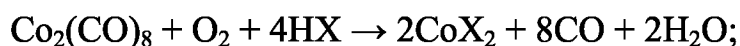


Рис. 14
Кизельгурная схема оксисинтеза

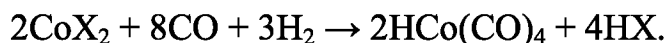
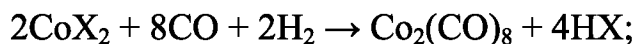
Особенностью всех технологических схем с термической декобальтизацией является частичное гидрирование альдегидов в спирты на стадии декобальтизации из-за контакта с металлическим кобальтом (хорошим катализатором гидрирования) под давлением водорода. Поэтому эти схемы целесообразно использовать для производства спиртов.

2.2.5.2. Солевые схемы (выделение металла в виде соли за счет экстракции)

Схемы декобальтизации, основанные на экстракции, называют солевыми (рис. 15, 16). Лучшим экстрагентом для извлечения солей кобальта (см. вышеприведенные требования) оказалась вода. Для экстракции соединений кобальта водой и уменьшения его растворимости в органическом растворе нужно перевести карбонилы кобальта в соль. Это достигается действием окислителя в присутствии кислоты. В качестве окислителей используют кислород воздуха, пероксид водорода, азотную кислоту. В качестве кислот — муравьиную, уксусную и азотную кислоты. Образующаяся соль кобальта(II) переходит в водную фазу и в виде водного раствора подается на стадию карбонилообразования:

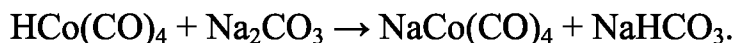


На стадии карбонилообразования происходит взаимодействие соли кобальта(II) с синтез-газом с восстановлением кобальта в карбонильные соединения:

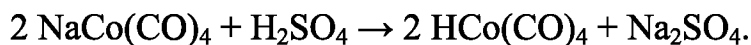


Если воду на стадии декобальтизации не добавляют, то соль кобальта может образовать суспензию и отделяться от органических продуктов фильтрованием или центрифугированием. В этом случае соль кобальта возвращают на стадию карбонилообразования в виде суспензии в инертном растворителе, используемом в процессе (рис. 15).

К солевым схемам можно отнести и так называемую кульмановскую схему, в которой не используется окислитель, а главную роль играют кислотные свойства гидрокарбонила кобальта (рис. 16). Процесс протекает в реакторе 1 в обычных для этого катализатора условиях: 110–180° и давлении синтез-газа 20–25 МПа. После необходимого времени пребывания в реакторе (1–2 ч) контактный раствор попадает в колонну 2, в которой контактирует с водным раствором соды. При этом происходит реакция нейтрализации гидрокарбонила кобальта и экстракция образовавшегося солеобразного карбонила в водную фазу:



Продукты из колонны 2 поступают в фазовый сепаратор 3, в котором удаляются остаточные газы и разделяются органическая и водная фазы. Органическая фаза поступает в следующую экстракционную колонну 2, где отмывается водой от остатков катализатора и следует в систему разделения (на рис. не показана). Водные фазы смешиваются и поступают в колонну 4, в которой подкисляются серной кислотой. Снизу в колонну 4 подают синтез-газ. В колонне 4 регенерируется летучий и умеренно растворимый в кислоте гидрокарбонил кобальта и в токе синтез-газа возгоняется в колонну 5.



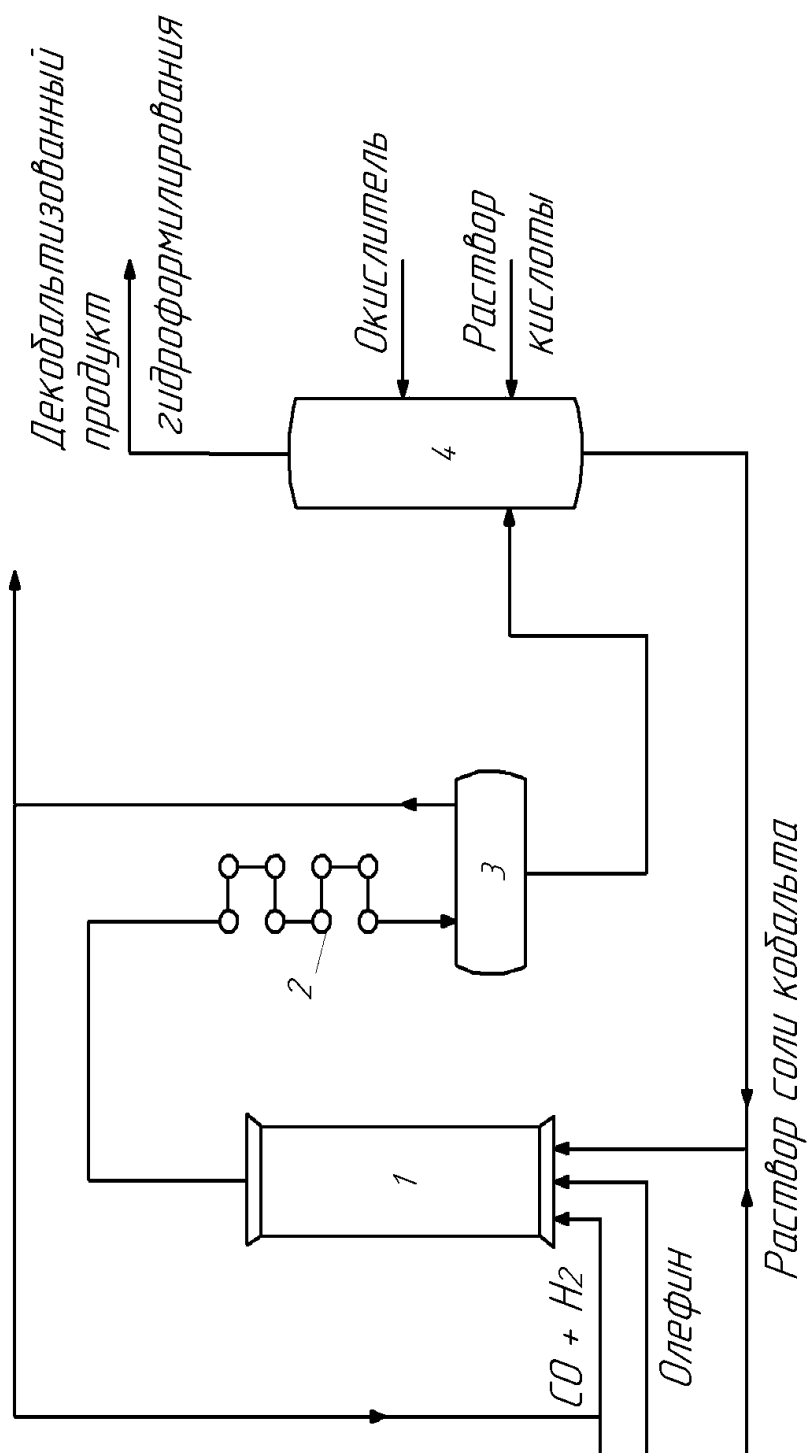


Рис. 15
Солевая схема оксисинтеза

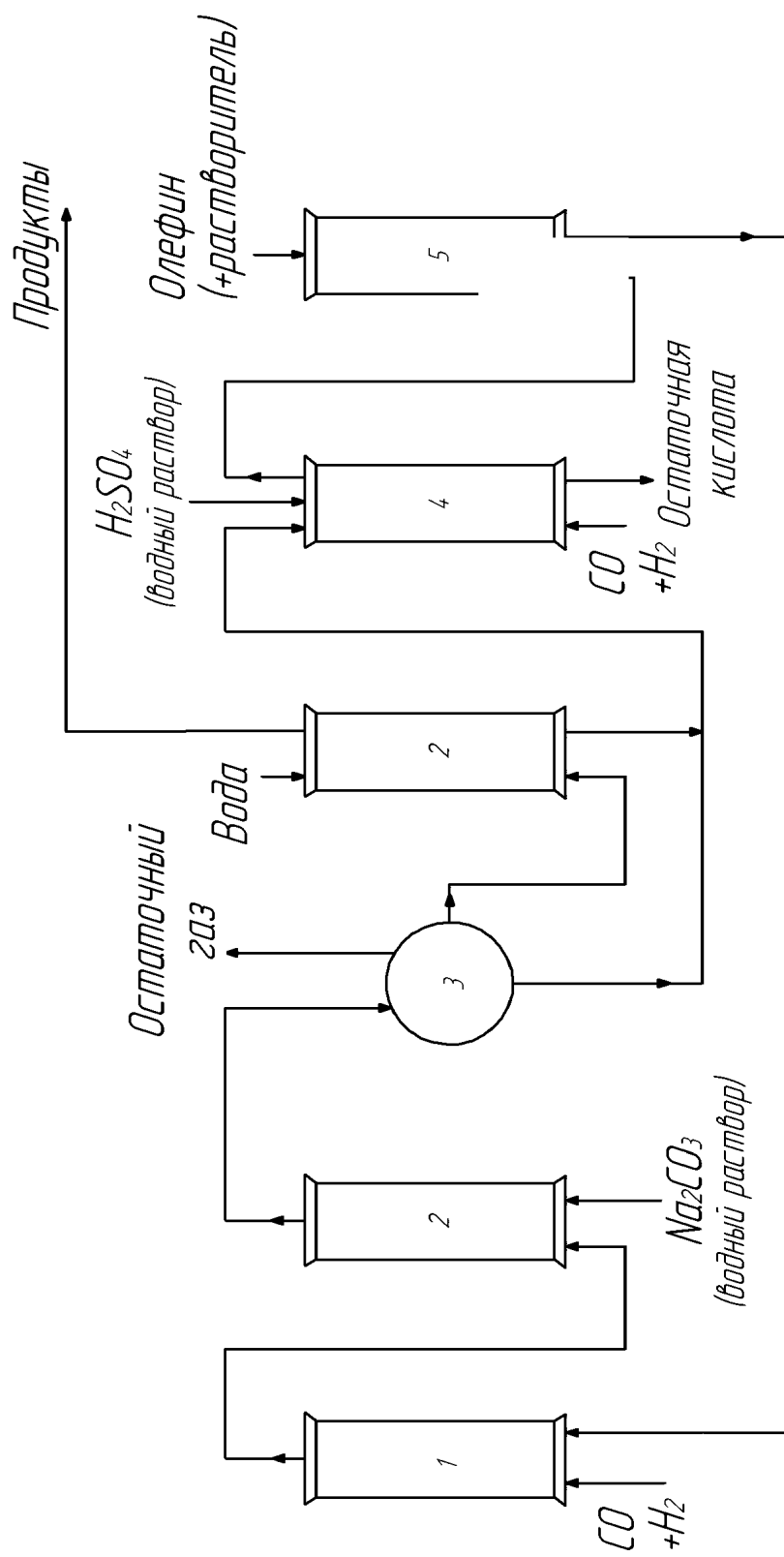
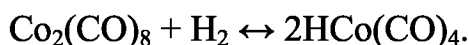


Рис. 16
Кульмановская схема оксисинтеза

Туда же подают алкен и растворитель, в растворе которых гидрокарбонил кобальта поступает в реактор 1 для проведения гидроформилирования (рис. 16). Достоинством солевых схем является отсутствие необходимости использовать реактор высокого давления на стадии декобальтизации, а также сохранение альдегидов в качестве основных продуктов оксосинтеза. Более эффективны эти схемы в применении к гидроформилированию высших алкенов в альдегиды. Недостатки этих схем связаны с применением дополнительных реагентов, появлением сточных вод и усилением коррозии оборудования.

2.2.5.3. Испарительные схемы (отделение продуктов за счет отгонки)

В начальный период разработки технологии оксосинтеза для процессов на основе немодифицированных кобальтовых катализаторов предпринимались попытки разработать стадию декобальтизации, основанную на разной летучести карбонильных соединений кобальта и альдегидов — продуктов оксосинтеза. Для этого предполагалось сместить равновесие между октакарбонилем и гидрокарбонилем кобальта в пользу менее летучего октакарбонила за счет понижения давления водорода и повышения давления оксида углерода (для предотвращения распада карбонильных соединений до металлического кобальта):



Предполагалось, что при этом разница в летучести соединений кобальта и альдегидов окажется достаточной для проведения отгонки продуктов в токе оксида углерода. Однако такая схема оказалась не эффективна и не нашла промышленного применения. Гораздо более перспективным оказался вариант, при котором отделению продуктов ректификацией предшествовал перевод кобальта в нелетучее и каталитически неактивное состояние. Это состояние достигалось окислением кобальта в соли органических (например, нафтенowych) кислот для обеспечения их растворимости в органической фазе. Принцип работы нафтенатно-испарительной схемы поясняет рисунок 17.

Реакции карбонилообразования (реактор 1) и окисления кобальта (реактор 4) полностью аналогичны реакциям, приведенным выше для солевой схемы. В ректификационной колонне 5 продукты оксосинтеза отгоняют от стабилизированного раствора нафтенатов кобальта в высококипящем растворителе. Кубовый остаток из колонны 5 возвращают в реактор 1. Потери кобальта не превышают одного процента.

Отделять ректификацией продукты гидроформилирования от контактного раствора без его дополнительной обработки можно в случае сравнительно малолетучих каталитических систем на основе кобальта и родия, включающих фосфорсодержащие лиганды (см. табл. 11). При этом отгоняемые продукты должны быть низкокипящими, содержащими не более четырех атомов углерода. Например, фирма «Юнион Карбайд Компани» изучила возможность реализации двух схем этого типа. Первой для родиевого катализатора была проверена возможность организации совмещенного процесса, т. е. возможности отогнать продукты гидроформилирования из реактора в условиях процесса за счет увеличения скорости подачи исходных реагентов (рис. 18), вторая — за счет рецикла жидкой фазы (рис. 19).

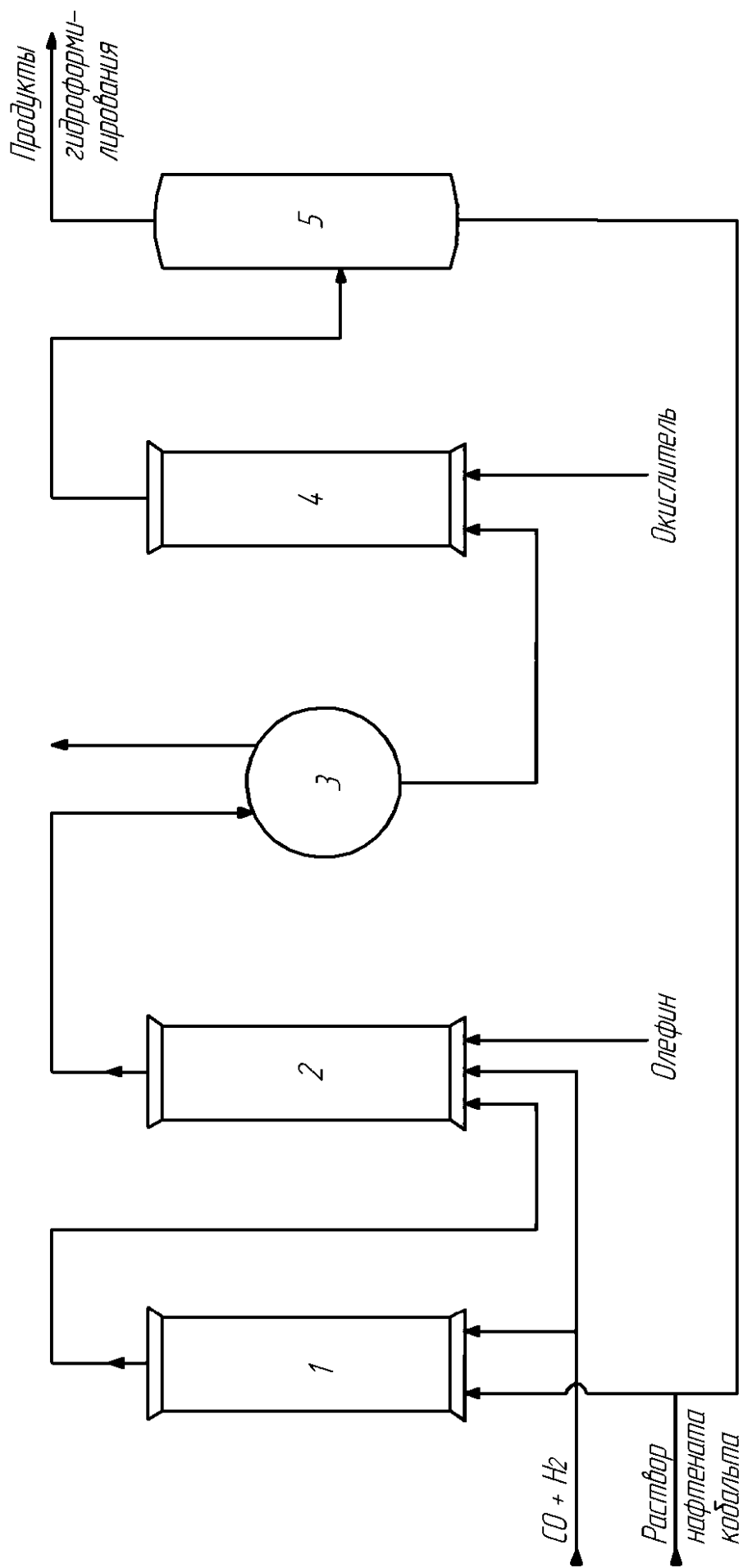


Рис. 17
Нафтенатно-испарительная схема оксосинтеза

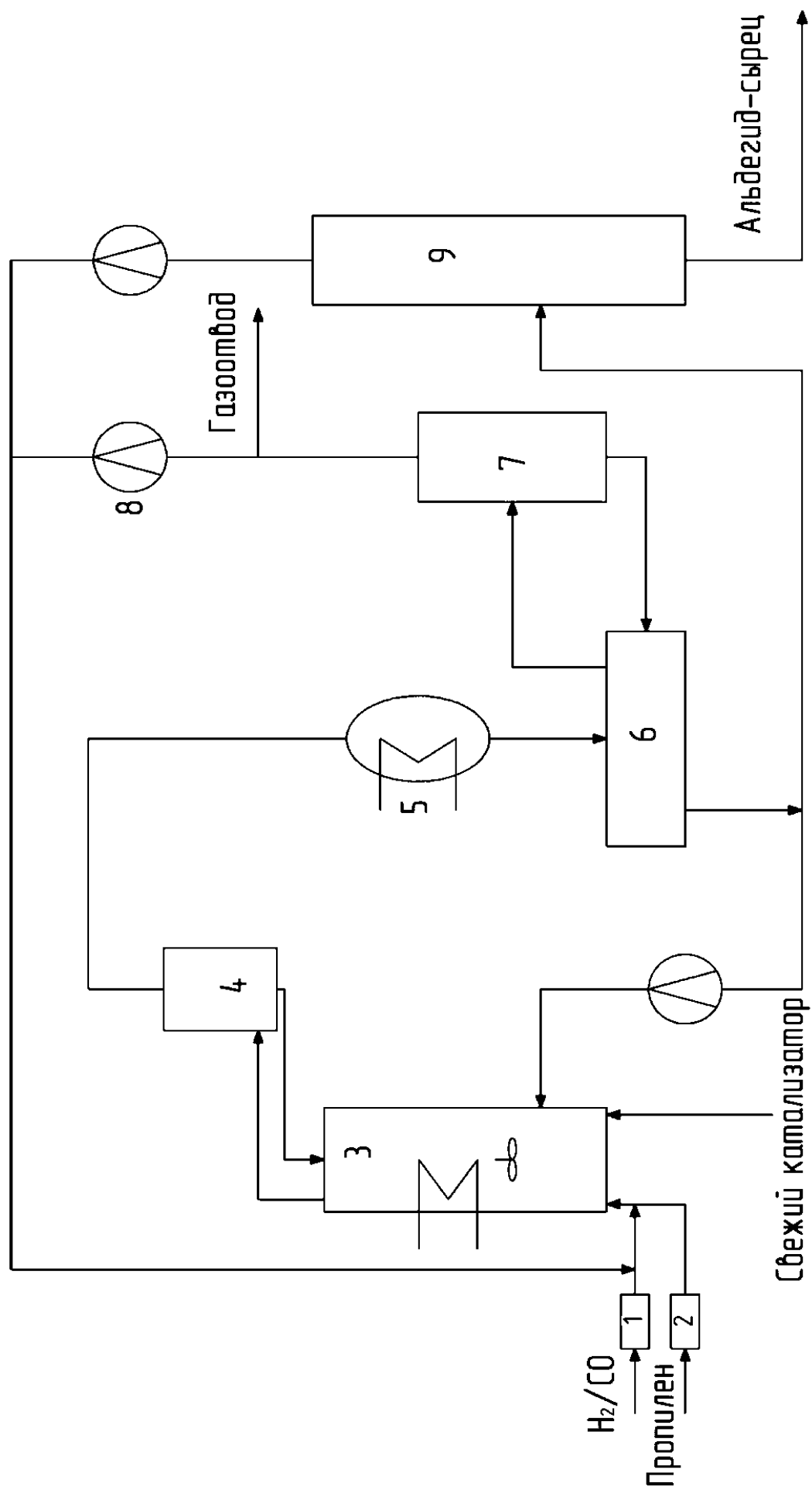


Рис. 18
Схема фирмы «Юнион Карбайд Компани» с рециклом газа

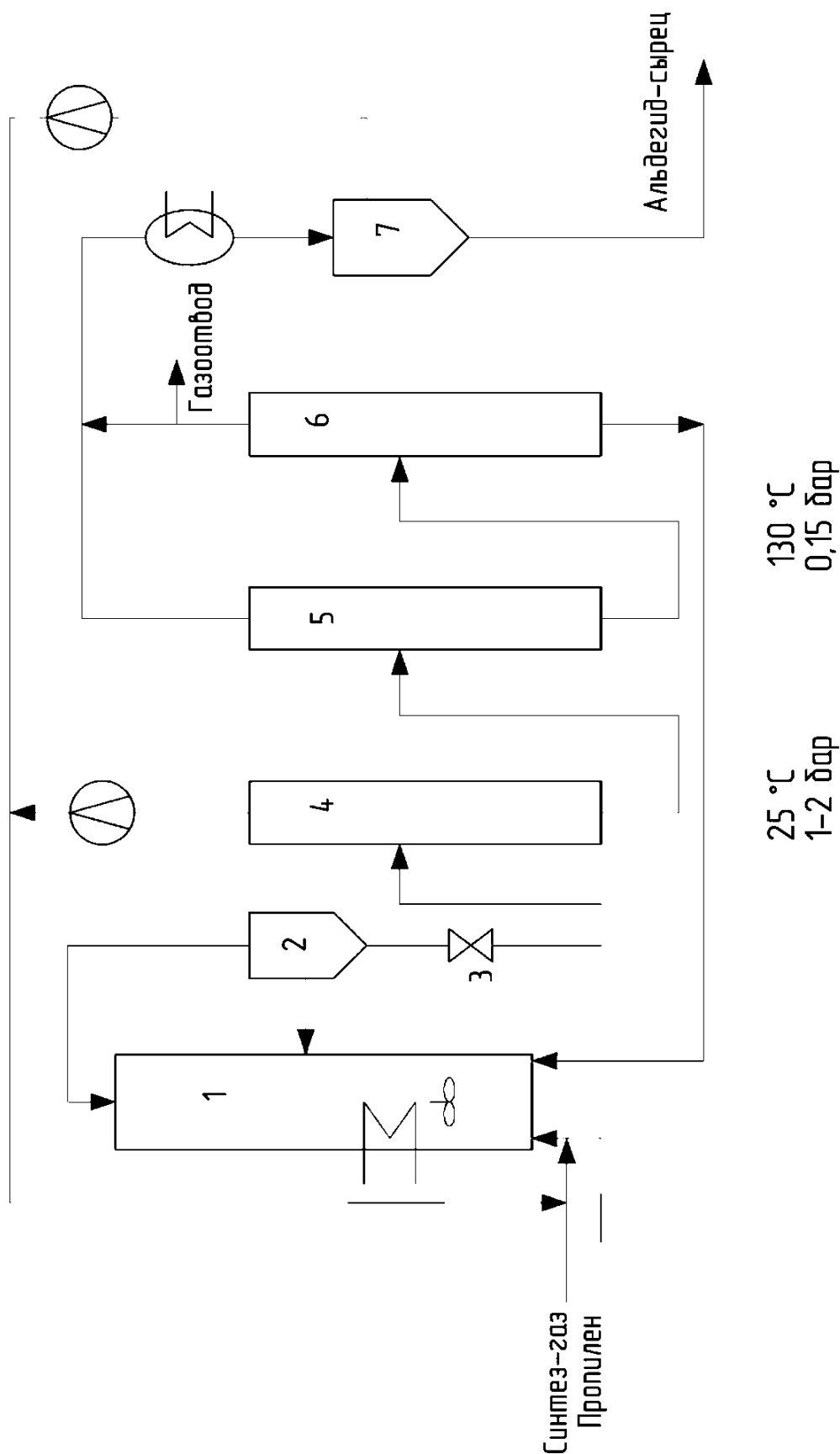


Рис. 19
Схема фирмы «Юнион Карбайд Компани» с рециклом жидкой фазы

Согласно первой схеме (рис. 18) синтез-газ и пропилен проходят через системы очистки 1 и 2 соответственно и поступают в реактор 3, в который непрерывно подают регенерированный катализатор. Потери катализатора воспол-

няются за счет свежего каталитического раствора. Непрореагировавший газ вместе с продуктами гидроформилирования выводят из реактора через каплеотбойник 4 и холодильник-конденсатор 5 в фазовый сепаратор 6. В последнем происходит разделение жидкой и газовой фаз. Газовая фаза поступает в холодильник-конденсатор 7, откуда несконденсировавшаяся часть возвращается в реактор. Конденсат направляют в сепаратор 6. Жидкую фазу из сепаратора 6 разделяют на два потока. Первый возвращают в реактор, а второй направляют в ректификационную колонну 9. Из куба колонны 9 отводят продукты гидроформилирования в систему разделения, пар из верха колонны возвращают в реактор. Определенная часть рециркулирующего газа отводится из цикла для предотвращения накопления инертных примесей. Недостатком этой схемы является большой расход энергии на рецикл газа.

Второй вариант, проверенный той же фирмой, включает рецикл жидкой фазы (рис. 19). Жидкая фаза из реактора 1 отводится в фазовый сепаратор 2. Газовую фазу возвращают в реактор.

Жидкую фазу дросселируют через вентиль 3 в колонну 4, в которой при 25° и давлении 0,1–0,2 МПа выделяется большая часть растворенного синтез-газа и пропилена, рециркулируемых затем в реактор 1. Жидкая фаза из колонны 4 поступает в колонну 5, где под вакуумом (0,015 МПа) и при нагревании (130°) происходит испарение остатков синтез-газа, пропилена и основной части альдегидов (продуктов оксосинтеза).

Эта схема, судя по имеющимся данным, оказалась более экономична, чем предыдущая.

2.2.5.4. Оксосинтез в двухфазных системах вода — органический растворитель

Гидроформилирование алкенов можно проводить в системах, содержащих воду и несмешивающийся с ней органический растворитель, служащий экстрагентом для продуктов процесса. В таких случаях обычно используют каталитические системы, включающие комплексы родия с водорастворимыми фосфиновыми лигандами. Хорошая растворимость комплексов родия в воде и нерастворимость в органическом растворителе достигается за счет использования сульфированных фосфинов. Гомогенно-каталитический процесс протекает в водной фазе, а продукты экстрагируются в органическую фазу. В качестве промышленного процесса такого типа можно привести вариант технологии, разработанный фирмами Рурхеми и Рон Пуленк (Ruhrchemie — Rhône Poulenc), в котором применяют в качестве лиганда натриевую соль трифенилфосфин-три-метасульфоната $P(PhSO_3Na)_3$ (TPPTS). Растворимость TPPTS в воде составляет 1200 г/л.

Упрощенная технологическая схема процесса Рурхеми — Рон Пуленк, используемого для получения масляных альдегидов, включает реактор 1, фазовый сепаратор для разделения жидких фаз 2, холодильник 3, подсистему разделения 4, 5 (рис. 20). Водная фаза, содержащая комплекс родия, из сепаратора 2 через холодильник 3 возвращается в реактор 1. Органический слой, содержащий *n*-масляный и изомасляный альдегиды, отделяют в сепараторе и подают на разделение.

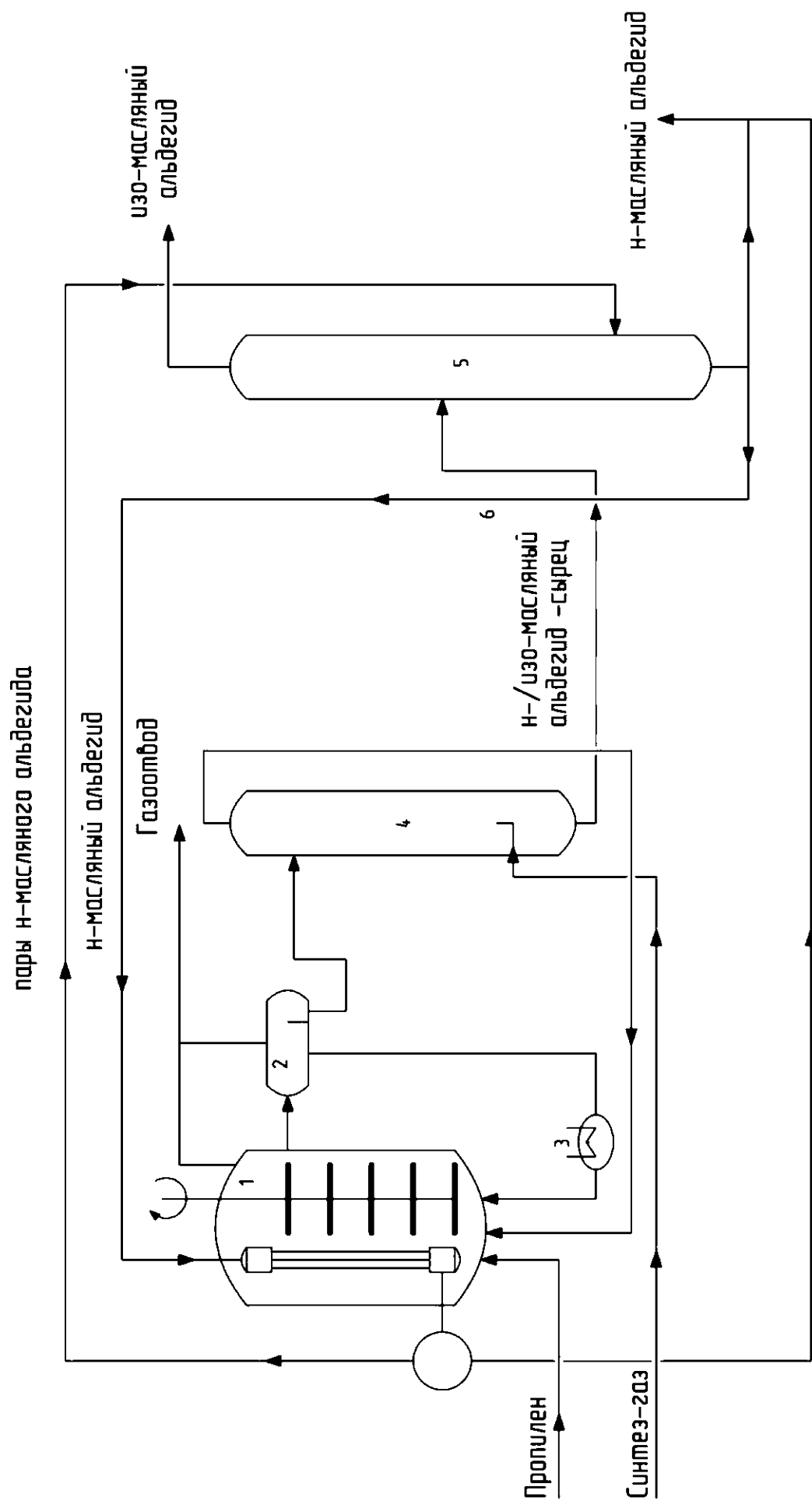


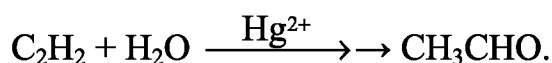
Рис. 20
Схема оксо-процесса в двухфазной системе фирм Рурхеми и Рон-Пуленк.

В промышленности процесс гидроформилирования с использованием водорастворимого катализатора Rh-TPPTS применяется с 1984 г. до настоящего времени фирмой Рурхеми для производства бутиловых и 2-этилгексилового спиртов с суммарной мощностью 620 000 т/г, а также амиловых и 2-пропилгексиловых спиртов (12 000 т/г).

К преимуществам процесса с использованием катализатора Rh-TPPTS по сравнению с системой Rh-PPh₃ относятся простота технологии разделения катализатора и продуктов (потери катализатора с продуктами менее 1 ppm), низкое соотношение лиганд: родий (~ 10), обеспечивающее более высокую региоселективность. К недостаткам этого процесса относят высокие скорости потока раствора катализатора через реактор, повышенные концентрации родия и несколько более жесткие условия реакции. Кроме того, применимость этого варианта технологии имеет ограничения по сырью, а именно, низкая растворимость в воде алкенов с длиной углеродной цепи более 4 не позволяет достигать практически приемлемых скоростей гидроформилирования.

2.2.5. Технология производства ацетальдегида

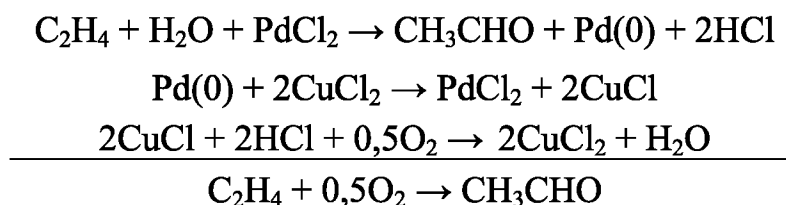
Уксусный альдегид и уксусная кислота — продукты, используемые людьми тысячи лет. В допромышленную эпоху эти продукты получали с помощью ферментативного катализа при брожении растительных продуктов. Первый промышленный способ получения ацетальдегида основан на реакции гидратации ацетилена, открытой Кучеровым в 1881 г.:



Производство ацетальдегида этим способом началось в 1916 г. в Германии. Основной недостаток этого процесса — токсичность катализатора.

Кроме этого, ацетальдегид получали дегидрированием и окислительным дегидрированием этилового спирта на оксидных (ZnO, CuO, FeO) и металлических катализаторах (Ag, Cu, Au) соответственно.

Более эффективный способ — окислением этилена — был разработан в конце 50-х гг. почти одновременно группой Смида, Хафнера и др. (Консорциум электрохимической промышленности) и И. И. Моисеевым, М. Н. Варгафтиком и Я. К. Сыркиным (МИТХТ им. М. В. Ломоносова). Метод был основан на трех стехиометрических реакциях, которые в совокупности складывались в каталитический цикл. Сложение этих реакций приводит к итоговому уравнению каталитического процесса:



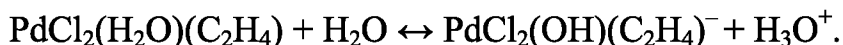
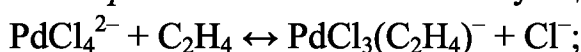
Это полифункциональная каталитическая система, в которой каждый из трех катализаторов (PdCl₂, CuCl₂, H₂O) выполняет свою кинетическую функ-

цию. Палладий (II) и нуклеофильный катализатор — вода — участвуют в стадиях окисления этилена в ацетальдегид (механизм приведен ниже). Медь(II) катализирует окисление восстановленного палладия кислородом.

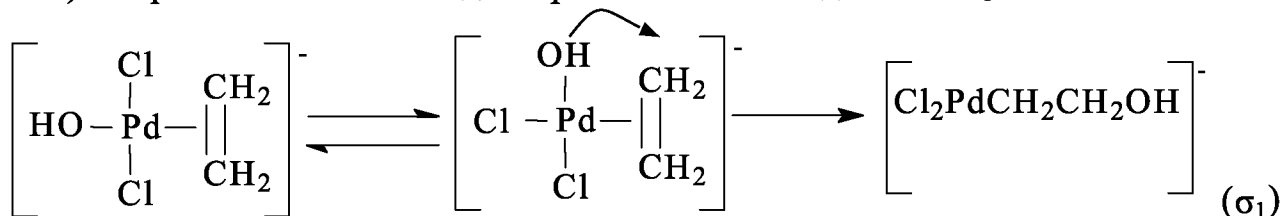
Процесс может проводиться с различными алкенами. Продуктами являются альдегиды и кетоны. Показатели зависят от природы используемого алкена. В случае этилена селективность — до 95%, побочные продукты — уксусная кислота — 2%, CO₂ — 1%, хлорпроизводные — 1% (хлористый метил, хлористый этил, хлоруксусный альдегид). В случае окисления пропилена основным продуктом является ацетон. Селективность его образования достигает 90%. Пропионовый альдегид является побочным продуктом.

2.2.6.1. Механизм и кинетика Вакер-процесса

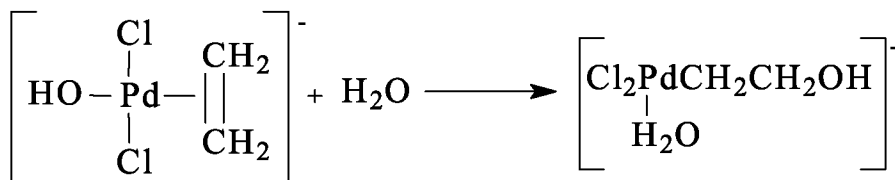
Общепринятый механизм Вакер-процесса, основной вклад в изучение которого внесла группа И. И. Моисеева, включает стадии замещения анионов хлора в тетрахлорпалладате на этилен и воду с последующим депротонированием координированной в *транс*-положении к этилену воды:



Далее в зависимости от разных обстоятельств возможны два варианта механизма лимитирующей стадии. Первый — изомеризация π -комплекса $\text{PdCl}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4)^-$, имеющего *транс*-строение, в π -комплекс *цис*-строения с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой гидроксильного лиганда на углерод этилена (*цис*-присоединение, внедрение этилена по связи Pd–O) с образованием σ -палладий-органического соединения σ_1 .



Второй вариант предполагает нуклеофильную атаку воды на углерод этилена из раствора с образованием того же соединения σ_1 .



Распад σ_1 приводит к образованию ацетальдегида и восстановленной формы палладия:



Кинетическое уравнение, соответствующее приведенному механизму, описывает закономерности процесса при низких концентрациях палладия ($[\text{Pd}] < 0,04$ моль/л). Торможение скорости образования ацетальдегида при уве-

личении концентрации хлорид-иона (в квадрате) и протона связано с наличием в механизме квазиравновесных стадий, включающих выделение этих частиц (см. выше).

$$R = k[\text{Pd}][\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2.$$

При более высоких концентрациях палладия механизм принципиально не изменяется, но появляются димерные комплексы Pd(II) и еще один маршрут образования ацетальдегида с их участием.

2.2.6.2. Технология получения ацетальдегида

Существует два технологических варианта проведения этого процесса — двухреакторный и однореакторный. В случае двухреакторной схемы в одном реакторе проводят первую и вторую реакции из вышеприведенных трех, а во втором реакторе — реакцию реокисления меди кислородом воздуха (рис. 21). В случае однореакторной схемы все три реакции протекают в одном аппарате (рис. 22).

В Советском Союзе (России) была реализована только двухреакторная схема. Процесс в этом случае проводят при 100–110°C и 1 МПа. Этилен и водный раствор солей палладия и меди подают в реактор типа «труба в трубе» 3 (рис. 21), который содержит инертную насадку для увеличения межфазной поверхности газ-жидкость. После реактора 3 контактный раствор вместе с реакционными газами поступает в отпарную колонну 4. Газовая фаза из колонны 4 (органические продукты) попадает в ректификационную колонну 5. Кубовый продукт колонны 5 используют для орошения колонны 4. Жидкую фазу из колонны 4 (водный слой) перекачивают в реактор 1, в котором происходит реокисление солей меди воздухом. Регенерированный каталитический раствор через фазовый сепаратор 2 поступает в реактор 3. Часть раствора из фазового сепаратора 2 отводится в регенератор 10, в котором под воздействием хлористого водорода при 150° происходит разложение труднорастворимых оксалатов меди и палладия (щавелевая кислота — один из побочных продуктов). Это необходимо для поддержания активности катализатора. Газовая фаза из сепаратора 2 поступает в скруббер 7, орошаемый, как и скруббер 6, кубовым продуктом из колонны 5. В скруббере 6 промывается несконденсировавшийся газ с верха колонны 5. Конденсат из колонны 5, содержащий ацетальдегид, через холодильник поступает на ректификацию в колонну 8 для отделения легких побочных продуктов (диоксид углерода, хлористый метил, хлористый этил), а затем в колонну 9 для отделения более высококипящих продуктов (хлорацетальдегид, уксусная и щавелевая кислоты). Тепло реакции (52 ккал/моль) используется для обогрева колонны 4.

Основной проблемой этого варианта является большое количество аппаратов, через которые циркулирует коррозионноактивный контактный раствор. Реакторы 1, 3, 10, сепаратор 2, насосы, коммуникации необходимо изготавливать из дорогих коррозионностойких материалов (титановых сплавов). Еще одним недостатком двухреакторной схемы является низкая производительность (~ 7 г/л·час). Преимущество двухреакторной схемы над однореакторной — безопасность, поскольку этилен и кислород не контактируют между собой.

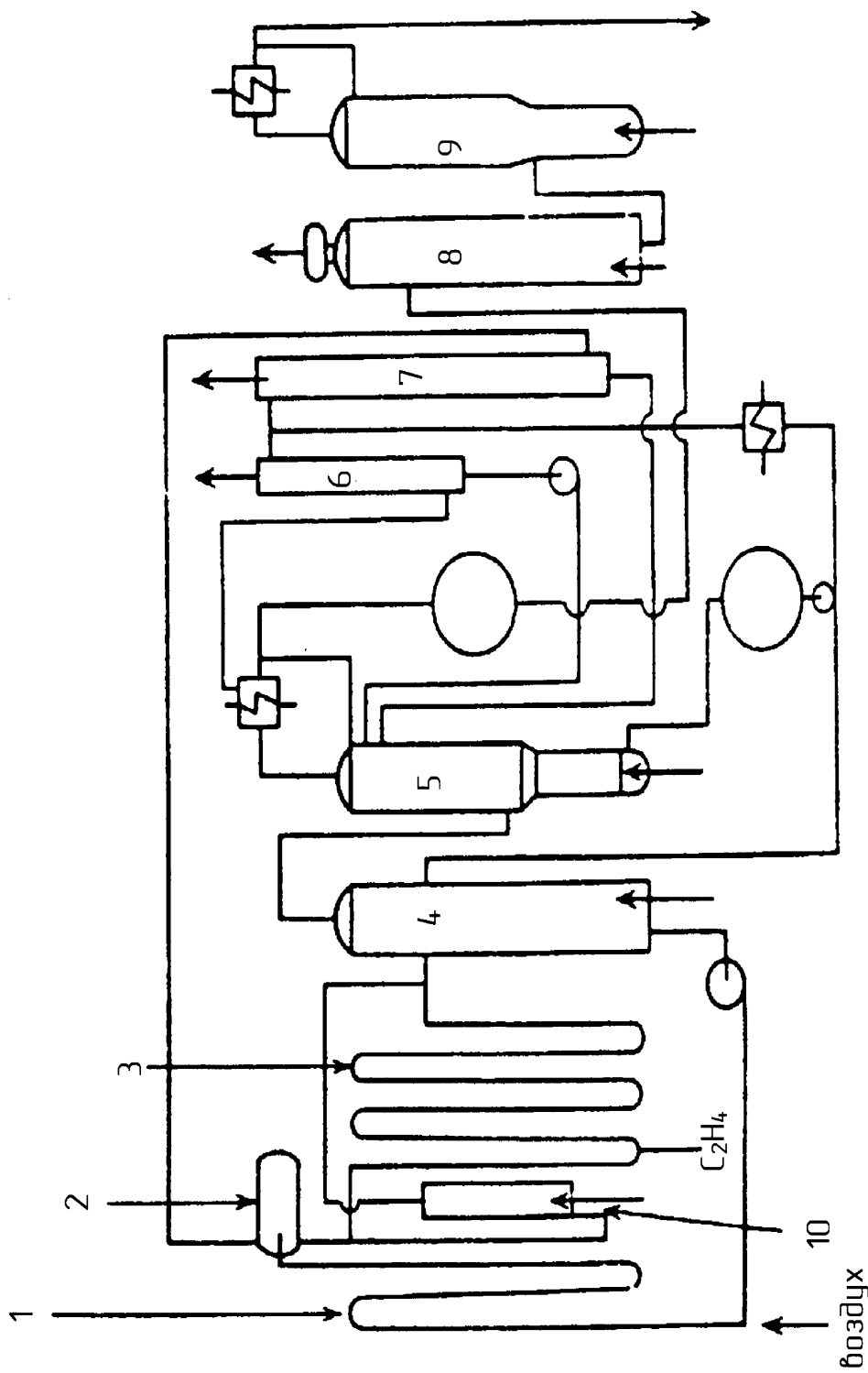


Рис. 21

Двухреакторная схема Вакер-процесса. Регенератор используется для разложения побочного продукта — оксидата меди [14]:

1 — трубчатый реактор для повторного окисления Cu^+ ; 2 — фазовый сепаратор; 3 — трубчатый реактор образования альдегида; 4 — испарительная колонна; 5, 9 — перегонка; 6, 7 — скрубберы; 8 — обезгаживание; 10 — регенератор.

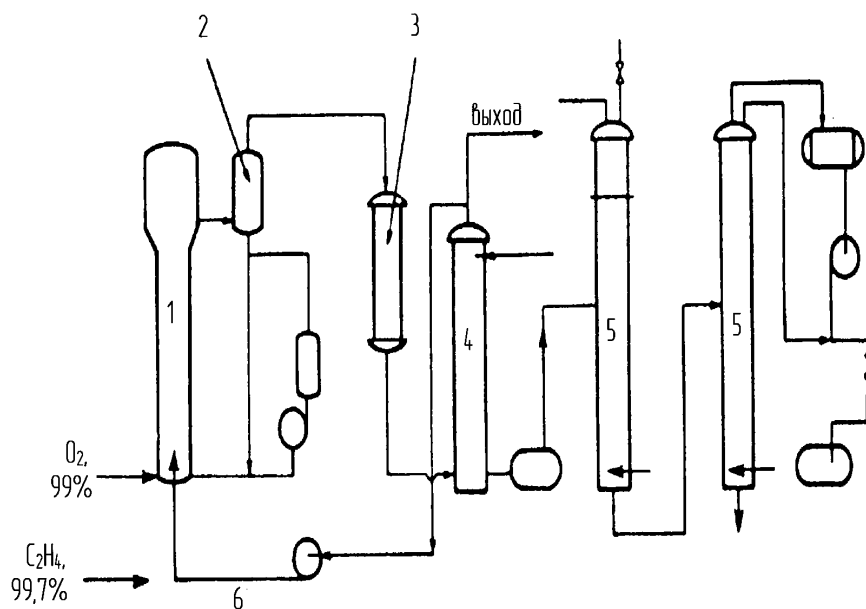


Рис. 22

Однореакторная схема Вакер-процесса:

1 — реактор; 2 — фазовый сепаратор; 3 — конденсатор; 4 — скруббер; 5 — перегонка; 6 — газ повторного цикла.

Альтернативная схема (рис. 22) использует один реактор, содержащий контактный раствор, в который подают высокочистые этилен и кислород. Процесс проводят при 120–130°C и 0,3 МПа. Тепловой эффект снимают за счет испарения части воды. Убыль воды восполняется. Газообразные продукты, пройдя фазовый сепаратор 2 и холодильник 3, поглощаются в скрубберах 4. Непрореагировавший этилен, в избытке которого проводят процесс (выше верхнего предела взрываемости), рециркулируют обратно в реактор 1. Ацетальдегид очищают ректификацией в колоннах 5.

Достоинства однореакторной схемы:

- 1) мало аппаратов соприкасается с контактным раствором;
- 2) производительность выше, чем в двухреакторном варианте.

Недостатки:

- 1) необходимость использования чистого кислорода и этилена из-за рециркуляции газа;
- 2) большой расход энергии на рециркуляцию газа;
- 3) взрывоопасность;
- 4) потери части этилена из-за отдувки газа из рецикла.

Результаты сравнения показателей процессов получения ацетальдегида, проведенного во ВНИИОС, представлены в таблице 13 (затраты на двухреакторный вариант приняты за 100%). Из этих данных следует, что однореакторная схема обладает существенными преимуществами перед двухреакторным вариантом и в отношении капитальных вложений, и по себестоимости ацетальдегида. Только потенциальная взрывоопасность ставит под сомнение целесообразность использования однореакторной схемы. Данные, приведенные в той же таблице и относящиеся к технологии получения ацетальдегида из ацетилена,

свидетельствуют о неконкурентоспособности этого варианта в основном из-за высокой стоимости сырья и несоответствия экологическим требованиям.

Таблица 13

Сравнение показателей процессов получения ацетальдегида окислением этилена для однореакторной и двухреакторной схем и гидратацией ацетилен
(по данным ВНИИОС)

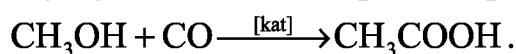
Схема	Степень превращения, %		Селективность, %	Производительность, г/л·час	Себестоимость, %	Капитал. вложения, %	Сточные воды, %	Привед. затраты, %
	C ₂ H ₄	O ₂						
2-реакторная	98	92	93	7	100	100	100	100
1-реакторная	98	99	95	15–16	82	50	12	72
из C ₂ H ₂					300	45	5000	

2.2.7. Технология производства уксусной кислоты

Уксусная кислота известна человечеству тысячи лет и используется в различных отраслях промышленности. В настоящее время общие мощности по производству уксусной кислоты составляют ~ 7 млн т/год.

К основным промышленным методам получения уксусной кислоты относят окисление ацетальдегида в жидкой фазе кислородом воздуха, окисление углеводородов и, в частности, *n*-бутана в жидкой фазе. Эти процессы катализируют соли марганца, кобальта с различными добавками. Предложены катализаторы прямого окисления этанола в уксусную кислоту в газовой фазе. Основным промышленным методом получения уксусной кислоты является процесс карбонилирования метанола. Кроме того, уксусная кислота образуется в качестве побочного продукта при окислении различных органических соединений.

Рассмотрим технологию получения уксусной кислоты карбонилированием метанола. Эта реакция привлекла внимание исследователей с начала XX в., когда возникла потребность в интенсивном промышленном производстве уксусной кислоты. В двадцатые годы было запатентовано несколько систем, позволявших проводить реакцию получения уксусной кислоты карбонилированием метанола:

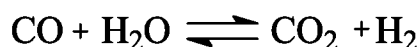


Фосфорная кислота (300–400°C под высоким давлением CO), фосфат меди, оксид олова, иодиды переходных металлов. Иодид никеля казался наиболее подходящим катализатором, но и он требовал использования очень жестких условий. В то время не существовало материалов, способных выдержать эти условия в присутствии коррозионноактивных веществ. После Второй мировой войны были опубликованы результаты, полученные группой В. Реппе (фирма БАСФ). Они установили, что иодид кобальта(II) позволяет получить уксусную кислоту при 250°C и 68 МПа с селективностью 90% на метанол и 70% на СО.

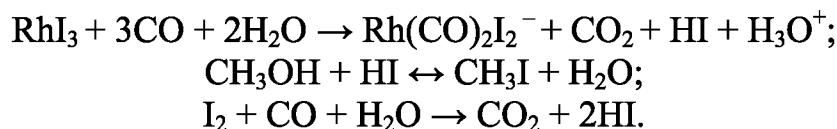
К концу 1950-х гг. были созданы высокостойкие материалы (например, хастеллой — сплав молибдена и никеля), способные работать в указанных условиях.

В 1960 г. фирмой БАСФ был разработан первый вариант технологии карбонилирования метанола в уксусную кислоту. Условия и показатели приведены выше. В 1983 г. эта технология использовалась на двух заводах в Западной Германии (50 тыс. т/год) и США (65 тыс. т/год).

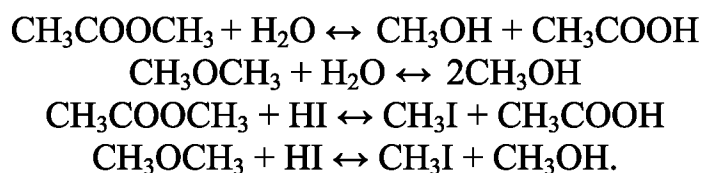
Однако в 1968 г. фирмой Монсанто (США) была предложена новая полифункциональная каталитическая система для этой реакции ($\text{RhI}_3 + \text{HI}$) и разработана технология, используемая до настоящего времени. Процесс Монсанто проводят в существенно более мягких условиях при 150–200°C и от 3,0 до 6,0 МПа, получая при этом уксусную кислоту с селективностью 99% на метанол и более 85% на оксид углерода. В качестве побочных продуктов образуются диоксид углерода и водород (по реакции конверсии оксида углерода), метан, ацетальдегид, этанол, пропионовая кислота, диметиловый эфир, метилацетат.



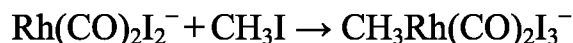
Детально исследованный механизм основной реакции сводится к схеме, включающей окислительное присоединение иодистого метила к комплексу родия(I), внедрение координированного CO в связь $\text{Rh}-\text{CH}_3$ и восстановительное элиминирование иодангидрида уксусной кислоты, подвергающегося затем гидролизу или ацидолизу. Родий можно вводить в систему в виде любого соединения Rh(III) , а иод в виде I_2 или HI . В оптимальных условиях практически весь родий находится в виде карбонила родия(I), а иод — в виде иодистого метила.



В обычных условиях процесса быстро устанавливаются равновесия реакций:



Причем в оптимальных условиях равновесия этих реакций смещены вправо, и большая часть иода находится в системе в виде CH_3I . В этих условиях лимитирующей стадией процесса является окислительное присоединение иодистого метила к карбонильному комплексу родия(I).



Скорость процесса при этом описывается простым уравнением для скорости лимитирующей стадии:

$$r = k [\text{Rh}]_2 [\text{CH}_3\text{I}].$$

То есть в оптимальных условиях скорость процесса не зависит от концентраций реагентов (CO , CH_3OH). Упрощенная технологическая схема процесса производства уксусной кислоты по технологии фирмы «Монсанто» показана на рисунке 23.

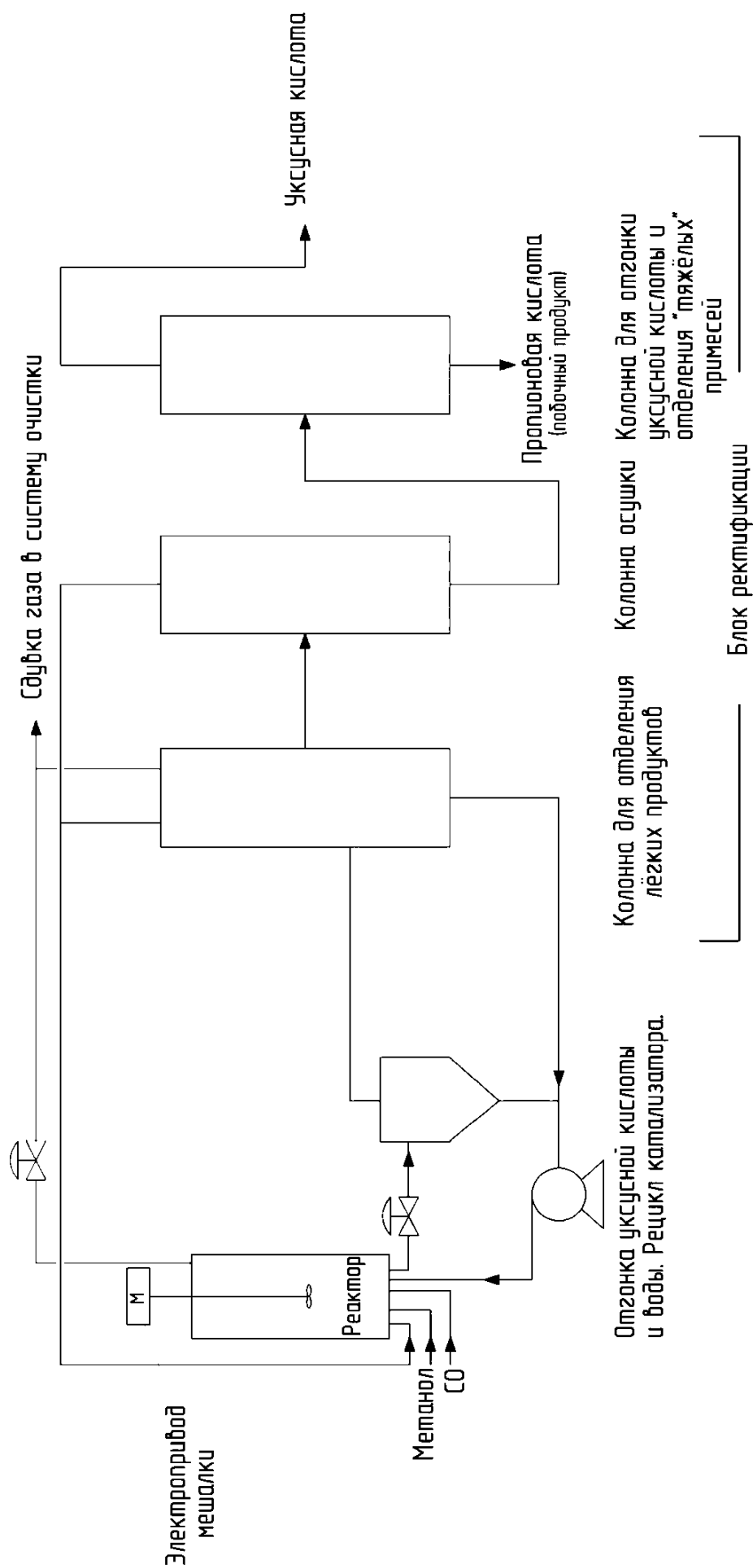


Рис. 23

Упрощенная схема производства уксусной кислоты по технологии фирмы «Монсанто»

Процесс проводят в барботажном реакторе с интенсивным перемешиванием для предотвращения выпадения в застойных зонах с дефицитом СО плохо растворимого в уксусной кислоте RhI_3 (рис. 21). Уксусная кислота с содержанием воды не менее 8–10% для устойчивости процесса используется в качестве растворителя. Жидкая фаза из реактора через дроссельный вентиль выводится в сепаратор. Легкие продукты (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , иодистый метил, метилацетат, частично вода и уксусная кислота) уходят из сепаратора в виде пара в колонну для отделения легких продуктов. Жидкую фазу, содержащую уксусную кислоту, воду и катализатор, возвращают в реактор. В первой колонне отделяют газы, уходящие в реактор (рецикл) и в систему очистки (CO , CO_2 , H_2 , CH_4). Из куба этой колонны часть сконденсировавшихся продуктов (вода, уксусная кислота, пропионовая кислота) возвращают в реактор. Из середины колонны отводят часть жидких продуктов в колонну осушки, в которой отделяют воду и возвращают в реактор для поддержания постоянного содержания воды в контактном растворе. Из куба второй колонны отводят уксусную кислоту на дополнительную очистку от тяжелых продуктов в третью колонну.

Процесс, разработанный фирмой «Монсанто», позволяет получать высококачественную уксусную кислоту с высокими экономическими показателями при условии четкого управления процессом и поддержания оптимальных условий во всех узлах установки. Фирмой разработана специальная система управления процессом.

Дополнительной проблемой является поддержание высокой активности катализатора. Каталитический раствор обладает очень высокой коррозионной активностью. Поэтому ионы металлов, входящих в состав материала, из которого изготовлен аппарат (циркониевые сплавы), постепенно накапливаются в растворе и могут влиять на показатели процесса. В связи с этим часть раствора непрерывно отводится на полную регенерацию (извлечение родия). Потери родия жестко контролируются (родий — самый дорогой благородный металл) и не должны превышать 20–30 мг на тонну производимой уксусной кислоты.

Недостатки вышеописанного варианта стимулировали дальнейшие поиски каталитических систем для карбонилирования метанола в уксусную кислоту. В 1995 г. новая каталитическая система и более эффективный процесс на ее основе были созданы фирмой «Бритиш Петролеум Кэмиклс» и названы «Катива». Вместо дорогого родия новая система включает сравнительно дешевый иридий с добавками осмия и рутения, обеспечивающими повышение производительности.

Механизм процесса с участием карбонильных комплексов иридия аналогичен механизму с участием родия. Отличие заключается в том, что стадия окислительного присоединения иодистого метила к карбонильному комплексу иридия протекает в 150 раз быстрее, чем аналогичная стадия в случае родия. В связи с этим лимитирующей стадией процесса является внедрение СО по связи $\text{Ir}-\text{CH}_3$ с образованием ацильного соединения иридия. Лимитирующей стадии предшествует замещение иодид-иона в координационной сфере комплекса на СО-группу. Скорость процесса в оптимальных условиях прямо пропорциональна парциальному давлению монооксида углерода и обратно пропорциональна концентрации иодид-иона:

$$r \sim [\text{Ir}]_2 \cdot P_{\text{CO}} / [\text{I}^-].$$

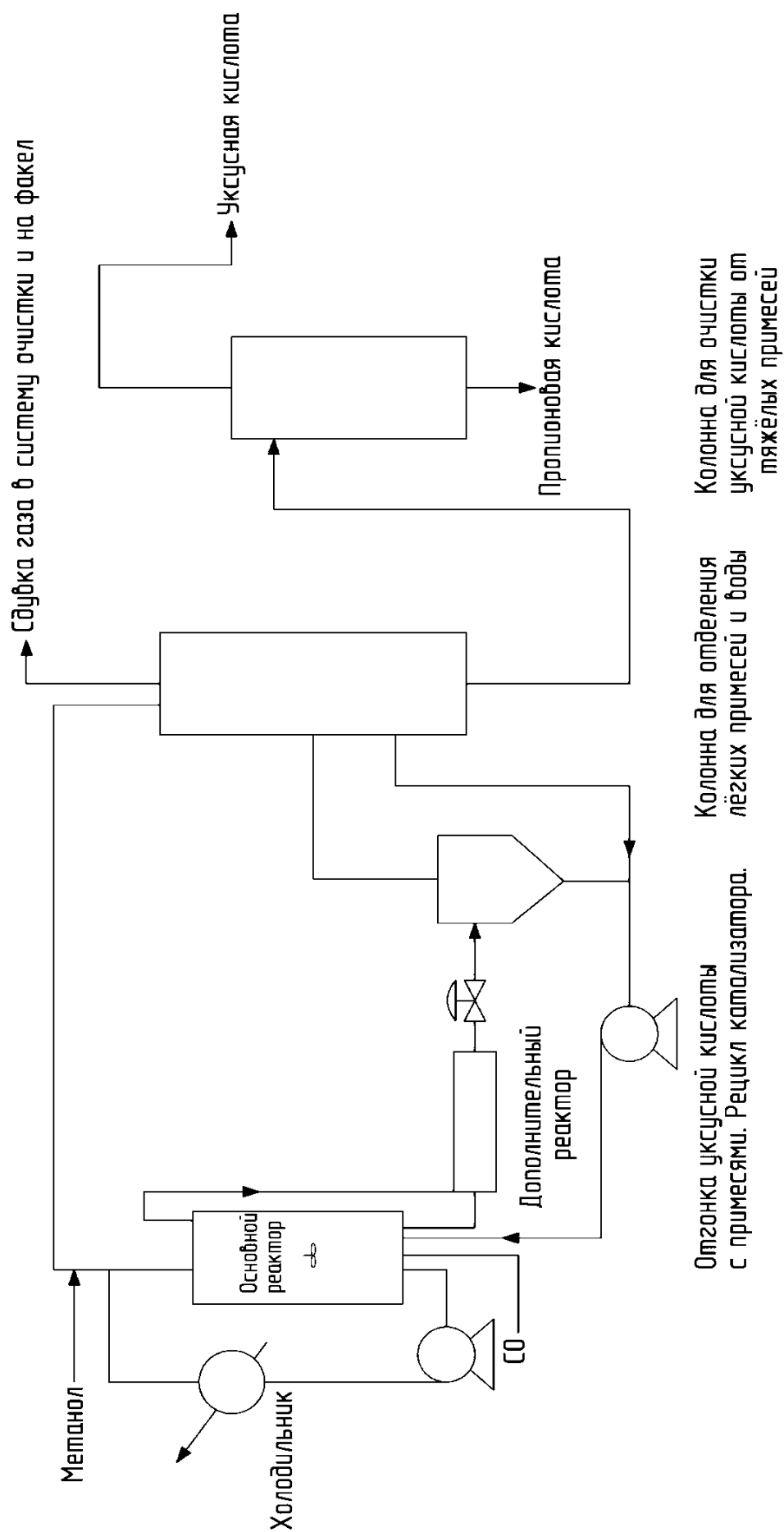


Рис. 24

Схема производства уксусной кислоты по технологии «Катива» фирмы «Бритиш Петролеум Кэмиклс»

Роль добавок соединений рутения и осмия ($\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2$) заключается в связывании иодид-иона, уменьшении его стационарной концентрации и, следовательно, в увеличении производительности процесса. Производительность в этом случае примерно в 2 раза больше, чем в процессе «Монсанто» и достигает 2 кг/л·ч (рис. 24).

К прочим технологическим преимуществам процесса «Катива» относятся более высокая устойчивость процесса (катализатор более стабилен и лучше растворим в уксусной кислоте). Это позволяет упростить конструкцию реактора и уменьшить интенсивность перемешивания, а также уменьшить содержание воды в контактном растворе до 0,5%.

Кроме экономии энергии на отделение и рецикл воды в реактор это дает возможность исключить колонну осушки из технологической схемы (рис. 24).

Процесс «Катива» уже используется в промышленности и имеет хорошие перспективы благодаря указанным преимуществам.

2.2.8. Технология производства высших олефинов фирмы «Шелл» (SHOP-process)

Этот комплексный процесс включает четыре реакции — олигомеризацию этилена, гидроформилирование ненасыщенных олигомеров, изомеризацию с изменением положения двойной связи и метатезис. Главная цель процесса — первичные спирты C_{11} – C_{15} нормального строения, которые необходимы для производства алкилсульфатов, основных компонентов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти ПАВ известны давно, но имели ограниченное применение из-за высокой стоимости. Они выгодно отличаются от алкилароматических сульфонов лучшей биodeградируемостью и меньшей токсичностью для рыб.

Традиционный путь к высшим жирным спиртам связан с использованием растительного сырья, точнее растительных масел, представляющих собой триглицериды жирных кислот. Метанолиз триглицеридов с последующим гидрогенолизом позволяет получить желаемые полупродукты для производства ПАВ. Недостатки растительного сырья — зависимость урожая от погоды и активности вредителей сельского хозяйства заставляет химическую промышленность ориентироваться на нефтехимическое сырье. Однако при использовании любых процессов переработки минерального сырья возникает одна проблема — после выделения фракции веществ нужного диапазона молярных масс остаются продукты с меньшей и большей длиной углеродной цепи, на которые нет спроса. Процесс фирмы «Шелл» (SHOP process) решает эту проблему, позволяя производить только насыщенные первичные спирты нормального строения с длиной углеродной цепи, необходимой для получения ПАВ.

2.2.8.1. Олигомеризация

Этилен олигомеризуется с участием триэтилалюминия, который является компонентом каталитической системы Циглера — Натта, используемой с середины XX в. для полимеризации алкенов. На основе триэтилалюминия был разработан в 1960 г. Алфол-процесс, позволявший получать из этилена алюминий-органические интермедиаты, содержащие четное число атомов углерода (рис. 25). Эти интермедиаты можно пиролизовать в алкены при 280–300°C в

присутствии этилена или окислить воздухом до алкоксидов алюминия, а затем гидролизовать в высшие жирные первичные спирты (рис. 25).

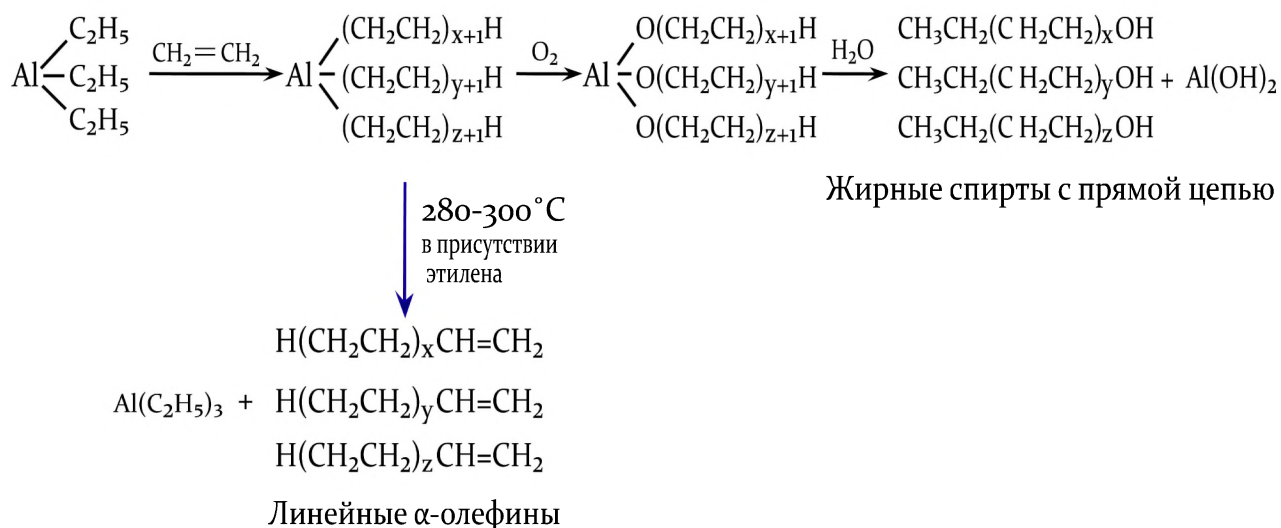


Рис. 25

Схема Алфол-процесса и процесса фирмы «Шелл»

На этой основе фирмой «Шелл» был разработан гомогенно-каталитический процесс с использованием системы хлорид никеля — калиевая соль *o*-дифенилфосфинобензойной кислоты — 1,4-бутандиол, позволяющий получать α -алкены с длиной цепи от 4 до 40.

2.2.8.2. Гидроформилирование

Из полученной при олигомеризации широкой фракции α -алкенов выделяют фракцию C_{10} – C_{14} и подвергают гидроформилированию для получения спиртов C_{11} – C_{15} . Используют кобальтовые катализаторы, модифицированные фосфорсодержащими лигандами, несмотря на то, что родиевые катализаторы обеспечивают более высокую производительность и высокую долю продуктов линейного строения (см. выше). Связано это, по-видимому, в первую очередь со способностью гидрокарбонильных комплексов кобальта катализировать изомеризацию внутренних алкенов в концевые (см. ниже).

2.2.8.3 Изомеризация

Эта стадия необходима для переработки фракций α -алкенов с длиной цепи больше C_{14} и меньше C_{10} . Эти фракции подвергаются изомеризации, связанной с изменением положения двойной связи, то есть концевые алкены превращаются в алкены с внутренними двойными связями. В качестве катализаторов этой трансформации используют щелочи. В процессе фирмы «Шелл» применяют гранулы оксида магния.

2.2.8.4. Метатезис

Реакция диспропорционирования алкенов, открытая сотрудниками фирмы «Филипс Петролеум» Р. Бэнксом и Д. Бэйли в 1964 г., первоначально предназначалась для превращения избыточного количества пропилена, не находившего применения, в дефицитные 2-бутен и этилен:



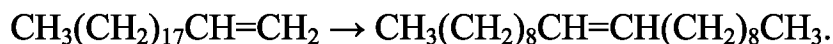
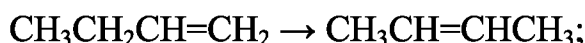
Впоследствии реакция нашла применение в основном и тонком органическом синтезе. Но самое масштабное ее использование связано с превращением внутренних алкенов в SHOP процессе фирмы «Шелл».

2.2.8.5. Технология SHOP-процесса

Объединение четырех перечисленных стадий в одну технологическую схему составляет суть процесса производства высших жирных спиртов фирмы «Шелл» (рис. 26). Олигомеризация этилена в растворе никелевых комплексов в двухфазной системе позволяет получить широкую фракцию α -алкенов с четным числом атомов от 4 до 40, которая делится в подсистеме разделения на три фракции:

- а) низкомолекулярные алкены с длиной углеродной цепи от 4 до 8;
- б) целевая фракция $C_{10}-C_{14}$, непосредственно поступающая на стадию гидроформилирования;
- в) высокомолекулярные алкены $C_{16}-C_{40}$.

Фракции а) и в) поступают на стадию изомеризации, продуктами которой являются внутренние алкены. Например:



Внутренние алкены направляют в реактор метатезиса, где они подвергаются диспропорционированию. Результативная часть этих превращений приводит к образованию внутренних алкенов с длиной углеводородной цепи в пределах 10–14 атомов углерода:



Продукты метатезиса возвращают в подсистему разделения и выделяют фракции а) — в). Фракцию б), теперь представляющую собой смесь внутренних и терминальных линейных алкенов, подвергают гидроформилированию. Поскольку гидроформилирование внутренних алкенов в выбранных условиях не происходит, а гидроформилирование терминальных алкенов происходит быстро, то равновесие реакции изомеризации, протекающей в тех же условиях, смещается в сторону синтеза терминальных алкенов. Гидроформилирование с одновременным гидрированием продуктов оксосинтеза приводит к целевым продуктам — линейным первичным спиртам $C_{11}-C_{15}$. Таким образом, указанные вещества являются единственным продуктовым потоком, выходящим из химико-технологической системы (рис. 26).

В некоторых вариантах этого процесса проводят дополнительно стадию метатезиса с участием внутренних алкенов с длиной углеродной цепи более 14 и дополнительно вводимого этилена для интенсификации производства целевых продуктов.

При необходимости система может быть перепрограммирована на выпуск спиртов C_7-C_{13} , необходимых для производства пластификаторов, или на выпуск α -олефинов, используемых для производства полиэтилена низкой плотности. То есть процесс SHOP достаточно гибкий и может быть использован для получения различных продуктов в зависимости от быстро изменяющихся потребностей рынка.

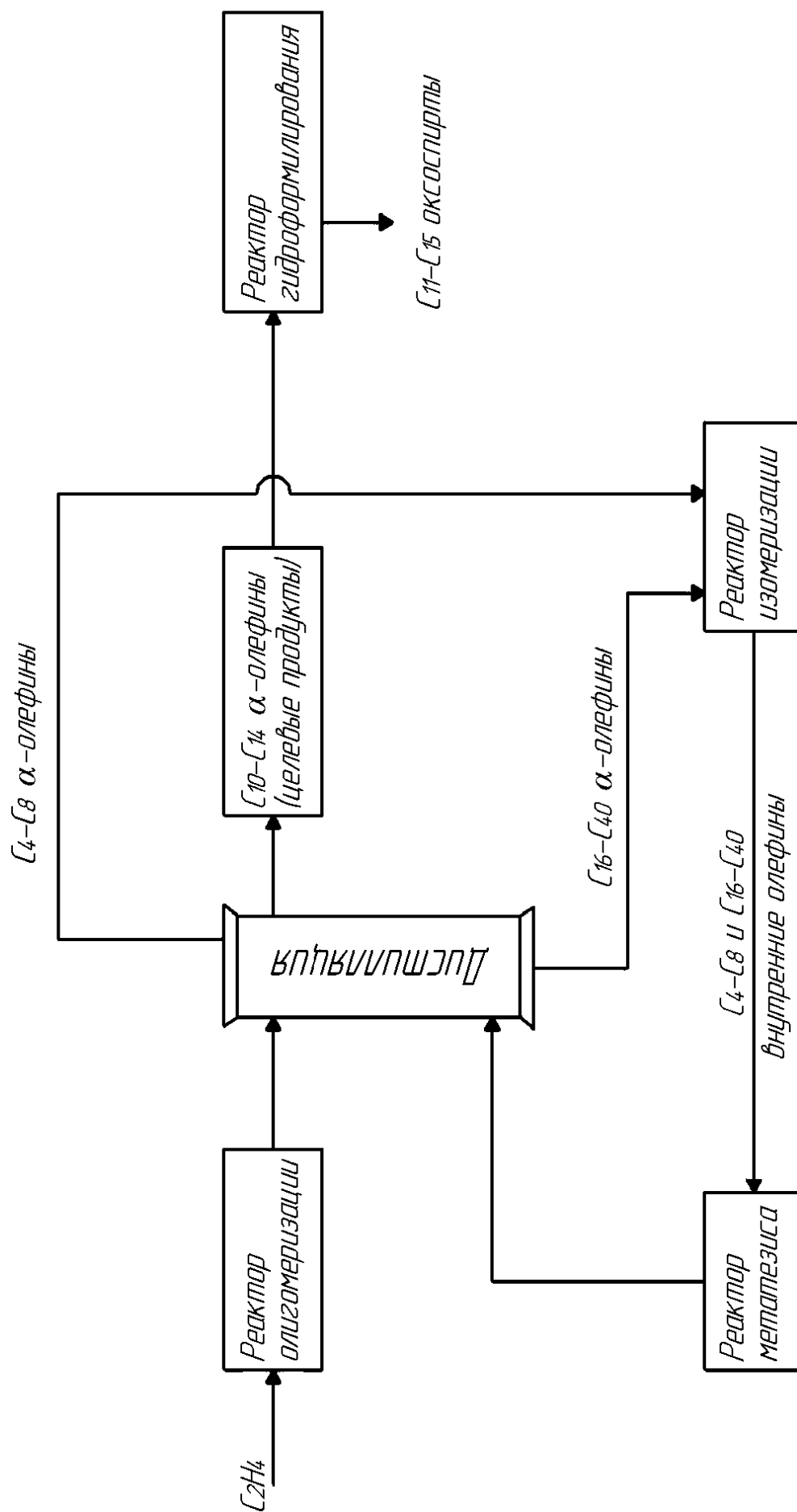


Рис. 26
Схема технологии SHOR-процесса фирмы «Шелл»

Заканчивая обсуждение проблем гомогенного металлокомплексного катализа, необходимо отметить, что гомогенный катализ занимает относительно скромное место в числе промышленных каталитических процессов. Это связано в основном с большей технологичностью гетерогенно-каталитических процессов (простота отделения продуктов от каталитической системы). Тем не менее есть десятки промышленных гомогенно-каталитических процессов, для которых пока не удалось разработать конкурентоспособные гетерогенные катализаторы, в том числе процессы, описанные выше. Кроме того, гомогенный катализ обладает одним важным преимуществом — в гомогенно-каталитических процессах доступнее информация о детальном (стадийном) механизме образования продуктов из исходных реагентов. Главными причинами этого являются, по-видимому, относительная простота механизмов реакций, связанная с однородностью фазы, в которой протекает процесс, и возможность эффективного использования хорошо отработанных инструментальных методов исследования жидкофазных реакций (ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрия, все виды хроматографии). Это позволяет использовать информацию о стадиях, для которых имеются достаточные с точки зрения исследователя данные, для выдвижения гипотез о механизме гетерогенно-каталитических процессов. Такие гипотезы после их проверки могут быть основой для разработки содержательных кинетических моделей и углубления представлений о механизме гетерогенно-каталитических процессов.

Использованная и рекомендуемая литература

1. Катализ в промышленности / под ред. Б. Лича. — М. : Мир, 1986. — Т. 1, 2.
2. Catalysis by metal complexes / Ed. D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze. — Springer, 2006. — V. 30. — Catalyst separation, recovery and recycling. Chemistry and process design.
3. Мусеев, И. И. π -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. — М. : Наука, 1970.
4. Ганкин, В. Ю. Технология оксосинтеза / В. Ю. Ганкин, Г. С. Гуревич. — Л. : Химия, 1981.
5. Beller, M., Cornils, B., Frohning, C. D., Kohlpaintner, C. W. // J. Mol. Catal. A. — 1995. — V. 104. — P. 17–85.
6. Jones, J. H. // Platinum Metals Rev. — 2000. — V. 44. — № 3. — P. 94–105.
7. Weissermel, K. Industrial organic chemistry / K. Weissermel, H. J. Arpe. — Weinheim : VCH, 1997. — 464 p.
8. Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. — М. : Мир, 1981. — 551 с.

ЧАСТЬ II

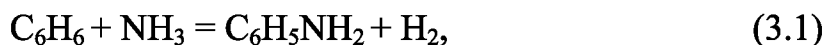
ГЕТЕРОГЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

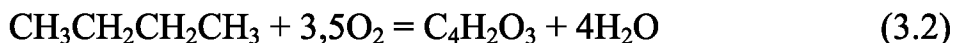
3.1. Термодинамика, кинетика, катализ

В первой части настоящего пособия даны определения и подробно рассмотрена роль катализатора в осуществлении химической реакции (процесса). Здесь отметим только важность селективного (или избирательного) увеличения скорости целевой реакции, по которой образуется вещество, представляющее главный с точки зрения практики интерес, то есть одного из многих, как правило, возможных направлений превращения реагентов.

Напомним читателю, что катализ — явление кинетическое, и с помощью катализаторов можно влиять на скорость только термодинамически разрешенных реакций. Термодинамика дает ответ на вопрос, *как далеко может пройти конкретная химическая реакция*, то есть возможна ли она в принципе, и если «да», то каким окажется состав продуктов реакции, например, между бензолом и аммиаком, и, в частности, получится ли в заметных количествах анилин в соответствии с реакцией (3.1):



а при взаимодействии между *n*-бутаном и кислородом будет ли образовываться малеиновый ангидрид ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) (3.2):



при умеренных температурах (предположим 300–500°C) и давлениях (предположим 1–100 атм)? Полученные с помощью термодинамических расчетов ответы не зависят от путей превращений, которые обычно называют механизмами реакций, а определяются только термодинамическими свойствами исходных и интересующих нас продуктов реакции при заданных температурах, концентрациях с учетом их фазового состояния. Оказывается, что первая из этих реакций невозможна, хотя ее реализация очень заманчива с практической точки зрения. Термодинамические расчеты показывают, что изменение свободной энергии (энергии Гиббса) положительно и весьма велико, поэтому равновесный выход анилина близок к нулю.

В настоящее время основная технология получения анилина из бензола и аммиака включает следующие стадии: гетерогенно-каталитическое окисление аммиака до оксидов азота, получение на их основе азотной кислоты, гомогенно-каталитическое нитрование бензола до нитробензола и гетерогенно-каталитическое восстановление последнего водородом. Все перечисленные реакции термодинамически и кинетически практически необратимы. Фактически в этой последовательности технологических стадий реализуется итоговое уравнение



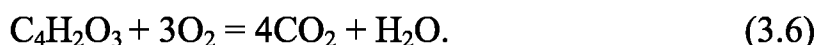
Необратимость процесса, который оно описывает, определяется образованием четырех молекул воды на одну молекулу анилина. Говоря языком термодинамики, сопряжение реакций превращения водорода и кислорода в воду с

превращением бензола и аммиака в анилин позволило сделать последнее термодинамически разрешенным, хотя вышеуказанная цепочка не включает ни прямого взаимодействия бензола с аммиаком, ни окисления водорода кислородом.

Таким образом, используя возможности катализа, можно найти путь, позволяющий с достаточной селективностью получать необходимые продукты из имеющегося сырья, даже в случаях, когда прямое взаимодействие реагентов термодинамически запрещено. Термодинамически возможно прямое окислительное амминирование бензола (3.4), но пока что нет активных и (что самое главное) селективных катализаторов для такого процесса.



Реакция окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид, наоборот, возможна, хотя с позиций термодинамики самым выгодным является окисление *n*-бутана и малеинового ангидрида до диоксида углерода и воды ((3.5), (3.6)):



Этот вывод не зависит от того, каким путем образуются продукты полного окисления — непосредственным окислением бутана или через образование малеинового ангидрида, монооксида углерода и т. д., поскольку термодинамическая возможность реакции зависит от начального и конечного состояния системы, а не от пути перехода из одного состояния в другое.

Это, в свою очередь, означает, что если смесь *n*-бутана с кислородом, по составу отвечающая стехиометрии реакции (3.2), нагреть до указанных выше температур, то в конце концов (при больших временах контакта) в реакционном объеме образуется только смесь диоксида углерода, воды и избыточного против стехиометрии (3.5) исходного вещества (*n*-бутана).

На вопрос, *с какой скоростью будет достигаться это конечное состояние*, отвечает кинетика. Возможно, в частности, что реакция (3.2) идет со значительно большей скоростью, чем (3.5) и (3.6). Тогда при малых временах контактирования продукты реакции будут содержать в основном малеиновый ангидрид, а не оксиды углерода. Если созданный природой механизм взаимодействия *n*-бутана с кислородом таков, что скорость реакции (3.2) много меньше скоростей реакций (3.5) и (3.6) (а это именно так), то и при «малых» и при «больших временах» будут образовываться только диоксид углерода и вода. Можно ли в этом случае «поправить» природу? Опыт показал, что ответ на этот вопрос положителен — для этого надо придумать и создать новый путь образования малеинового ангидрида, что можно сделать, внося в систему что-то новое, например твердое тело. Если свойства этого твердого тела таковы, что по крайней мере одно из исходных веществ образует с ним промежуточное химическое соединение, которое способно в тех же условиях достаточно быстро превращаться в малеиновый ангидрид, то появляется новый путь для реакции (3.2). Если этот путь окажется более быстрым, чем пути образования диоксида углерода и воды, а также иных возможных продуктов реакции (кротонового

альдегида, фурана, тетрагидрофурана и ряда других), то такое твердое тело мы можем назвать селективным катализатором процесса окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид.

Каким же свойством в первую очередь должен характеризоваться созданный природой каталитический путь в сравнении с некаталитическим превращением в газовой фазе?

Предположим, что наблюдаемая кинетика реакции описывается в обоих случаях одинаковыми по форме кинетическими уравнениями, например степенными:

$$r_{\text{кат}} = k_{\text{кат}} C^n \text{ и } r_{\text{нкат}} = k_{\text{нкат}} C^n,$$

а температурная зависимость констант скоростей подчиняется уравнению Аррениуса

$$k_{\text{кат}} = k_{\text{кат}}^0 \exp(-E_{\text{кат}} / RT) \text{ и } k_{\text{нкат}} = k_{\text{нкат}}^0 \exp(-E_{\text{нкат}} / RT).$$

Вначале дадим разумную оценку величинам предэкспоненциальных множителей k^0 , т. е. максимальных (их можно назвать «абсолютными») скоростей, когда энергии активации близки к нулю: $E = 0$ в первом и во втором случаях.

Согласно теории активных соударений предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса численно равен общему числу соударений (следует из кинетической теории газа), умноженной на так называемый «стерический фактор», который учитывает необходимую геометрию (взаимное расположение) соударяющихся частиц. Обычно полагают, что его величина не слишком (не более чем на порядок) отличается от единицы. Число соударений одной молекулы, например азота или кислорода, при нормальных условиях (273 К, 0,1 МПа) равно $8,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Следовательно, общее число соударений в 1 см^3 равно:

$$Z = [(6,03 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}) / 22400 (\text{см}^3/\text{моль})] \cdot 8,6 \cdot 10^9 (\text{с}^{-1}) = \\ = 2,310^{29} \text{ соударений в см}^3 \text{ в секунду.}$$

С учетом «стерического фактора», учитывающего, что не каждое столкновение молекул приводит к химическому превращению, примем для газовой некаталитической реакции $k_{\text{нкат}}^0 \approx 10^{29} \text{ молекул/см}^3 \cdot \text{с}$.

Теперь рассмотрим реакцию, протекающую также в 1 см^3 на гранулах катализатора в форме пористых шаров радиусом 10^{-1} см (также в нормальных условиях). Примем, что порозность слоя (т. е. доля объема, не занятого катализатором) равна 0,5. Тогда объем всех гранул в 1 см^3 слоя равен $0,5 \text{ см}^3$, их количество:

$$0,5 \frac{\text{см}^3}{\frac{4}{3} \pi 10^{-3} \frac{\text{см}^3}{\text{шар}}} = 120 \text{ гранул,}$$

а наружная поверхность:

$$4\pi 10^{-2} \frac{\text{см}^2}{\text{шар}} = 16 \text{ см}^2.$$

Также согласно кинетической теории газа число соударений таких молекул, как азот, при нормальных условиях с 1 см^2 поверхности (эти соударения и определяют давление газа) равно примерно $10^{23} \frac{\text{ударов}}{\text{с}}$ или, в пересчете на всю

поверхность гранул, в 1 см^3 $k_{\text{кат}}^0 \approx 10^{24} \frac{\text{ударов}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$. Максимальная скорость реакции не может превышать эту величину, поскольку молекула газа-реагента должна «влететь» внутрь границы гранулы, в том числе и пористой структуры катализатора.

Если скорость реакции в присутствии катализатора выше, чем в его отсутствии, то необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{нкат}}} = \frac{k_{\text{кат}}^0}{k_{\text{нкат}}^0} \cdot (\exp(E_{\text{нкат}} - E_{\text{кат}}) / RT) = 10^{-5} \cdot (\exp(E_{\text{нкат}} - E_{\text{кат}}) / RT) \geq 100.$$

Отсюда для $RT = 2265 \text{ Дж/моль}$ (нормальные условия, $T = 273^\circ\text{C}$) разница в энергиях активации составляет около 36 кДж/моль , а при 500 К — $RT = 4155 \text{ Дж/моль}$, и разница составляет 67 кДж/моль .

Следовательно, одним из преимуществ каталитического пути превращений в сравнении с некаталитическим является то, что первый путь реакции (механизм с участием катализатора) включает элементарные стадии с более низкими энергетическими барьерами (табл. 14). Более низкие барьеры чаще всего связаны не только с различием величин наблюдаемых констант скоростей, но и с различием структуры кинетических уравнений, вытекающим из принципиально разных механизмов реакции.

Таблица 14

Сравнение величин энергий активаций реакций в присутствии ($E_{\text{кат}}$) и отсутствии ($E_{\text{нкат}}$) катализаторов [3.1]

Реакция	$E_{\text{нкат}}$, кДж/моль	$E_{\text{кат}}$, кДж/моль	Катализатор
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	105	Au
		59	Pt
$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	245	121	Au
		134	Pt
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	224	144	Пары I_2

3.2. Какой катализ можно называть гетерогенным

К гетерогенному катализу относят процессы в гетерофазных системах, в которых катализаторы и реагенты разделены фазовой границей, на поверхности которой идет каталитический процесс. При этом в случае твердого катализатора реагенты могут находиться в следующих агрегатных состояниях:

- твердый катализатор — жидкие реагенты (например, изомеризация алканов в нефтеперерабатывающей промышленности);
- твердый катализатор — газообразные реагенты (многочисленные процессы химической и нефтехимической отраслей промышленности, являющиеся предметом рассмотрения в настоящем пособии, решение задач экологии);
- твердый катализатор — жидкие и газообразные реагенты (например, гидрирование в процессах нефтехимической промышленности, проведение процесса Фишера — Тропша в жидкой фазе).

3.3. Основные требования к промышленным гетерогенным катализаторам и носителям

Общие требования ко всем промышленным катализаторам описаны ранее (см. часть 1, глава 1). Здесь приведены специфические требования к гетерогенным катализаторам и носителям.

На первый взгляд сформулированные требования очевидны и просты. На практике, однако, при желании их выполнить разработчик катализатора сталкивается с необходимостью найти компромисс между различными, иногда противоречащими друг другу требованиями.

3.3.1. Химические требования

- Легкая регенерируемость катализаторов и носителей.

Эффективные катализаторы, которые в условиях реакции теряют активность из-за блокировки поверхности прочно адсорбирующимися веществами, должны выдерживать многократную полную или частичную регенерацию. Например, современные катализаторы каталитического крекинга закоксовываются в течение секунд и по очевидным причинам должны выдерживать быстрое восстановление активности десятки и сотни тысяч раз (катализаторы крекинга подвергаются окислительной регенерации воздухом с выжигом кокса при температурах порядка 600–650°C).

Нанесенные катализаторы могут быть регенерированы путем смыва и повторной пропитки носителя активными компонентами (разумеется, в тех случаях, когда дезактивация — медленный процесс).

- Термическая стабильность катализаторов.

Это важное требование для катализаторов экзотермических процессов, поскольку из-за неоднородностей, образовавшихся при загрузке катализатора или в ходе его эксплуатации (например, разрушения гранул), в слое могут возникнуть местные перегревы. Термическая стойкость катализатора требуется и в случаях, если по технологии процесса он подвергается окислительной регенерации, т. е. многократным нагревам и охлаждениям и сопутствующим этим процессам расширению и сжатию в ограниченном пространстве трубок реактора. Одним из способов повышения термической стабильности катализаторов является использование для их изготовления термостойкого носителя.

- Однородность гранул катализаторов и носителей.

Производство большинства катализаторов и носителей — периодический и нестационарный процесс с механическим переносом промежуточных продуктов из одного аппарата в другой. Они готовятся порциями («операциями»), размер которых определяется объемами используемых аппаратов (пропиточными емкостями, сушильными и прокалочными печами и т. п.). Если из-за нарушения технологии или в силу ее несовершенства отдельные операции отличаются друг от друга, то усреднить полученный в них продукт практически невозможно — твердые сыпучие материалы, в отличие от жидких и газообразных, плохо перемешиваются. Неоднородность катализатора приводит к неоднородности его загрузки в реакторе, что снижает производительность и избирательность процесса.

- Стойкость катализаторов к отравлению «ядами».

Некоторые виды сырья содержат в виде примесей в своем составе вещества, обычно называемые «ядами», которые взаимодействуют с компонентами катализатора и быстро подавляют его активность. Естественно, что такие пары «катализатор — сырье» не могут использоваться промышленностью. Классическим примером решения этой проблемы является переход на использование в качестве сырья для производства метанола природного газа и разработка эффективной технологии его очистки от серосодержащих соединений, позволившей заменить высокотемпературные (350–400°C) цинк-хромовые катализаторы, работающие при высоких давлениях (300–400 ата) и устойчивые в присутствии соединений серы, на более избирательные низкотемпературные (220–280°C) цинк-медные катализаторы, работающие при низких давлениях (35–100 ата).

3.3.2. Механические требования

- Малое гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Это важное требование к катализатору. Для процессов, проводимых под повышенным давлением, большое сопротивление реактора приводит к увеличению затрат на компримирование. Для процессов при атмосферном давлении (давление на входе 1,6–1,7 атм) сопротивление реактора ограничено тем, что общее гидравлическое сопротивление установки не может быть больше 0,6–0,7 атм, а сопротивление реактора — больше 0,2–0,3 атм (если не применять на выходе из установки вакуум-насосы, что тоже ухудшает экономику процесса). Для того, чтобы уложиться в это ограничение, необходимо либо снижать линейную скорость ω либо увеличивать размеры гранул d (как известно, в условиях турбулентного потока $\Delta P \sim \omega^2/d$). Уменьшение линейной скорости при заданном условном времени контакта τ ($\tau = \omega/l$, l — длина слоя катализатора, или, что то же самое, $\tau = V_{\text{кат}}/W$, где $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора, загруженного в реактор, W — объемный расход исходной реакционной смеси) приводит к уменьшению длины слоя l . Для достижения требуемой производительности реактора оказывается необходимо увеличивать его диаметр, что может быть затруднено из-за, например, невозможности транспортировки с завода-изготовителя. Кроме того, увеличение размеров гранул требует оптимизации пористой структуры катализатора или носителя. На практике этот вопрос реша-

ется подбором подходящей формы гранул, например колец, «звездочек», «колес железнодорожного вагона», «барабана шестизарядного нагана», сотовые катализаторы и т. д., которые в производстве более дорогие, чем простые экстрадаты.

- Оптимальная пористая структура катализаторов и носителей.

Пористая структура играет важнейшую роль в достижении высокой активности и избирательности катализатора. Для реакций, протекающих по последовательной схеме, в которых промежуточный продукт является целевым, переход во внутридиффузионную область означает наряду со снижением активности также уменьшение избирательности. Для гранул размера 0,5–0,7 см и выше, как правило, оптимальна бидисперсная глобулярная структура: наличие крупных пор с диаметром порядка 10^{-4} см (10 000 Å) и выше, образованных пространством между глобулами того же размера, и мелких пор с диаметром порядка 10^{-6} см (100 Å), образующихся внутри этих глобул. В крупных порах имеет место объемный механизм диффузии (т. е. диффундирующие молекулы чаще соударяются между собой, чем со стенками пор), в мелких — так называемый кнудсеновский механизм диффузии, при котором диффундирующие молекулы, наоборот, чаще соударяются со стенками пор. Понятно, что чем больше столкновений — тем медленнее скорость диффузии. Понятно также, что если в мелких порах молекулы сталкиваются со стенками чаще, чем с другими молекулами, то таких столкновений в единицу времени больше. Поэтому крупные длинные поры (так называемые «транспортные поры») обеспечивают достаточно быструю диффузию внутрь гранулы катализатора, а короткие мелкие — обеспечивают его высокую активность за счет много большей поверхности при примерно одинаковом объеме мелких и крупных пор.

Граница между молекулярным (объемным) и кнудсеновским механизмами диффузии зависит от условий проведения реакции — температуры и давления — и определяется длиной свободного пробега молекул, которая согласно кинетической теории газов прямо пропорциональна температуре и обратно — давлению и сечению молекулы. Для оценки этой границы необходимо помнить, что согласно этой же теории объемный коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре в степени 1,5 и обратно пропорционален давлению и квадратному корню из молекулярной массы. Кнудсеновский коэффициент диффузии, в свою очередь, прямо пропорционален радиусу капилляра (в нашем случае — среднему радиусу поры) и корню квадратному из отношения температуры и молекулярной массы и не зависит от давления. При атмосферном давлении и комнатной температуре длина свободного пробега — величина порядка 10^{-5} см (1000 Å) (для азота, например, $9 \cdot 10^{-6}$ см). Синтез аммиака по традиционной технологии проводят при температурах 430–530°C и давлениях 220–250 атм. В этих условиях длина свободного пробега молекул равна ~ 10 Å, т. е. даже в микропорах механизм диффузии — объемный.

- Прочность гранул катализаторов и носителей.

Это требование возникает в связи с тем, что при транспортировке и загрузке в реактор катализатор может механически разрушаться. Если разрушенные при транспортировке гранулы можно и нужно перед использованием отде-

лить рассевом, то разрушенные при загрузке неминуемо попадают в реактор. В результате повышается гидравлическое сопротивление части слоя катализатора ($\Delta P \sim 1/d$), что, в свою очередь, приводит к уменьшению линейной, а следовательно, и объемной скорости в этой части слоя в $\sqrt{\Delta P}$ раз. Такие неоднородности понижают производительность реактора, а для последовательных реакций и избирательность процесса. Очевидно, что чем больше диаметр транспортных пор, тем меньше число контактов между глобулами в единице объема образованных из них гранул и тем ниже механическая прочность этих гранул.




Существует несколько способов повышения прочности гранул катализатора. Во-первых, это применение механически более прочных изделий, играющих роль носителей для активных составов катализаторов. Во-вторых, придание гранулам форм, уменьшающих их дробление при загрузке, например, путем ликвидации острых кромок.

Перечисленные выше требования относятся к промышленным гетерогенным катализаторам и частично к носителям для таких катализаторов. Существует, однако, одно требование, специфичное для носителей — они должны быть дешевыми, поскольку носители часто применяются в тех случаях, когда активный компонент катализатора очень дорог (например, платина, палладий, другие драгоценные металлы).

3.4. Общие представления о понятии «механизм гетерогенно-каталитической реакции»

Путь гетерогенно-каталитической реакции включает не менее двух стадий, поскольку вначале молекула исходного вещества должна адсорбироваться на поверхности, а затем молекула продукта должна с нее десорбироваться. На практике стадий значительно больше, к стадиям адсорбции и десорбции добавляются стадии взаимодействия адсорбированных частиц со свободными активными центрами и между собой, т. е. стадии образования продуктов реакции. В ходе этих превращений меняется характер взаимодействия адсорбированных частиц с поверхностью, образуются и превращаются координационные и p - и σ -металлоорганические соединения, разрываются и образуются связи в исходных веществах и продуктах реакции.

Единых требований к содержанию понятия «механизм реакции» нет, что естественно, поскольку задачи, решаемые при его формулировании, различны.

Так, в схеме механизма, предложенного в [3.2] для реакции окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид (3.2), катализируемый контактами на основе пентаоксида ванадия, и рассчитанного квантово-химическим методом DFT (теория функционала плотности), рассмотрена термодинамика одноэлектронных стадий превращения только органических фрагментов (см. рис. 27), энергии разрыва и образования связей). На этой схеме  обозначает молекулу *n*-бутана,  — бутена-2,  — бутадиена-1,3 и т. д.

Над стрелками указаны полученные расчетом для реакций в газовой фазе энергии отрыва атомов водорода от нейтральных молекул или радикалов (со

знаком «+», эндотермические стадии) и энергии, выделяющиеся в результате присоединения гидроксильных групп к промежуточным соединениям и веществам (со знаком «-», экзотермические стадии). В предложенной схеме механизма отсутствуют какие-либо предположения о путях образования основных побочных продуктов реакции — оксидов углерода — (3.5) и (3.6).

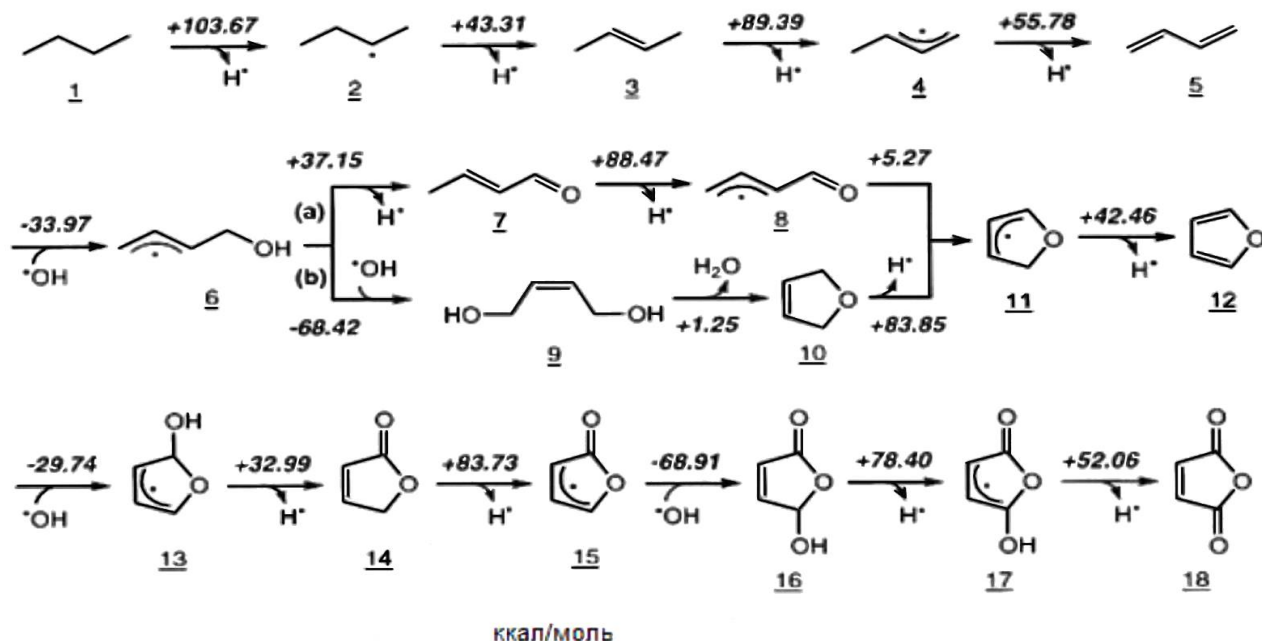


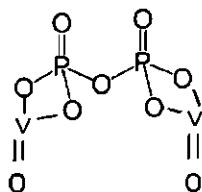
Рис. 27

Энергии разрыва и образования связей в предполагаемом механизме превращения *n*-бутана в малеиновый ангидрид [3.2]

Нетрудно видеть, что механизм (рис. 27) — одноэлектронный, он включает стадии образования и превращения радикальных частиц, что в условиях гетерогенного катализа маловероятно — активные радикальные частицы легко могут взаимодействовать со свободными валентностями поверхностных активных центров, образуя прочные химические связи, например гидроксильные группы OH. Взаимодействие всех органических фрагментов и стабильных молекул с различными центрами на поверхности катализаторов, естественно, приводит к изменению термодинамических характеристик всех одноэлектронных стадий и сопровождается в окислительных процессах изменением степеней окисления металлосодержащих центров.

Для того чтобы *n*-бутан превратился в малеиновый ангидрид, необходимо оторвать восемь атомов водорода и присоединить три атома кислорода. По мнению авторов этого механизма, превращение углеводорода начинается с отрыва метиленового атома водорода (сравните структуры 1 и 2 схемы). Как будет показано в дальнейшем, это действительно наиболее вероятная первая стадия, причем, и это видно из приведенных энергетических параметров, наиболее вероятно, что эта стадия определяет скорость реакции, т. е. является медленной и, возможно, лимитирующей (сравните энергии отрыва атомов водорода от бутана в стадиях 1–4).

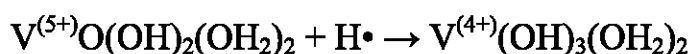
Принято считать, что активным компонентом этого катализатора является пирофосфат ванадила [(VO)₂P₂O₇] [3.3, 3.4].



Видно, что степень окисления ванадия в этом соединении — 4+. Известно, что в процессе окисления *n*-бутана ванадий в катализаторе в степени окисления 4+ частично окисляется до ванадия 5+ и частично восстанавливается до ванадия 3+. В предположении, что роль ванадия в разных степенях окисления верна, становится понятной возможность протекания, например, первой стадии окисления — отрыва метиленового водорода от *n*-бутана. Если эта стадия протекает на модельном кластере состава $V^{(5+)}O(OH)_2(OH_2)_2$, то ее эндотермика составит 22 ккал/моль (103,67–81,65 ккал/моль), что близко к наблюдаемой энергии активации реакции:



(отрыв водородного радикала) $\Delta H_1 = 103,67$ ккал/моль;



(присоединение водородного радикала) $\Delta H_2 = -81,65$ ккал/моль.

Стадии отрыва трех остальных атомов водорода с образованием адсорбированного бутадиена-1,3 (стадии 2–4 на рис. 27) ожидаемо более быстрые, чем первая.

Сходные представления о роли терминального кислорода, связанного двойной связью с катионом ванадия, в окислении *n*-бутана высказаны в [3.5].

Обратим внимание на то, что постулированный цикл не содержит стадий, приводящих к внедрению атомарного или молекулярного кислорода в молекулы продуктов.

Обычно используют два метода изображения механизмов гетерогенно-каталитических реакций:

а) активный центр на поверхности обозначают буквами *Z*, *S* или звездочкой *, без указания химической природы и состава активного центра;

б) полностью изображают поверхностные интермедиаты. Так, например, один из механизмов парового риформинга метана на никелевых катализаторах ((3.7), (3.8)) [3.6] представлен на рисунке 28.



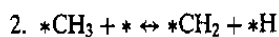
В литературе модели этого типа принято называть микрокинетическими. В таких моделях обычно представляют набор стадий, через которые из исходных веществ образуются продукты реакции (в данном случае — водород, монооксид и диоксид углерода). Для каждой из этих стадий, за исключением 8 и 9, предложены константы скоростей стадий в форме уравнения Аррениуса. Для большинства констант предэкспоненциальные множители рассчитаны по теории абсолютных скоростей реакции, а энергии активации получены из экспериментальных данных. Вместе с предположением об однородности или неоднородности поверхности ка-

тализатора и при условии использования принципа квазистационарности Боденштейна для промежуточных веществ предложенная модель позволяет рассчитывать скорость реакций (3.7) и (3.8) в стационарных и нестационарных условиях их проведения, что является основной задачей химической кинетики. Энергии активации рассчитывают также квантово-химическими методами и корректируют по результатам кинетического эксперимента.



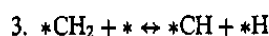
$$k_{+1} = \frac{1.55 \times 10^7 \text{ molec.}}{\text{bar} \cdot \text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-53.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$k_{-1} = \frac{2.50 \times 10^{10} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-95.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$k_{+2} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-115.4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$k_{-2} = \frac{2.00 \times 10^{12} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-75.4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$k_{+3} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-102.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$k_{-3} = \frac{2.00 \times 10^{12} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-84.7 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



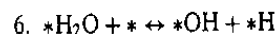
$$k_{+4} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}}$$

$$k_{-4} = \frac{2.00 \times 10^{12} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-64.4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$k_{+5} = \frac{1.78 \times 10^6 \text{ molec.}}{\text{bar} \cdot \text{site} \cdot \text{s}}$$

$$k_{-5} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-64.4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



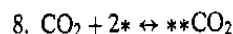
$$k_{+6} = \frac{4.15 \times 10^7 \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}}$$

$$k_{-6} = \frac{3.08 \times 10^{11} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-32.2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

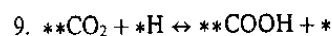


$$k_{+7} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-65.5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

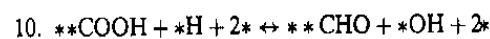
$$k_{-7} = \frac{2.12 \times 10^{19} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \left(\frac{1}{T}\right)^{3.033} \exp\left(\frac{-90.3 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



in equilibrium

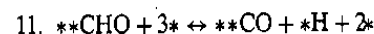


in equilibrium



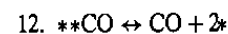
$$K_8 K_9 k_{+10} = \frac{34,400 \text{ molec.}}{\text{bar} \cdot \text{site} \cdot \text{s}} \left(\frac{1}{T}\right)^{.968} \exp\left(\frac{+50.0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$k_{-10} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}}$$



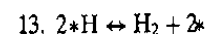
$$k_{+11} = \frac{5.14 \times 10^9 \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}}$$

$$k_{-11} = \frac{1.00 \times 10^7 \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-23.0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$k_{+12} = \frac{5.00 \times 10^{12} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-115.0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$k_{-12} = \frac{1.00 \times 10^8 \text{ molec.}}{\text{bar} \cdot \text{site} \cdot \text{s}}$$



$$k_{+13} = \frac{1.00 \times 10^{13} \text{ molec.}}{\text{site} \cdot \text{s}} \exp\left(\frac{-95.0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$k_{-13} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ molec.}}{\text{bar} \cdot \text{site} \cdot \text{s}}$$

Рис. 28

Микрокинетический механизм рифоринга метана [3.6]:

molec — молекула, site — (активный) центр (поверхности), bar — бар (атмосфера), s — секунда, mol — моль, * — обозначение активного центра поверхности, \leftrightarrow — символ обратимости стадии, k_{+i} , k_{-i} — константы скорости стадий в прямом и обратном направлениях.

Анализ вероятных вариантов механизма превращений, подобных представленным на рисунке 27 и 28, необходим уже на начальных стадиях разработки новых или совершенствования существующих катализаторов. Результаты такого анализа могут позволить сформулировать требования к химическому составу и структуре эффективного катализатора. Кинетические модели, аналогичные приведенной на рисунке 28, требуются на заключительных стадиях разработки процесса, главным образом при выборе типа каталитического реактора, его конструкции и оптимальных условий эксплуатации.

3.5. Экспериментальные методы исследования гетерогенных катализаторов

3.5.1. Лабораторные кинетические методы [3.7, 3.8]

В определение катализа входят слова «ускорение превращения» или «ускорение реакции». Поэтому основными методами исследования катализаторов являются кинетические. Они используются в случаях, когда необходимо получить кинетическую модель реакции или провести испытание катализатора на его активность и селективность (избирательность). Рассмотрим их в последовательности: нестационарные методы, стационарные методы, изотопные методы, термодесорбционные методы. Прежде чем переходить к рассмотрению конкретного аппаратного оформления этих методов, напомним читателю определение понятия «скорость химической реакции».

Скорость химической реакции по веществу (именно эта величина имеет строгий физический смысл) — это изменение количества вещества n (выраженное в молях или в кратных им единицах) в единицу времени t в единице реакционного пространства V . Математически это определение записывается следующим образом:

$$r = \pm \frac{\partial n}{\partial t \partial V}. \quad (3.9)$$

Под реакционным пространством надо понимать объем раствора (для жидкофазных реакций) или часть объема реактора (для гетерогенных реакций), содержащую катализатор (в зависимости от решаемых задач под реакционным пространством понимают также объем, вес или поверхность катализатора). Время t — это астрономическое время проведения измерения.

Из физических соображений, если dn — это изменение количества исходного вещества, то скорость будет отрицательна, если dn — это изменение количества продукта, то скорость будет положительна. Скорость реакции (r) всегда положительна и связана со скоростями по веществам уравнением

$$r = r_i / \beta_i,$$

где β_i — стехиометрический коэффициент i -го вещества в уравнении реакции (для реагентов $\beta_i < 0$, а для продуктов $\beta_i > 0$).

3.5.1.1. Нестационарные кинетические методы

К таким методам относятся измерения, проводимые в закрытых (периодических — batch), полужакрытых (полупериодических — semi-batch) и импульсных (pulsed) реакторах.

Простейшим периодическим (или статическим) реактором является закрытая колба (стеклянная или металлическая) с мешалкой. Отсчет начала реакции начинают либо после внесения в колбу последнего сырьевого реагента, либо после внесения катализатора, либо после нагрева до заданной температуры. В ходе реакции меняются количества всех участников реакции, кроме инертных. Непрерывно (например, методом ИК-спектроскопии) или периодически (например, хроматографически) анализируют состав реакционной смеси (полный или частичный). В результате получают зависимость состава от времени, а поскольку реакционный объем, как правило, в такого типа реакторах не меняется во времени, полученная зависимость является зависимостью количеств участников реакции от времени. Для этих условий уравнение (3.9) переходит в (3.10):

$$r = \pm \frac{dn}{Vdt}, \quad (3.10)$$

или, поскольку $n/V = c$ — концентрация, (3.10) трансформируется в (3.11):

$$r = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (3.11)$$

Выражение (3.11) означает, что скорость реакции одинакова во всем объеме реактора с интенсивным перемешиванием (тип — «идеальное смешение»), но зависит от астрономического времени.

В случае полупериодического реактора, в отличие от периодического, некоторые участники реакции непрерывно вводятся в реактор либо из него выводятся. Например, если при дегидрировании циклогексана образующийся водород выводится из реактора и если его содержание в выводимом потоке измеряется, то при известной стехиометрии процесса количество выведенного водорода может использоваться для определения количества образовавшегося бензола. При проведении реакции гидрирования бензола в реактор подают водород, и его поток служит мерой количества превратившихся исходных веществ.

В обоих типах реакторов результатом измерения является зависимость $c = c(t)$, где t — астрономическое время. Ее обработка может быть проведена двумя способами. Первый из них состоит в том, что постулируют вид кинетического уравнения, которое подставляют в (3.11) вместо r и полученное после интегрирования (аналитического или численного) выражение сравнивают с экспериментальной кривой. В процессе этого сравнения подбирают «оптимальные» параметры кинетического уравнения (константы скорости и равновесия, порядки по концентрациям участников реакции), наилучшим образом согласующие эксперимент с его описанием. Второй способ состоит в графическом или численном дифференцировании зависимости $c = c(t)$. В результате получают зависимости $r = r(t)$ для участников реакции, от которых легко перейти к зависимостям вида $r = r(c)$. Это позволяет найти вид кинетического уравнения и после этого подобрать значения его параметры. Выбор между этими возмож-

ностями определяется характером экспериментальных данных: если их разброс вокруг гладкой зависимости $c = c(t)$ большой, то лучше пользоваться первым способом, если маленький — то вторым.

Аппаратурное оформление импульсного метода выглядит следующим образом. Через трубку с катализатором продувают поток инертного, т. е. не адсорбирующегося и не участвующего в реакции газа, например азота или гелия. На короткое время (обычно 1–2 с) поток инертного газа заменяют потоком исходных реагентов. На выходе из трубки анализируют продукты реакции.

При создании метода имели в виду следующие возможные преимущества: быстрое (и дешевое) тестирование множества образцов катализаторов и/или реализацию реакции в так называемом «хроматографическом режиме». Обе идеи оказались практически не реализуемы. При подборе катализаторов самое трудо- и времяемкое (и, следовательно, дорогое) — это их приготовление, а не тестирование. Кроме того, в этом случае нет уверенности, что тестирование проводится при стационарном состоянии катализатора. «Хроматографический режим», т. е. режим, когда один из продуктов реакции (например, водород при дегидрировании углеводородов) обгоняет за счет более слабой связи с поверхностью катализатора-адсорбента другие продукты реакции (тем самым отклоняя состав от равновесного), также не нашел практического применения, вероятно, из-за его низкой производительности.

При использовании нестационарных кинетических методов необходимо учитывать, что для того, чтобы на их основе можно было получить кинетическое уравнение для описания непрерывного стационарного процесса, необходимо проверить выполнимость условия квазистационарности по промежуточным веществам (так называемое «условие стационарности по Боденштейну $d\theta_i/dt = 0$, где θ_i — концентрация промежуточного вещества i). Выполнимость этого требования означает, что концентрации промежуточных веществ очень малы по сравнению с концентрациями реагентов и очень мало отличаются от тех, которые были бы, если бы существующий в данный момент состав реагентов сохранялся бесконечное время. В квазистационарном режиме скорости расходования реагентов равны скоростям образования продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов.

3.5.1.2. Псевдостационарные кинетические методы

Такие методы реализуются при исследовании процессов в непрерывных (continuous) реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора (fluid bed reactor) или в реакторах с движущимся потоком катализатора (moving bed reactor или riser reactor). В таких реакторах количество подвижного катализатора постоянно, а газ или жидкость подаются в него на проток. «Псевдостационарность» определяется тем, что из-за перемещения катализатора в переменном поле концентраций и температур его состояние может быть нестационарным относительно концентраций реагентов в данной точке реактора, что может приводить как к улучшению показателей процесса, так и к их ухудшению.

3.5.1.3. Стационарные кинетические методы

Стационарные кинетические методы применяют для изучения непрерывных процессов, протекающих в проточных по газу или жидкости реакторах типа «идеального вытеснения» или «идеального смешения». Катализатор в этих реакторах, как правило (основное исключение — жидкофазные процессы с суспензионными (slurry) реакторами), неподвижен (fix bed).

Реактор «идеального вытеснения» (plug flow reactor) представляет собой термостатированную трубку с катализатором, в которую непрерывно подается постоянный поток реагентов заданного состава. Через некоторое время, если катализатор не дезактивируется быстро в условиях реакции, состав выходящей из реактора смеси становится постоянным во времени, т. е. стационарным. Если скорость дезактивации катализатора за время испытания существенная, то необходимо проверять выполнимость условий квазистационарности. Предполагается, что в реакторе «идеального вытеснения» концентрации реагентов изменяются по длине реактора, но в каждом его поперечном сечении одинаковы (т. е. в них отсутствуют градиенты концентраций по диаметру реактора). Для этих условий выражение (3.9) (с учетом равенства $n/t = F$, где F — мольный поток по данному веществу) переходит в

$$r = \pm \frac{dF}{dV}. \quad (3.12)$$

Это выражение означает, что скорость реакции меняется по длине слоя катализатора (исключение — реакция нулевого порядка), но в каждой точке его поперечного сечения она одинакова (поскольку одинаков состав) и постоянна во времени. Уравнение (3.12) может быть преобразовано в (3.13):

$$r = \pm \frac{d(Wc)}{dV}, \quad (3.13)$$

где W — поток на входе в реактор, и если реакция идет без изменения числа молей, то $W = \text{const}$, и (3.13) преобразуется в (3.14):

$$r = \pm \frac{Wdc}{dV}. \quad (3.14)$$

Можно преобразовать уравнение (3.14) следующим образом: W ввести под знак дифференциала dV , и для потока получить $d(V/W) = d\tau$ — дифференциал времени контакта τ , или числитель и знаменатель поделить на сечение реактора и вместо W получить ω — линейную скорость потока, а вместо V — под дифференциалом длину слоя катализатора l .

В зависимости от величины загрузки катализатора или скорости потока на входе в проточные реакторы «идеального вытеснения» последние разделяют на дифференциальные и интегральные. В дифференциальных реакторах количество загружаемого катализатора и (или) скорости подачи реагентов выбирают таким образом, чтобы степень превращения (конверсия) реагентов не превышала 10–15%. В предположении о малом изменении концентрации исходных веществ по длине реактора и при отсутствии влияния продуктов реакции на ее скорость, можно считать, что во всем объеме катализатора условия протекания

реакции одинаковы, и скорость по i -тому веществу рассчитывать по уравнению (3.15).

$$r = \pm \frac{W \Delta c}{V t}, \quad (3.15)$$

где Δc — изменение концентрации реагента или продукта.

Для того чтобы в такого типа реакторах определить влияние продуктов реакции на ее скорость, необходимо добавлять их в исходную смесь.

В тех случаях, когда конверсия x превышает 30%, проточный реактор называют интегральным, поскольку в нем физически (т. е. в самом реакторе) интегрируется уравнение (3.12) или его модификации. Обработка полученных данных аналогична той, которая проводится для статического реактора. Разница состоит лишь в том, что интегрирование ведется не по астрономическому времени, а либо по длине реактора, либо по объему катализатора, либо по условному времени контакта, являющемуся отношением количества катализатора, выражаемого в объемных или весовых единицах, к количеству подаваемых исходных веществ, выражаемых в тех же единицах, в единицу времени. Как и при обработке данных, полученных в статическом реакторе, для получения величин скоростей можно использовать численное или графическое дифференцирование экспериментальных зависимостей.

В подавляющем большинстве случаев промышленные процессы реализованы в реакторах интегрального типа. Для характеристики загруженных в них катализаторов используют величину производительности катализатора (или съема), которая рассчитывается по формуле (3.15) и поэтому может быть названа «интегральной скоростью». В зависимости от решаемой задачи ее выражают в кг (продукта) на кг (катализатора) в час (при закупке катализатора, поскольку его поставляют в таре известного веса) или в кг (продукта) на литр (катализатора) в час (при переговорах о закупке, поскольку необходимо обеспечить производительность конкретного реактора с известным объемом). Пересчетный коэффициент этих характеристик — насыпной вес катализатора (вес единицы объема).

Проточные реакторы — наиболее простые для изготовления и проведения измерений. При использовании таких реакторов, однако, необходимо считаться с некоторыми их особенностями. Строго говоря, к «идеальности вытеснения» реактор приближается практически только в тех случаях, когда количество гранул катализатора по длине слоя составляет несколько десятков, а диаметр вмещает не менее десяти гранул. Если размер гранулы 0,5 см (обычный для промышленных катализаторов), то объем образца, загруженного в реактор, равен 0,5–1,0 л. При средних для промышленных условий временах контакта 1 с это соответствует расходу сырьевого потока 1,8–3,6 м³/ч (в газовых баллонах при давлении 150 атм содержится 6 м³), что нереально для лабораторных исследований. Поэтому в этих случаях в реактор вынуждены загружать существенно меньшие количества катализатора, что не позволяет выполнять указанные выше условия. Для сильно экзотермических или эндотермических реакций в проточных реакторах трудно выдержать условие изотермичности слоя. Эта проблема может быть частично решена путем разбавления слоя инертными ма-

териалами. Однако в этом случае появляется опасность образования байпасов вокруг гранул катализатора внутри реактора. Поэтому такие реакторы могут называться «идеальными» весьма условно.

Принципиальных недостатков, присущих вышеописанным реакторам, лишены проточные реакторы «идеального смешения». По конструктивному выполнению они делятся на реакторы трех типов. В реакторах первого типа катализатор неподвижен, а перемешивание осуществляется внешними (external recycled) побудителями потоков, например, насосами как в традиционной проточно-циркуляционной установке. В реакторах второго типа перемешивание осуществляется внутренними (internal recycled) побудителями потоков, например лопастями вентилятора, как в реакторе Берти (Berty) (stationary basket). В реакторах третьего типа перемешивание осуществляется движущимся катализатором, например помещенным в лопасти мешалки (spinning basket), как это делается в реакторе Карберри (Carberry), или ожижаемым с помощью вибратора в реакторе Тимошенко. С математической точки зрения все эти реакторы объединяет то, что при больших отношениях циркуляционного потока и потока, подаваемого на вход реактора извне (т. н. кратность циркуляции), через некоторое время после начала измерения во всем реакционном объеме устанавливаются постоянные во времени и одинаковые концентрации (а следовательно, одинаковые скорости химических реакций). Кроме того, хорошее перемешивание позволяет интенсивно снимать (или подводить) тепло реакции, что способствует достижению практической изотермичности слоя. Поэтому для этих реакторов уравнение (3.9) переходит в (3.16).

$$r = \pm W \Delta c / V, \quad (3.16)$$

где Δc — разность концентраций исходного вещества или продукта реакции на входе и выходе из цикла со знаком «+» для продуктов и знаком «–» для исходных веществ.

В этом типе реакторов можно получать корректные значения скорости реакции до достаточно высоких степеней превращения исходных веществ (предельное значение зависит от кратности циркуляции).

Недостатком таких реакторов является сложность их конструкции в сравнении с обычными проточными реакторами. Кроме того, в аппаратах с внутренним перемешиванием трудно экспериментально определить скорость циркуляции и, следовательно, проверить «идеальность» перемешивания.

На рисунке 29 представлен принципиальный вид описанных выше конструкций реакторов (по [3.7]). В нем отсутствует конструкция реактора, в котором перемешивание газа осуществляется за счет вибрации твердых гранул катализатора. В отличие от реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора, в виброреакторе катализатор движется в поле постоянных концентраций и температур, т. е. находится в стационарном состоянии, что позволяет применять для получения скоростей формулу (3.16). Подробнее о преимуществах и недостатках различных типов реакторов см. [3.8].

3.5.2. Методы термoproграммированной десорбции и реакции

Обычно методы реализуются следующим образом. На поверхность катализатора (адсорбента), помещенного в сосуд, адсорбируют вещество (термoproграммированная десорбция) или смесь веществ (термoproграммированная реакция). Затем сосуд откачивают до давлений, порядка мм. рт. ст. и, продолжая откачку, начинают нагревать. При нагреве адсорбированное вещество (продукты реакции) десорбируются в газовую фазу. По изменению давления в сосуде при известной скорости откачки рассчитывают скорость десорбции.






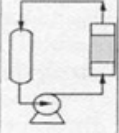
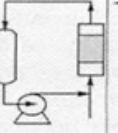
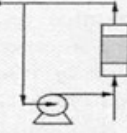
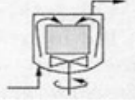

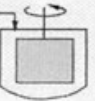

	Batch	Semi-batch	Continuous	Phases
Slurry				L-S G-L-S
Fixed-bed				G-S G-L G-L-S
Fluidized bed				G-S
External recycled				L-S G-S
Internal recycled				L-S G-S
Spinning or Stationary basket				L-S G-S G-L-S

Рис. 29

Различные типы реакторов [3.7]:

Phases — фазы; L — жидкая, S — твердая, G — газообразная.

Наиболее полно разработан математический аппарат для термoproграммированной десорбции. Согласно модели Поляни — Вигнера предполагается, что скорость десорбции равна:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n = k_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)\theta^n, \quad (3.17)$$

где θ — поверхностная концентрация адсорбата (покрытие), n — порядок реакции десорбции, для молекулярной десорбции $n = 1$, для ассоциативной десорбции (а следовательно, диссоциативной адсорбции) $n = 2$, E_d — энергия активации десорбции, не зависящая от θ (часто по умолчанию принимают, что $E_d = 0$, тогда E_d равна теплоте адсорбции).

Из вида уравнения (3.17) очевидно, что откачка сосуда в ходе измерений должна идти с постоянной скоростью и быть такой, чтобы исключить реад-

сорбцию, т. е. достаточно быстрой в сравнении с адсорбцией. Очевидно также, что десорбционная кривая (зависимость $d\theta/dt - t$) проходит через максимум: вначале скорость десорбции увеличивается из-за роста температуры, затем падает из-за приближения величин покрытий к нулю. Дополнительным требованием, значительно упрощающим обработку экспериментальных данных, в методе Поляни — Вигнера является линейная зависимость скорости нагрева $T = T_0 + \beta t$ (T — абсолютная температура, t — время, поэтому β — скорость нагрева). Для этого случая $dT = \beta dt$. После интегрирования и линейных преобразований приходим к (3.18).

$$2 \ln T_{\max} - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_{\max}} + \ln(E_d / k_0 R), \quad (3.18)$$

где T_{\max} — температура максимума пиков при скорости нагрева β .

Если принять значение $k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (частота колебаний адсорбированной частицы на поверхности твердого тела, оценка для предэкспоненциального члена константы скорости десорбции по теории абсолютных скоростей реакции), то можно рассчитать E_d из одного измерения. Если же считать неизвестными пару E_d и k_0 , то измерив значения T_{\max} при различных скоростях нагрева, значения неизвестных можно получить из графика зависимости $2 \ln T_{\max} - \ln \beta$ от $1/T_{\max}$.

Искажение результатов, полученных при обработке термодесорбционных спектров методом Поляни — Вигнера, может быть вызвано неоднородностью поверхности адсорбента (катализатора) и реадсорбцией адсорбата в порах. Поэтому, строго говоря, метод неприменим к пористым образцам, к которым относится подавляющее большинство промышленных катализаторов. На рисунке 30 в качестве примера приведен спектр термодесорбции кислорода [3.9] с поверхности пирофосфата ванадила — катализатора процесса окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид.

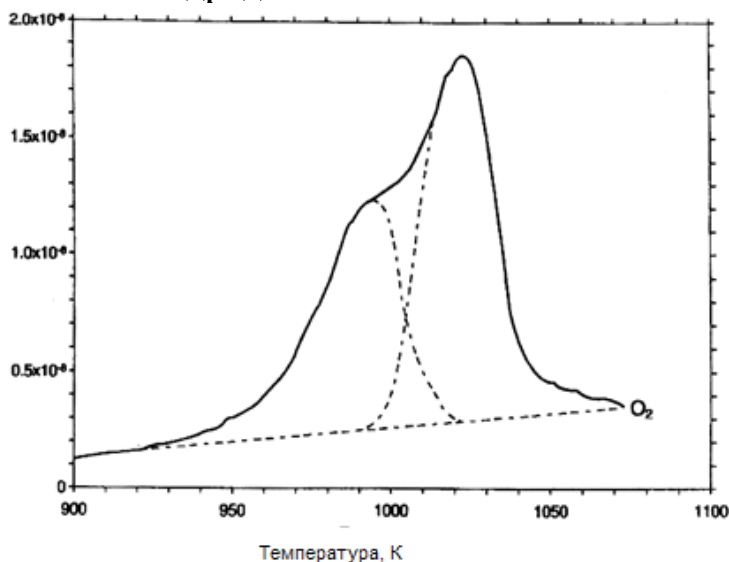


Рис. 30

Зависимость относительного давления при термопрограммированной десорбции кислорода с $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -катализатора окисления бутана после предварительной обработки смесью *n*-бутан/воздух

Видно, что сложный спектр можно разбить на два симметричных пика с температурами максимумов при 990 К и 1025 К. По мнению авторов цитируемой работы, это свидетельствует о том, что на поверхности катализатора в ходе реакции возможно существование двух различных частиц кислорода.

3.5.3. Изотопные методы в катализе (см., например, [3.10, 3.11])

3.5.3.1. Кинетический изотопный метод

Экспериментальное содержание метода — измерение скорости реакции при замене одного из атомов молекулы реагента на его изотоп. Метод основан на том, что частота колебаний связи атома в молекуле обратно пропорциональна корню квадратному из его атомного веса. Как следствие, отличаются энергии разрыва одинаковых связей, образованных одинаковыми молекулами, но с разными весами, т. е. изотопами. По понятным причинам наибольшее различие в энергиях связи и, соответственно, в скоростях превращения содержащих их молекул наблюдается для изотопов водорода — протия, дейтерия и трития. Естественно, что исследования кинетического изотопного эффекта связаны с использованием этого элемента (протия и дейтерия). Это достаточно распространенный и эффективный метод выявления механизма реакций, в которых участвуют соединения, содержащие различные связи с участием водорода, например С–Н, О–Н и т. д.

Наличие или отсутствие кинетического изотопного эффекта, его величина дают информацию для выдвижения и дискриминации гипотез о характере лимитирующей стадии и механизме реакции. Так, если лимитирующая стадия — это разрыв связи С–Н, то замена протия на дейтерий должна уменьшить скорость диссоциативной адсорбции приблизительно в два раза. Если такой разрыв происходит из адсорбированного состояния (в адсорбированной молекуле), то он может быть искажен термодинамическим изотопным эффектом, присущим стадиям адсорбций молекул на поверхностях.

Измерение кинетического изотопного эффекта фактически является частным случаем использования метода конкурирующих реакций. Из-за дороговизны соединений с замещенными в требуемых положениях атомами опыты проводят, как правило, в статических системах. Поэтому к ним предъявляются следующее методическое требование: используется смесь с одинаковыми начальными концентрациями молекул с разными изотопами. Учитывая, что сама величина кинетического изотопного эффекта даже для пары H_2 – D_2 невелика (около 2), это позволяет исключить влияние неточностей поддержания состава реакционной среды и особенно ее температуры.

3.5.3.2. Стационарно-нестационарный изотопный кинетический метод

Это сочетание стационарного и импульсного методов, при котором химический состав импульса совпадает с составом смеси, подаваемой в проточный реактор идеального вытеснения, но отличается по изотопному составу.

В англоязычной литературе метод носит название Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (аббревиатура — SSITKA). Детали разработки метода и основные результаты, полученные при исследовании различных реакций, приведены в обзоре [3.12].

В качестве примера на рисунке 31 приведены данные, полученные в [3.13] этим методом при исследовании обратимой реакции углекислотного риформинга метана (dry reforming) на никелевом катализаторе:

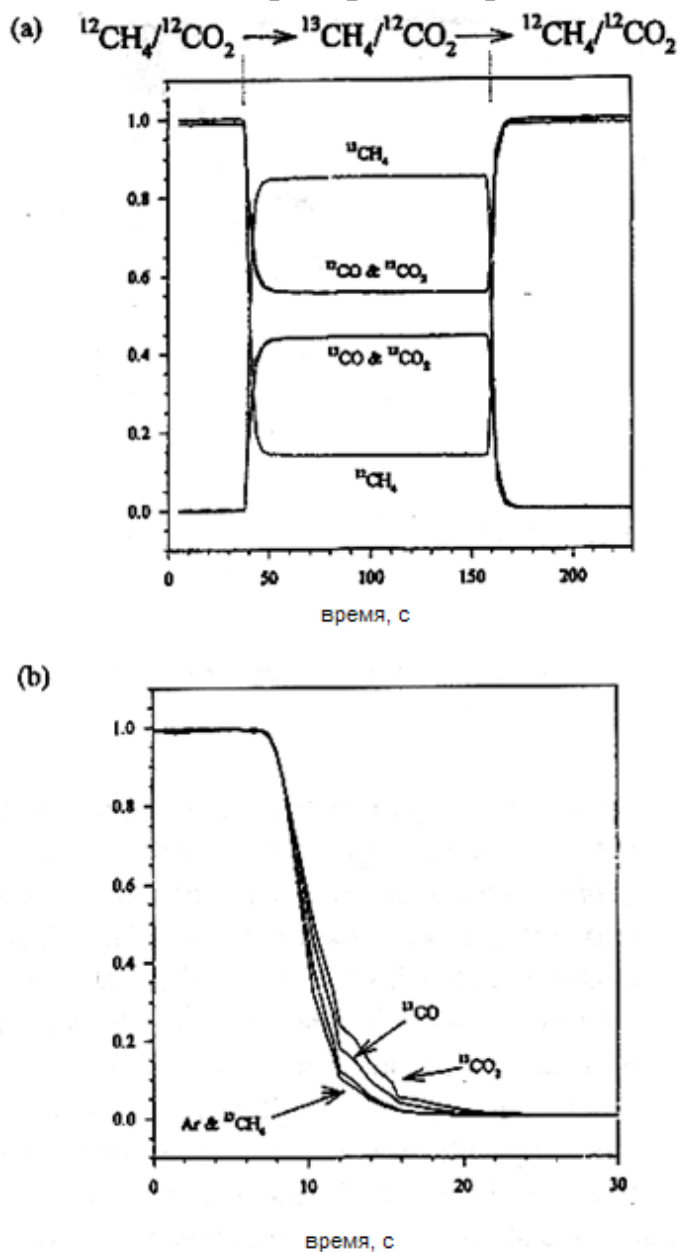
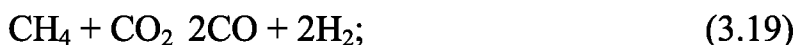


Рис. 31

Нормализованные отклики концентраций CH_4 , CO_2 и CO при переходе от $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CO}_2/\text{He}$ к $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CO}_2/\text{He}/\text{Ar}$ и обратно [3.13]

Рисунок 31а передает принцип метода. После того как в потоке смеси $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CO}_2/\text{He}$ установилась стационарная скорость, на катализатор импульсом (продолжительностью ~ 130 с) подавали смесь $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CO}_2/\text{He}$ (+Ar в качестве метки, позволяющей контролировать вытеснение первоначальной смеси из соединительных трубок и реактора). Рисунок 31б детализирует продукты (в том числе изотопные) и изменение их концентраций после прохождения импульса и

возврата к первоначальной смеси. Приведенные данные позволяют предположить, что на поверхности никелевого катализатора в ходе реакций (3.19), (3.20) молекулярный метан в заметных количествах отсутствует (выходная кривая $C^{13}H_4$ после прохождения импульса совпадает с выходной кривой аргона). В отличие от метана, оксиды углерода на поверхности адсорбируются сравнительно прочно, поскольку ^{13}CO и $^{13}CO_2$ выходят из реактора с некоторым запаздыванием относительно Ar . Разница между выходной кривой Ar и выходными кривыми ^{13}CO и $^{13}CO_2$ позволяет оценить количество этих веществ на поверхности катализатора в ходе реакции. Вывод о сравнительно прочной адсорбции CO согласуется с механизмом парового риформинга метана на никелевом катализаторе (см. рис. 28).

3.5.3.3. Метод меченых атомов

В экспериментах, выполненных методом меченых атомов («мечеными» называют молекулы, полученные изотопным замещением отдельных атомов), можно получить информацию о строении некоторых промежуточных поверхностных соединений. Эта информация также используется при постулировании механизма реакции. Например, при изучении реакций парциального окисления углеводородов на оксидных катализаторах для выяснения вопроса, участвует ли кислород катализатора в образовании кислородсодержащих продуктов реакции, можно использовать изотоп кислорода ^{18}O . Учитывая, что в природном кислороде содержится 0,2% изотопа ^{18}O , обогащение газообразного кислорода этим изотопом даже до 5% позволяет различить, образуется ли, например, CO_2 с участием кислорода катализатора или кислорода газовой фазы.

Осложняет получение правильного ответа на этот вопрос возможное влияние изотопных обменов газообразного кислорода и кислорода CO_2 с кислородом катализатора, поэтому скорости таких обменов требуется изучать дополнительно.

3.5.3.4. Изотопный обмен

Обмен изотопами — еще один из методов выяснения возможного механизма реакций. Как правило (см., например, [3.14]), этот метод применяют в термодинамически равновесных условиях, т. е. в условиях, когда в пренебрежении изотопным составом химический состав в системе не меняется. Например, в опытах по изотопному обмену в системе CH_4-D_2 концентрации метана и водорода (без учета их изотопного состава) сохраняют постоянство. Сравнение скорости обмена предыдущей пары со скоростью обмена в системе CD_4-H_2 (а последняя скорость в разы меньше) позволяет, например, утверждать, что скорость диссоциации метана более медленная, чем скорость диссоциации водорода.

Различают гомомолекулярный и гетеромолекулярный изотопные обмены. Рассмотрим их различия на примере изотопного обмена газообразного кислорода $^{36}O_2$ (т. е. $^{18}O^{18}O$) — $^{32}O_2$ (т. е. $^{16}O^{16}O$) в присутствии катализаторов — оксидов металлов. Особенностью этих систем является то, что кислород находится в двух фазах — газообразной и твердой, и что по условиям экспериментов общее количество кислорода в этих фазах не меняется. Если в ходе изотопного обмена количество атомов изотопов ^{18}O и ^{16}O в газовой фазе не изменяется, но

в ней появляются молекулы $^{34}\text{O}_2$ (т. е. $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$), то это означает, что идет реакция гомомолекулярного изотопного обмена. Если же в ходе изотопного обмена количество атомов изотопов ^{18}O и ^{16}O в газовой фазе меняется, то это означает, что какое-то количество одного из них переходит в твердый катализатор, а обратно в газовую фазу переходит такое же количество второго изотопа. Следовательно, наряду с гомомолекулярным идет гетеромолекулярный обмен.

Кинетика такого обмена подчиняется уравнениям

$$-\frac{d\alpha^{34}}{dt} = R(\alpha^{34} - \alpha^{36}); \quad (3.21)$$

$$-\frac{d\alpha_g^{18}}{dt} = R_1(\alpha_g^{18} - \alpha_s^{18}). \quad (3.22)$$

Первое из уравнений описывает кинетику гомомолекулярного, второе — гетеромолекулярного обмена. В них α^i — концентрация изотопа i , индексы g и s — означают газ и твердое тело, R и R_1 — скорости обмена, часто совпадающие со скоростями адсорбции (и десорбции) при равновесии.

3.5.4. Адсорбционные методы исследования адсорбентов и катализаторов

Адсорбция — это самопроизвольное повышение концентрации веществ у границы раздела фаз (в частности, газа у поверхности твердого тела) в сравнении с их концентрацией в остальном объеме. Повышение концентрации в определенной части системы (которую принято называть адсорбционным слоем) приводит к некоторому ее упорядочиванию, следовательно, должны быть какие-то силы, которые удерживают этот порядок.

Согласно термодинамике меру неупорядоченности системы характеризует ее энтропия. Поэтому при адсорбции происходит уменьшение энтропии и $\Delta S < 0$. Для того чтобы самопроизвольный процесс при постоянных давлении и температуре был возможен, изменение энергии Гиббса (ΔG) в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ должно быть отрицательно. Отсюда следует, что изменение энтальпии $\Delta H = -Q$ тоже должно быть отрицательным, т. е. при адсорбции (физической или химической) всегда должно выделяться тепло, равное Q .

В зависимости от характера этих сил различают физическую и химическую адсорбции. В первом случае — на поверхности вещество удерживают так называемые ван-дер-ваальсовские силы, возникающие при поляризации молекул и взаимодействиях диполей. Во втором случае образуются типичные химические связи за счет возможностей координационно ненасыщенных атомов поверхности. На практике граница между двумя типами адсорбции несколько размыта.

Считается, например, что теплота физической адсорбции много меньше теплоты хемосорбции. Действительно, первая из названных величин не слишком отличается от теплоты конденсации (для воды, например, это около 40 кДж/моль), а для второй возможны значения 400 кДж/моль и выше. Однако в тех случаях, когда хемосорбция идет с диссоциацией молекулы, часть энергии, выделяющейся при образовании химических связей образовавшихся час-

тиц (атомов, радикалов), расходуется на саму диссоциацию, что, естественно, понижает наблюдаемый тепловой эффект.

Согласно одному из предполагаемых механизмов парового риформинга метана (см. рис. 28) хемосорбция воды без диссоциации протекает с тепловым эффектом 64,4 кДж/моль, что в полтора раза больше, чем теплота конденсации, а с диссоциацией — 32,2 кДж/моль, т. е. меньше, чем теплота конденсации.

Другой дискриминирующий признак — бóльшая скорость физической адсорбции в сравнении с химической — также имеет исключения. Известно, например, что хемосорбция кислорода или водорода на многих металлах протекает практически мгновенно. Скорость ее близка к числу ударов о поверхность, т. е. протекает с очень маленькой энергией активации, что характерно и для физической адсорбции.

Вновь обратимся к механизму парового риформинга метана (рис. 28). Предэкспоненциальный фактор константы скорости адсорбции водорода k_{-13} равен $3 \cdot 10^8$ молекул/центр·с·атм. Умножив эту величину на $2 \cdot 10^{15}$ центров/см², получаем $6 \cdot 10^{23}$ молекул/см²·с·атм, что соответствует числу ударов молекул водорода о поверхность. С учетом того, что энергия активации в этой стадии равна нулю, это означает, что каждый удар о поверхность приводит к диссоциативной химической адсорбции водорода.

Два других свойства физической адсорбции практически не нарушаются. Это многослойность адсорбции и (в отличие от хемосорбции) ее неспецифичность. Эти свойства используются для измерения удельных поверхностей пористых тел, что будет обсуждаться ниже.

При относительно слабой энергии связи молекул или частиц, образовавшихся из них, с поверхностью часть молекул может покинуть адсорбционный слой. Этот процесс называется десорбцией. При равенстве скоростей адсорбции и десорбции количество частиц (а следовательно, и их концентрация), находящихся в адсорбированном состоянии, не меняется, т. е. наступает термодинамическое равновесие. При этом появляется связь между температурой (T) и давлением (P) в системе, с одной стороны, и количеством адсорбированного вещества a , $a = \varphi(P, T)$, с другой. В зависимости от метода исследования равновесия адсорбции можно получить разные зависимости: изобару $a = \varphi(T)$ при $P = \text{const}$ и изостеру $T = \varphi(P)$ при $a = \text{const}$, а также изотерму $a = \varphi(P)$ при $T = \text{const}$.

Экспериментальные измерения этих функций при адсорбции ведут либо объемным, либо весовым методами. Объемный метод основан на измерении падения давления в известном объеме, а весовой — на прямом взвешивании адсорбента в ходе адсорбции. Наиболее распространенным способом представления равновесия адсорбции является изотерма. Для математического представления связи $a = \varphi(P, T)$ необходимо постулировать свойства поверхности и адсорбционного слоя.

3.5.4.1. Изотермы химической адсорбции

Для описания изотерм химической адсорбции Ленгмюр сделал следующие предположения: поверхность твердого тела может быть представлена набором одинаковых площадок (адсорбционных центров), каждая из которых ад-

сорбирует одну частицу; между этими частицами отсутствует какое-либо взаимодействие (т. е. их расположение «вполне случайно»); число адсорбционных центров в ходе адсорбции не изменяется. Этот набор постулатов называется «моделью простой адсорбции» или «моделью однородной поверхности», а получаемая на основе этих постулатов зависимость — изотермой Ленгмюра. Выведем изотерму Ленгмюра кинетическим методом.

При равновесии скорости адсорбции (r_a) и десорбции (r_d) равны между собой. Пусть на единичной поверхности имеется m_{\max} активных центров, на которых при концентрации C адсорбировано m частиц. Тогда отношение m/m_{\max} равно θ — доле поверхности, занятой адсорбированными частицами (степень заполнения, покрытие поверхности). В согласии с законом действия масс (для гетерогенных процессов — действия поверхностей) скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению (или концентрации) адсорбирующегося вещества и доле свободных центров на поверхности, скорость десорбции пропорциональна доле поверхности, занятой десорбирующимся веществом.

Закон действия масс (поверхностей) — это переформулированная для химической кинетики одна из теорем теории вероятности — теорема умножения вероятностей. Так, для того чтобы произошла адсорбция частицы на поверхности, должен существовать свободный адсорбционный центр и должна быть налетающая на него частица. Вероятность того, что центр свободен, равна отношению числа свободных центров на общее их число θ , а вероятность того, что рядом с ним окажется адсорбирующаяся частица — концентрации C . Третий множитель в уравнении скорости адсорбции — это константа скорости, экспоненциальный член которой отражает вероятность того, что частица обладает энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера на пути реакции. Предэкспоненциальный фактор константы скорости равен скорости при единичных (максимальных) вероятностях трех перечисленных событий ($\theta = 1$, $C = 1$ и $E_a = 0$), т. е. абсолютной скорости реакции. Поэтому теория, позволяющая оценивать предэкспоненциальные факторы констант скоростей, называется «теорией абсолютных скоростей реакции».

Если скорости адсорбции и десорбции равны соответственно r_a и r_d (3.23), то из условия $r_a = r_d$

$$r_a = k_a C(1 - \theta) \text{ и } r_d = k_d \theta \quad (3.23)$$

легко получить (3.24):

$$\theta = \frac{\frac{k_a}{k_d} C}{1 + \frac{k_a}{k_d} C} = \frac{aC}{1 + aC} = \frac{C}{b + C}. \quad (3.24)$$

В (3.24) a — адсорбционный коэффициент, (концентрация) $^{-1}$, $b = 1/a$ — десорбционный коэффициент, равный, как это следует из (3.24), концентрации при половинной степени заполнения поверхности, C — концентрация. При адсорбции газов концентрацию обычно выражают через (парциальные) давления, для которых единицами измерения могут быть атмосферы, бары, торы и т. п.

Температурная зависимость адсорбционного коэффициента следует из температурных зависимостей констант скоростей адсорбции и десорбции:

$$a = \frac{k_a^0}{k_d^0} \exp(-(E_a - E_d)/RT) = a_0 \exp(Q_a/RT) \quad (3.25)$$

здесь $E_d - E_a = Q_a$ — теплота адсорбции, например в кДж/моль; a_0 — предэкспоненциальный фактор адсорбционного коэффициента. Оценим его величину для хемосорбции газов на твердой поверхности. Для k_a^0 теория абсолютных скоростей реакции для атмосферного давления дает оценку, равную числу ударов о поверхность (т. е. $10^{23} - 10^{22}$ молекул/(см²·с)). Та же теория для оценки k_d^0 рекомендует величину, равную числу валентных колебаний адсорбированной частицы, т. е. 10^{13} с⁻¹. Известно, что длина химической связи, в том числе и между атомами, образующими поверхность адсорбента или катализатора $\sim 1,5 \text{ \AA} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ см. Следовательно, на длине 1 см находится $0,66 \cdot 10^8$ адсорбционных центров, а на площади в 1 см² $(0,66 \cdot 10^8)^2 = 4,5 \cdot 10^{15}$ адсорбционных центров. Отсюда $k_d^0 = 10^{13} \cdot 4,5 \cdot 10^{15} \approx 4,5 \cdot 10^{28}$ молекул/(см²·с). Тогда

$$a_0 = \frac{k_a^0}{k_d^0} \approx 10^{-5} (\text{атм})^{-1}.$$

Оценим, какой должна быть теплота адсорбции газа при температуре 500К и давлении 1 атмосфера, чтобы равновесное покрытие составляло, например, 10% ($\theta = 0,1$). Из уравнения (3.17) следует, что

$$Q_a/R = T \ln \frac{\theta}{((1-\theta)a^0)} \approx 4600 \text{ К}.$$

Отсюда Q_a равно примерно 38 кДж/моль.

При стремлении концентрации C к нулю в уравнении (3.24) получаем $\theta = aC$ (область Генри), а при стремлении C к бесконечности — $\theta = 1$ (область насыщения). Выполнимость этих предельных требований — признак полноты изотермы. При адсорбции с диссоциацией на n частиц изотерма Ленгмюра имеет вид

$$\theta = \frac{(aC)^{1/n}}{1 + (aC)^{1/n}}.$$

Существует множество изотерм, полученных в предположении, что какие-то постулаты Ленгмюра не выполняются. Одним из первых подвергся пересмотру постулат об одинаковости всех адсорбционных центров. Темкин [3.15] предположил, что на поверхности существует непрерывное распределение числа центров, отличающихся между собой теплотой адсорбции частиц. Простейшим распределением является равномерное распределение, согласно которому при каждой теплоте на интервале от Q_{\max} до Q_{\min} существует одинаковое число центров адсорбции, в пределе один центр.

Выведем уравнение изотермы Темкина, следуя процедуре самого автора. Пусть на каждой группе адсорбционных центров для некоторой

концентрации C и температуры T выполняется изотерма Ленгмюра (3.24). Пронумеруем центры по мере уменьшения Q и разделим эти номера на L — общее число центров ($\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^2$) — таким образом, что частному от деления для Q_{\max} соответствует число $s = 0$, а для Q_{\min} — $s = 1$ (см. рис. 32).

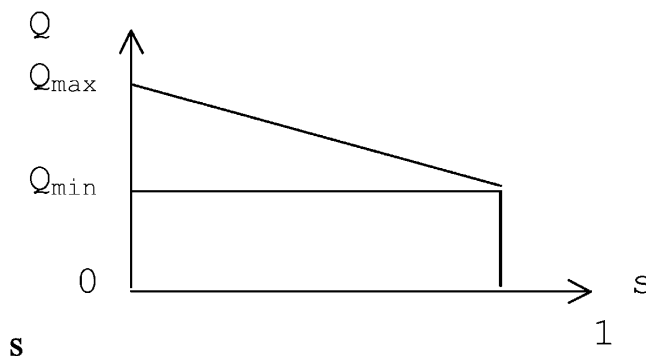


Рис. 32

Схематическое представление зависимости теплоты адсорбции от относительного номера места для биографически равномерно-неоднородной поверхности

В этом случае

$$\frac{dQ}{ds} = g(\text{const}) \text{ и } Q = Q_{\max} - gs,$$

где $g = Q_{\max} - Q_{\min}$.

Разделив обе стороны последнего соотношения на RT , получаем

$$g/RT = (Q_{\max} - Q_{\min})/RT = f$$

(безразмерный интервал неоднородности). Далее подставляем эти преобразования в (3.25) и получаем

$$a_s = a_0 \exp(Q/RT) = a_0 \exp((Q_{\max} - gs)/RT) = a_{\max}/a_0 \exp(f).$$

Степень заполнения поверхности получается интегрированием изотерм Ленгмюра по всем центрам:

$$\theta = \int_0^1 \frac{a_s C ds}{1 + a_s C} = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_{\max} C}{1 + a_{\min} C}. \quad (3.26)$$

Вновь устремим концентрацию C к нулю. Тогда $a_{\min} C$ становятся $\ll 1$, а $a_{\max} C < 1$ и формула (3.26) преобразуется следующим образом:

$$\theta \approx \frac{1}{f} \ln(1 + \Delta x) \approx \frac{a_{\max} C}{f},$$

т. е. превращается в уравнение Генри. Если же $C \rightarrow \infty$, то

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{f} \ln \frac{a_{\max}}{a_{\min}} = \frac{1}{f} \ln \frac{\exp(Q_{\max}/RT)}{\exp(Q_{\min}/RT)} = \\ &= \frac{1}{f} \ln(\exp(Q_{\max} - Q_{\min}/RT)) = \frac{f}{f} = 1, \end{aligned}$$

т. е. изотерма Темкина выполняется на всем интервале концентраций (полная изотерма). Этим она отличается от изотермы Фрейндлиха $\theta = aC^{\frac{1}{n}}$, где n — це-

лое число, которая соответствует экспоненциальному, т. е. неравномерному распределению адсорбционных центров по теплоте адсорбции. Видно, что эта изотерма не переходит ни в уравнение Генри, ни в равенство $\theta = 1$, т. е. является неполной, выполняющейся только в так называемой «области средних покрытий». Явление химической адсорбции используют для определения поверхности металлических составляющих, нанесенных на инертный носитель. Здесь используется «специфическая» адсорбция различных веществ. Например, поверхность никеля катализаторов риформинга метана определяют по хемосорбции серы из сероводорода. Для этих целей используют также селективную адсорбцию кислорода, водорода, оксида углерода.

3.5.4.2. Изотерма физической адсорбции.

При описании изотерм физической адсорбции наибольшее распространение получил метод, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером. В нем используются следующие постулаты: поверхность адсорбента неспецифична, поэтому однородна; адсорбция многослойная (аналог конденсации); теплота адсорбции первого слоя больше, чем равные между собой теплоты адсорбции во всех остальных слоях; к каждому из слоев применима изотерма Ленгмюра; предэкспоненциальный фактор адсорбционного коэффициента для всех слоев одинаков. В этих предположениях получается т. н. изотерма БЭТ. Ее линеаризованная форма имеет вид

$$\frac{p/p_0}{m(1 - p/p_0)} = \frac{1}{m_{\max} C} + \frac{(C-1)p/p_0}{m_{\max} C}, \quad (3.27)$$

где p/p_0 — отношение давления в системе к давлению конденсации (т. е. давление пара над его жидкостью при данной температуре), доли; m — величина адсорбции, моль/г адсорбента; m_{\max} — объем монослоя на поверхности адсорбента, моль/г адсорбента; C — отношение констант адсорбционного равновесия в первом и в остальных слоях, безразмерная. Уравнение обычно используют при $p/p_0 = 0,05-0,35$.

В уравнении (3.27) два параметра — C и m_{\max} , которые легко определяют графически. Для того чтобы рассчитать величину поверхности, соответствующую монослою адсорбированного вещества, необходимо m_{\max} умножить на число Авогадро ($6,03 \cdot 10^{23}$ молекул/моль) и на площадь, занимаемую одной молекулой. Если эту величину отнести к одному грамму пористого тела, то получаем удельную поверхность пористого тела.

В нелинеаризированной форме уравнение (3.27) выглядит следующим образом:

$$\frac{a}{m_m} = \frac{Cp/p_0}{(1 + (C-1)p/p_0)(1 - p/p_0)}.$$

Если в этом уравнении $p \rightarrow 0$, то получаем $\frac{a}{m_m} = Cp/p_0$, т. е. уравнение

Генри, если $p_0 \rightarrow \infty$, то получаем

$$\frac{a}{m_m} = \frac{Cp/p_0}{(1 + Cp/p_0)},$$

т. е. уравнение Ленгмюра для однослойной адсорбции (см. выше).

3.5.4.3. Определение кислотности поверхности катализаторов и адсорбентов

Для определения кислотности поверхности в основном также используется явление адсорбции, но для измерения количества адсорбированного вещества (различных оснований, например, аммиака, пиридина) применяют кроме адсорбционных и другие методы, в частности калориметрию (т. е. количество выделившегося тепла), термодесорбцию, ИК-спектроскопию. Результатом этих исследований обычно является информация о числе, характере и силе поверхностных кислотных центров.

3.5.5. Измерение структуры пористости твердых тел (адсорбентов, катализаторов)

Классический метод измерения пористости — ртутная порометрия — основан на свойстве ртути не смачивать поверхность исследуемого образца. Поэтому для заполнения пор ртутью необходимо приложить силу. Процесс «вдавливания» подчиняется уравнению Уэшбора (3.28):

$$\tau = \frac{2\sigma \cos \theta}{P}. \quad (3.28)$$

В этом уравнении θ — угол смачивания, принимаемый равным 140° ($\cos \theta = 0,77$), σ — поверхностное натяжение ртути, $0,474 \text{ Н/м}$, P — давление ртути, Н/м^2 , τ — характерный размер (радиус) поры, м. Видно, что для того, чтобы измерить мелкие поры, необходимо высокое давление ртути (2000–3000 атм). Поэтому мелкие поры измеряют путем капиллярной конденсации в них подходящих паров, например азота, который в жидком состоянии смачивает стенки пор. Для этого случая используют уравнение Кельвина (Томпсона)

$$\tau = \frac{2\sigma V}{RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right)}, \quad (3.29)$$

где p/p_0 — отношение давления в системе к давлению конденсации при данной температуре, σ — поверхностное натяжение конденсированной жидкости, V — объем конденсата.

Метод ртутной порометрии имеет серьезный недостаток. Так, при его применении крупная пора типа «чернильница» не может заполниться ртутью до тех пор, пока давление ртути не достигнет величины, требуемой для проникновения в узкое горлышко. Это приводит к завышению доли мелких пор. Кроме того, этот метод из-за использования высоких давлений является разрушающим методом.

Принципиально разработаны и некоторые другие методы определения пористой структуры адсорбентов и катализаторов. В их числе метод рентгенов-

ского малоуглового рассеяния, который использует свойство рентгеновских лучей преломляться на границе фаз. Недостатком его является то, что здесь трудно различить преломление на границе пора — твердое тело и на границе твердое тело — твердое вкрапление.

Для оценки среднего радиуса пор изредка применяется уравнение Вика (3.30).

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{\alpha V_{\text{пор}}}{S} 10^4, \quad (3.30)$$

где α — коэффициент, равный для гранул в виде цилиндра или шара соответственно 2 или 3, $V_{\text{пор}}$ — объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$, S — удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$. В этом случае средний размер пор $\tau_{\text{ср}}$ получается в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$).

Крупные поры, превышающие $100\,000 \text{ \AA}$, можно измерить по перепаду давления ΔP на грануле в порах адсорбента или катализатора и рассчитать по уравнению Эргуна (3.31).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\eta u(1-\epsilon)^2}{d^2\epsilon^3} + \frac{1,75\rho u^2(1-\epsilon)}{d\epsilon^2}, \quad (3.31)$$

где L — длина гранулы, м, d — средний диаметр пор, м, ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$, η — кинематическая вязкость потока газа или жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$, ϵ — пористость гранулы, доли, u — скорость газа в порах в расчете на полное сечение гранулы, м/с.

3.5.6. Удельная поверхность слоя зернистого материала

При моделировании процессов, протекающих в условиях, когда скорость реакции определяется скоростью массоподвода к наружной поверхности твердого катализатора, необходимо знать наружную поверхность гранул. Ее определение основано на измерении перепада давления ΔP в слое катализатора и рассчитывается по преобразованному уравнению (3.32).

$$S_0 = \left(\frac{324 \cdot 10^{-6} u^2}{\eta^2} + \frac{0,04 \epsilon^2 \Delta P}{\eta L \rho u} \right)^{0,5} - \frac{1,8 \cdot 10^{-2} u}{\eta}, \quad (3.32)$$

в этом случае L — длина слоя; d — средний диаметр гранул; ϵ — порозность слоя; u — скорость газа в расчете на полное сечение слоя (остальные обозначения и единицы измерения в (3.32) сохраняются). Показано, что уравнение (3.32) выполняется для шероховатых гранул различной формы с размерами от $3 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-4} м [3.16].

3.5.7. Механические свойства гранул катализаторов и адсорбентов

Механические свойства гранул, загружаемых в реакторы или адсорберы с неподвижным слоем, характеризуют двумя методами: по сопротивлению сдавливанию и по истиранию. Для гранул, полученных методом таблетирования и имеющих форму правильного цилиндра, можно получить две характеристики их механических свойств, сдавливая цилиндр контролируемой силой по торцам (основаниям) или по составляющей (т. е. по боковой грани цилиндра). Для гра-

нул, полученных методом экструзии, механическую прочность измеряют только по составляющей. Таким же способом можно оценить механическую прочность гранул в виде шаров.

Измерение прочности на истирание крупных гранул катализаторов и адсорбентов проводят во вращающемся барабане. Загружают материал в барабан, вращают его определенное время с фиксированной скоростью и измеряют долю разрушенных гранул. Прочность катализаторов для псевдоожиженного слоя характеризуют изменением фракционного состава навески после ее испытания в псевдоожиженном слое, создаваемом влажным воздухом.

3.5.8. Плотность катализаторов и адсорбентов

Пористые тела можно характеризовать тремя плотностями: насыпной ($\gamma_{\text{нас}}$), кажущейся ($\gamma_{\text{каж}}$) и истинной ($\gamma_{\text{ист}}$). Насыпную плотность измеряют путем взвешивания образца известного объема в цилиндре известного веса. Цилиндр выбирают в зависимости от величины гранул катализатора таким образом, чтобы минимизировать влияние больших пустот у стенок. Кажущаяся плотность — это насыпная плотность, деленная на $(1 - \epsilon)$, где ϵ — порозность слоя. Порозность может быть измерена количеством ртути, заполнившим свободный объем между гранулами (ртуть в поры с диаметром меньше, чем $100\,000\text{ \AA}$, проникает только под давлением).

Истинную плотность измеряют методом гелиевой пикнометрии. В его основе лежит предположение, что гелий проникает во все поры, но на поверхности пор не адсорбируется. Навеску катализатора или адсорбента помещают в сосуд известного объема, сосуд откачивают и затем в него напускают гелий из сосуда также известного объема и с известным начальным давлением. После напуска измеряют давление в новой системе. Отличие этого давления от того, которое было бы, если бы первый сосуд не содержал навеску пористого тела, позволяет вычислить объем твердого тела без объема пор. Из этого измерения можно получить и другую характеристику катализаторов и адсорбентов — пористость. Она численно равна $1 - \gamma_{\text{каж}}/\gamma_{\text{ист}}$.

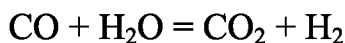
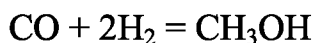
3.6. Методы приготовления и производства катализаторов и носителей для них

По методам приготовления твердые катализаторы делятся на массивные и нанесенные. К массивным относятся катализаторы, полученные путем совместного осаждения или смешения исходных компонентов. Исключение составляют, в частности, катализаторы в виде сетки (например, платиновый катализатор окисления аммиака в производстве азотной кислоты), скелетные катализаторы (так называемые «металлы Ренея»), получаемые в результате выщелачивания алюминия из его сплавов с соответствующим металлом (катализаторы жидкофазного гидрирования и дегидрирования), электролитически осажденное серебро (катализатор окисления метанола в формальдегид), плавленые катализаторы (промотированный железный катализатор синтеза аммиака).

Нанесенные катализаторы получают путем пропитки предварительно произведенного носителя (требование к носителям см. выше). Предварительное производство носителя является видовым признаком нанесенных катализаторов.

Существуют и комбинированные методы приготовления. Например, когда массивный катализатор «допропитывают» активными компонентами катализатора (например, металлами). Кроме того, существуют катализаторы, называемые пропиточными, в которых исходное соединение активного компонента находится в виде раствора или расплава в порах катализатора (например, расплав смеси хлоридов двухвалентной меди и хлоридов щелочных и (или) щелочноземельных металлов на силикагеле — катализатор окисления хлористого водорода в хлор и воду).

Некоторые компоненты катализаторов, полученных смешением (эти катализаторы называют «замесными») или осаждением, фактически выполняют некоторые функции носителя. Например, в состав катализаторов синтеза метанола и сдвига водяного газа входит оксид алюминия,



инертный в перечисленных реакциях, но упрочняющий гранулы катализатора. Ту же роль играет оксид алюминия, входящий в состав железных катализаторов синтеза аммиака. Такие компоненты катализаторов называют физическими промоторами. В состав некоторых катализаторов вносят физические промоторы (их еще называют текстурирующими), препятствующие спеканию активных компонентов.

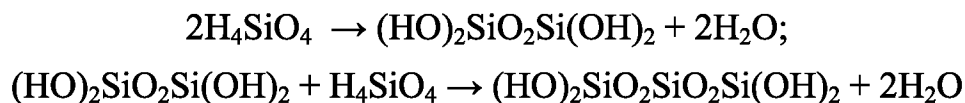
Под промоторами (или промотирующими добавками) в общем случае понимают вещества, вводимые в катализаторы обычно в малых количествах, но существенно улучшающие какие-либо их свойства. Вещества, увеличивающие активность или селективность катализатора, т. е. влияющие на скорости химических стадий реакции, называют химическими промоторами. Часто промоторы, увеличивающие избирательность, понижают активность (например, хлорсодержащие добавки к серебряным катализаторам окисления этилена в оксид этилена). В этих случаях для повышения активности необходимо увеличивать температуру реакции, что, в свою очередь, приводит к снижению избирательности. Тогда возникает задача оптимизации количества промотирующих добавок и условий проведения процесса. В состав этого катализатора входит также текстурирующий промотор (сернокислый барий или кальций), препятствующий спеканию серебра на поверхности носителя (корунда).

Число носителей для промышленных катализаторов ограничено. В свою очередь, они делятся на природные и синтетические носители. Область применения природных носителей из-за их плохой воспроизводимости ограничена и постоянно снижается. Это пемза, кизельгур, природные алюмосиликаты. К синтетическим носителям относятся силикагель, синтетические алюмосиликаты и цеолиты, активированные угли, оксиды алюминия, титана, циркония, магния.

3.6.1. Химия получения осажденных адсорбентов и катализаторов

Носители и осажденные массивные катализаторы получают двумя методами [3.17]. Первый из них основан на получении из раствора солей кристаллического осадка (обычно карбонатов, реже оксалатов), второй — на так называемой золь-гель технологии с осаждением аморфных гидроксидов. В обоих случаях осаждение протекает в три стадии: перенасыщение, зародышеобразование и рост зародышей. Перенасыщенная система метастабильна, т. е. легко выводится из этого состояния малым воздействием какого-либо фактора, например понижением температуры раствора, упариванием части растворителя, изменением рН среды, добавлением кислот или оснований. В результате система переходит в нестабильное состояние, начинается зародышеобразование и вслед за этим рост зародышей. Вначале обычно образуются гидроксиды, содержащие основные или кислые соли, которые затем в результате реакций полимеризации или поликонденсации образуют в так называемом «маточном растворе» устойчивые полимолекулы (глобулы). Гидроксиды различаются по склонности к кристаллизации. Некоторые из них, например гидроксид магния, кристаллизуются очень быстро, другие, например гидроксид кремния, не кристаллизуются вообще. Промежуточное положение занимают гидроксиды алюминия, меди, титана, циркония. Образующиеся полимолекулы часто называют предшественниками катализатора или носителя — precursor. Если на первой стадии достигнуто большое перенасыщение, то скорость зародышеобразования превышает скорость роста зародышей, получается осадок, содержащий в основном мелкие частицы (глобулы). Как правило, для приготовления катализаторов выбирают растворимые (азотнокислые) соли, катионы которых осаждают в виде гидроксидов (щелочами) или карбонатов (бикарбонатом натрия). Эти глобулы, в свою очередь, являются предшественниками гранул катализаторов или адсорбентов. После формовки они подвергаются термической обработке (прокалке), которая приводит к разложению карбонатов или гидроксидов с выделением диоксида углерода или водяного пара, что согласуется с экологическими требованиями к методам производства катализаторов. Размеры глобул, образующихся при осаждении, определяют размер и количество крупных (транспортных) пор, температура, время прокалки и среда — размер и количество мелких пор.

Классическим примером золь-гельного метода является получение силикагеля [3.18]. Преимуществом силикагеля как носителя для катализаторов является незначительная собственная каталитическая активность, легкость варьирования удельной поверхности, высокая термостойкость. Основной способ получения силикагеля основан на реакции силиката натрия (Na_2SiO_3) с кислотой. В результате образуется слабая кремниевая кислота, склонная к полимеризации по реакциям:



и т. д.

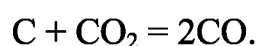
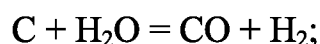
На начальной стадии полимеризации в растворе образуются мелкие, стабилизированные за счет заряда, создаваемого ионом натрия на поверхности, частицы (золь). Постепенно, по мере увеличения концентрации этих частиц, начинается процесс переконденсации, приводящий к их укрупнению. Система переходит в гелеобразное состояние. По мере старения геля и его сушки в результате удаления растворителя (воды) происходит дальнейшее укрупнение частиц с образованием глобул. Варьируя время и условия выдержки и сушки, можно менять размеры глобул, что в конечном итоге после термообработки (прокалки) приводит к получению силикагелей с различной пористой структурой, а следовательно, удельной поверхностью.

Получаемые таким способом силикагели имеют удельные поверхности от 100 до 1000 м²/г. В некоторых применениях силикагеля требуются удельные поверхности порядка нескольких десятков квадратных метров на грамм. Понизить поверхность образца можно его термообработкой в водяном паре (гидротермальная обработка) при температурах порядка 180–190°C (т. е. при давлении пара около 10 атм).

Золь-гель технологии позволяют получать смешанные однородные оксиды. Так, при гидролизе смесей алкоколятов кремния и титана получают однородные смешанные золи и гели и в результате эффективные носители и катализаторы.

Методом осаждения производят катализаторы таких крупнотоннажных процессов, как синтез метанола, сдвиг водяного газа, окислительный аммонолиз олефинов, окисление олефинов в непредельные альдегиды и кислоты. При приготовлении некоторых катализаторов, получаемых осаждением, в раствор добавляют вещества, реагирующие с предшественниками, но в состав катализатора не входящие. Например, при приготовлении ванадий-фосфорного катализатора окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид из пентаоксида ванадия и фосфорной кислоты в раствор вводят вещества, призванные восстановить ванадий(V) до ванадия(IV). Если таким восстановителем является хлористый водород, то продуктами его окисления становятся хлор и вода, если органический спирт или глицерин — то диоксид углерода и вода, которые в состав осадка не входят.

Существуют и другие способы получения предшественников гранул катализаторов и носителей. В частности, некоторые марки активированных углей получают из природного сырья (дерева, косточек фруктов, торфа, тяжелых остатков нефти и т. п.) путем его карбонизации (термообработки в отсутствие воздуха). Затем, после формовки, продукт карбонизации подвергают газификации водяным паром и (или) диоксидом углерода:



В результате этих реакций образуется развитая система мелких пор (микропор). Удельная поверхность полученных таким образом активированных углей достигает тысячи и больше квадратных метров на грамм, что соответствует размеру пор в несколько ангстрем. Активированный уголь из антрацита с по-

верхностью 800–900 м²/г получают активацией водяным паром или паровоздушной смесью.

3.6.2. Получение гранул катализаторов и носителей (формование)

Наиболее распространенным методом формования катализаторов — придания их гранулам заданной формы — является экструзия. Таким способом получают гранулы в виде цилиндров, колец, блоков с микроканалами. Менее часто для получения гранул таких форм используют таблетирование (из-за дороговизны этого метода). Еще реже (из-за специфичности) применяют методы жидкостного формования и закатывания. Для приготовления катализаторов процессов, проводимых в псевдоожиженном слое катализатора, часто используют метод распылительной сушки.

При приготовлении катализаторов и носителей с помощью экструзии используют массу, состоящую из твердой фазы (30–70 масс.%) и пластификаторов либо пептизаторов. Свойства получаемых таким образом масс можно регулировать оптимизацией их влажности, введением в их состав различных добавок — электролитов, поверхностно-активных веществ — и механической обработкой. Добавлением материалов с различными структурно-механическими свойствами можно кроме формуемости изменять пористую структуру, а следовательно, и прочность катализаторов. Таким образом, метод экструзии включает получение исходного материала с требуемым составом и пористой структурой, который затем измельчают (обычно до размеров, сравнимых с размерами транспортных пор), добавляют связующие, экструдировать, сушат и прокаливают.

При таблетировании порошков их смачивают и смешивают с добавками, которые понижают эрозионные свойства массы. Таким добавками могут быть, например, графит, стеариновая кислота или ее аммонийная соль. При последующей прокатке эти добавки выжигаются из таблеток, в результате чего образуется система транспортных пор. Понятно, что поскольку добавки влияют на пористую структуру катализатора, они влияют и на его прочностные свойства. Кроме того, при выжигании добавок возможно дополнительное окисление или восстановление основного активного компонента катализатора.

Методы жидкостного формования и закатки позволяют получать гранулы сферической формы. Первый из этих методов основан на том, что золь формируемого катализатора или носителя каплей требуемого размера подается в вертикальную колонну, заполненную двумя несмешивающимися жидкостями — в верхней части обычно находится углеводород (или их смесь), в котором капля приобретает сферическую форму, в нижней — коагулятор, в котором капля упрочняется. Затем упрочненные предшественники подвергаются термической обработке. Очевидно, что технология такого формования включает время пребывания частиц в каждой из фаз, а свойства полученных из них гранул — временем пребывания в нижней части колонны и свойствами коагулятора.

Метод распылительной сушки аналогичен методу жидкостного формования с той лишь разницей, что формование частицы происходит в горячем газе.

Получение гранул методом закатывания (или окатывания) технологически состоит в том, что на наклонную поверхность вращающейся тарелки, покрытую формуемым порошком, капают связующим. По мере вращения капля связующего вбирает в себя частицы порошка и по мере укрупнения (увеличения веса) падает с тарелки. Затем полученный таким образом предшественник подвергается термообработке (сушке, прокалке).

3.6.3. Методы получения нанесенных катализаторов

Нанесение активных компонентов на носитель производится из растворов легко разлагаемых солей. При этом возможны различные соотношения между объемом подаваемого раствора и объемом пор носителя: объем раствора больше объема пор, равен этому объему («по влагоемкости») и меньше его (разбрызгиванием). Первый из этих методов можно осуществлять в проточно-циркуляционном режиме, что позволяет поддерживать требуемую концентрацию раствора в течение всего времени нанесения (например, приготовление катализатора синтеза винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты). Следует иметь в виду, что распределение активного компонента по радиусу гранулы в значительной степени определяется как скоростью ее сушки после нанесения, так и ее пористой структурой. Действительно, при сушке выпадение осадка на поверхность носителя зависит от концентрации раствора. По мере уменьшения в растворе количества воды его объем также уменьшается. Как следствие, при медленной сушке раствор сосредоточивается в мелких порах, как это требует теория капиллярной конденсации. При быстрой сушке выпадение активных компонентов может происходить быстрее перераспределения раствора по порам, а следовательно, и по гранулам.

В принципе, необходимое распределение активного компонента по радиусу гранулы определяется характером реакции — активностью катализатора и механизмом реакции. Иными словами, тем, как влияет переход реакции во внутридиффузионную область на показатели процесса. Поэтому для некоторых катализаторов выгодным является неравномерное распределение активного компонента. Часто это случается с катализаторами, содержащими драгоценные металлы. В этом случае оптимальным является нанесение активного компонента вблизи наружной поверхности гранулы («корочковый» тип, скорлупа). Если гранула легко подвергается истиранию, то активный компонент стараются нанести, начиная с некоторой глубины гранулы (белок). И, наконец, в тех случаях, когда селективность реакции по целевому продукту выше во внутридиффузионной области, активный компонент наносят вглубь гранулы (желток).

Рекомендуемая литература

1. *Ertl, G. Handbook of Heterogenous Catalysis / G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. — 2 ed. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. — P. 3966.*
2. *Murzin, D. Catalytic Kinetics / D. Murzin, T. Salmi. — Amsterdam : ELSEVIER, 2005. — P. 482.*

3. *Chorkendorff, I.* Concepts of modern catalysis and kinetics / J. Niemanstver-driet. — Weinheim : Wiley-VCH, 2003.

4. *Dumesic, J. A.* The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society / J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño. — Washington, 1993.

5. *Deutschmann, O.* Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysis / O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloef, T. Turek. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. — P. 110.

6. *Крылов, О. В.* Гетерогенный катализ. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 679 с.

7. *de Бур, Я. Х.* Явления адсорбции // Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций : сб. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1959. — С. 18.

8. *Боресков, Г. К.* Гетерогенный катализ. — М. : Наука, 1988. — 304 с.

9. *Чоркендорф, И.* Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. — Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2010. — С. 504.

Список цитируемой литературы

3.1. *Bond, G.C.* Heterogeneous Catalysis. Principles and Applications. — Oxford : Clarendon Press, 1987. — 176 p.

3.2. *Shimizu, R., Fuchikami, F.* // Catal Today. — V. 71. — 2001. — P. 137.

3.3. *Bordes, E.* // Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis ; R. W. Joyner and R. A. van Santen (eds.). — Kluwer Academic Publishers. 1993. — P. 137.

3.4. *Centi, G.* // Catal. Today. — V. 16. — 1993. — P. 5.

3.5. *Gulians, V. V., Benziger, J. B., Sanderesan, S.* // Studies in Surface Science and Catalysis. — V. 101. — 1996. — P. 991.

3.6. *Aparicio, L. M.* // J. of Catal. — V. 165. — № 2. — 1997. — P. 262.

3.7. *Perego, C., Peratello S.* // Catal. Today. — V. 52. — № 1. — 1999. — P. 133.

3.8. *Doraiswamy, L. K., Tajbl, D. G.* // Cat. Rev.-Sci. Eng. — V. 10. — № 2. — 1974. — P. 177.

3.9. *Waugh, K. C., Taufiq-Yap, Y.-H.* // Catal. Today. — V. 81. — 2003. — P. 215.

3.10. *Одзаки, А.* Изотопные исследования гетерогенного катализа. — М. : Атомиздат, 1979. — С. 232.

3.11. Isotopic in Heterogeneous Catalysis. Catalytic Science Series, 2006. — V. 4. — P. 306.

3.12. *Efstathiou, A. M. Vericous, X. E.* // Applied Catal., A: General. — 1997. — V. 151. — № 2. — P. 109.

3.13. *Schuurman, Y., Kroll, V. C. H., Ferreira-Aparicio, P., Mirodatos, C.* // Catal. Today. — V. 38. — 1997. — P. 129.

- 3.14. *Avetisov, A. K., Gol'dshtein, N. D., Dulin, D. A., Mischenko, Yu. A., Gel'bshtein, A. I.* // J. of Catalysis. — Vol. 52. — № 1. — 1978. — P. 1.
- 3.15. *Temkin, M. I.* // Advance in Catalysis. — V. 28. — 1979. — P. 173.
- 3.16. *Погорелов, В. В., Виздорович, Ф. Л., Аветисов, А. К., Гельштейн, А. И.* // Хим. промышленность. — № 2. — 1985. — С. 116.
- 3.17. *Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A.* // Catal. Today. — V. 77. — 2003. — P. 299.
- 3.18. *Brinker, C. J., Scherer, G. W.* // The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. — San Diego : Academic Press, Inc., 1990. — P. 908.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ ГЕТЕРОГЕННОВОГО КАТАЛИЗА

4.1. Окислительный аммонолиз пропилена в нитрил акриловой кислоты

В 50-е годы прошлого столетия был открыт класс веществ, которые селективно катализируют реакцию превращения пропилена, аммиака и кислорода в нитрил акриловой кислоты (НАК) (4.1):



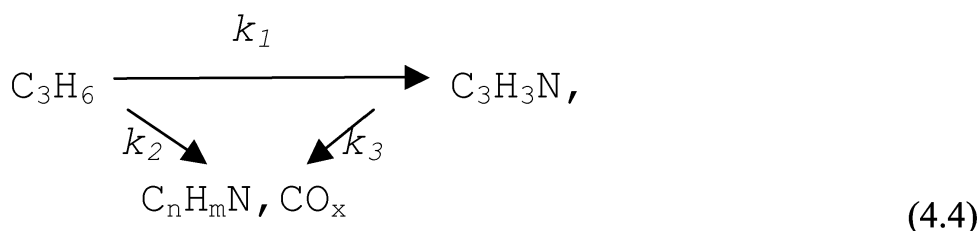
При полимеризации НАК получают нитрильные волокна и нитрильные каучуки — полимеры, стойкие в смесях углеводородов, обобщенно называемых бензинами. При гидратации НАК образуется акриламид $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, мономер для получения полиакриламида, который, в свою очередь, используется как флокулянт в процессах флотации руд, при обработке питьевой и сточных вод, для снижения турбулентности потоков жидкости, а следовательно, уменьшения гидравлического сопротивления.

Процесс окислительного аммонолиза пропилена заменил значительно более дорогой и, самое важное, экологически опасный процесс получения НАК из ацетиленов и синильной кислоты.

В присутствии кислорода органические соединения — исходные вещества и продукты реакции — подвержены нежелательным и, как правило, деструктивным превращениям, понижающим селективность процесса. В данном случае из пропиленов и НАК образуется целая гамма продуктов: нитрилы муравьиной (цианистый водород — HCN) и уксусной (ацетонитрил — CH_3CN) кислот, а также монооксид и диоксид углерода и др. (4.2, 4.3).



Таким образом, превращения пропиленов и НАК могут быть представлены простой и хорошо известной параллельно-последовательной треугольной схемой (4.4)



где $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}$, CO_x — смесь побочных продуктов реакции. Эта схема позволяет на качественном уровне анализировать взаимодействие «катализатор — реактор», (количественный анализ требует знания конкретных кинетических характеристик превращений (4.1)–(4.3)).

В мировой промышленной практике реализованы варианты этой технологии с использованием реакторов как с неподвижным, так и с псевдоожиженным слоями катализатора.

Реактор с неподвижным слоем катализатора (в англоязычной литературе — *fix bed*) в русскоязычной литературе часто ошибочно называют реактором со стационарным слоем. Это неверно, поскольку стационарность — это понятие временное, а неподвижность — пространственное. Если катализатор в ходе процесса дезактивируется, то он может быть неподвижен, хотя и нестационарен. Вместо термина «псевдооживленный слой» (от *fluid bed*) часто используют название «кипящий слой», значительно реже «взвешенный слой», хотя последнее наиболее точно передает суть явления. Поскольку на существующем в России производстве используется технология с псевдооживленным слоем катализатора, рассмотрим ее более подробно.

Первые каталитические системы, описанные в патентной и научной литературе, включали в обязательном порядке оксиды висмута и молибдена, которые могут образовывать между собой различные молибдаты — соли молибденовой кислоты. Эти же катализаторы селективно ускоряли реакцию окисления пропилена в соответствующий альдегид — акролеин. Поэтому первоначально полагали, что механизм окислительного аммонолиза включает в качестве промежуточной стадии образование акролеина с последующим быстрым его аммонолизом в НАК. Исследования, проведенные в основном в 1970-х гг., показали, однако, что основной путь превращений пропилена в НАК не включает десорбцию акролеина с поверхности, который поэтому нельзя рассматривать в качестве промежуточного продукта этой реакции, хотя адсорбированный акролеин может быть предшественником (прекурсором — *precursor*) НАКа или каких-либо побочных продуктов процесса.

Реальные катализаторы, используемые в промышленности, имеют весьма сложный состав. В частности, катализатор C-41, лицензированный фирмой *Sohio* (сокращение от *Standard Oil of Ohio*), кроме упомянутых выше оксидов висмута и молибдена содержит оксиды железа (фактически катализатор C-41 — это железо-висмут-молибденовый катализатор) с добавками, кобальта, никеля, натрия, фосфора и кремния. Роль добавок, по-видимому, различна. Так, оксид кремния (силикагель) является структурообразующим и повышающим механическую прочность соединением. Натрий, вероятнее всего, является «случайным» компонентом катализатора — он вводится в него вместе с кремнием, поскольку входит в состав силиказоля (из которого в конечном счете и получается при приготовлении катализатора силикагель) для его стабилизации при хранении. Молибдатам висмута (и железа) обычно приписывают роль центров адсорбции и активации пропилена и кислорода. Производится этот катализатор для процесса в псевдооживленном слое методом распылительной сушки.

Из литературы, в том числе патентной, известно, что катализаторы, в состав которых входят оксиды висмута и молибдена, селективно катализируют, кроме того, реакции окислительного аммонолиза метильной группы в изобутилене, толуоле, ксилолах, метилпиридине, а также окисления пропилена и изобутилена в соответствующие альдегиды.

В патентной и научной литературе рассматривалось применение для реакции окислительного аммонолиза пропилена катализаторов на основе других

оксидов, в частности пар: железо-сурьма, олово-сурьма и уран-сурьма. Однако эти системы, по-видимому, не нашли промышленного применения.

Процесс в псевдоожиженном слое проводят при температурах, близких к 430°C , и давлениях, несколько превышающих атмосферное. Состав газового потока на входе в реактор $\text{C}_3\text{H}_6 \approx 10$, $\text{O}_2 \approx 16,5$, $\text{NH}_3 \approx 10$ и $\text{N}_2 \approx 63$ % об., т. е. соответствует стехиометрии реакций (4.1)–(4.3) с учетом селективности. Нетрудно заметить, однако, что этот состав лежит в пределах воспламенения этой смеси. Почему же работать в этих условиях не опасно? Для того чтобы смесь, например, углеводорода и воздуха взорвалась, необходимо, чтобы некоторая ее часть была нагрета до температуры самовоспламенения и чтобы состав смеси был такой, что скорость выделения тепла (иными словами — скорость реакции) была выше скорости поглощения этого тепла участниками реакции. Температуры и концентрационные пределы самовоспламенения смесей низших углеводородов с воздухом (за исключением метана) лежат в интервале $250\text{--}500^{\circ}\text{C}$ и $\sim 1,5\text{--}15\%$ об. Кроме состава смеси и температуры на скорость реакции влияет наличие или отсутствие «стенки», которая, во-первых, может захватывать радикалы — активные промежуточные частицы при взрывах, и, во-вторых, интенсивно поглощать тепло. Оба эти процесса приводят к снижению скорости реакции и, в пределе, к подавлению взрыва. В отличие от неподвижного слоя, когда на горячий катализатор подается уже сформированная исходная смесь, в псевдоожиженный слой компоненты исходной смеси (углеводороды и воздух) можно подать в разных его точках (рис. 33). В этом случае взрывоопасные концентрации образуются только в слое катализатора, который играет роль «пламегасящей стенки».

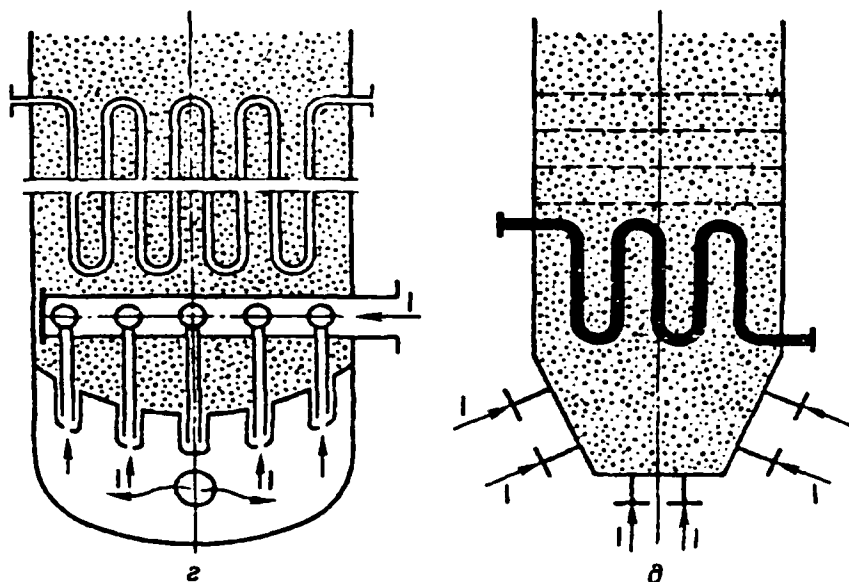


Рис. 33

Возможные варианты раздельной подачи компонентов реакционной смеси (указан стрелками) в реактор с псевдоожиженным слоем катализатора

В реакторе с неподвижным слоем концентрация пропилена в исходной смеси не должна превышать пределов самовоспламенения, т. е. $\sim 1,5\%$ об. Если кинетика реакции описывается уравнением первого порядка по пропилену, то средняя скорость реакции (или производительность катализатора в расчете на килограмм катализатора) в реакторе с псевдоожиженным слоем при той же

температуре примерно в 5–6 раз выше за счет более высокой концентрации пропилена. Во столько же раз выше и концентрация целевого продукта на выходе из реактора, что существенно облегчает его улавливание и концентрирование. К сожалению, другие, уже отрицательные особенности псевдооживленного слоя, как будет показано ниже, на практике нивелируют первую из названных особенностей.

Вначале рассмотрим преимущества проведения процессов в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора.

Все процессы парциального окисления углеводородов экзотермичны, т. е. сопровождаются выделением тепла. Поскольку селективность процессов парциального окисления (а окислительный аммонолиз пропилена относится к этому классу процессов), как правило, уменьшается с повышением температуры, то их выгоднее проводить в изотермических условиях при температуре, выбранной из соображений оптимальной производительности. В подавляющем большинстве этих процессов тепло отводится непосредственно из зоны реакции (примеры процессов-исключений будут рассмотрены ниже). В реакторах с псевдооживленным слоем катализатора (в отличие от реакторов с неподвижным слоем) последний участвует в теплоотдаче от продуктов реакции к стенке теплообменного элемента и заметно интенсифицирует этот процесс. Кроме этого, достижению практически изотермического режима способствует и интенсивное перемешивание катализатора по всему объему реактора.

В реакторах с неподвижным слоем катализатора изотермический режим на практике достигают неоднородным разбавлением слоя инертным материалом (например, части слоя разбавляют в 2, 3, 5 и даже 10 раз).

Другим преимуществом проведения процессов в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора является простота загрузки и выгрузки, а также, что очень важно, подпитки катализатора. Действительно, в процессе работы катализатор в результате соударений между собой и, главное, с теплоотводящими элементами (металлическими змеевиками) истирается (дробится), и образовавшаяся «мелочь» частично выносится из реактора (несмотря на то, что последние оборудованы высокоэффективными циклонами). Кроме того, в результате этих соударений катализатор захватывает железо, никель и другие компоненты сталей теплоотводящих элементов, которые катализируют неселективное окисление и снижают эффективность процесса. Поэтому подпитка «свежим» катализатором, с одной стороны, компенсирует унос и тем самым восстанавливает производительность реактора, а с другой — стабилизирует селективность процесса.

Расход катализатора в реакторах с псевдооживленным слоем обычно лежит в пределах 200–400 г/т продукта. В среднем примерно такой же расход катализатора имеет место в реакторах с неподвижным слоем. Например, производительность катализатора получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты (ацетат цинка на активированном угле) 50–70 г/кг(кат)час. Срок службы этого катализатора 4000–6000 час. Отсюда расход катализатора — 2,5–3,5 кг/т продукта. Производительность катализатора восстановления нитробензола в анилин (никель-медный сплав на активной окиси алюминия) 500 г/кг(кат)час, срок службы 12 000–16 000 час и, следовательно, его расход 120–160 г/т продукта.

Производительность катализатора окисления этилена в окись этилена (серебро на корунде) 170 г/кг(кат)час, срок службы 40 000 час, расход 130 г/т продукта. Производительность катализатора окисления метанола в формальдегид (серебро на пемзе) ~ 4000 г/кг(кат)час, срок службы ~ 3000 час, расход ~ 10 г/т продукта (особенности этого процесса будут рассмотрены в разделе 4.5).

И, наконец, последнее из серьезных преимуществ псевдооживленного слоя — это использование (по определению) мелкодисперсного катализатора (размер гранул лежит в пределах 20–200 мкм). На гранулах такого размера реакция практически во всех случаях идет в кинетической области, что очень важно для реакций, протекающих по параллельно-последовательной схеме, когда затруднения с диффузионным выводом промежуточного целевого продукта из гранулы катализатора приводит к снижению селективности процесса.

Катализатор для окислительного аммонолиза в псевдооживленном слое получают методом распылительной сушки.

Все эти преимущества псевдооживленного слоя «компенсируются» одним, но, к сожалению, существенным недостатком — его неоднородностью. Такая «компенсация» приводит к тому, что в мировой практике процессы парциального окисления реализованы с использованием неподвижного и псевдооживленного слоев катализатора примерно поровну. Рассмотрим подробнее этот недостаток псевдооживленного слоя.

Рабочие линейные скорости газа в псевдооживленном слое обычно в 10–20 раз превышают скорость начала псевдооживления. Это избыточное количество газа проходит слой в виде так называемых пузырей, аналогично пару в кипящей жидкости (отсюда, по-видимому, термин «кипящий слой»). В самом простейшем рассмотрении можно принять, что эти пузыри не содержат частиц катализатора и образуют отдельную фазу, через которую проходит 90–95% газа, подаваемого в реактор. Катализатор же образует вторую фазу (поэтому соответствующая модель называется «двухфазной»), и через нее проходят оставшиеся 5–10% газового потока. Между этими фазами происходит перенос компонентов реакционной смеси с коэффициентом массообмена β (рис. 34).

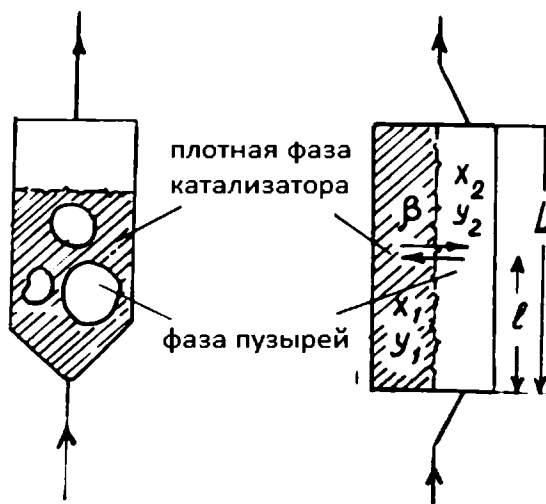


Рис. 34

Схематическое представление двухфазной модели псевдооживленного слоя катализатора

Для параллельно-последовательной схемы (4.4) и в предположении, что кинетика превращений (4.1)–(4.3) подчиняется уравнениям первого порядка по соединениям C_3 , скорости расходования пропилена и образования НАК равны:

$$r_{C_3H_6} = (k_1 + k_2)P_{C_3H_6} = (k_1 + k_2)P_{C_3H_6}^0(1 - x), \quad (4.5)$$

$$r_{C_3H_3N} = k_1P_{C_3H_6} - k_3P_{C_3H_3N} = k_1P_{C_3H_6}^0(1 - x) - k_3P_{C_3H_3N}^0xS, \quad (4.6)$$

где x — конверсия пропилена; S — селективность образования НАК, описываемая уравнением (4.7).

$$S = \frac{r_{C_3H_3N}}{r_{C_3H_6}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} - \frac{k_3}{(k_1 + k_2)} \frac{xS}{(1 - x)} = a + b \frac{xS}{(1 - x)}. \quad (4.7)$$

Для двухфазной модели изотермического псевдооживленного слоя с идеальным вытеснением по каждой из фаз интегрирование по условному времени контакта τ (или, что то же самое, по длине реактора) дает (4.8, 4.9).

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{((k_1 + k_2)\tau)}{1 + \phi}\right), \quad (4.8)$$

$$xS = y = \frac{a}{1 - b} \left[(1 - x)^{\frac{b(1 + \phi)}{1 + b\phi}} - (1 - x) \right], \quad (4.9)$$

где y — выход целевого продукта; $\phi = (k_1 + k_2)/\beta$ — безразмерный параметр.

Входящий в это выражение коэффициент β (по результатам гидродинамических измерений) обычно лежит в пределах от 0,2 до 0,5 сек⁻¹, $(k_1 + k_2)$ для промышленных условий — от 1 до 5 сек⁻¹, и поэтому ϕ — от 2 до 25. Из (4.8) видно, что для достижения одинаковых конверсий в изотермических реакторах идеального вытеснения и псевдооживленного слоя условное время контакта, равное отношению объемов загруженного катализатора и поданной реакционной смеси, должно быть больше в $1 + \phi$ раз. Иными словами, из-за неоднородности псевдооживленного слоя необходимо увеличивать загрузку катализатора в реактор в несколько раз.

Из уравнений (4.8), (4.9) можно получить выражения для расчета максимального выхода y_{\max} и соответствующей ему оптимальной конверсии (4.10, 4.11) (рис. 35).

$$x_{\text{опт}} = 1 - \left(\frac{b(1 + \phi)}{1 + b\phi} \right)^{\frac{1 + b\phi}{1 - b}}, \quad (4.10)$$

$$y_{\text{опт}} = \frac{a}{1 + b\phi} (1 - x_{\text{опт}}). \quad (4.11)$$

Для того чтобы перейти к однофазному реактору идеального вытеснения, в формулах (4.8)–(4.11) необходимо устремить β к бесконечности и, следовательно, ϕ к нулю.

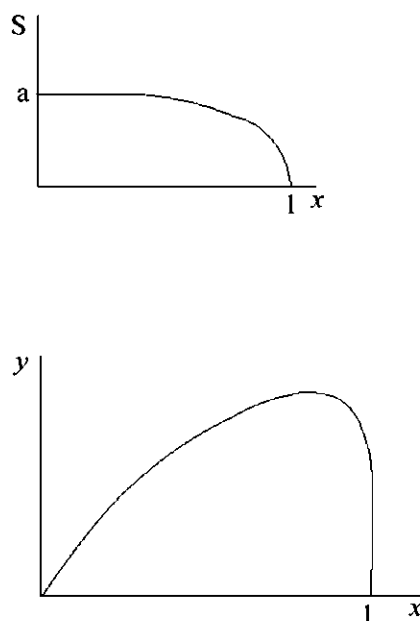


Рис. 35

Зависимости селективности (S) и выхода (y) НАК от степени превращения

Поскольку b для большинства селективно работающих катализаторов (см. формулу (4.7)) меньше единицы (иначе они бы не были селективными), нетрудно показать, что

$$1 \geq \left(\frac{b + b\phi}{1 + b\phi} \right) \geq b \text{ и } \frac{1 + b\phi}{1 - b} \geq \frac{1}{1 - b} \geq 1.$$

Следовательно, $x_{\text{опт}}$ и y_{max} в изотермическом реакторе идеального вытеснения больше, чем в изотермическом реакторе с псевдооживленным слоем.

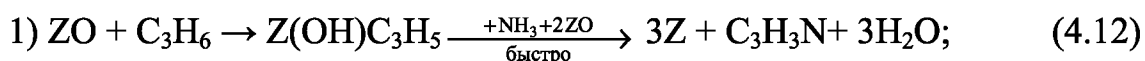
Реакция парциального окисления пропилена оказалась первой, для выяснения механизма которой были широко использованы изотопные методы. Объектами этих исследований были медные, висмут-молибденовые и железосурьмяные оксидные катализаторы. В большинстве этих работ реакцию проводили в отсутствие аммиака, т. е. проводили окисление пропилена в акролеин. Однако полученные данные, по общему мнению, могли быть применены и к реакции окислительного аммонолиза, что и было подтверждено в дальнейшем для висмут-молибденовых катализаторов.

Окисление эквимольных смесей $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CD}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CD}_2$ показало, что $\text{CD}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ окисляется примерно в два раза медленнее, чем $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ или $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CD}_2$. Такая величина кинетического изотопного эффекта (теоретическое значение близко к 1,8) указывает на то, что лимитирующей стадией окисления является диссоциативная адсорбция пропилена с разрывом связи C–H в метильной группе. Тот факт, что в условиях окисления $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ не меняет свой изотопный состав, т. е. в нем не появляется дейтерий, позволяет утверждать, что адсорбция необратима. Анализ распределения дейтерия в продукте реакции — акролеине ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) — показал, что этот изотоп примерно равномерно распределен между углеродом карбонильной и метиленовой групп. Это свидетельствует о том, что промежу-

точным продуктом в образовании акролеина является симметричное соединение. Этот же вывод следует из результатов окисления $C^{13}H_3CH=CH_2$ и $CH_3CH=C^{13}H_2$. Таких соединений может быть три — *p*-аллильный радикал $(CH_2=CH=CH_2)^\bullet$, σ -аллильный радикал $(CH_2=CHCH_2^\bullet)$ или циклопропан. Распределение дейтерия, а также местоположение C^{13} в акролеине согласуются с предположением об образовании π -аллильного радикала при адсорбции пропилена.

Другая серия исследований была проведена с использованием для окисления пропилена молекулярного кислорода, обогащенного изотопом O^{18} . Поскольку окисдные катализаторы содержат в своем составе изотопы кислорода в «природном соотношении» (содержание O^{18} 0,2%), то анализ изотопного состава кислорода в акролеине и оксидах углерода помогает отличить две возможности — участие или неучастие в окислении пропилена кислорода катализатора. Полученные результаты показали, что на всех изученных катализаторах в состав акролеина входит кислород, неотличимый от кислорода катализатора.

Для описания кинетики парциального окисления углеводородов часто используют уравнение, следующее из так называемого окислительно-восстановительного механизма Марса — Ван-Кревелена:



$$r_{C_3H_6} = \frac{1,5k_1k_2P_{C_3H_6}P_{O_2}}{1,5k_1P_{C_3H_6} + k_2P_{O_2}}, \quad (4.14)$$

здесь k_1 и k_2 — константы скорости взаимодействия катализатора с пропиленом и кислородом соответственно.

Если медленной является стадия 1 (диссоциативная адсорбция пропилена), то (4.14) переходит в (4.15).

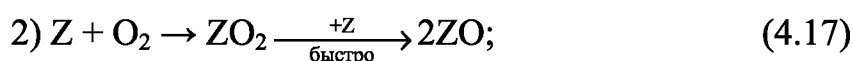
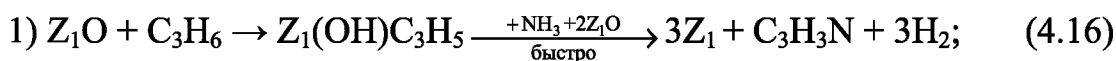
$$r_{C_3H_6} = 1,5P_{C_3H_6}. \quad (4.15)$$

Такая кинетика наблюдается на висмут- и церий-молибденовых катализаторах без добавок, если концентрация кислорода превышает некоторое минимальное значение (парциальное давление кислорода порядка 0,02 ата). Ниже этой концентрации катализатор претерпевает необратимые изменения.

При использовании более сложных висмут-молибденовых катализаторов (типа С-41) кинетические закономерности изменяются — также наблюдается нулевой порядок по кислороду, но порядок по пропилену становится дробным, близким к 0,5. Тривиальное объяснение такой кинетики — это предположение о равновесии стадии диссоциативной адсорбции пропилена, которое, однако, противоречит данным, полученным с помощью дейтерированного пропилена. Поэтому рассмотрим более сложную трактовку механизма реакции.

Предположим, что поверхность катализатора биографически (т. е. по происхождению, по структуре твердого тела или из-за наличия добавок или случайных примесей) неоднородна по способности адсорбировать пропилен и кислород. Из-

вестно, что молекулярный кислород на оксидах адсорбируется с диссоциацией, с образованием отрицательно заряженных частиц O^- и O^{2-} , т. е. для его адсорбции требуются электроны. Пропилен, наоборот, при диссоциативной адсорбции свои электроны поверхности отдает (например, идет реакция $O^{2-} + H^+ = OH^- + e^-$). Поэтому логично полагать, что центры адсорбции для двух исходных веществ — разные, а механизм реакции включает стадию диффузии иона кислорода O^{2-} от центра его адсорбции к центру адсорбции пропилена (она может идти как по поверхности, так и в объеме твердого тела катализатора) и стадию переноса двух электронов в обратном направлении (т. н. электрохимический механизм) [4.1]:



Для этого механизма из теории кинетики на биографически неоднородных поверхностях следуют уравнения:

- если стадии 2 и 3 — быстрые, стадия 1 — медленная (лимитирующая), то (4.19);

$$r_{C_3H_6} = kP_{C_3H_6}; \quad (4.19)$$

- если стадия 3 быстрая, а 1 и 2 — медленные, то

$$r_{C_3H_6} = kP_{C_3H_6}^m P_{O_2}^n; \quad (4.20)$$

где $0 \leq m \leq 1$ и $0 \leq n \leq 1$;

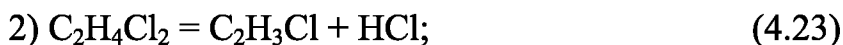
- если стадия 2 — быстрая, стадии 1 и 3 медленные, то (4.21).

$$r_{C_3H_6} = kP_{C_3H_6}^m. \quad (4.21)$$

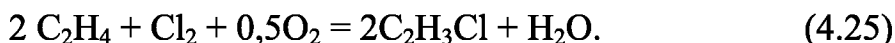
Уравнение (4.19) выполняется на бинарных висмут- и церий-молибденовых системах, (4.20) — на бинарных железо-, олово- и церий-сурьмяных катализаторах, (4.21) — на катализаторе типа С-41 и уран-сурьмяной системе.

4.2. Окислительное хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан

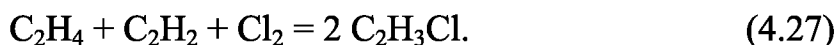
Окислительное хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан — один из трех процессов, составляющих технологию получения винилхлорида по т. н. «сбалансированной по хлору» схеме:



Реализация процессов 1–3 дает в результате уравнение (4.25).



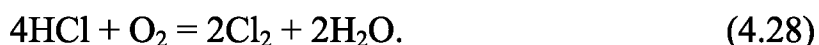
Первоначально балансирование производства винилхлорида по хлору в промышленности осуществлялось с помощью процесса гидрохлорирования ацетилен (4.26). Суммарный процесс описывается уравнением (4.27).



В последние годы, однако, этот процесс из-за сравнительной дороговизны ацетилен и необходимости использования катализаторов, содержащих соединения ртути (сулему), выводится из эксплуатации.

Реакцию (4.22) осуществляют в жидкой фазе с применением гомогенных катализаторов. Реакция (4.23) — термический пиролиз 1,2-дихлорэтана — эндотермическая, она проводится в трубах, помещенных для подвода тепла в печь. Один из ее продуктов — хлористый водород — загрязнен органическими компонентами реакционной смеси, поэтому при его использовании, например, для производства соляной кислоты необходима дорогостоящая очистка. Реакция (4.24) — каталитическое окислительное хлорирование этилена — решает проблему утилизации абгазного (получаемого в данном случае в стадии пиролиза дихлорэтана) хлористого водорода, поскольку допускает его применение без предварительной очистки.

Другим решением проблемы абгазного хлористого водорода могла быть реализация процесса окисления хлористого водорода (процесс Дикона — назван по имени обладателя патента, полученного на хлормедный катализатор еще в 60-е гг. XIX в.):

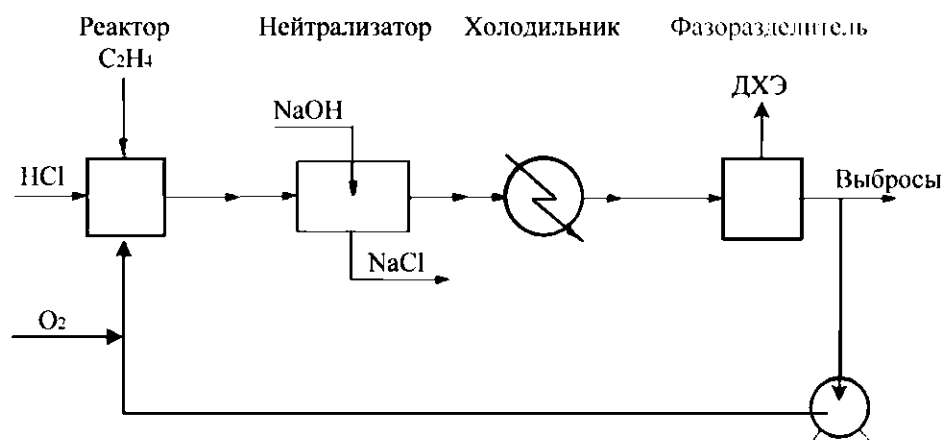


При температурах 350–450°C реакцию (4.28) катализируют оксидами и хлоридами многих металлов (меди, железа, хрома, в последнее время появились публикации и патенты об использовании RuO_2 и т. д.). Выше этих температур наблюдается интенсивный унос катализатора в виде хлоридов металлов. Реакция обратима и идет с выделением тепла. Изучена возможность некаталитического гомогенного окисления хлористого водорода, однако с заметными скоростями реакция идет только при температурах выше 700°C, при которых равновесный выход низок. Трудности промышленной реализации процесса обусловлены коррозионной активностью среды, а также дороговизной выделения продуктов. В литературе, однако, имеются сведения, что процесс все же был реализован в промышленности — в 1988 г. в Японии компанией Mitsui Toatsu Chemicals, причем в качестве катализатора использовался триоксид хрома [4.2]. В последние годы активность в патентовании катализатора для этого процесса на основе оксида рутения проявляют немецкая компания BASF SE [4.3] и японская компания Sumipomo Chemical Company, Limited [4.4].

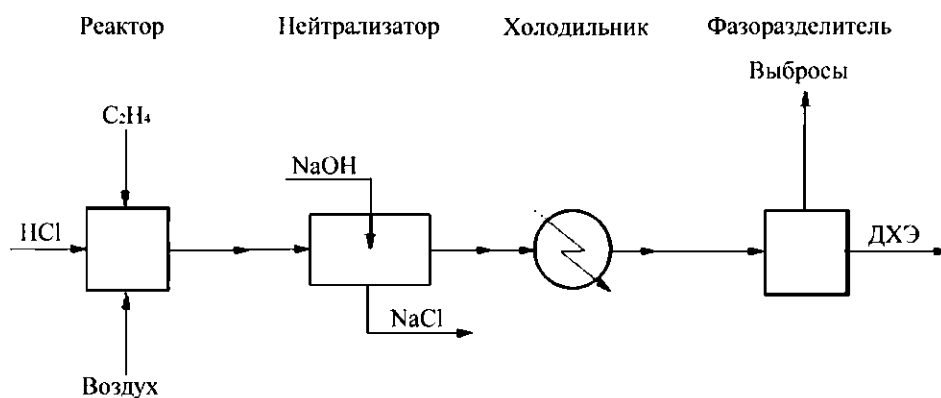
Делаются, по-видимому, безуспешные попытки осуществления реакции заместительного хлорирования этилена в винилхлорид, т. е. фактического со-вмещения экзо- и эндотермического процесса, что, разумеется, очень заманчиво с точки зрения экономики. Трудности в этом случае связаны с тем, что из-за требований термодинамики реакцию надо проводить при температурах выше 300°C, при этом с заметной скоростью идут последовательные превращения

винилхлорида, в частности его аддитивное оксихлорирование. Кроме того, с повышением температуры увеличивается доля окисления в оксиды углерода.

Подобно окислительному аммонолизу пропилена окислительное хлорирование этилена реализовано в промышленности в двух модификациях — по технологии с неподвижным и с псевдоожиженным слоями катализатора. Как и в первом случае, на территории СНГ реализован только второй вариант, который, в свою очередь, различается источниками кислорода — воздух («воздушный процесс») и чистый кислород («кислородный процесс») (рис. 36).



а



б

Рис. 36

Схематическое представление «кислородного» (а) и «воздушного» (б) процессов окислительного хлорирования этилена

И «кислородный», и «воздушный» процессы проводят в присутствии катализаторов — хлорида меди на оксиде алюминия с добавками [4.5] (катализаторы готовят методом пропитки), при температурах 220–270°C, давлениях до 5 ата и с близкими составами реакционной смеси на входе в реактор: $HCl \sim 30\%$, $C_2H_4 \sim 15,5\%$, $O_2 \sim 10\text{--}11\%$ об., остальное — разбавитель. Для воздушного процесса таким естественным разбавителем является азот, концентрация которого в воздухе примерно в 4 раза больше, чем кислорода, и, следовательно, в реакционной смеси его концентрация составляет 40–45% об. Для ки-

слородного процесса выбор разбавителя в принципе произволен. В промышленной практике используют либо газообразные продукты реакции, из которых главными являются оксиды углерода, либо их смесь с азотом.

«Воздушный» и «кислородный» процессы ведут в условиях, обеспечивающих степень превращения HCl выше 99%, а степень превращения C_2H_4 ~99%. При этом селективность по хлору (т. е. доля хлористого водорода, перешедшего в целевой продукт) достигается не ниже 99%, а по углероду (т. е. доля углерода этилена, перешедшего в целевой продукт) лежит в пределах 95,5–97% (нижняя граница относится к «воздушному», а верхняя — к «кислородному» процессу). Побочными продуктами являются оксиды углерода и хлорсодержащие углеводороды C_2 и C_1 , такие как хлористый этил, трихлорэтан, винилхлорид, хлораль, хлорэтанол, хлороформ и четыреххлористый углерод.

Главное преимущество «кислородного» процесса — это уменьшение потерь этилена на реакцию и 1,2-дихлорэтана с выбрасываемыми газами, недостаток — появление затрат на разделение воздуха и на циркуляцию смеси.

Сравним выбросы 1,2-дихлорэтана в двух вариантах процесса.

Пусть на вход воздушного процесса подается поток объемом 100 единиц. Даже при близких к полным (более 99%) конверсиям этилена и хлористого водорода объем выбрасываемых газов (в основном азота) составляет около 50 единиц. Этот поток несет в себе количество 1,2-дихлорэтана, соответствующее его равновесному давлению при температуре в фазоразделителе.

Иная картина наблюдается в кислородном процессе. По материальному балансу цикла из него необходимо выводить все инерты, подаваемые в исходных веществах, и все продукты, образовавшиеся за один проход реагентов через реактор.

После фазоразделителя в газовой смеси, возвращаемой в реактор, остаются, кроме непрореагировавших этилена и кислорода, газообразные (в основном, диоксид углерода) и малые количества несконденсировавшихся продуктов реакции. Примем, что в исходных веществах инерты отсутствуют, а количеством этилена и кислорода из-за их высоких конверсий (т. е. низких концентраций на выходе из реактора) в выбрасываемых газах пренебрежем. Тогда после фазоразделителя рециркулирующая смесь целиком состоит из оксидов углерода. Селективность образования оксидов углерода составляет 2–3% (примем 3%). Объем подаваемого на вход этилена (как и в воздушном процессе) равен 15,5 единицы. Следовательно, за один проход образуется $15,5 \cdot 0,03 \cdot 2 = 0,93$ объема оксидов углерода (множитель 2 передает стехиометрию реакции окисления), которые и должны быть выведены из цикла. Таким образом, объем выбросов (а следовательно, и количество попадающего в окружающую среду 1,2-дихлорэтана) уменьшается в ~50 раз.

Другое преимущество кислородного процесса заключается в том, что в нем небольшой избыток этилена, подаваемого на вход в реактор, не пропадает, а возвращается с рециркулирующей смесью. Избыток этилена позволяет уменьшить количество хлорсодержащих побочных продуктов (увеличивая при этом, однако, количество оксидов углерода).

Кинетика и возможный механизм оксихлорирования этилена были изучены с применением как стационарных [4.6] и нестационарных [4.7] кинетических методов, так и с использованием физических, в частности оптических, методов.

Рассмотрим результаты опытов, схематически представленных на рис. 37 [4.7]. Катализатор (смесь эквимольных количеств хлоридов меди и калия на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) предварительно обрабатывали газообразным HCl до полного насыщения. Методами ИК-спектроскопии было показано, что каждый активный центр адсорбции содержит два катиона меди и способен прочно удерживать две молекулы хлористого водорода.

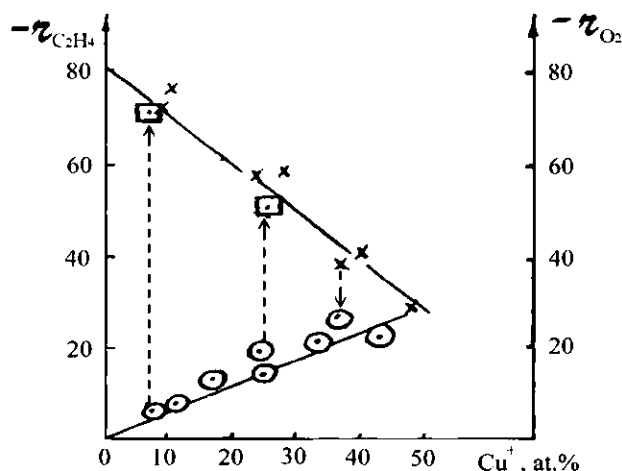


Рис. 37

Зависимости скоростей восстановления этиленом (x) и реокисления кислородом (•) от степени восстановления поверхностного комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$

Затем на катализатор последовательно импульсами подавали этилен, разбавленный азотом до парциального давления в их смеси, равного 0,25 ата. В каждом из этих импульсов этилен реагирует с хлором катализатора (с хлоридным комплексом меди(II)) с образованием 1,2-дихлорэтана и меди(I). Естественно, что по мере расходования окислителя $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ в катализаторе скорость этой реакции падает.

После некоторого числа импульсов этилена на катализатор также импульсами подавали смесь кислорода с азотом (парциальное давление кислорода 0,032 ата). По мере реокисления меди(I) в катализаторе скорость расходования кислорода падала. Переход с кривой восстановления на кривую реокисления можно было осуществить в любой точке.

В точке пересечения кривых эти скорости равны между собой и совпадают со скоростью стационарной реакции оксихлорирования этилена в смеси, содержащей 0,25 ата этилена и 0,032 ата кислорода. Такое совпадение позволяло полагать, что механизм реакции должен включать по крайней мере три стадии, определяющие скорость превращений этилена в 1,2-дихлорэтан, — равновесную адсорбцию двух молекул хлористого водорода и необратимые стадии взаимодействия с катализатором этилена и кислорода. В простейшем рассмотрении этому механизму соответствует уравнение для скорости превращения этилена в дихлорэтан [4.6].

$$r = \frac{K_1 P_{\text{HCl}}^2 k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K_1 P_{\text{HCl}}^2 \left(1 + \frac{k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{k_3 P_{\text{O}_2}} \right)}. \quad (4.29)$$

В промышленных условиях (температура, соотношения парциальных давлений) $k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ много меньше, чем $k_3 P_{\text{O}_2}$, а $K_1 P_{\text{HCl}}^2 \gg 1$ и уравнение (4.29) переходит в (4.30).

$$r = k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}. \quad (4.30)$$

Селективность по хлору определяется скоростями двух направлений превращений — гидрохлорирования этилена в хлористый этил ($r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = \frac{k_4 P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{HCl}}}{1 + K_5 P_{\text{H}_2\text{O}}}$)

и дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в винилхлорид ($r_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = \frac{k_5 P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}}{1 + K_5 P_{\text{H}_2\text{O}}}$), ко-

торый, в свою очередь, гидрохлорируется в 1,1-дихлорэтан или оксихлорируется в 1,1,2-трихлорэтан. 1,1,2-трихлорэтан, аналогично 1,2-дихлорэтану, превращается в остальные высокохлорированные продукты C_2 . Реакции гидро- и дегидрохлорирования, вероятно, протекают на кислотных центрах поверхности носителя.

На первый взгляд, более сложной является задача описания скорости образования оксидов углерода, поскольку окисляться могут и исходный этилен, и продукты его превращения. Однако, учитывая то, что среди продуктов основным является 1,2-дихлорэтан (селективность его образования близка к 100%), с практической точки зрения необходимо было определить соотношение скоростей глубокого окисления этилена (в сравнении с концентрацией которого концентрации остальных хлоролефинов в реакционной смеси малы, а следовательно, малы скорости их окисления) и 1,2-дихлорэтана (как основного представителя хлорпарафинов). Справедливость такого подхода подтверждается близостью в одинаковых условиях скоростей образования оксидов углерода попарно в реакциях окислительного хлорирования этилена и винилхлорида и окислительного хлорирования 1,2-дихлорэтана и 1,1,2-трихлорэтана. Оказалось, что скорость образования оксидов углерода при оксихлорировании 1,2-дихлорэтана мало зависит от наличия или отсутствия этилена в реакционной смеси, тормозится хлористым водородом, а в условиях выполнения уравнения (4.29) эта скорость не зависит от концентрации кислорода. Это позволило предположить, что источником образования оксидов углерода является 1,2-дихлорэтан, и описать скорость его окисления уравнением (4.31).

$$r_{\text{CO}+\text{CO}_2} = \frac{k_6 P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}}{1 + K_7 P_{\text{HCl}}}. \quad (4.31)$$

Таким образом, в условиях оксихлорирования этилена основным источником всех побочных продуктов является 1,2-дихлорэтан. Это является «плохой новостью» для проведения процесса в псевдооживленном слое, поскольку

из-за ограничений в массопереносе из фазы катализатора в фазу пузырей (см. рис. 35) селективность процесса снижается. На практике, однако, это снижение компенсируется изотермичностью процесса в сравнении с процессом, в котором применяют неподвижный слой катализатора.

На рисунках 38 и 39 приведены результаты моделирования режимов работы пилотного реактора с псевдоожиженным слоем катализатора по специально разработанной модели, учитывающей изменение числа молей в результате реакции (4.24) [4.8] (использовали более полные кинетические модели, учитывающие образование всех побочных продуктов). Они по крайней мере на качественном уровне указывают на возможности оптимизации процесса. Видно, что соотношение Cl/C является управляющим параметром для оптимизации процесса, поскольку оптимальные режимы для данного процесса фактически определяются конверсией хлористого водорода (или платой за выбросы сточных вод после нейтрализатора) и селективностью по углероду и хлору (стоимостью переработки смеси побочных хлорзамещенных углеводородов).

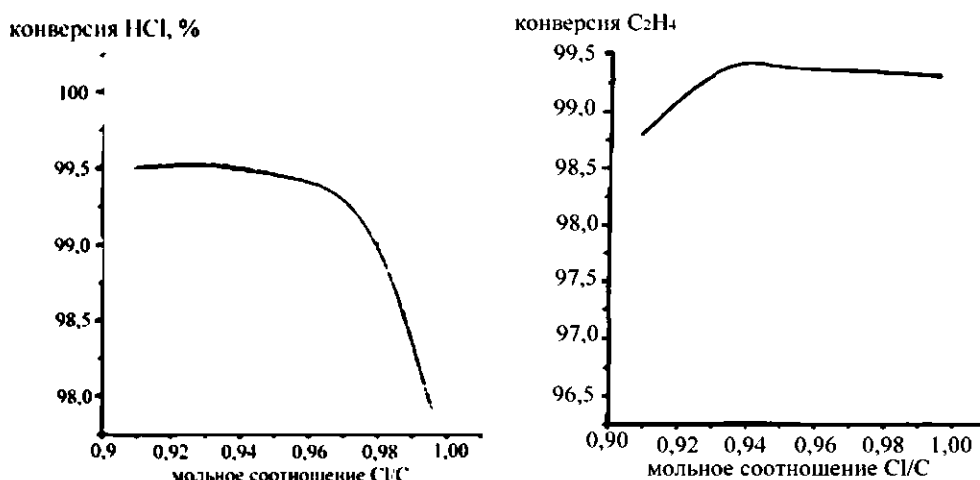


Рис. 38

Результаты моделирования зависимостей конверсий C_2H_4 и HCl в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора от мольного соотношения $[HCl]/2[C_2H_4]$ на входе в реактор

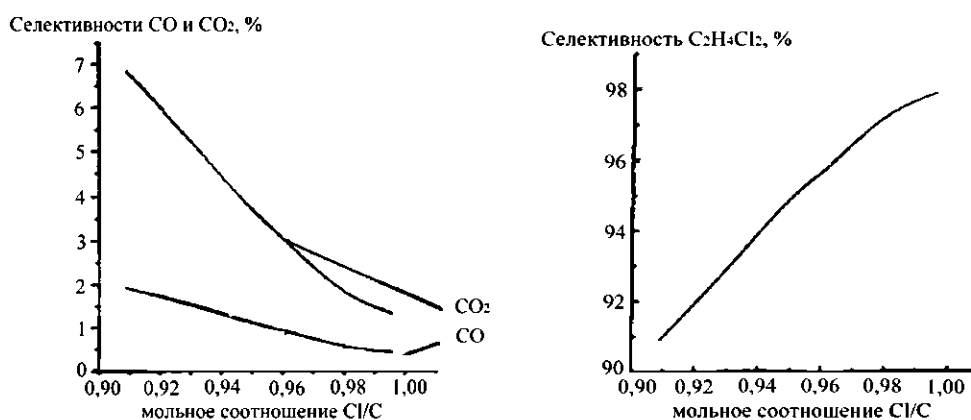


Рис. 39

Результаты моделирования зависимостей селективностей по углероду и хлору в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора от мольного соотношения $[HCl]/2[C_2H_4]$ на входе в реактор

В таблице 15 представлены результаты моделирования промышленных реакторов на основе двухфазной модели псевдоожиженного слоя катализатора. Из них следует, что, во-первых, существующая кинетическая модель и модель реактора достаточно адекватно описывают его поведение. Во-вторых, из приведенных промышленных данных видно, что избыток этилена в «кислородном» процессе (это видно из сравнения значений конверсии по HCl и C₂H₄) приводит к увеличению производительности катализатора (большая конверсия HCl при меньших нагрузках катализатора и температурах) и селективности образования 1,2-C₂H₄Cl₂ (низкие температуры).

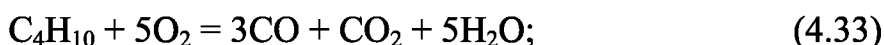
Таблица 15

Результаты моделирования показателей «воздушного» и «кислородных» процессов окислительного хлорирования этилена

Показатель процесса, %	«Воздушный» процесс, 75 т катализатора, 234°C		«Кислородный» процесс, 56 т катализатора, 220°C		«Воздушный» процесс, 36 т катализатора, 255°C	
	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет
Конверсия HCl	98,82	99,0	99,8	99,6	99,2	99,6
Конверсия C ₂ H ₄	98,15	98,6	88,93	88,2	98,57	99,0
Селективность в 1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	96,23	96,07	98,95	97,8	97,06	98,9
Селективность в CO	0,88	0,76	0,07	0,16	0,72	0,68
Селективность в CO ₂	2,06	2,34	0,68	1,75	1,69	1,87

4.3. Окисление *n*-бутана в малеиновый ангидрид

Процесс получения малеинового ангидрида окислением *n*-бутана в промышленности был впервые реализован в 1973 г. фирмой «Монсанто» (Monsanto). Как и при развитии ряда других процессов парциального окисления, вначале была реализована технология с реактором с неподвижным слоем катализатора. Затем в 80-е гг. были созданы технологии с псевдоожиженным слоем (Mitsubishi) и в 1998 г. фирмой «Дюпон» (E. I. du Pont de Nemours and Company) — с восходящим потоком (riser — reactor или реактор с движущимся слоем — moving bed) катализатора. Первая попытка реализация последней технологии оказалась неудачной. Тем не менее имеет смысл рассмотреть эту попытку и проанализировать причины неудачи.



Малеиновый ангидрид используется как сополимер в производстве пластмасс и ненасыщенных полиэфирных смол, в фармацевтике. На территории России процесс пока не реализован. В мире он заменяет существовавший ранее процесс, где в качестве сырья используется более дорогой и экологически опасный бензол. На ванадиевых катализаторах выход малеинового ангидрида из бензола в промышленных условиях составляет немногим более 70%. Инте-

ресно, что на ванадийсодержащих катализаторах малеиновый ангидрид образуется как основной продукт селективного окисления не только из бензола, содержащего шесть атомов углерода, но и из, например, пропилена и пентана. Ванадиевые катализаторы используются также и в известных промышленных методах получения фталевого ангидрида (по существу, аналога малеинового ангидрида) из о-ксилола и нафталина.

Процесс окисления бутана проводят в присутствии катализатора, имеющего, по данным рентгеновского анализа, состав и структуру $(VO)_2P_2O_7$ (пирофосфата ванадила, согласно патентной литературе — с добавками K, Sr или других металлов) при температурах 380–450°C, давлениях 3–5 ата и условных временах контакта приблизительно 2 л(кат)/с/л(газа). Отклонение в составе катализатора от соотношения P:V = 1 в ту или другую сторону ухудшает его каталитические свойства: при избытке ванадия снижается селективность, при избытке фосфора — активность. Для того чтобы компенсировать унос фосфора с поверхности в ходе процесса, промышленные катализаторы, по-видимому, все же содержат небольшой его избыток (P:V = 1,02–1,03). Еще один способ компенсации, который используется в этом процессе в промышленности — дозирование в реакционную смесь малых добавок фосфина (PH_3) или фосфорсодержащих органических соединений.

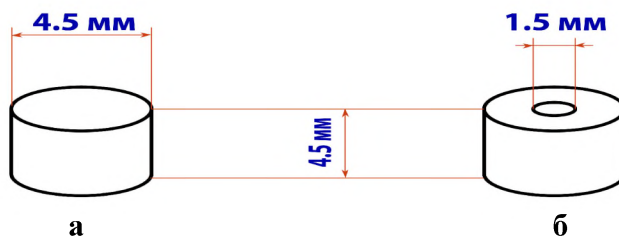
Окисление бутана в малеиновый ангидрид — не единственный процесс, где в реакционную смесь вводят малые, на уровне десятков или сотен р.р.т., добавки элементов, призванные компенсировать их унос из катализатора в ходе промышленного процесса. Известно, что при окислении этилена в оксид этилена в реактор подают хлорсодержащие соединения (1,2-дихлорэтан, хлористый этил), при окислении о-ксилола во фталевый ангидрид — диоксид серы.

В составе пирофосфата ванадила ванадий имеет степень окисления +4. Между тем в наиболее доступном и используемом для приготовления крупных партий катализатора соединении ванадия — его пентаоксиде — содержится V(+5). Следовательно, в процессе приготовления катализатора необходимо мягко восстановить V(+5) в V(+4) (не допуская при этом образования VPO_4 , в котором ванадий имеет степень окисления +3). Поэтому в смесь V_2O_5 и фосфорной кислоты вводят органические (одно- или многоатомные спирты — бензиловый или бутиловые спирты, глицерин и др.) или неорганические (соляная кислота) мягкие восстановители.

Первые катализаторы для проведения процесса в реакторах с неподвижным слоем фирмы «Монсанто» (Monsanto) представляли собой таблетки с высотой и диаметром 4,5 мм. Такие их размеры не позволяли использовать образцы с удельной поверхностью более чем 6–8 м²/г, поскольку при больших поверхностях (или, соответственно, при меньших размерах пор) начинают проявляться внутридиффузионные осложнения, что для реакций, протекающих по последовательной схеме, приводит к уменьшению выхода целевого продукта.

В дальнейшем появились катализаторы, гранулы которых при тех же наружных размерах имели форму колец с внутренним диаметром 1,5 мм (разработка фирмы Denka, купленной в дальнейшем фирмой Scientific Design), что более чем вдвое уменьшает путь для диффузии веществ в центр таблетки. Это

позволило увеличить примерно в два раза удельную поверхность катализатора, а следовательно, удельную (в расчете на единицу объема слоя) производительность катализатора, что, в свою очередь, позволило снизить температуру процесса на ~20 градусов.



Снижение температуры, как и следовало ожидать для реакции частичного окисления, привело к увеличению селективности и выхода продукта (при одинаковой производительности катализатора на простых таблетках (а) выход малеинового ангидрида при температуре «бани» в реакторе 430–440°C составлял ~ 42% мол., на кольцевых (б) — при 410–420°C ~ 48% мол.).

Для создания структуры с крупными «транспортными» порами при приготовлении в состав катализаторов на стадии таблетирования вводили выгодные добавки, такие как, например, графит.

На этом примере рассмотрим смысл создания в пористых гранулах катализаторов крупных транспортных пор.

Примем, что насыпной вес катализатора 1 г/см³, пористая структура — бимодальна, пористость $\varepsilon = 0,5$ (доля пор в объеме гранулы катализатора), общий объем пор 0,5 см³/г, объем крупных и мелких пор составляет соответственно $V_p^l = 0,4$ и $V_p^s = 0,1$ см³/г = 0,1 см³/г. Примем также, что крупные поры имеют радиусы 10000 Å (10⁻⁴ см), а удельная поверхность катализатора 10 м²/г

Вначале по формуле Вике (α — фактор формы, для цилиндра равен 2) рассчитаем поверхность транспортных пор:

$$S = \frac{\alpha V_p^l}{r_p} = \frac{2 \cdot 0,4}{10^{-4}} = 0,8 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г} = 0,8 \text{ м}^2/\text{г}. \quad (4.35)$$

Таким образом, несмотря на то, что объемы крупных пор в четыре раза больше, чем мелких, поверхность первых составляет только ~ 10% от общей поверхности.

Теперь по той же формуле рассчитаем средний радиус мелких пор:

$$r_p = \frac{\alpha V_p^s}{S} = \frac{2 \cdot 0,1}{(10 - 0,8) \cdot 10^4} \approx 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 200 \text{ Å}. \quad (4.36)$$

Из сравнения квадратов диаметров пор и их объемов получаем, что число мелких пор более чем в 2000 раз больше, чем крупных.

Теперь по формуле (4.37) оценим кнудсеновские коэффициенты диффузии для мелких (получили 0,052 см²/с) и для крупных пор (2,6 см²/с):

$$D_k = 9700 \cdot r_p \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (4.37)$$

где D_k — кнудсеновский коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; r_p — радиус поры, см ; T — абсолютная температура (423°C), K , M — молекулярная масса.

Для условий промышленной реализации процесса (температура 420 — 430°C , давление 4 ата) коэффициент объемной диффузии бутана в воздухе D_v равен примерно $0,2 \text{ см}^2/\text{с}$.

Рассчитаем коэффициенты диффузии в порах по формуле (4.38) и получим значения: для крупных пор D_p^l равен

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_v} \quad (4.38)$$

$\sim 0,19 \text{ см}^2/\text{с}$, а для мелких D_p^s — $\sim 0,041 \text{ см}^2/\text{с}$. Отсюда следует, что в крупных порах диффузия происходит по объемному механизму, а в мелких — по смешанному, но очень близко к кнудсеновскому механизму.

Теперь рассмотрим две модели пористой бимодальной структуры гранулы.

Первая — это модель параллельных непересекающихся пор, согласно которой крупные и мелкие поры либо не пересекаются между собой, либо поры также не пересекаются, но размеры (диаметры) каждой поры бимодальна. Для такой структуры D_{eff} в грануле катализатора рассчитывают по формуле (4.39), где первое слагаемое — это обратная величина эффективного коэффициента диффузии в крупных порах, а второе — обратная величина эффективного коэффициента диффузии в мелких порах:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\chi}{D_p^l \epsilon^l} + \frac{\chi}{D_p^s \epsilon^s} \quad (4.39)$$

Здесь χ — коэффициент извилистости, принимаемый обычно равным $\sqrt{2}$. Получаем $D_{eff} = 0,0027 \text{ см}^2/\text{с}$.

Вторая — это корпускулярная модель, применимость которой легко физически обосновать для катализаторов (носителей, сорбентов), приготовленных, например, из порошков методами формовки со связующими и (или) с выгорающими добавками. В этом случае основной объем мелких пор находится в частицах (корпускулах) исходного порошка. Понятно, что размеры крупных пор по порядку величины совпадают с размерами этих корпускул.

С использованием уравнения Смолуховского — Эйнштейна (4.40) сделаем простые оценки возможного влияния диффузии в крупных и мелких порах на каталитическую реакцию:

$$\Delta x^2 = 2D_{eff}\tau, \quad (4.40)$$

где D_{eff} — коэффициент диффузии в поре, Δx^2 — смещение диффундирующей молекулы за время τ .

Вначале рассмотрим модель параллельных пор. В качестве Δx примем R — характерный размер гранулы катализатора, равный $0,25 \text{ см}$. После подстановки этой величины и $D_{eff} = 0,0027 \text{ см}^2/\text{с}$ получаем $\tau = 11,6 \text{ с}$. Эту оценку надо сравнить с оценкой условного времени контакта в проточном реакторе, когда степень превращения составляет, например, 66% (эта оценка равна обратной

величине константы скорости первого порядка, в рассматриваемом нами случае 0,5 с), т. е. когда концентрация исходного вещества (бутана) уменьшается в три раза. Смысл этого сравнения состоит в том, что пора рассматривается как аналог проточного реактора, где транспорт вещества осуществляется не конвекцией, а диффузией. Таким образом, оценка по модели параллельных пор показывает, что реакция в промышленных условиях идет в глубоко диффузионной области.

Рассмотрим возможное влияние диффузии в таблетке, имеющей форму кольца. В этом случае расстояние, на которое должна проникнуть молекула диффундирующего вещества, существенно меньше — 0,075 см (диффузия идет с двух сторон стенки кольца). Оценка времени диффузии на это расстояние по модели параллельных пор дает приблизительно 1 с.

Теперь проанализируем возможное влияние диффузионных осложнений в рамках корпускулярной модели. Для крупных пор сохраняется размер гранулы, равный 0,25 см, для мелких пор принимается радиус корпускулы, равный $0,5 \cdot 10^{-4}$ см. Эффективные коэффициенты диффузии для этих пор (соответственно первое и второе слагаемое в уравнении (4.39)) 0,054 и 0,0029 см²/с. Для крупных пор в обычной таблетке получаем $\tau = 0,58$ с, для мелких пор — $4,5 \cdot 10^{-7}$ с. Сравнение с величиной условного времени контакта ($\sim 0,5$ с), при которой достигается 66%-я конверсия бутана, показывает, что в промышленных условиях обычная таблетка катализатора работает вблизи условий, когда начинает существенно влиять явление диффузионного переноса вещества в грануле.

Рассмотрим также возможное влияние диффузии в таблетке, имеющей форму кольца. Оценка времени диффузии на это расстояние 0,075 см дает 0,05 с.

Видно, что если верна корпускулярная модель пористой структуры гранулы, то диффузионные осложнения могут быть вызваны диффузией в крупных, а не в мелких порах. Это следует из оценки времени, за которое молекула бутана в результате диффузии в крупной поре достигает центра гранулы, которое соизмеримо с величиной условного времени контакта. С другой стороны, время, за которое эта же молекула достигает центра корпускулы, на несколько порядков меньше величины условного времени контакта. В этом случае для моделирования реакции в грануле разумно приписать всю активность катализатора крупным порам, поскольку при диффузии реагирующей молекулы вглубь крупной поры она практически сразу превратится в мелкой поре.

Для другой, более точной оценки влияния внутренней диффузии (через расчет модуля Тиле или однозначно связанного с ним фактора эффективности) вначале оценим величину константы скорости (оценку сделаем для уравнения кинетики первого порядка по бутану).

При условном времени контакта $\tau = 2$ л(кат)с/л(газа) конверсия бутана на дробленном катализаторе (фракция 0,025–0,050 см, среднее 0,0375 см) при температурах 420–430°C составляет примерно 85% об. Тогда из (4.41)

$$k_v = \frac{-\ln(1-x)}{\tau} \quad (4.41)$$

для реакции первого порядка имеем $k_v = 0,95$ с⁻¹.

Рассчитаем модуль Тиле, который характеризует соотношение скоростей химической реакции и диффузионного переноса вещества внутрь гранулы катализатора сферической формы с радиусом R :

$$\psi = R \sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}}. \quad (4.42)$$

В модели параллельных пор $D_{eff} = 0,0027 \text{ см}^2/\text{с}$ и $\psi = 4,8$. Отсюда фактор эффективности η (отношение наблюдаемой на грануле скорости реакции к той скорости, которая была бы в отсутствие влияния диффузии на скорость реакции), рассчитываемый для таких значений ψ по формуле (4.43)

$$\eta = th\psi/\psi \quad (4.43)$$

равен приблизительно 0,2, т. е. реакция идет в глубоко диффузионной области.

Для оценки фактора эффективности по корпускулярной модели из физических соображений в качестве D_{eff} возьмем коэффициент диффузии только в крупных порах с поправкой на извилистость и пористость, т. е. первое слагаемое в уравнении (4.39). Отсюда получаем модуль Тиле $\psi = 1,0$, чему соответствует величина фактора эффективности $\eta \approx 1$. Видно, что две модели пористой структуры дают существенно различающиеся (почти в шесть раз) предсказания скоростей реакции в области внутренней диффузии.

Сравнение с «экспериментальным» значением фактора эффективности, полученного на дробленом катализаторе, т. е. при уменьшении R до 0,0125–0,025 см и приближении тем самым к $\eta = 1$, показывает, что корпускулярная модель лучше передает пористую структуру катализатора и в этом случае.

Процесс получения малеинового ангидрида в реакторах с неподвижным слоем катализатора проводят в условиях, когда на вход в реактор подается смесь n -бутана с воздухом ниже нижнего предела воспламенения, т. е. при концентрациях углеводорода около 1,5% об. При оптимальном соотношении скоростей реакций образования (4.32) и окисления (4.34) малеинового ангидрида конверсия бутана, при которой наблюдается максимальный выход малеинового ангидрида, сравнительно невысока — $x_{\text{опт}} \approx 85\%$. Поэтому на выходе из реактора остается значительное количество бутана, и, судя по рекламной информации, процесс выгодно реализовывать по циркуляционной схеме, при которой после удаления малеинового ангидрида часть газовой смеси сбрасывают «на свечу», а в оставшуюся часть добавляют бутан и воздух и вновь направляют в реактор. При выходе $\sim 48\%$ мол. и концентрации бутана на входе в реактор 1,5% об. концентрация ангидрида на выходе из реактора равна $\sim 0,72\%$ об.

Также, по рекламной информации, процесс в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора проводят при стехиометрическом составе смеси на входе в реактор, т. е. при концентрации бутана около 4,5% об. и кислорода около 16% об. (остальное — азот), что лежит в пределах самовоспламенения смеси. В соответствии с кинетикой реакции это повышает производительность катализатора в 1,8–2 раза. Как следствие лучшей изотермичности слоя, селективность а, следовательно, и выход малеинового ангидрида выше ($\sim 52\%$ мол.), чем в реакторе с неподвижным слоем, что соответствует его выходной концентрации $\sim 2,5\%$ об.

Теперь рассмотрим возможность создания процесса в реакторе с восходящим потоком катализатора (по принятой терминологии — Circulating Fluid Bed — CFB) [4.9–4.12]. Первая попытка, осуществленная в Asturias, Spain (провинция Астурия, Испания), оказалась неудачной, что было связано с некоторыми существенными особенностями технологии, а также с трудностями создания катализатора, механически прочного и химически стабильного после многократных стадий его восстановления бутаном и окисления воздухом [4.13–4.15]. Несмотря на эту неудачу, судя по публикациям, компания продолжает исследования, направленные на коммерциализацию технологии (см., например, патенты и публикации сотрудников компании и групп связанных с ней исследователей).

Для анализа технологии используем показатели, известные из научной литературы. Основные технические решения первоначальной технологии видны из схемы лабораторной и демонстрационной установок [4.10] (рис. 40 и 41). Реактор эксплуатировался при температурах 360–420°C, давлениях в несколько атмосфер, скорости циркуляции катализатора через реактор не выше 1100 кг/м²с, времени пребывания катализатора в реакторе не больше 10 с и концентрации *n*-бутана не выше 25% мол [4.12].

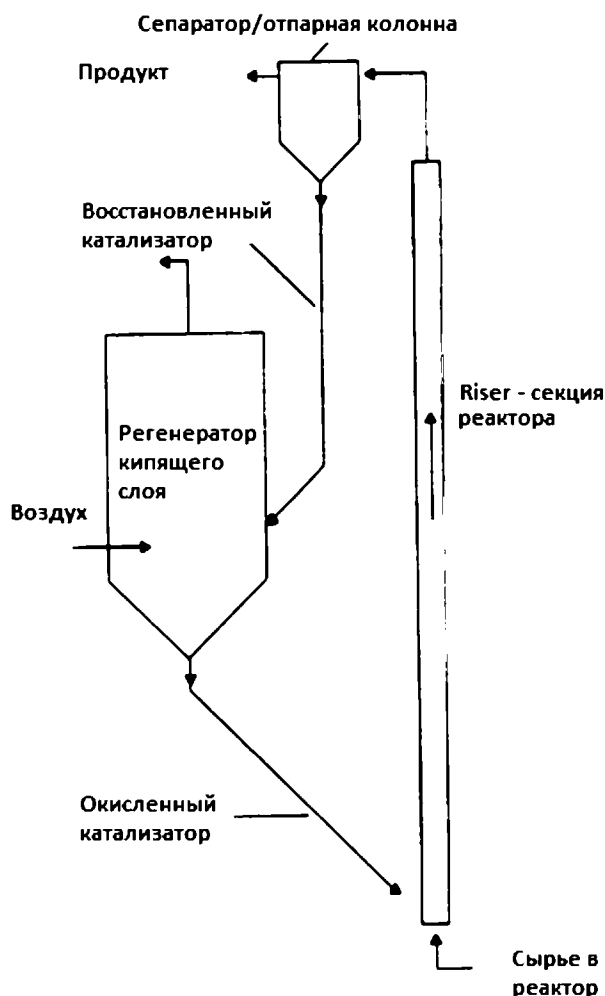


Рис. 40

Схема лабораторной установки окисления бутана в малеиновый ангидрид в реакторе с восходящим потоком катализатора

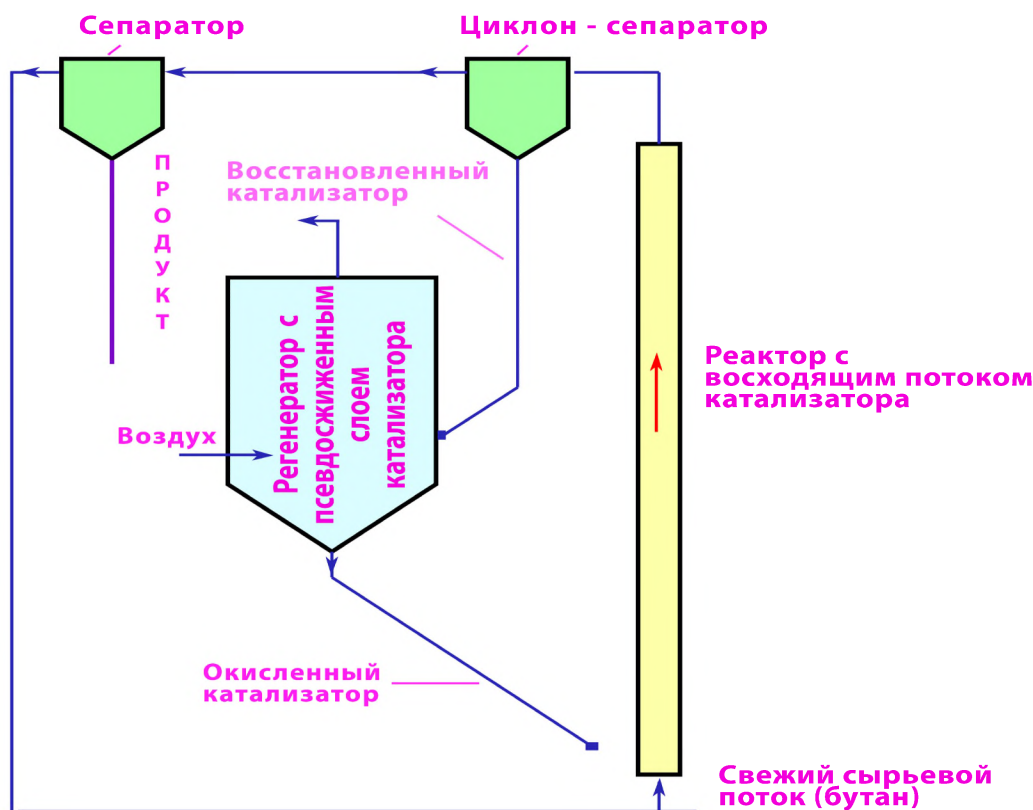


Рис. 41 (2.4.3.2)

Схема демонстрационной установки окисления бутана в малеиновый ангидрид в реакторе с восходящим потоком катализатора

На вход в реактор подается нагретый окисленный пылевидный (с размером до 200 мкм и удельной поверхностью $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$) катализатор, содержащий кроме пирофосфата ванадила $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ еще и (для упрочнения частиц) SiO_2 (от 5 [4.13] до 10–50% [4.12]), где подхватывается потоком смеси свежего и рециркулирующего бутана и со скоростью, превышающей скорость уноса, поднимается вверх по реактору с восходящим потоком катализатора (risen — reactor). Окисление бутана протекает с участием оксидов металлов переменной валентности кислородом, входящим в состав катализатора. На выходе из реактора газовый поток отделяется от катализатора и направляется в систему выделения малеинового ангидрида. Не прореагировавший бутан, вместе с частью побочных продуктов его окисления — оксидами углерода, возвращается на вход в реактор.

Первоначально (по литературным данным) процесс предполагалось проводить при температуре 380°C и конверсии бутана около 10%. В этих условиях реакция (4.33) не вносит существенного вклада в образование оксидов углерода, и селективность, равная $\sim 80\%$, определяется соотношением стационарных скоростей реакций (4.31) и (4.32) при данной температуре.

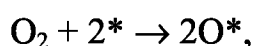
Очень важной особенностью окисления бутана оксидами металлов, входящими в состав катализатора, в указанных выше условиях является практическая термонеutralность реакции. Именно это позволяет использовать для проведения процесса адиабатический реактор с восходящим потоком катализатора, и исключает перегрев («сгорание») отдельных (крупных) частиц катализатора из-за увеличенного времени их пребывания в восстановительной среде.

Восстановленный катализатор с находящимися на его поверхности соединениями — предшественниками оксидов углерода — по первоначальной версии направляется в регенератор, где в псевдоожиженном слое катализатора реокисляется воздухом. По мнению авторов, при такой организации процесса следует ожидать увеличения селективности образования малеинового ангидрида, поскольку в этом случае бутан и газообразный кислород не контактируют между собой. Иными словами, предполагалось, что по крайней мере часть оксидов углерода образуется при взаимодействии газовой фазы с адсорбированными на поверхности катализатора прекурсорами на пути образования малеинового ангидрида. Кроме того, разделение в пространстве кислорода и *n*-бутана исключает, в частности, возможные гомогенные стадии неселективного окисления, приводящего к образованию оксидов углерода.

Если стадии восстановления катализатора термонеutralны, то все тепло реакций (4.31–4.33) выделяется и эффективно утилизируется в виде водяного пара, получаемого в змеевиках охлаждения регенератора при реокислении катализатора.

Возможно, авторы технологии полагали, что известные недостатки псевдоожиженного слоя, такие как, например, его неоднородность по газовой и твердой фазам и неодинаковость времен пребывания восстановленных частиц в окислительной среде, для реакции окисления катализатора кислородом воздуха не столь критичны, как это имеет место для реакций селективного окисления органических соединений.

Другой гипотезой, учитываемой при разработке технологии CFB, была гипотеза [4.16] о том, что механизм реокисления пирофосфата ванадила включает две стадии: быструю диссоциативную адсорбцию кислорода и медленный переход адсорбированного атома кислорода в решетчатый кислород:



где O^* — адсорбированный, а $[\text{O}]$ — решетчатый кислороды.

Такое соотношение скоростей стадий, дополненное предположением [4.17] о том, что адсорбированный кислород окисляет *n*-бутан в оксиды углерода, а решетчатый — в малеиновый ангидрид, приводит к тому, что для повышения селективности необходимо выдерживать определенный промежуток времени между обработкой катализатора кислородом и началом его контактирования с восстановительной средой. Регенератор с псевдоожиженным слоем, который по первоначальной идее должен был обеспечивать такое окисление катализатора, не может это сделать, поскольку является аппаратом смешения по твердой фазе. Как следствие, время пребывания частиц в этом аппарате неодинаково, часть из них может быть переокислена, и в таких частицах катализатора поверхность избыточно покрыта адсорбированным кислородом, часть может быть недоокислена, и в таких частицах катализатора не хватает решетчатого кислорода. Первые из этих частиц снижают селективность, вторые — активность катализатора и процесса. Это вызвало необходимость серьезного усовершенствования нижней части реакционного узла на входе в riser-реактор [4.18] (рис. 42).

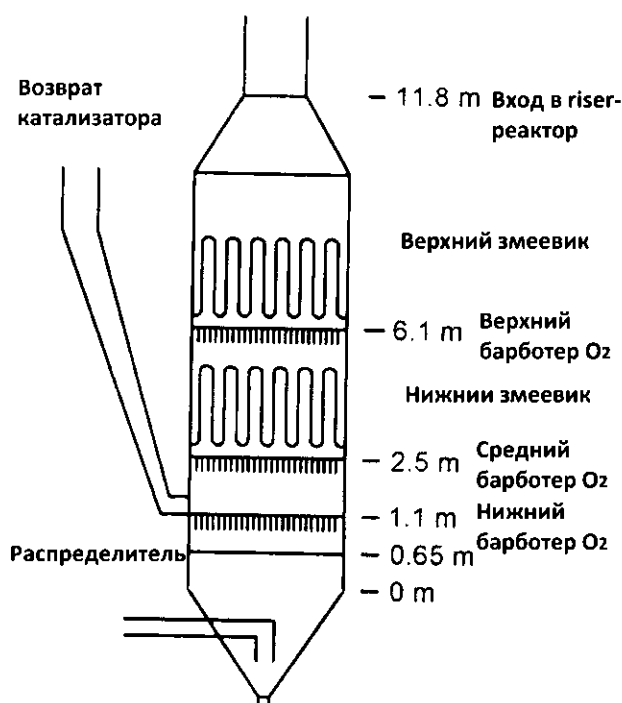


Рис. 42

Нижняя часть реакторного узла — быстрый псевдоожиженный слой — на входе в riser-реактор

Видно, что в конструкции нижней части реактора, называемой «быстрый слой» (fast bed), появились барботеры для подачи кислорода (чистого или в смеси с азотом), доокисляющего катализатор, что, в свою очередь, потребовало подобрать такие между ними расстояния, которые бы минимизировали гомогенное горение *n*-бутана в этой зоне [4.10].

Для того чтобы разогрев смеси в результате горения *n*-бутана не привел к температурному срыву, пришлось в этой зоне реактора установить два змеевика — холодильника.

Потребовалось также провести дополнительное исследование гидродинамики потоков в riser-реакторе. В результате была создана математическая модель, описывающая движение частиц катализатора в этом аппарате [4.19], а также математическая модель для предсказания потерь катализатора в результате его истирания.

Рассмотрим другую важную особенность процесса. Для этого проведем некоторые оценочные расчеты. Поскольку нам неизвестно, какая доля оксидов углерода на практике образуется в реакторе окисления бутана, а какая в регенераторе, примем, что она равна 50%. Примем также, что поток на входе в реактор окисления равен 100 единицам (из них 10 единиц — «свежий» бутан и 90 — рециркулирующая смесь) и он содержит 20% об. бутана и 80% об. оксидов углерода. Тогда на выходе из реактора при 10%-й конверсии и при общей 80%-й селективности поток малеинового ангидрида равен $20 \cdot 0,1 \cdot 0,8 = 4$ единицам, или 4% об. Прирост потока оксидов углерода равен $50 \cdot 0,1 \cdot 0,1 \cdot 4 = 2$ единицам (умножаем на 0,1 потому, что другая половина оксидов образуется в регенераторе, а на 4 — из-за стехиометрии реакции (4.33)). Следовательно, поток на выходе равен 101 единице, после выделения малеинового ангидрида — 97 единицам, из которых надо уда-

лить («сдуть») $2/0,5 = 4$ единицы смеси бутана и оксидов углерода (0,5 — доля оксидов углерода в рециркулирующей смеси). Отсюда потери бутана из поданных 10 единиц составляют 2 — на образование оксидов углерода в реакторе и регенераторе и 2 — в «сдувке». Весь остальной бутан превращается в целевой продукт, т. е. выход малеинового ангидрида равен $\sim 60\%$.

Концентрация малеинового ангидрида на выходе из реактора — важный технологический показатель процесса. Это вызвано тем, что при выделении продукта конденсацией в раствор попадает еще один продукт реакции — водяной пар. В результате реакции между ангидридом и водой образуется малеиновая кислота, которая при нагреве в ходе дегидратации может образовать свой транс-изомер — фумаровую кислоту. Обе эти кислоты не находят широкого применения. Поэтому в некоторых модификациях технологии выделение малеинового ангидрида проводят путем его поглощения органическими сорбентами (например, дибутилфталатом), которые плохо растворяют воду. Очевидно, что абсорбция идет тем более эффективно, чем выше концентрация поглощаемого вещества.

Таким образом, сравнение вариантов технологии, в которых используются три разных типа реакторов, показывает, что наиболее простой из этих типов — реактор с неподвижным слоем катализатора — имеет наихудшие показатели как по выходу, так и по концентрации малеинового ангидрида, а наиболее сложный реактор с восходящим потоком катализатора демонстрирует наилучшие показатели. К сожалению, затруднения с созданием механически прочного катализатора, выдерживающего многократные циклы восстановления-окисления, сделало эту технологию к настоящему моменту нереализованной.

Скорость расходования бутана по реакциям (4.32) и (4.33) зависит от концентраций бутана и кислорода и достаточно хорошо передается уравнением вида (4.12) с $m = 0,5$ и $n = 0,25$.

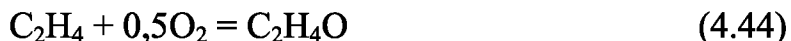
Исследования механизма окисления с помощью дейтерия [4.20–4.21] показали, что лимитирующей стадией для обеих реакций с участием бутана (4.31) и (4.32) является отрыв водорода от его метиленовой группы. Это позволяет утверждать, что по крайней мере одно промежуточное поверхностное соединение C_4H_9Z является общим как для селективного, так и для неселективного превращения бутана. Высока вероятность того, что следующая, более быстрая стадия механизма — отрыв второго атома водорода с образованием адсорбированного бутена — также является общей для реакций (4.32) и (4.33).

Из литературных и патентных данных известно, что при окислении бутана в смесях, содержащих стехиометрическое или избыточное количество кислорода, бутены и дивинил в газовой фазе отсутствуют. Их, однако, наблюдали при окислении смеси, содержащей 10% бутана и 6% кислорода [4.22]. Известно также, что при окислении бутенов малеиновый ангидрид образуется в присутствии более широкого класса катализаторов (например, кроме ванадиевых, и в присутствии молибденсодержащих). Кроме того, в ванадий-фосфорной системе для окисления бутенов оптимальным является катализатор с отношением V/P около 1,5, причем селективность несколько ниже, чем при окислении бутана. Возможно, это указывает на то, что разветвление на реакции (4.32) и (4.33) происходит с участием адсорбированных бутенов, причем, с учетом стехиомет-

рии реакции (4.32), неселективное направление может быть связано с превращениями бутена-1.

4.4. Окисление этилена в оксид этилена

Реакция окисления этилена в его оксид над серебряными катализаторами (4.44) была реализована в промышленности в начале 30-х годов прошлого века.



Оксид этилена используется для производства этиленгликолей, алкиленкарбонатов, галогенгидринов, этаноламинов, неионогенных ПАВ и некоторых других продуктов. Этиленгликоли находят применение в текстильной промышленности, а также как составные части антифризов и тормозных жидкостей, этаноламины — в процессах очистки газов от кислых примесей (диоксида углерода, сероводорода и т. п.), этоксилированные жирные спирты — при производстве парфюмерных изделий, а алкиленкарбонаты — в производстве полимеров. Мировое производство оксида этилена превышает 7 млн тонн в год (в России — более 500 тыс. тонн).

Как и во всех процессах селективного окисления углеводородов, реакция (4.43) сопровождается полным окислением этилена (4.45) (однако в отличие от других реакций монооксид углерода в продуктах не обнаруживается):

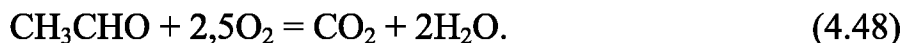


Ранее промышленный метод получения оксида этилена основывался на реакции дегидрохлорирования этиленхлоргидрина (β -хлорэтанола) (4.46):



Реакции (4.44) и (4.45) экзотермические и практически необратимые. Их тепловые эффекты близки к 27 и 330 ккал/моль соответственно. В настоящее время в промышленности процесс реализован в реакторах с неподвижным слоем катализатора в двух — «воздушном» и «кислородном» — вариантах. Границы между ними лежат по мощности производств — до ~ 20 тыс. тонн в год оптимален «воздушный», при более высокой производительности — «кислородные» варианты. «Кислородные» варианты процесса, в свою очередь, различаются т. н. «балластом» — газом, который в стехиометрии реакции участия не принимает, но дополняет состав смеси до 100%. Во всех случаях в поступающую в реактор газовую смесь вводят микроконцентрации (на уровне единиц ppm) ингибиторов, которые снижают активность катализатора, но существенно увеличивают его селективность. В качестве ингибиторов используют такие хлорсодержащие соединения, как 1,2-дихлорэтан, хлористый этил, винилхлорид. Типичные условия проведения различных вариантов процесса приведены в таблице 16.

Большая часть технологических проблем процесса связана с химическими причинами — с легкостью изомеризации оксида этилена в ацетальдегид (4.47), который, в свою очередь, в условиях реакции склонен к гомогенному и тем более к каталитическому окислению (4.48). Уравнения (4.47) и (4.48) передают один из возможных вариантов полного окисления оксида этилена.



Согласно существующим представлениям на современных катализаторах при не слишком высоких концентрациях оксида этилена (до 1,5% об.) этими реакциями можно пренебречь до температур $\sim 260^\circ\text{C}$.

Другая химическая причина технологических проблем является в принципе общей для всех процессов селективного окисления углеводородов: побочные реакции имеют более высокую энергию активации и существенно больший тепловой эффект.

Отличительной особенностью процесса является то, что серебро — пока единственный из известных катализаторов, в присутствии которого этилен окисляется с высокой селективностью в оксид. С другой стороны, этилен — единственный олефин, который с высокой селективностью образует свой оксид на серебряных катализаторах. Поэтому, а также потому, что это простейший процесс, для которого актуально понятие селективности (всего два не «пустых» линейно независимых маршрута, приводящие к целевому и побочным продуктам), он представляет большой интерес для развития теории катализа.

Таблица 16

Условия проведения промышленных процессов окисления этилена в оксид этилена

Условия		«Воздушный» процесс	«Кислородный» процесс	
Катализатор		Серебро (11–13 % вес.) с добавками на корунде ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)		
Температура «бани»		220–260°C		
Давление		10–25 ата		
Состав газа на входе в реактор, % об.	O ₂	до 7,5	до 7,5	до 9,5
	C ₂ H ₄	4,0	15–30	15–30
	CO ₂	~ 7	~ 10	~ 10
	Балласт	(N ₂) ~ 80	(N ₂) ~ 45	(CH ₄) ~ 40
	Прочие	Ar, C ₂ H ₄ O, H ₂ O	Ar,C ₂ H ₄ O, H ₂ O	Ar,C ₂ H ₄ O,H ₂ O, N ₂
Конверсия C ₂ H ₄ , % мол.		~ 30	7,5–15	7,5–15
Селективность, % мол.		~ 80	~ 82	~ 84
Съем, г/л(кат)час.		110–130	170	170

Известно, что кислород легко адсорбируется на поверхности серебра, однако образование фаз оксидов серебра в условиях реакции термодинамически невозможно. Известно также, что этилен на поверхности чистого серебра не адсорбируется, но поглощается ею, если поверхность частично покрыта кислородом. Поэтому любые гипотезы о механизме реакции должны включать предположения об адсорбции кислорода и об образующихся при этом частицах. Многие годы дискуссии велись вокруг вопроса: одинаковые или разные частицы адсорбированного кислорода находятся на поверхности, и, если верно второе, какие из них ответственны за протекание реакций (4.44) и (4.47).

Трудности обоснования первой из этих точек зрения состоят в объяснении зависимости селективности от условий проведения реакции. Влияние ингибиторов на селективность трактовалось, например, следующим образом. Предполагалось, что для реакции (4.44) достаточно одной частицы кислорода, а

для реакции (4.45) — необходимы несколько частиц, расположенные рядом. Введение на поверхность атомов хлора разбивает подходящие «ансамбли» частиц кислорода. Другое объяснение основывалось на стерических представлениях. Предполагалось, в частности, что если молекула этилена подлетает к адсорбированной частице кислорода «плоско», то образуется оксид этилена, если «вертикально» — то диоксид углерода.

Во второй группе гипотез в качестве разных частиц рассматривались атомарно или молекулярно адсорбированный кислород (первые из них ведут реакцию (4.45), вторые — (4.44)), атомарные частицы с разной степенью ионизации, в том числе находящиеся в первом приповерхностном слое серебра и т. п. В рамках этих представлений, которые в настоящее время являются наиболее обоснованными, зависимости селективности от условий проведения реакции и от ингибитора объясняются как следствие изменения соотношения концентраций различных частиц кислорода.

Еще одну трактовку влияния ингибиторов на скорости реакций (4.44) и (4.45) можно дать в рамках одной из моделей наведенной неоднородности — модели поверхностного электронного газа. В ее основе лежат представления, что в стадиях адсорбции на поверхности катализаторов принимают участие либо электроны (если адсорбируется отрицательно заряженная частица), либо дырки (если адсорбируется положительно заряженная частица) поверхностного слоя. Поскольку в системе твердого тела на одной молекулярной орбитали не может быть двух одинаковых электронов (принцип Паули), адсорбция каждой следующей частицы требует затраты большей энергии, так как следующий электрон снимается с более низкого энергетического уровня. В случае реакции окисления этилена на серебряных катализаторах это относится к стадии адсорбции кислорода. Как следствие, увеличивается энергия активации и уменьшается теплота адсорбции кислорода. Введение в катализатор либо на стадии приготовления, либо в ходе реакции хлора (компонента ингибитора) играет ту же роль, что предварительная адсорбция какого-то количества кислорода. Это следует из результатов исследования изотопного обмена кислорода на серебре, покрытом разными количествами селена (так же как и хлор, электроотрицательный элемент).

Значительно меньше ясности с механизмом участия в реакции этилена, что, видимо, связано с симметричностью и этой молекулы, и молекулы продукта. Дискуссии касаются вопроса о том, протекает ли реакция по «ударному» (этилен реагирует с кислородом, налетая из газовой фазы) или по адсорбционному механизмам.

В первом приближении скорость реакции расходования этилена в смесях с избытком кислорода («воздушный» процесс) пропорциональна концентрации этилена, с избытком этилена («кислородный» процесс) — пропорциональна концентрации кислорода. В промышленных условиях скорость процессов тормозится продуктами, причем оксидом этилена примерно в десять раз сильнее, чем диоксидом углерода и водяным паром [4.23–4.24]:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{k_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + a P_{\text{CO}_2}}; \quad (4.49)$$

$$\ln k_{O_2} = \ln A - E/RT - \alpha\theta; \quad (4.50)$$

$$S_{C_2H_4O} = 1 - B_0 \exp\left(-\frac{E}{RT} - \beta\theta\right); \quad (4.51)$$

$$\theta = \frac{10^6 P_{C_2H_4Cl_2} + b_1 a P_{O_2}}{(P_{C_2H_4} + b_2 P_{C_2H_4O} + b_3 P_{CH_4} + b_4 P_{C_2H_6})(P_{C_2H_4O} + a P_{CO_2})}. \quad (4.52)$$

В этих уравнениях $W_{C_2H_4}$, $S_{C_2H_4O}$ — скорость расходования этилена и селективность образования оксида этилена, соответственно, a , b_{1-4} , A , B_0 и α — константы, θ — функция, передающая «степень ингибирования катализатора». Уравнение (4.52) носит полуэмпирический характер, поскольку его получили не строгим выводом из какого-либо механизма реакции, а исходя из качественных представлений о нем. Так, сумма в числителе передает скорость адсорбции электроотрицательных частиц на поверхности серебра, первый множитель в знаменателе — скорость их снятия с поверхности, а второй — блокировку поверхности другими адсорбированными частицами. Уравнение (4.52) согласуется с экспериментальными, в том числе промышленными данными. Важным следствием из этого уравнения является то, что из-за изменения парциального давления оксида этилена по длине реактора (концентрации всех остальных компонентов реакционной смеси сохраняют практическое постоянство) изменяется также θ , причем в смесях, не содержащих метан или этан, изменение θ больше. Из модели (4.49)–(4.52) следует, что при увеличении концентрации, например, наиболее распространенного в промышленной практике ингибитора — дихлорэтана — должен наблюдаться рост селективности, скорость реакции уменьшается, и для сохранения постоянства производительности катализатора это уменьшение необходимо компенсировать повышением температуры, которая, в свою очередь, отрицательно влияет на селективность. Поэтому может существовать экстремальная зависимость селективности от подачи в систему дихлорэтана (см. рис. 43). Влияние парциальных давлений оксида этилена и диоксида углерода на показатели процесса иллюстрируют рисунки 44 и 45, а парциальных давлений метана и этана — рисунки 46 и 47.

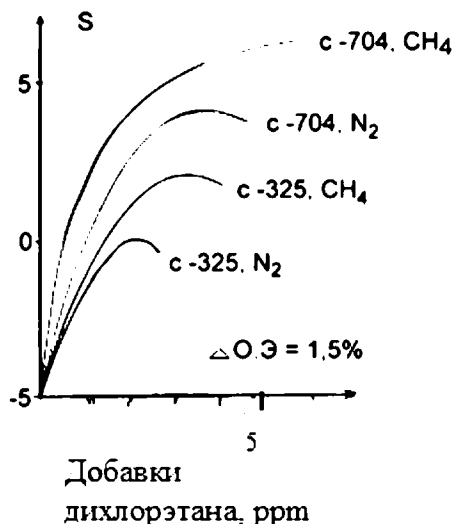


Рис. 43

Изменение селективности образования оксида этилена при постоянной производительности катализаторов от количества поданного дихлорэтана при различных разбавителях газовой смеси — азоте или метане [4.25]

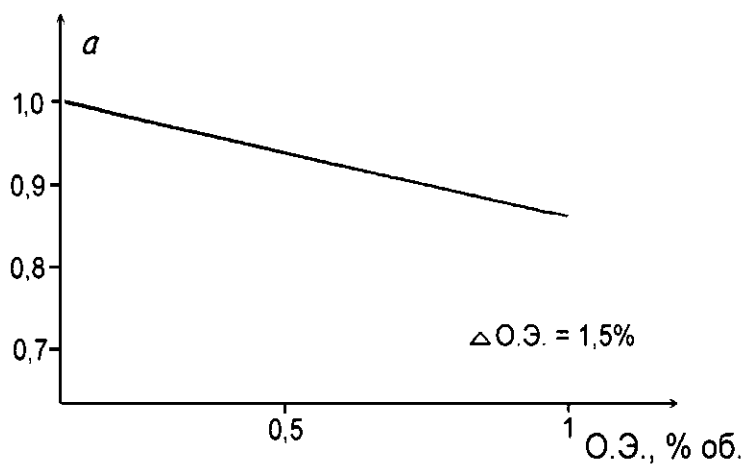


Рис. 44

Зависимость активности катализатора при постоянной производительности катализаторов от концентрации оксида этилена на входе в реактор [4.25]

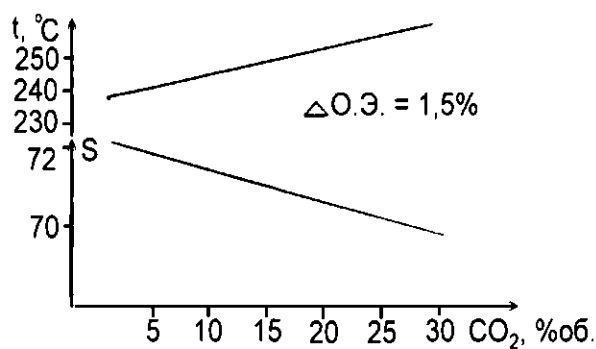


Рис. 45

Зависимость селективности и температуры процесса при постоянной производительности катализатора от концентрации диоксида углерода на входе в реактор [4.25]

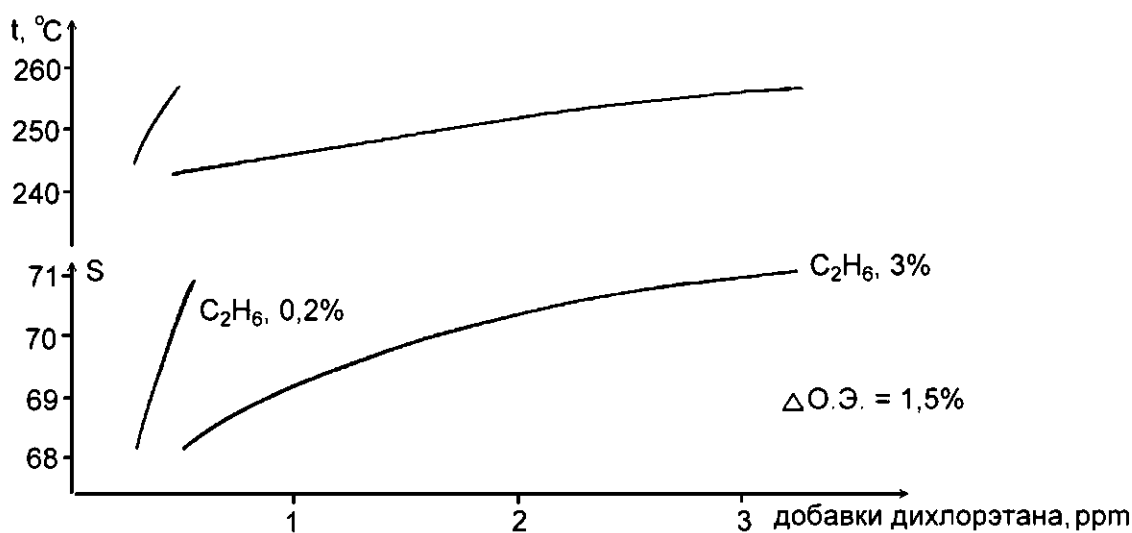


Рис. 46

Зависимость селективности и температуры процесса при постоянной производительности катализатора от количества поданного дихлорэтана при различных концентрациях этана на входе в реактор [4.25]

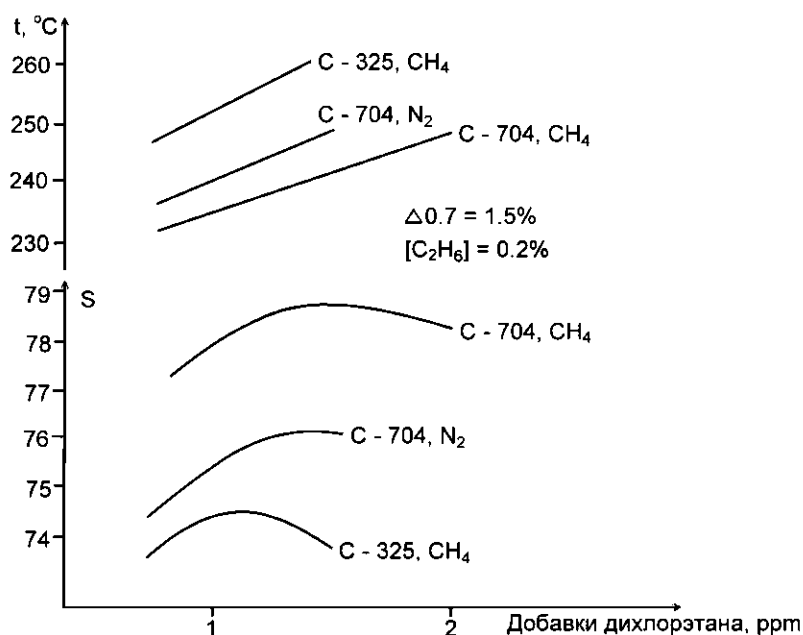


Рис. 47

Зависимость селективности и температуры процесса при постоянной производительности катализатора от количества поданного дихлорэтана при различных разбавителях [4.25]

Первые катализаторы процесса представляли собой гранулы массивного пористого серебра. Их недостатком являлась высокая стоимость, а также спекание в трубках в результате перегревов. Поскольку реакция (4.46) ускоряется кислотными центрами, при подборе подходящего носителя стояла задача минимизации количества этих центров на его поверхности. Таким носителем оказался корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), поверхность которого нейтральна с точки зрения кислотности или основности.

Гранулы носителя для одного из первых нанесенных катализаторов (например, C-325 на рис. 43–46) представляли собой шарики с диаметром порядка 7 мм, с крупными порами ($150\,000\text{ \AA}$) и поэтому с маленькой удельной поверхностью ($\sim 0,01\text{ м}^2/\text{г}$) (рис. 48а). Эти шарики получали методом закатки из порошков корунда соответствующего размера. На таких гранулах реализовывался редкий для промышленных катализаторов механизм транспорта веществ в поры, а именно перенос за счет перепада давления газа в лобовой и торцевой части шарика (т. н. пузелейев поток). Действительно, при общем перепаде давления в 2 атм на трубке с катализатором длиной 7 метров перепад на одной грануле равен 2 см вод. ст. Этого перепада оказывается достаточно для того, чтобы поток веществ в такие крупные поры увеличивался в несколько раз по сравнению, их потоком в результате объемной диффузии.

Оценим возможные внутридиффузионные осложнения на гранулах катализатора в виде шаров диаметром 7 мм (см. рис. 48а). Расчеты ведем для «кислородного» процесса, который проводится при давлении 20 ата, средней температуре в трубке реактора с катализатором $T = 227^\circ\text{C}$ (или 500 K) с производительностью 170 г ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)/л (слоя) час (концентрация окиси этилена на выходе из реактора 1,3% об.) и селективностью 72% мол. Это соответствует времени контакта $\sim 0,5\text{ с}$.

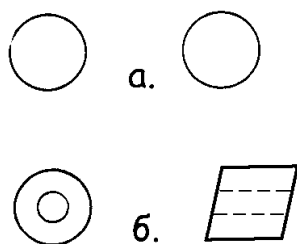


Рис. 48

Формы гранул носителей для серебряных катализаторов окисления этилена в окись этилена:

a — шар, *b* — трубка.

Внутридиффузионные осложнения будем характеризовать фактором эффективности η ((4.42) и (4.43)).

Из кинетической теории газов известно, что при нормальных условиях длина свободного пробега молекул кислорода и азота в воздухе равна 600 Å. Нетрудно понять, что при давлении 20 ата и температуре 500 К она меньше примерно в 9 раз, т. е. заведомо много меньше размера пор в грануле катализатора. Поэтому механизм диффузии в порах — объемный.

Для расчета бинарных коэффициентов объемной диффузии D_{i-j} можно воспользоваться формулой (4.53).

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left[(M_i + M_j) / M_i M_j \right]^{0,5}}{P (v_i^{0,33} + v_j^{0,33})^2}, \quad (4.53)$$

где M_i , M_j — молекулярные массы, г/моль, v_i , v_j — молярные объемы. Расчеты для пары O_2 — N_2 дают $D = 0,0275$ см²/с. Чтобы получить D^{eff} , необходимо D умножить на диффузионную проницаемость гранулы ϕ , равную отношению ее пористости ϵ и коэффициента извилистости пор χ . Измеренная экспериментально для этих гранул катализатора проницаемость $\phi = 0,23$. Отсюда $D^{eff} = 0,063$ см²/с.

Значение k_v , необходимое для расчета модуля Тиле, оценим следующим образом. В условиях «кислородного» процесса кислород в смеси находится в стехиометрическом недостатке, его конверсия составляет ~ 30% об., и кинетика реакции (уравнение (4.48)) может быть аппроксимирована уравнением первого порядка по этому компоненту. Тогда константа скорости в расчете на объем катализатора равна ~ 1,4 с⁻¹, модуль Тиле $\psi = 3,3$ и фактор эффективности $\eta = 0,33$. Однако, как указано выше, вследствие того, что на гранулах катализатора из-за высоких скоростей газа возникает сравнительно большой перепад давления (около 2 см вод. ст.), в крупных порах (~ 150 000 Å) возникает так называемый пузелейев поток, который обеспечивает протекание реакции в кинетической области (подробнее [4.24]).

Естественно, что на носителе с маленькой поверхностью поверхность активного вещества не могла быть большой, а частицы нанесенного серебра находились близко друг от друга. Это приводило к тому, что в результате их аг-

ломерации серебро сравнительно быстро спекалось, его поверхность уменьшалась, а с ней уменьшалась и активность катализатора.

Следующие поколения нанесенных катализаторов использовали гранулы носителей более сложных форм, из которых простейшей были трубки (рис. 48б). Вследствие того, что путь для диффузии веществ в центр гранулы в этом случае существенно меньше, удалось перейти на носители с более мелкими порами и, следовательно, с большими удельными поверхностями ($0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ и больше). Понятно, что новые катализаторы (например, С-704 на рис. 43–47) оказались более активными и стабильными во времени. Более высокая активность позволила снизить температуру процесса и за счет этого повысить селективность.

Переход на более мелкопористые носители потребовал совершенствования технологии нанесения серебра и различных добавок на носитель. Анализ патентной литературы (фирмы-производители катализаторов не раскрывают их состав и методы приготовления) показывает [4.26], что основными добавками являются хлориды щелочных металлов (обычно хлориды рубидия или цезия) и сернокислые соли щелочноземельных металлов (обычно бария). Роль этих добавок, очевидно, различна. Хлориды создают первичную селективность катализатора, которая в процессе эксплуатации поддерживается постоянной подпиткой хлорсодержащей органикой. Кроме того, они, по-видимому, более прочно, в сравнении с серебром, удерживают хлор в составе катализатора. Роль солей щелочноземельных металлов — препятствовать спеканию серебра вследствие диффузии его частиц по поверхности носителя.

Сложность приготовления серебряных катализаторов состоит в следующем (преодоление этих сложностей и составляет know-how). Катализаторы, полученные пропиткой носителей растворимыми солями серебра (например, азотнокислого серебра), оказываются малоактивными, возможно, из-за того, что эта соль полностью разлагается лишь при температурах около 600°C . При этих температурах легкоплавкое серебро спекается уже на стадии приготовления катализатора. Поэтому перед нанесением серебра осаждают в виде мелкодисперсного осадка карбоната, а затем с использованием поверхностно-активных веществ этот осадок вносят в поры носителя. В отличие от азотнокислого серебра, карбонат разлагается уже при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$. Естественно, что переход к более мелкопористым носителям требовал совершенствования стадии осаждения карбоната серебра в направлении уменьшения размеров частиц осадка и подбора более эффективных поверхностно-активных веществ. Know-how включает также и способ внесения в состав катализаторов добавок.

Крупнотоннажный промышленный реактор представляет собой кожухотрубчатый аппарат, разделенный на две симметричные половины стенкой. Для улучшения теплосъема теплоноситель в «бане» реактора движется по полкам (рис. 49). Продукты реакции после охлаждения подаются в скруббер, где оксид этилена поглощается водой. Затем из циркулирующей смеси отбирается 7–10% от потока (это позволяет уменьшить размеры абсорбера) и направляется в систему поташной очистки для выделения диоксида углерода. Очищенный газ возвращается в циркуляционный поток. Таким приемом в циркуляционной смеси поддерживается концентрация диоксида углерода на уровне 9–11%.

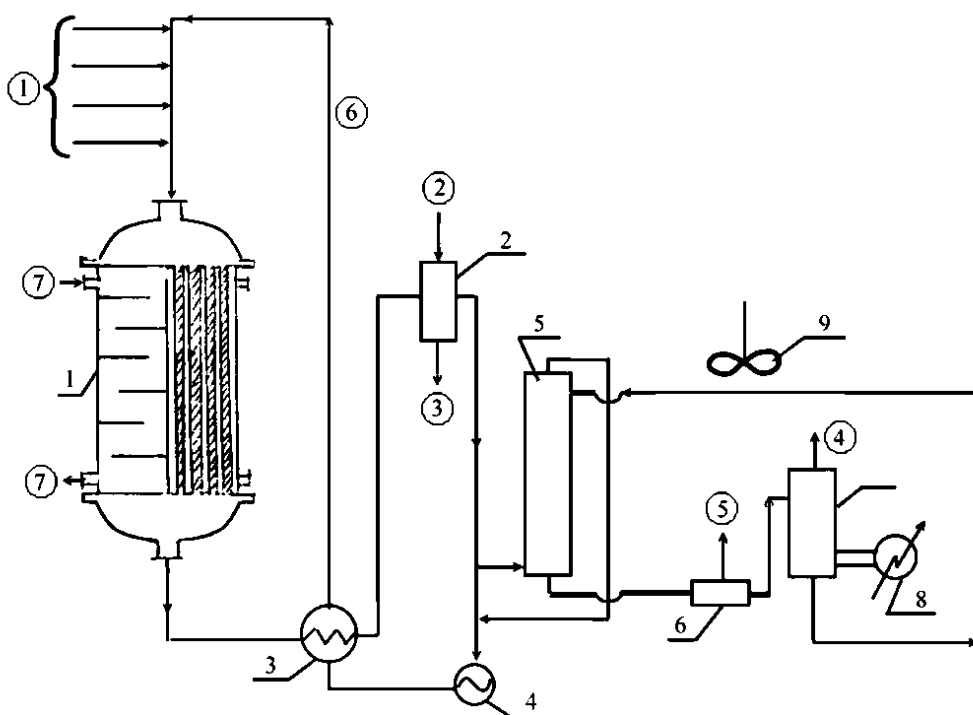


Рис. 49

Упрощенная технологическая схема «кислородного» варианта процесса окисления этилена в оксид этилена:

аппараты: 1 — трубчатый реактор, 2 — скруббер для поглощения оксида этилена, 3 — рекуперационный теплообменник, 4 — циркуляционный компрессор, 5 — абсорбер диоксида углерода, 6 — промежуточный десорбер, 7 — регенератор, 8 — кипятильник, 9 — воздушный холодильник; потоки: 1 — исходные вещества (кислород, этилен, азот, дихлорэтан), 2 — вода, 3 — раствор оксида этилена, 4 — диоксид углерода, 5 — отдувочные газы, 6 — циркуляционный газ, 7 — теплоноситель.

Особенность процесса — низкие конверсии веществ за проход реактора — создает некоторые трудности эксплуатации реактора. Рассмотрим температурный профиль в слое катализатора в трубчатых реакторах с теплосъемом (рис. 50).

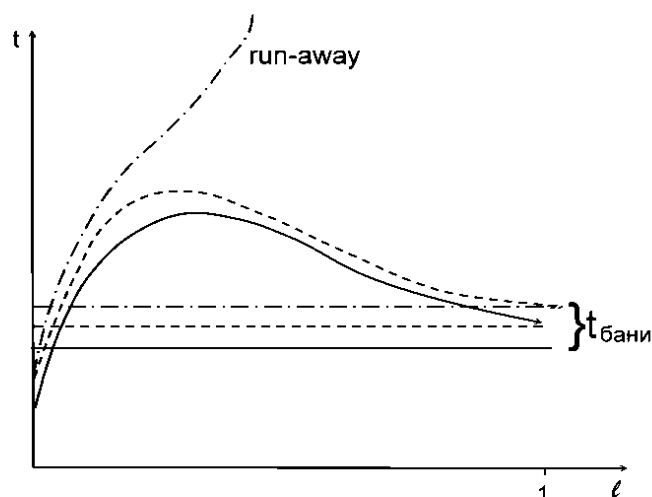


Рис. 50

Температурный профиль в слое катализатора и срыв режима

В начале слоя катализатора температура газа (и катализатора) повышаются за счет нагрева «баней». Затем, когда скорость реакции становится заметной, нагрев газа происходит за счет ее тепла, количество которого больше, чем можно отвести через стенки трубок. По мере продвижения газа по длине трубки, во-первых, увеличивается разность температур между ним и «баней», и, как следствие, увеличивается теплоотвод, а во-вторых, уменьшается концентрация исходных веществ, уменьшаются скорости реакции и выделения тепла. В результате температура, пройдя через максимум, начинает снижаться. Если мы повысим температуру «бани», то точка максимума сдвинется в сторону начала слоя, а сама максимальная температура будет выше. Увеличение температуры для процесса окисления этилена в оксид этилена приводит к снижению селективности, а следовательно, к увеличению тепловыделения. При некоторой температуре «бани» теплосъем через стенку трубки не сможет обеспечить отвод всего выделившегося тепла, реакция пойдет до истощения всего кислорода. Это приведет к повышению температуры примерно до 1000°C и произойдет т. н. run-away (срыв температурного режима в трубке с катализатором). При таких высоких температурах начинаются цепные гомогенные реакции, приводящие к сажеобразованию, к диспропорционированию этилена в пропилен и метан, к изомеризации оксида этилена в ацетальдегид (4.46).

Как показывает практика, срыв происходит главным образом из-за плохого отвода тепла и происходит лишь в некотором малом числе трубок. В остальных трубках окисление протекает без срыва, поэтому на выходе из них в нижней полусфере состав смеси соответствует нормальному ее составу $\sim 5\%$ кислорода и 20% этилена. Образовавшаяся при срыве смесь продуктов реакции содержит альдегиды, которые попадают в нижнюю полусферу реактора, где при определенных концентрациях могут вызвать гомогенные превращения, идущие с участием кислорода, сопровождающиеся выделением тепла и увеличением объема продуктов. Происходит так называемый *decomp* (от *decomposition* — разложение), который приводит к аварийной остановке реактора.

В заключение рассмотрим преимущества и недостатки применения в качестве разбавителя метана в сравнении с азотом. Во-первых, метан легче азота (молекулярные веса 16 и 28 соответственно), что позволяет снизить затраты на циркуляцию газа на $10\text{--}15\%$. Во-вторых, метан как многоатомная молекула в сравнении с двухатомной молекулой азота имеет большую теплоемкость. Это, с одной стороны, приводит к снижению средней температуры в слое катализатора, а с другой — к повышению пределов самовоспламенения смеси (при концентрации этилена 20% концентрация кислорода может быть повышена с $7,5$ до $9,5\%$). Последнее, согласно уравнению (4.49), увеличивает скорость реакции, что позволяет снизить ее температуру и тем самым повысить селективность. И, наконец, в-третьих, метан, по-видимому, способствует оптимальному распределению промотора по длине трубки. Недостатком же использования метана вместо азота является то, что при run-away он дает дополнительное количество альдегидов, в том числе формальдегида, что облегчает переход к *decomp*'у.

4.5. Окисление метанола на серебряных катализаторах

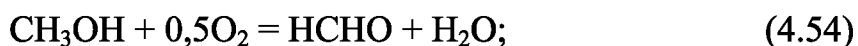
Окисление метанола в формальдегид — один из старейших каталитических процессов [4.27].

Основное применение формальдегид находит в медицине (его водный раствор — формалин) и при производстве пластмасс и смол (например, фенол- или карбамидформальдегидных).

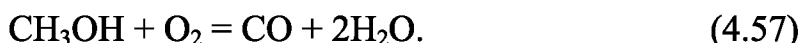
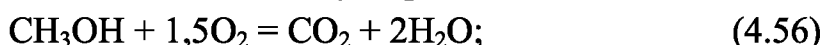
Первоначально была реализована промышленная технология, в которой в качестве катализатора использовали серебро. В последние сорок лет развивается процесс, в котором в качестве катализатора применяют железо-молибденовые оксидные системы. Этот процесс рассматриваться не будет в связи с тем, что он, по существу, не отличается от других процессов парциального окисления углеводородов. Интерес представляет более старый процесс, поскольку это один из двух крупнотоннажных промышленных процессов парциального окисления, которые специально проводят в области внешней диффузии, то есть в условиях, когда скорость химического превращения определяется скоростью массопереноса одного из реагентов из так называемого «ядра» потока к внешней поверхности гранулы катализатора. Его реализуют в реакторах адиабатического типа в автотермическом режиме.

Другой процесс парциального окисления, который в промышленности проводится во внешнедиффузионной области — окисление аммиака в оксид азота на платиновых сетках. Во внешнедиффузионной области часто проводят также процессы полного окисления при санитарной очистке выбрасываемых газов.

Принято считать, что реакция превращения метанола в формальдегид на серебре протекает по двум механизмам — окислительному и простому дегидрированию, которые передаются стехиометрическими уравнениями (4.54) и (4.55).



Понятно, что, кроме того, происходит окисление и метанола, и формальдегида в продукты полного окисления — оксиды углерода.



На вход в реактор подают смесь воздуха, паров метанола и воды. Содержание метанола в этой смеси поддерживается выше верхнего предела воспламенения, т. е. выше 37% об. Мольное соотношение кислород:метанол лежит в пределах 0,28–0,33, что ниже стехиометрического с учетом соотношения скоростей реакций (4.54) и (4.55). Селективность процесса достигает ~ 90% мол. При практически полном превращении кислорода конверсия метанола меньше 100%.

Если формальдегид предназначен на продажу, т. е. не используется непосредственно в том же технологическом процессе (или на том же предприятии), то непрореагировавший метанол (~ 7%) оставляют в продукте (так называемый

«метанольный формальдегид»), поскольку метанол препятствует полимеризации формальдегида при транспортировке (особенно в летнее время).

Продукт окисления метанола на железо-молибденовых катализаторах называется «безметанольным», так как этот процесс ведется в стехиометрическом избытке кислорода, и уже конверсия метанола в нем близка к полной.

Рассмотрим основные особенности протекания процесса во внешнедиффузионной области. Вначале проанализируем кинетику реакции в этой области. В стационарных условиях скорость химической реакции равна скорости массопровода к внешней поверхности гранулы катализатора (4.58).

$$D_v S_{\text{внеш}} \frac{C - C_s}{\delta} = k C_s, \quad (4.58)$$

где δ — толщина пограничного слоя, см, D_v — коэффициент объемной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, $S_{\text{внеш}}$ — удельная поверхность слоя катализатора, т. е. его наружная поверхность, см^{-1} , C и C_s — концентрации реагирующего вещества в «ядре» потока и у поверхности гранулы катализатора, k — константа скорости первого порядка, $1/\text{с}$. Из (4.58) следует (4.59) для концентрации C_s , и для скорости реакции r — уравнение (4.60).

$$C_s = \frac{D_v S_{\text{внеш}} / \delta}{D_v S_{\text{внеш}} / \delta + k} C; \quad (4.59)$$

$$r = k \frac{D_v S_{\text{внеш}} / \delta}{D_v S_{\text{внеш}} / \delta + k} C. \quad (4.60)$$

Если $k \gg D_v S_{\text{внеш}} / \delta$, т. е. химическая реакция много быстрее, чем массопровод, то из (4.59) и (4.60) следует $C \gg C_s$, т. е. концентрация реагирующего вещества (в рассматриваемом случае — кислорода, поскольку он подается на реакцию в стехиометрическом недостатке), у поверхности гранулы близка к нулю, и скорость его расходования (4.61):

$$-r_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0 \frac{dx}{d\tau} = D_v S_{\text{внеш}} / \delta C_{\text{O}_2} = \beta S_{\text{внеш}} C = 6(\beta/d) C_{\text{O}_2}, \quad (4.61)$$

где x — степень превращения кислорода, $\tau = l/\omega$ — условное время контакта, l — координата вдоль длины слоя катализатора, ω — линейная скорость, $\beta = D_v/\delta$ — коэффициент массоотдачи, $\text{см}/\text{с}$, для шаров и равновеликих цилиндров $S_{\text{вн}} = 6/d$.

Из теории подобия известны несколько эмпирических зависимостей, связывающих критерии Нуссельта Nu (или Шервуда Sh), Рейнольдса Re и Прандтля Pr (или Шмидта Sc), например (4.62)

$$\text{Nu} = \beta d / D_v = a \text{Re}^{0,66} \text{Pr}^{0,33} = a(\omega d / \nu)^{0,66} (\nu / d)^{0,33}, \quad (4.62)$$

где a — постоянная, найденная из опытов; ν — кинематическая вязкость; d — линейный размер, для нашей задачи — размер гранулы катализатора.

Интегрирование (4.61) (с учетом того, что для газов $\nu \approx D_v$) по времени контакта (при длине слоя катализатора h) дает (4.63).

$$x = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \exp\left(-A \frac{h\nu^{0,34}}{d^{1,34} \omega^{0,34}}\right). \quad (4.63)$$

Из (4.63) следует, что во внешнедиффузионной области при увеличении размера гранул катализатора (уменьшается наружная удельная поверхность гранул катализатора) и линейной скорости (увеличивается турбулентность потока и, следовательно, массоподвод) степень превращения уменьшается.

Теперь рассмотрим преимущества проведения процесса окисления метанола во внешнедиффузионном режиме. Одно из этих преимуществ очевидно и носит общий характер. Поскольку скорость химической реакции в этом режиме много выше, чем скорость массоподвода, то понятно, что это максимально возможная скорость процесса в данных гидродинамических условиях — для того, чтобы вещество прореагировало, оно должно достичь по крайней мере наружной поверхности гранулы катализатора. Действительно, процессы в области внешней диффузии протекают при объемных нагрузках, лежащих в пределах 36 000–100 000 л(газа)/л(кат) час, т. е. при условных временах контакта 0,1–0,036 с (в кинетической или внутридиффузионной области условное время контакта составляет величины порядка секунд). Иными словами, количество катализатора, загружаемого в реактор, мало. Например, в реактор окисления метанола на серебре диаметром около метра и производительностью 60 тыс. тонн в год загружается около 200 литров катализатора, что соответствует толщине слоя 6–7 см.

Другое преимущество внешнедиффузионного режима, относящееся конкретно к процессу окисления метанола на серебре, который, как отмечалось выше, проводится в адиабатическом реакторе, требует более детального обсуждения. Напомним, что из кинетической теории газов следует не только $v \approx D$, (что было использовано выше), но и примерное равенство этим параметрам и коэффициента температуропроводности λ . Физически это связано с тем, что и массоперенос, и теплоперенос, и вязкостные свойства определяются движением атомов или молекул газов. Поэтому если во внешнедиффузионном режиме медленным является подвод массы к поверхности гранулы, то и отвод тепла в обратном направлении является медленным процессом. Тогда температура на поверхности гранулы оказывается равной сумме температур газа в «ядре» потока и адиабатического разогрева реакционной смеси состава этого газа. Температура адиабатического разогрева зависит от теплоемкости продуктов реакции, но главным образом определяется начальной и конечной концентрациями кислорода. Для состава смеси на входе в реактор при полной конверсии кислорода — это $\sim 600^\circ\text{C}$. Тогда если температура исходной реакционной смеси на входе в реактор 100°C , то на выходе из реактора температура составит $\sim 700^\circ\text{C}$.

Мысленно разобьем слой катализатора на несколько, например десять, частей так, чтобы на конце первой части степень превращения кислорода была 10%, второй — 20% и т. д. до десятой на выходе из реактора, где весь кислород прореагировал. На входе в реактор, на первом отрезке, температура у поверхности гранулы складывается из двух температур — газа в «ядре» потока (100°C) и адиабатического разогрева при полном превращении кислорода

($\sim 600^{\circ}\text{C}$, поскольку в «ядре» потока концентрация кислорода — начальная, а у поверхности гранулы — нулевая, адиабатический разогрев зависит от разности концентраций линейно), в стационарных условиях она равна примерно 700°C . Температура газа в «ядре» потока в конце этого первого участка равна температуре на входе в него, увеличенной на величину, соответствующую выделившемуся при превращении 10% кислорода теплу, т. е. $600 \cdot 0,1 = 60^{\circ}\text{C}$, итого 160°C .

На практике при пуске реактора гранулы в лобовом слое катализатора можно разогреть, например, с помощью электрической «зажигалки».

Рассмотрим слой катализатора на втором отрезке, где на входе в него степень превращения кислорода уже 10%, т. е. его концентрация равна 0,9 от начальной. Температура поверхности катализатора в этом сечении также складывается из температуры газа в «ядре» потока и температуры адиабатического разогрева — 90% от полного, т. е. 540°C . Отсюда температура гранулы опять равна 700°C . Для следующего слоя катализатора в следующем сечении температура газа в «ядре» потока равна 220°C , адиабатический разогрев у поверхности гранулы — 480°C , а температура гранулы также равна 700°C и т. д. (см. рис. 51а).

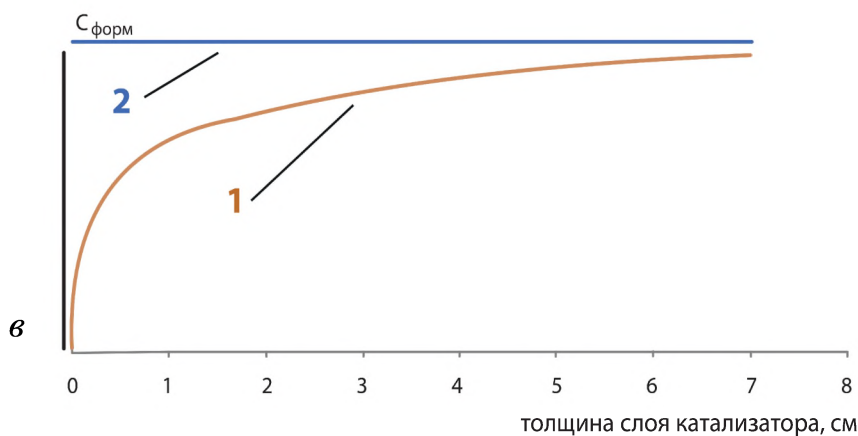
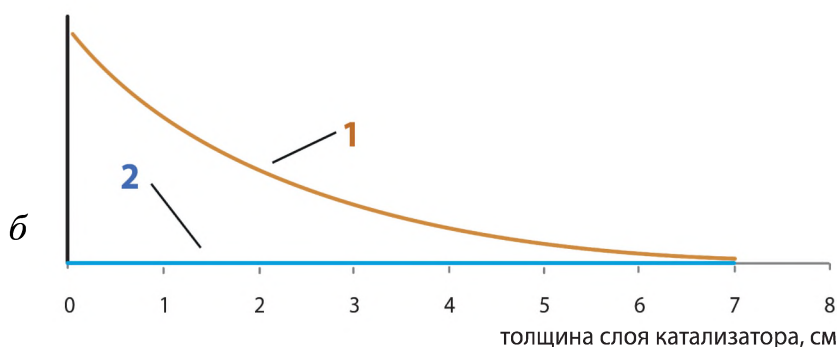
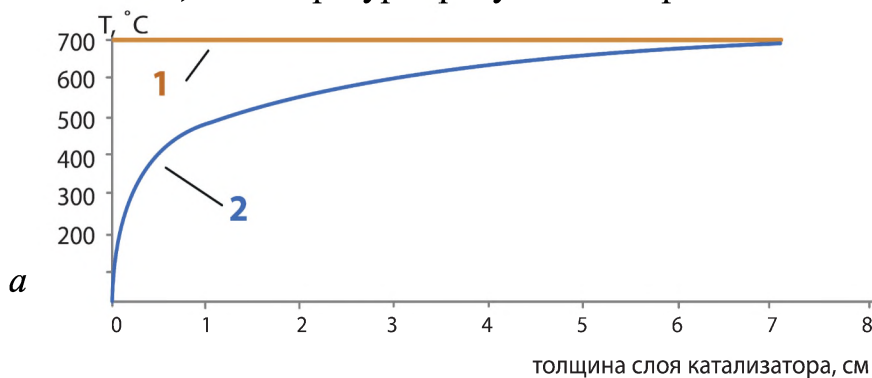


Рис. 51

Зависимости концентраций участников реакции и температур в «ядре потока» и на поверхности катализатора от его высоты слоя:

1 — газовая фаза, 2 — поверхность катализатора).

Такая же картина следует из анализа теплоотода от гранулы к «ядру» потока. В стационарных условиях необходимо отвести все выделяющееся тепло реакции (Q_p), которое пропорционально количеству подведенного к грануле кислорода, т. е. пропорционально концентрации кислорода в «ядре» потока. Теплоотвод же пропорционален разности температур $T_{\text{гранулы}} - T_{\text{ядро потока}}$, а эта разность равна адиабатическому разогреву при полном превращении того количества кислорода, которое подводится к грануле катализатора.

Теперь рассмотрим изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции по длине слоя катализатора (рис. 51б, в). При этом учтем, что целевой продукт реакции — формальдегид — легко, гомогенно в газовой фазе окисляется кислородом при температурах 350–370°C. Иными словами, для сохранения образовавшегося формальдегида необходимо обеспечить температуру не выше 350°C и (или) низкую, близкую к нулю, концентрацию кислорода.

Эти требования удовлетворяются проведением процесса в области внешней диффузии при стехиометрическом недостатке кислорода. Действительно, вблизи поверхности гранулы, где температура $\sim 700^\circ\text{C}$, концентрация кислорода близка к нулю. В то же время в «ядре» потока в начале слоя, где высокая концентрация кислорода, во-первых, низкая температура газа и, во-вторых, сравнительно низкая концентрация формальдегида, а в конце слоя, где высокая температура газа и высокая в нем концентрация формальдегида, наоборот, концентрация кислорода низкая. Кроме того, гомогенному (и цепному) окислению препятствует сам катализатор, играющий роль стенки, обрывающей цепи. Тем не менее на выходе из слоя катализатора ставят закалочный холодильник, предназначенный для быстрого снижения температуры ниже 300°C.

4.6. Синтезы на основе монооксида углерода и водорода

Смесь монооксида углерода и водорода (как правило, с некоторыми добавками диоксида углерода) принято называть синтез-газом. С использованием этой смеси проводят ряд промышленных процессов, из которых важнейшими являются синтезы спиртов (например, метанола), жидких углеводородов (процесс Фишера — Тропша), гидроформилирование алкенов (т. н. оксосинтез). Состав синтез-газа определяется процессом, в котором он используется.

Для синтеза метанола оптимальным является газ, состав которого соответствует функционалу f (4.64).

$$f = ([\text{H}_2] - [\text{CO}_2]) / ([\text{CO}_2] + [\text{CO}]) = 2,0\text{--}2,2, \quad (4.64)$$

где прямые скобки означают объемную концентрацию соответствующего вещества.

Для получения высших спиртов (спирты с $\text{C}_2\text{--C}_6$) используют синтез-газ с отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$, лежащим в пределах от 0,7 до 1,0, для процесса Фишера — Тропша — от 2,0 до 2,2, для оксосинтеза от 1 до 2.

В основе процессов получения синтез-газа в последнее время в подавляющем большинстве случаев лежат реакции конверсии (в англоязычной литературе — reforming) природного газа. Под природным газом в промышленности по умолчанию понимают метан, содержащий незначительные количества выс-

ших его гомологов, азота и аргона, хотя в газе, добываемом в месторождениях, кроме углеводородов содержатся диоксид углерода и серосодержащие соединения, такие как сероводород и сероуглерод. От этих примесей газ очищается на промыслах и в таком виде поступает к потребителям.

Ранее синтез-газ получали паровой газификацией угля в условиях, когда доминирующей является реакция (4.65):

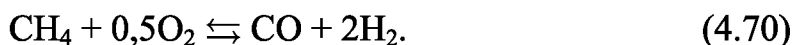
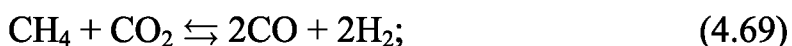
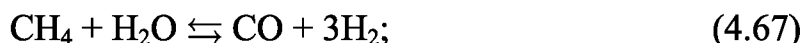


Синтез-газ с функционалом около 2 получается также как сопродукт при окислительном пиролизе метана в ацетилен.

Несмотря на то, что поступающий на химические предприятия природный газ достаточно хорошо очищен от серы, концентрация которой находится в пределах 5–15 ppm (part per million, миллионная часть), перед использованием его предварительно дочищают путем гидрирования на кобальт-молибденовых катализаторах. Образовавшийся при этом сероводород поглощают оксидом цинка по реакции (4.66). Очищенный газ поступает на конверсию.



В зависимости от технологии дальнейшего использования синтез-газа конверсию метана проводят либо водяным паром (паровая конверсия — уравнения (4.67), (4.68)), либо диоксидом углерода (углекислотная, или сухая, конверсия — уравнения (4.48), (4.69)), либо кислородом (кислородная конверсия — уравнения (4.68)–(4.70)), либо комбинацией этих окислителей (парокислородная, пароуглекислотная, углекислотная в присутствии кислорода).



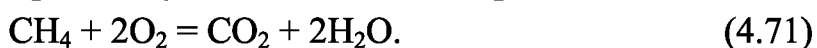
Реакции (4.67) и (4.69) сильно эндотермичны (соответственно около 50 и 60 ккал/моль), реакции (4.68) и (4.70) — слабо экзотермичны (по ~ 10 ккал/моль). Следовательно, согласно требованиям термодинамики температуры паровой и углекислотной конверсии должны быть максимально высокими. Поэтому эти реакции проводят при температурах ~ 850°C, размещая трубы с катализатором в печи, обогреваемой теплом дымовых газов. Это максимальная температура, которую выдерживают материалы жаропрочных катализаторных труб. Из приведенных уравнений видно, что с позиций термодинамики конверсию желательно проводить при низких давлениях. На практике, однако, выбор давления определяется экономическими соображениями. Так, например, в случаях, когда синтез-газ предполагается использовать как сырье в процессах, где рабочее давление 70–100 ата (синтез метанола), оптимальным давлением для паровой конверсии метана является 15–20 ата, а при рабочем давлении процесса выше 200 ата (синтез аммиака) конверсию природного газа обычно проводят при 40–45 ата.

Затраты на компремирование пропорциональны логарифму отношения конечного к начальному давлению в степени 0,7 и объему сжимаемого газов. Из стехиометрии (4.67)–(4.69) следует, что объем продуктов реакции увеличивается примерно в два раза. Кроме того, на современных производствах используют природный газ из магистральных трубопроводов, где его давление лежит в пределах 40–60 ата. Это обстоятельство также учитывается при выборе рабочего давления конверсии.

Дополнительно сдвиг равновесия в сторону синтез-газа достигается избытком водяного пара. Водяной пар также препятствует отложению кокса на поверхности никелевых катализаторов, традиционно используемых для конверсии природного газа. Термодинамически эти отложения невозможны, если в продуктах отношение $O/C > 2$.

В настоящее время разработаны катализаторы на основе благородных металлов, закоксуывание которых существенно медленнее, чем никелевых катализаторов, и которые длительное время стабильны и при $O/C < 2$.

Понятно, что изучать механизм и кинетику паровой и углекислотной конверсий метана в близких к промышленным условиям (высокие температуры и давления), затруднительно. Экстраполяция результатов исследований, проведенных в более мягких условиях, позволяет предположить, что реакции (4.67) и (4.69) лимитируются скоростью стадии диссоциативной адсорбции метана, а поверхность катализатора свободна от промежуточных веществ. Поэтому кинетика этих реакций в прямом направлении подчиняется уравнению первого порядка по метану, а в обратном направлении определяется термодинамикой. Механизм кислородной конверсии по большей вероятности включает быстрое сгорание метана в диоксид углерода и воду (4.71) с последующими сравнительно медленными процессами паровой и углекислотной конверсии.



Синтез-газ, получающийся при соотношении пар:газ = 4, температуре 827°C и давлении 20 ата, содержит (в расчете на сухой газ) 3,5% об. непрореагировавшего метана, а водород и оксиды углерода — в соотношении, отвечающем $f = 3,4$. Дополнение паровой конверсии кислородной позволяет практически полностью превратить метан и снижает f до 1,8. В первом случае избыточный водород после синтеза метанола или Фишера — Тропша может быть направлен как топочный газ на конверсию, во втором — избыточный диоксид углерода удаляется из синтез-газа абсорбцией. Оптимальное значение f , равное для этих процессов $\sim 2,1$, получается при пароуглекислотной конверсии в трубчатых печах.

В настоящее время ведутся исследования, направленные на создание оригинального процесса с использованием мембранного реактора для кислородной конверсии природного газа. Существо этого подхода иллюстрирует рисунок 52.

С одной стороны газоплотной кислородпроводящей мембраны, нагретой до температуры $\sim 800^\circ\text{C}$, подается воздух. Кислород, адсорбированный на поверхности мембраны в виде ионов, диффундирует через мембрану и попадает в реактор, заполненный катализатором конверсии метана.

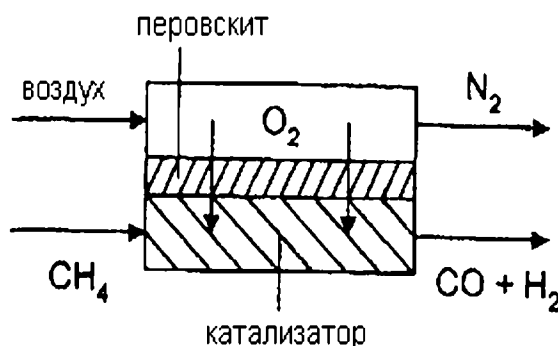
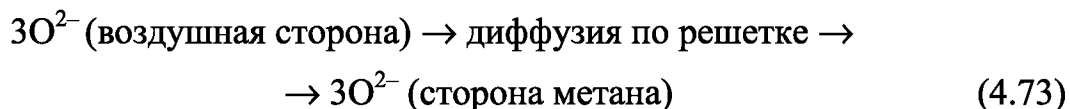
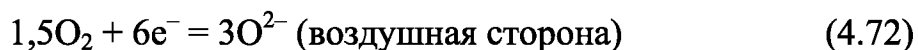
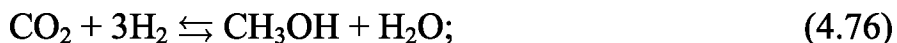


Рис. 52

Схематическое представление мембранного реактора кислородной конверсии метана

Таким образом, кислородная конверсия проводится без разделения воздуха на кислород и азот, что может существенно снизить затраты на получение синтез-газа. В лабораторных масштабах на рутенийсодержащих катализаторах достигается равновесный выход продуктов — при конверсии метана 98–99% селективность образования смеси $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ составляет 90%. Трудности создания технологии носят в основном материаловедческий характер. Необходимая для промышленного применения скорость диффузии достигается при толщинах кислородпроводящего слоя не более 30 мкм. Поэтому для механической прочности необходимо создавать композитные мембраны, включающие кроме газоплотного несколько слоев механически прочных пористых материалов. Требования к композитным составляющим мембран — малые скорости взаимной диффузии элементов в газоплотный слой, близкие коэффициенты термического расширения, в том числе в окисленном (со стороны воздуха) и восстановленном (со стороны метана и синтез-газа) состоянии. Кроме того, материал должен обладать достаточной электронной проводимостью, поскольку электроны, перешедшие с ионами кислорода, для непрерывности процесса должны перетекать обратно.

Промышленный синтез метанола (4.76), (4.77) впервые был осуществлен в 1923 г. фирмой BASF.



Еще тридцать лет тому назад около 50% метанола расходовалось на производство формальдегида. Кроме того, метанол использовали в производствах уксусной кислоты, метилгалогенидов, ионообменных смол, растворителей и т. п. В последние годы основными потребителями метанола стали производства метиловых эфиров, из которых основным по объему является метиловый

эфир третичного бутилового спирта (МТБЭ) — одного из компонентов высокооктанового бензина. Это и определило колоссальный рост производства метанола с 7 до ~ 36 млн тонн в год.

Реакции (4.75) и (4.76) обратимы и экзотермичны (соответственно 20 и ~ 10 ккал/моль). В качестве катализатора в течение около пятидесяти лет использовали смесь оксидов цинка и хрома. Из-за низкой активности катализатора реакцию проводили при высоких (360–380°C) температурах (высокотемпературный процесс). В соответствии с требованиями термодинамики процесса для получения приемлемого выхода отрицательное влияние высоких температур компенсировали повышением давления (~ 300 ата).

Усовершенствовав методы очистки природного газа от сернистых соединений, фирма «АйСиАй» (ICI) реализовала процесс, в котором в качестве катализатора используется более активный медь-цинк-алюминиевый катализатор. Это позволило снизить температуру до 210–230°C и, как следствие, понизить давление процесса до 40–90 ата.

Проанализируем влияние термодинамики на оптимальные режимы синтеза метанола. (Качественно аналогичным закономерностям подчиняются и другие обратимые экзотермические процессы, например синтез аммиака, окисление диоксида серы.)

В общем виде уравнение для скорости синтеза метанола может быть представлено в виде (4.78).

$$r = k(T) f(\overline{P}, T) \left(1 - \frac{1}{K_p(T)} \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right) = k(T) f(\overline{P}_i, T) \left(1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{eq}}} \right), \quad (4.78)$$

где P_i — парциальные давления участников реакции; $K_p(T)$ — константа равновесия, для экзотермической реакции уменьшающаяся с ростом температуры; $k(T)f(\overline{P}_i, T)$ — скорость реакции в прямом направлении; $f(\overline{P}_i, T)$ — функция от парциальных давлений и температуры.

При относительно низких температурах выражение в скобках мало отличается от единицы (реакция вдали от равновесия). При повышении температуры дифференциальная скорость реакции вначале растет почти по экспоненте, затем по мере расходования исходных веществ и приближения к равновесию проходит через максимум и уменьшается, стремясь к нулю. Аналогичная экстремальная зависимость наблюдается и для интегральной скорости (производительности катализатора). Отсюда следует, что для процессов, подобных синтезу метанола, существует оптимальный режим, обеспечивающий движение по линии максимальных скоростей (рис. 53) — максимальная температура на входе в реактор и ее понижение по мере приближения к равновесию.

В настоящее время известно не менее десятка конструкций реакторов синтеза метанола, в которых тем или иным способом реализуется идея оптимизации, сформулированная выше. На рисунках 54 и 55 приведены две исторически первые простейшие конструкции.

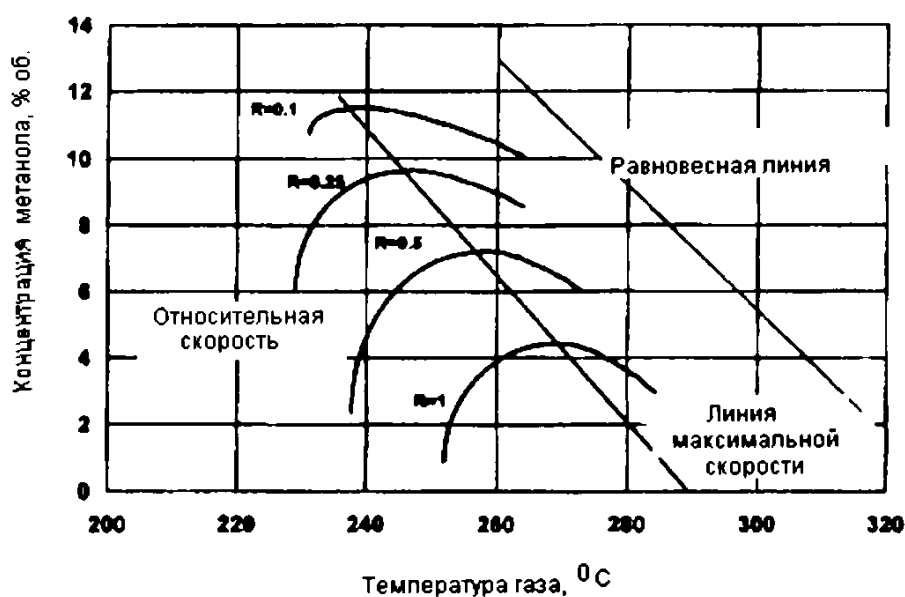


Рис. 53

Взаимосвязь кинетики и термодинамики синтеза метанола

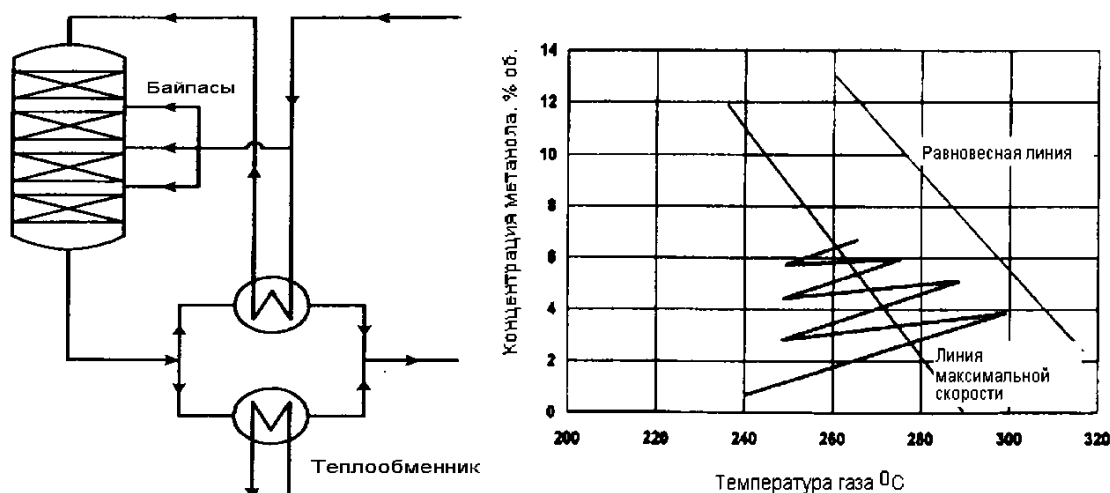


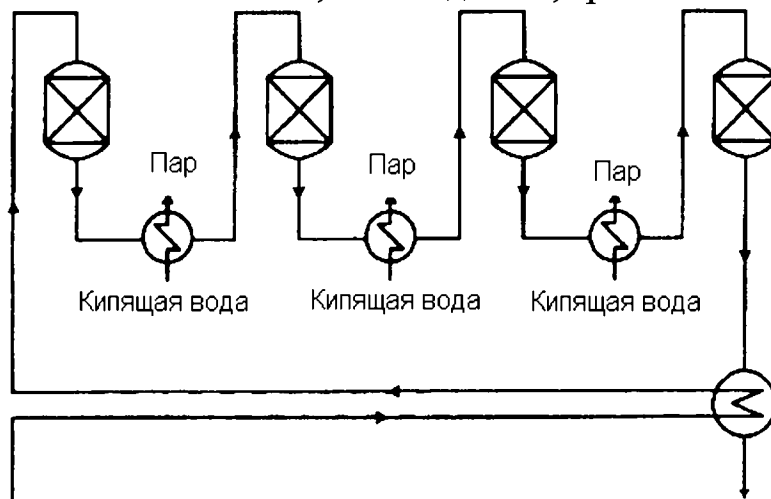
Рис. 54

Схематическое изображение реакторного блока синтеза метанола с полочным реактором

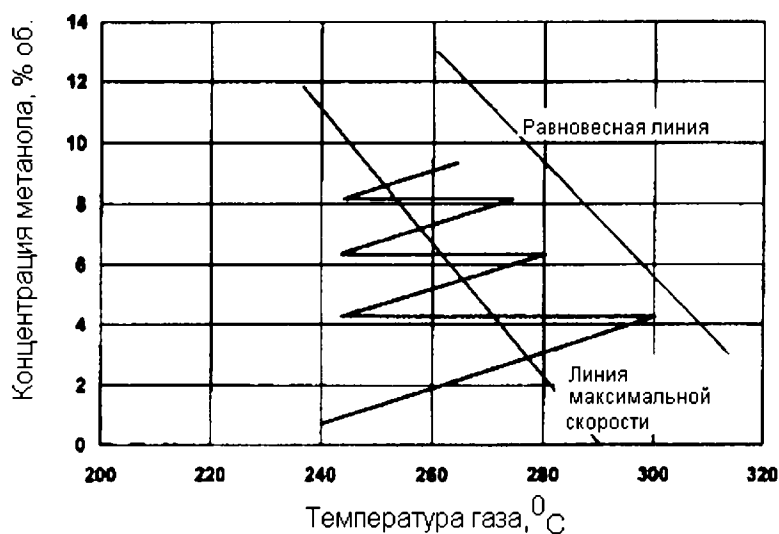
Адиабатический реактор, изображенный на рисунке 54, в русскоязычной литературе называют полочным, а в англоязычной — quench reactor (реактором с байпасами). Снижение температуры по его длине осуществляется за счет подачи «свежего» холодного газа. Преимуществом такого реактора является дешевизна изготовления, а также простота операций загрузки и выгрузки катализатора. Основным и весьма существенным недостатком конструкции является неравномерность распределения байпасных потоков по сечению реактора. Это приводит к тому, что в слоях катализатора на всех полках, кроме первой, нарушается режим идеального вытеснения, возникают проскоки газа или локальные перегревы, и наблюдаемая производительность катализатора существенно понижается. Имеются сведения, что эффективность использования катализатора на последней полке составляет лишь четверть возможной.

Другой вариант реакторного блока (рис. 55) включает каскад адиабатических реакторов, разделенных теплообменниками, которые и обеспечивают

снижение температуры по длине «общего слоя» катализатора. Недостатком этого типа реакторного блока является его металлоемкость из-за большого числа реакторов и теплообменников и, как следствие, сравнительная дороговизна.



а



б

Рис. 55

Схематическое изображение реакторного блока синтеза метанола с каскадом адиабатических реакторов и промежуточными теплообменниками

Известны конструкции реакторов синтеза метанола, в которых теплообменные элементы помещены непосредственно в слой катализатора. Так, в реакторах фирмы «ТЕК» и «Лурги» (Lurgi) тепло реакции снимается кипящей водой, фирмы «Метанол Казале» (Casale) — холодным потоком свежего газа. Оба этих подхода совмещаются в т. н. суперконвертере (Superconverter) фирмы «Мицубиси» (Mitsubishi) (рис. 56). В этом случае приближение к оптимальному режиму достигается за счет существенного усложнения конструкции и удорожания аппарата.

Реакторы, в которых тепло реакции отводится кипящей водой, имеют очень удобный способ управления температурой: в верхней части температура (в данном случае на входе в слой катализатора) определяется температурой кипения воды, т. е. давлением, а в нижней части (на выходе из слоя) — температурой воды на входе в «баню».

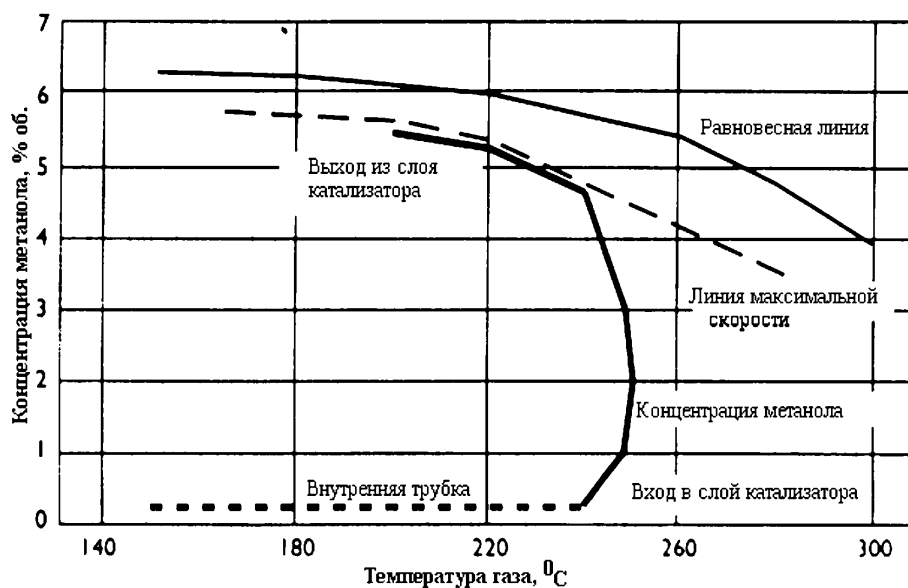
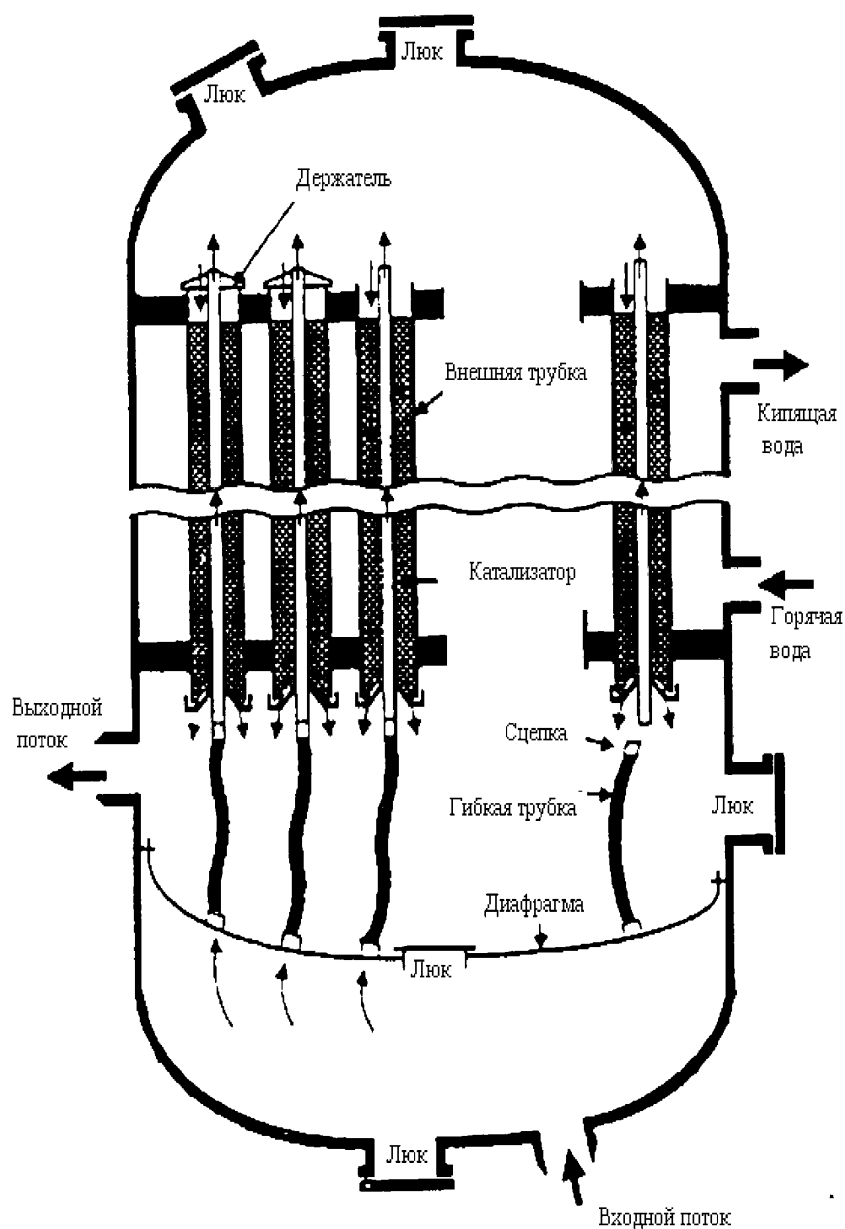
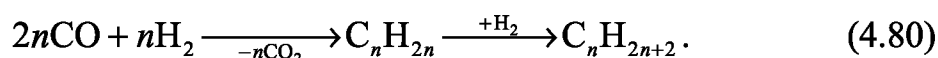
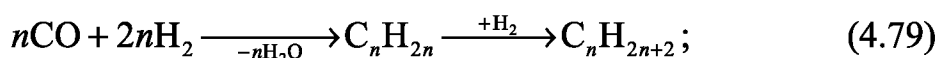


Рис. 56
Конструкция суперконвертора фирмы «Мицубиши»

Несмотря на большую практическую значимость процесса на медь-цинк-алюминиевых катализаторах надежно установлено лишь то, что синтез метанола идет из диоксида углерода, а не из монооксида, как предполагалось вначале. Эта неожиданная особенность механизма была установлена с использованием изотопов углерода. При введении в качестве исходных углеродсодержащих веществ оксида углерода ^{12}CO и диоксида углерода $^{14}\text{CO}_2$ образующийся метанол соответствовал изотопному составу диоксида углерода. Существуют противоречивые мнения о роли отдельных компонентов катализатора. Высказаны предположения, что синтез идет на поверхности меди, на поверхности твердого раствора цинка в меди, на оксиде цинка, на границе между оксидом цинка и медью и т. п. Противоречивы также сведения о кинетике реакции.

Другое развивающееся в настоящее время направление, использующее синтез-газ, — процесс получения жидких углеводородов (синтез Фишера — Тропша). В обобщенном виде он может быть описан уравнениями типа (4.79), (4.80).



Понятно, что стехиометрия синтеза определяется составом синтез-газа, условиями проведения процесса и использованными катализаторами. В присутствии кобальт- и никельсодержащих катализаторов при температурах 170–220°C и давлениях до 15 ата образуются в основном парафиновые углеводороды, а стехиометрия близка к (4.79). На железосодержащих катализаторах при более высоких температурах (220–250°C) и давлениях до 10 ата образуются олефиновые углеводороды и стехиометрия отвечает (4.80). При еще более высоких температурах (400–450°C) и давлениях до 150 ата образуются в основном кислородсодержащие органические соединения. Это направление превращения синтез-газа катализируют контакты на основе марганца, молибдена и некоторых других металлов. Известны также катализаторы и условия синтеза, при которых образуются значительные количества изопарафиновых и ароматических углеводородов.

Процесс был реализован около 80 лет тому назад в Германии в основном для производства моторных топлив. В качестве сырья для получения синтез-газа использовали уголь. Первая волна интереса к этому процессу имела место в годы Второй мировой войны, поскольку Германия и ее союзники, за исключением Румынии, не имели достаточно мощных нефтяных месторождений. Процесс был реализован в аппаратах с неподвижным слоем кобальтовых катализаторов. Реакции (4.79) и (4.80) — это фактически обратные реакции для процессов (3.7) и (3.8), их тепловой эффект положителен и в расчете на моль CO достаточно велик. Поэтому для обеспечения температурной устойчивости реактора процесс вели в условиях малых скоростей реакции, т. е. при низких производительностях катализатора. В следующий раз интерес к процессу возник в ЮАР в связи с санкциями (было запрещено продавать этой стране нефть и нефтепродукты), наложенными ООН за политику апартеида по отношению к

коренному населению. В связи с этим фирма «Сасол» разработала и реализовала высокопроизводительные технологии с использованием реакторов с псевдоожиженным слоем железосодержащего катализатора (источник синтез-газа — бурые угли). Понятно, что эта технология позволяет интенсифицировать отвод тепла из зоны реакции. Это позволило существенно повысить производительность катализатора, а следовательно, процесса в целом.

Таким образом, до последнего времени для развития процесса требовались экстремальные условия (война, санкции ООН). Это объясняется тем, что все эти годы синтез объективно был экономически невыгодным как следствие бурного развития нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности.

Интерес к процессу Фишера — Тропша в последнее время вызван главным образом, перспективой снижения добычи нефти из-за истощения ее разведанных запасов. Это вынуждает искать новые сырьевые источники для нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Логика замены проста: для того чтобы не реконструировать существующую промышленность, а тем более не создавать принципиально новую, новый вид сырья необходимо превратить в подобный нефти продукт, который и использовать в существующих технологиях.

Считается, что основным источником углеводородов на ближайшие десятки лет будет природный газ. Кроме того, определенную роль играют экологические требования, заставляющие квалифицированно утилизировать, а не сжигать попутные газы нефтедобычи. Поэтому и разрабатываются технологии, носящие общее название GTL (gas-to-liquid — превращение газа в жидкость). Естественно, что в зависимости от перспектив дальнейшего использования «жидкости» конкретная технология процессов и их катализаторы различны. Кстати, к этой группе процессов относится и синтез метанола, который сам может использоваться как высокооктановое моторное топливо, а также быть сырьем для производства диметилового эфира (замена дизельного топлива) и этилена (одного из основных полупродуктов основного органического синтеза и мономеров полимерной промышленности, получаемого в настоящее время из нефти).

Интерес к процессам GTL стимулировал развитие технологии синтеза Фишера — Тропша в суспензионных реакторах. Очевидно, что эта технология позволяет еще больше интенсифицировать процесс отвода тепла из зоны реакции.

4.7. Каталитические процессы в нефтепереработке

Нефть — это природная горючая маслянистая жидкость, которая состоит из смеси углеводородов различного строения — парафиновых, нафтеновых и ароматических, в том числе полициклических. Кроме углеводородов нефть содержит небольшие количества кислородных, азотистых и сернистых соединений, а также солей. При использовании нефти или продуктов ее переработки наиболее нежелательными из них являются соли и сернистые соединения (особенно сероводород), которые вызывает коррозию аппаратуры.

По содержанию серы нефть классифицируют как малосернистую (до 0,5%), сернистую (от 0,5 до 2%) и высокосернистую (более 2%).

Процесс переработки сырой нефти начинается с ее электрообессоливания и атмосферно-вакуумной перегонки (ЭЛОУ-АВТ) (рис. 57, без электрообессоливающей установки).

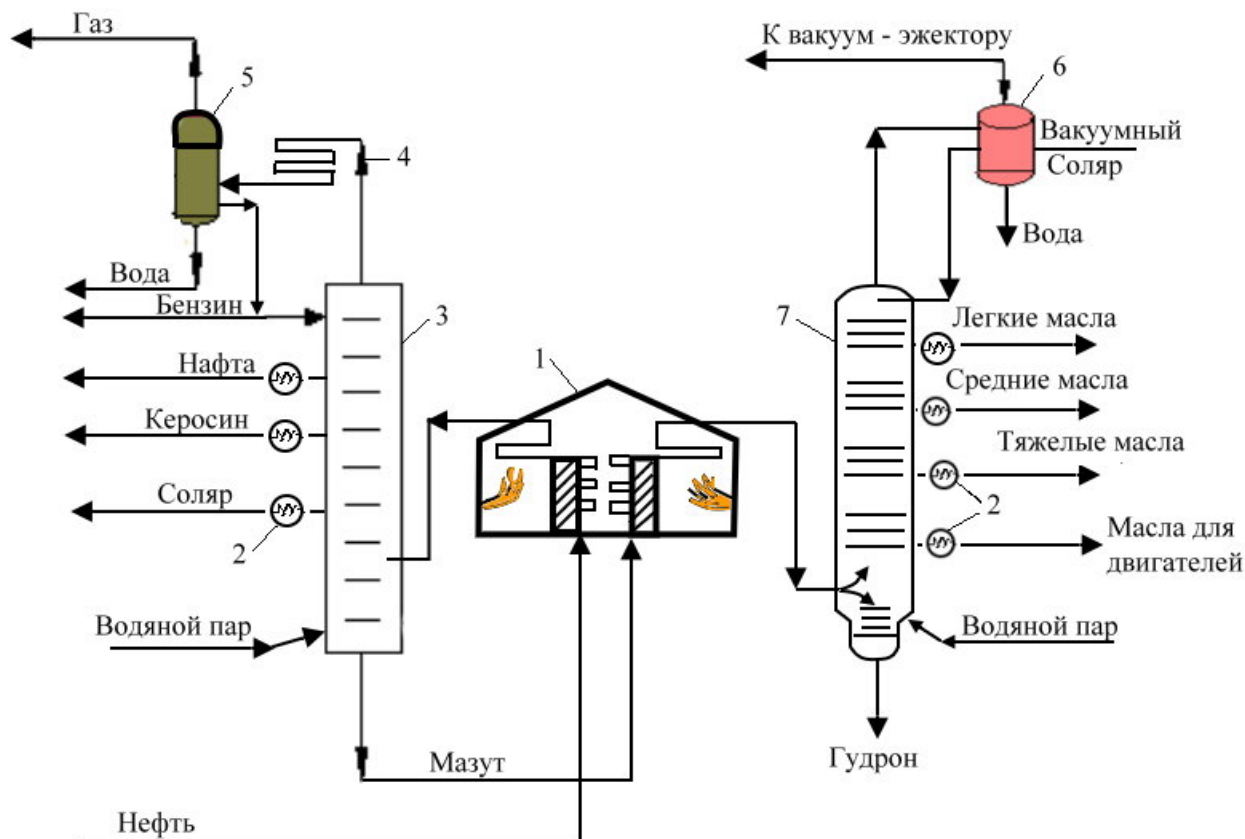


Рис. 57
Типовая схема АВТ:

1 — трубчатая печь; 2 — теплообменники; 3 — колонна ректификационная; 4 — конденсатор; 5, 6 — сепараторы; 7 — колонна вакуумная.

Перегонка сырой нефти при атмосферном давлении дает следующие фракции (табл. 17).

Таблица 17

Результаты перегонки сырой нефти при атмосферном давлении

Фракции	Температура кипения	Число атомов С
Мазут	выше 430°C	Свыше 17
Газойль (Соляр)	230–430°C	15–20
Керосин	160–230°C	9–16
Нафта	105–160°C	7–10
Легкий бензин	32–105°C	5–8
Углеводородные газы	менее 32°C	1–4

Нефти разных месторождений сильно отличаются как по химическому, так и, при их разгонке, по фракционному составу. В легкой нефти обычно больше бензина, нафты и керосина, в тяжелой — газойля и мазута. Наиболее часто добывают нефти с содержанием бензина 20–30%.

Природный химический и фракционный составы нефти, однако, не соответствуют потребности в количестве и качестве некоторых из этих фракций. Поэтому нефть после ее первичной разгонки подвергается дальнейшей переработке («переделу»), целью которой является удаление из продуктов нежелательных примесей (в первую очередь — серосодержащих), увеличение доли легкокипящих продуктов и изменение соотношения различных классов органических соединений.

Уровень развития нефтеперерабатывающей промышленности, а по существу ее коэффициент полезного действия, характеризуется показателем «глубина переработки нефти», который соответствует доле нефти, нашедшей квалифицированное применение. По оценкам, в России этот показатель близок к 70%, в промышленно развитых странах — выше 85%.

Продуктами переработки нефти являются газы (в основном олефины — сырье для промышленности синтетических каучуков и мономеры для химической промышленности), моторные и котельные топлива, смазочные масла для двигателей, растворители, битум, асфальт, кокс. Основными среди перечисленных продуктов являются газы и моторные топлива — бензин, дизельное и реактивное топлива.

Вначале рассмотрим процессы, которые приводят к увеличению доли легкокипящих продуктов за счет высококипящих фракций, и которые обобщенно называются процессами крекинга.

Исторически первым (еще в начале прошлого века) был реализован процесс термического некаталитического крекинга. Процесс проводили в трубчатых печах при температурах выше 600°C. В этих условиях часть сырья превращалась в кокс, который отлагался на поверхности труб, затрудняя транспорт продуктов реакции, а главное, подвод тепла для осуществления эндотермической реакции крекинга. Поэтому реакционные печи периодически останавливали, охлаждали, трубы прочищали или заменяли.

В дальнейшем, уже в 1930-х гг., были найдены эффективные катализаторы крекинга — вначале природные, затем синтетические аморфные алюмосиликаты и, наконец, синтетические кристаллические алюмосиликаты (цеолиты). Эти изменения были вызваны стремлением повысить активность и избирательность катализаторов.

Параллельно с новыми катализаторами разрабатывались новые варианты технологии крекинга, которые позволяли создавать высокопроизводительные установки. Решающее значение имело широкое распространение процессов в псевдоожиженном слое катализатора (в настоящее время в мире существует около 400 установок со средней производительностью 2–3 млн тонн сырья в год, на которых перерабатываются все фракции нефти, начиная от газойля и кончая мазутами различной степени загрязненности). Ниже на примере простейшей технологической схемы процесса рассмотрим его основные преимущества и недостатки (рис. 58).

В присутствии катализаторов с сильными поверхностными кислотными центрами при температурах выше 400°C связи C–C и C–H углеводородов легко разрываются, образуя радикалы, которые взаимодействуют либо на поверхно-

сти, либо в газовой фазе с молекулами исходного сырья или продуктов, а также между собой. В результате получают как более легкокипящие, так и более высококипящие соединения, относящиеся к парафинам и олефинам нормального изостроения, к нафтоновым, ароматическим и полициклическим соединениям. Высококипящие полициклические углеводороды остаются на поверхности катализатора и образуют т. н. «кокс» (соотношение С:Н в котором близко к этому соотношению в нафталине). Варьируя силу кислотных центров и пористую структуру, можно оптимизировать катализаторы для данного вида сырья, в том числе и по селективности образования кокса.

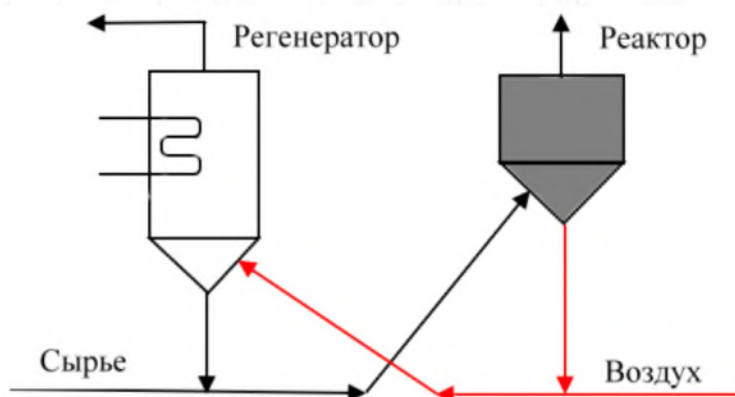


Рис. 58

Упрощенная схема установки каталитического крекинга с реактором с псевдоожиженным слоем катализатора

Блокировка поверхности коксом приводит к быстрому снижению активности катализатора (характерное время дезактивации при избыточных давлениях в несколько атмосфер, при которых обычно проводят процесс, составляет доли секунды), поэтому требуется столь же быстрая по порядку величины его регенерация. Одним из преимуществ процессов в псевдоожиженных слоях является возможность непрерывного транспорта катализатора между аппаратами с различными функциями. В данном случае — между реактором, в котором при температурах 400–500°C сырье крекируется, и регенератором, в котором при температурах выше 600°C кокс выжигается кислородом воздуха. Именно катализатор, перегретый в регенераторе относительно реактора, несет тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции крекинга. Понятно, что существует минимальная селективность образования кокса, при которой при заданной производительности установки по продуктам крекинга реактор и регенератор могут быть сбалансированы по теплу.

Если систему «реактор-регенератор» рассматривать как «черный ящик», то, по существу, в ней проводится процесс окислительного крекинга (вводятся углеводороды и кислород в составе воздуха и выводятся продукты крекинга, диоксид углерода и вода), который оказывается либо термонеutralным, либо экзотермическим (без подвода тепла извне эндотермический процесс существовать не может). В промышленности процесс, как правило, проводят в условиях, когда при регенерации выделяется избыточное тепло, которое утилизируется в виде водяного пара, используемого для нужд технологии.

В нефтехимии известны и другие эндотермические процессы, сбалансированные по теплу за счет реакций выжигания кокса при регенерации катализаторов, например дегидрирования *n*-бутана в бутилены или изобутана в изобутилен на железо-хромовых катализаторах. В отличие от каталитического крекинга этот процесс проводится в неподвижном слое катализатора. Поэтому стадии дегидрирования (контактирования) и окислительной регенерации (примерно по пять минут каждая) разделены не в пространстве, а во времени, когда они сменяют друг друга в одном аппарате (для непрерывности технологии используют батарею, состоящую по крайней мере из двух реакторов).

В другом варианте этого процесса, когда используется катализатор «платина на оксиде алюминия», дезактивация которого в результате коксоотложения протекает существенно медленнее (межрегенерационный период примерно три месяца), сырье подогревается на входе в реактор в трубчатой печи.

Наряду с другими очевидными преимуществами (например, возможностью легко поддерживать изотермический режим в слое катализатора и без остановки системы догружать ее свежим катализатором) технология псевдоожиженного слоя имеет ряд недостатков, которые в той или иной мере проявляются в конкретных процессах. В частности, в процессе крекинга, сопровождающегося быстрой дезактивацией и регенерацией катализатора, интенсивное перемешивание последнего в реакторе и регенераторе приводит к тому, что часть катализатора, транспортируемая из реактора в регенератор, еще не потеряла активность, и, наоборот, при обратном транспорте часть катализатора еще не восстановила требуемую активность. Кроме того, в простейших по конструкции аппаратах с псевдоожиженным слоем часть сырья проходит по байпасу в фазе пузырей, что заставляет увеличивать сверх необходимого объем катализатора в реакторе. Поэтому дальнейшие усовершенствования технологии ставили своей целью ликвидировать или, по крайней мере, минимизировать эти недостатки.

Некоторые направления этих работ вытекали из более внимательного рассмотрения конструктивных особенностей системы, приведенной на рисунке 58. Так, очевидно, что в точке смешения горячего катализатора из регенератора и свежего сырья может начаться (и действительно начинается) реакция крекинга. По оценкам, на этом участке «трубы» до входа в реактор в зависимости от вида сырья (керосин или мазут) и требуемых продуктов (газообразные или жидкие), даже на аморфных алюмосиликатных катализаторах, конверсия достигает 70%. Аналогично, если в качестве транспортирующего агента на пути катализатора из реактора в регенератор использовать воздух или его смесь с водяным паром, то выжигание кокса (и, самое главное, выделение тепла в адиабатическом режиме, которое может привести к перегреву и порче катализатора) начинается уже в точке их контакта. Поэтому вначале при поиске оптимальных вариантов технологии были опробованы схемы с различным по высоте взаимным расположением реактора и регенератора, что позволяло отказаться от одного из транспортирующих агентов — углеводородного сырья, водяного пара или воздуха.

Далее, после появления в промышленности новых высокоактивных цеолитных катализаторов реакции в «трубе» на пути между регенератором и реактором проходили практически со 100% конверсией. Таким образом, этот уча-

сток стал фактическим реактором, а «старый реактор» был заменен на значительно меньший по размерам отстойник, конструкция которого должна обеспечивать быстрое отделение катализатора от продуктов реакции. Естественным также являлось решение сделать «новый реактор» вертикальным, поскольку в вертикальном аппарате легче добиться однородности двухфазного потока «парообразные продукты — твердый катализатор», а также минимизировать проблемы, связанные с эрозией стенок. Новые реакторы получили названия lift-реакторов (или risen-реакторов) с восходящим или с транспортным потоком катализатора (рис. 59).

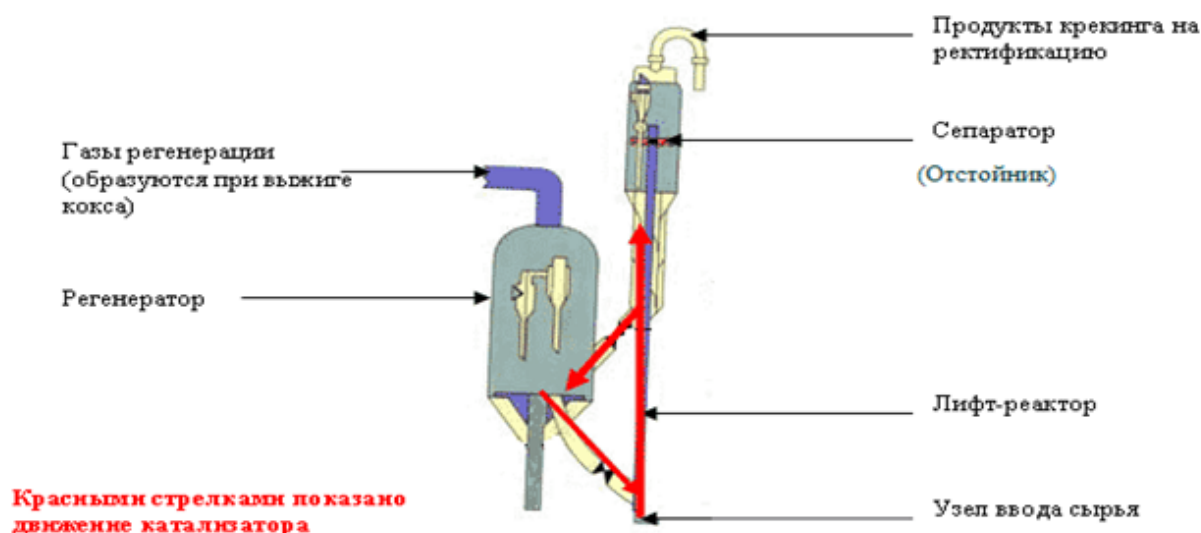


Рис. 59

Упрощенная схема установки каталитического крекинга с lift-реактором

Одними из основных продуктов каталитического крекинга являются олефины. Такие олефины, как этилен, пропилен или бутены, находят широкое применение в нефтехимической и химической промышленности. Те же олефины, которые по температурам кипения соответствуют моторным топливам, как правило, нежелательны, и на их содержание, например, в бензинах вводятся ограничения. Образованию олефинов препятствует добавление в исходную крекируемую смесь водорода. Такие процессы носят название каталитического гидрокрекинга.

Наибольшее количество «переделов», в т. ч. с использованием катализаторов, нефть претерпевает в технологиях, приводящих к получению высокооктановых и экологически малоопасных бензинов. Моторное топливо для современного бензинового двигателя — т. н. реформулированный бензин — это результат компаундирования (смешения в требуемых пропорциях) продуктов различных процессов. Для того чтобы понять химический смысл этих процессов, вкратце рассмотрим принцип работы бензинового двигателя.

Основные показатели бензина для легковых автомобилей определяются Специальным техническим регламентом «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ». В регламенте установлено: максимальное содержание серы — 50 мг/кг, бензола — 1,0% об., свинца — 5 мг/л,

кислорода — 2,7% масс., ароматических углеводородов — 35% масс., олефиновых углеводородов — 18% масс.; минимальное октановое число по исследовательскому методу — 95, по моторному методу — 85, максимальное давление паров в летний период — 60,0 кПа.

Частью двигателя, где происходит превращение химической энергии топлива в кинетическую энергию, является цилиндр с изменяющимся в результате поступательного движения поршня свободным объемом. В момент, когда свободный объем максимален, цилиндр заполнен смесью паров бензина с воздухом. При адиабатическом сжатии, в согласии с уравнением Пуассона ($TV^{\gamma-1} = \text{const}$), смесь нагревается. При положении поршня, когда объем цилиндра близок к минимальному, в свече за счет поданного напряжения образуется искра. Смесь паров бензина с воздухом воспламеняется, и происходит быстрое сгорание углеводородов бензина до диоксида углерода и воды. Кроме этого, образуются побочные продукты сгорания — монооксид углерода, оксиды азота (из азота воздуха) и оксиды серы (из серосодержащих примесей в бензине). Продукты сгорания стремятся расшириться, во-первых, за счет увеличения числа молей в результате реакции, а во-вторых, за счет нагрева смеси выделившимся теплом. При расширении они толкают поршень, превращая энергию химической реакции в механическое движение.

Что же может нарушить такую «идиллическую» картину? Прежде всего то, что смесь бензина с воздухом за счет нагрева при ее сжатии может самопроизвольно воспламениться («детонировать») до подачи в нее искры. Последнее приводит к «стукам в двигателе» и в перспективе к его разрушению.

В конце 80-х гг., некоторые владельцы легковых автомобилей ставили дополнительную прокладку между блоками головок цилиндров и самих цилиндров и тем самым увеличивали объем последних и при том же ходе поршня уменьшали степень сжатия смеси. Это позволяло без «стука» использовать, например, на «Жигулях» бензин марки А-76 вместо А-83.

Для характеристики важнейшего показателя качества бензина — его антидетонационной стойкости — используется так называемое «октановое число». Как оно измеряется и чему численно соответствует?

В основе метода измерения октановых чисел лежит простая идея, которая часто используется для характеристики тех или иных потребительских свойств продукта, а именно их прямое определение в видоизмененном аналоге аппарата или устройства, где на практике этот продукт применяется. В частности, для измерения октанового числа был создан прибор на основе одноцилиндрового карбюраторного бензинового двигателя, в котором в процессе испытания можно изменять объем цилиндра и, следовательно, менять степень сжатия горючей смеси. Для калибровки этого прибора были выбраны два углеводорода, один из которых заведомо обладал очень плохими (*n*-гептан, октановое число принято равным нулю), а второй — хорошими (2,2,4-триметилпентан (изооктан), октановое число принято равным ста) антидетонационными свойствами. В ходе измерения определяют степень сжатия цилиндра, при которой начинает детонировать конкретный образец бензина, и сравнивают ее со шкалой, построенной для смеси *n*-гептана и изооктана. Если образец бензина детонирует при той же

степени сжатия, что и смесь, содержащая, например, 85% об. изооктана и 15% об. *n*-гептана, то считают, что это бензин с октановым числом 85. Между тем, бензины, получаемые непосредственно из сырой нефти, т. н. «прямогонные бензины», имеют октановые числа около 60.

Работа дизельных двигателей, наоборот, основана на способности топлива при его сжатии в цилиндре к самовоспламенению и сгоранию. Для характеристики качества дизельного топлива используют «цетановое число». По аналогии с октановым числом за сто единиц шкалы принята воспламеняемость в одноцилиндровом двигателе чистого цетана ($C_{16}H_{34}$), а за ноль — воспламеняемость чистого α -метилнафталина. Понятно, что из компонентов нефти наибольшие цетановые числа у парафиновых углеводородов нормального строения, наименьшие — у ароматических углеводородов. Парафиновые углеводороды с более высоким молекулярным весом имеют более высокие цетановые числа. Ограничением для молекулярных весов парафинов в составе дизельного топлива является температура его замерзания. Поэтому существуют «зимние» и «летние» сорта.

Рассмотрим, что следует сделать или какие реакции необходимо осуществить в процессах нефтепереработки для того, чтобы увеличить «природное» октановое число. Первоначально октановые числа увеличивали путем введения в низкооктановые бензины различных добавок («присадок»), среди которых наиболее распространенной была «этиловая жидкость» — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. «Этиловая жидкость» позволяет повысить октановое число на 6–8 единиц, однако, как показала практика ее использования, обладает очень высокой токсичностью.

Для того чтобы понять, можно ли повысить октановое число бензина путем изменения его химического состава, проанализируем октановые числа различных углеводородов C_7 , приведенные в таблице 18. Видно, что в ряду этих веществ наименьшим октановым числом обладает *n*-гептан — парафин нормального строения. С увеличением степени разветвления парафинов растут и их октановые числа. И, наконец, максимальными октановыми числами обладают углеводороды нафтенового (метилциклогексан) и ароматического (толуол) ряда. Чем длиннее нормальный парафин, тем ниже его антидетанационные свойства. Поэтому эти углеводороды формально обладают отрицательными октановыми числами.

Таблица 18

Зависимость октанового числа углеводорода от его строения

Вещество	Октановое число
<i>n</i> -гептан	0
<i>n</i> -октан	17
2-метилгексан	41
2,2-диметилпентан	89
изо-октан-2,2,4-триметилпентан	100
2,2,3-триметилбутан	113
Метилциклогексан	104
Толуол	124

В упомянутые выше 1980-е гг. «умельцы» скупали в хозяйственных магазинах нафталин (биароматический цикл $C_{10}H_8$) и добавляли его в бензин для повышения октанового числа.

Таким образом, задача создания «хорошего» высокооктанового бензина сводится к очистке соответствующих фракций нефти от сернистых соединений, а затем к превращению *n*-парафиновых в *изо*-парафиновые, ароматические или нафтеновые углеводороды. В последние три десятилетия в требованиях к качеству бензина появились ограничения на количество легколетучей ароматики, обладающей канцерогенными свойствами. Ужесточение требований заставило серьезно изменить структуру процессов на нефтеперерабатывающих комплексах.

Ограничения на содержание легколетучих ароматических соединений вводятся за счет разных стандартов на бензин. Калифорнийский стандарт, например, нормирует предельное содержание бензола — самого легколетучего из ароматических соединений и поэтому самого опасного при контакте человека с бензином, а европейский стандарт ограничивает суммарное содержание ароматических соединений.

Рассмотрим процесс «облагораживания» фракций прямогонного бензина и нефти на современных нефтеперерабатывающих комплексах. Вначале эти фракции подвергаются гидроочистке от серосодержащих соединений последовательным их гидрированием на кобальт-молибденовых катализаторах в сероводород, который выделяют с помощью абсорбции и окисляют в диоксид серы. Затем «головка» прямогонного бензина, содержащая парафины C_5 – C_6 , направляется на скелетную изомеризацию на цеолитных катализаторах. Образующаяся при этом смесь парафинов изостроения имеет октановое число около 80. Оставшаяся часть бензина и нефтя направляются на риформинг (старое название платформинг), где под давлением 25–40 ата в присутствии большого избытка водорода на платиновых или платина-родиевых катализаторах (носитель — оксид алюминия) протекают в основном реакции циклизации и скелетной изомеризации. Поскольку при циклизации образуется избыточное количество бензола, весь продукт риформинга или его часть направляют на селективное гидрирование бензола в циклогексан.

Важным продуктом риформинга является также водород, который отделяется от углеводородных газов либо методом короткоциклового адсорбции (лучшие установки позволяют выделять 80–90% водорода при чистоте 99,9+%), либо разделением на селективных мембранах (85–95% при чистоте 90–98%), либо криогенным методом (90–97% при чистоте 90–98%). Полученный одним из этих методов водород используется в процессах гидрирования, гидроочистки или гидрокрекинга.

Другими важными каталитическими процессами нефтепереработки, которые приводят к образованию высокооктановых компонентов бензина, являются процессы алкилирования бензола олефинами и *n*-бутана изобутиленом или изобутана низшими олефинами, процессы конденсации (олигомеризации) олефинов и некоторые другие. Их значение состоит в том, что они не только позволяют повысить октановое число товарного бензина, но и вовлекают в его

сырьевую базу газы нефтепереработки, ранее зачастую не находившие квалифицированного применения.

Для повышения цетановых чисел дизельных топлив необходимо минимизировать в их составе количество олефиновых углеводородов, для чего либо проводят финишное гидрирование соответствующей фракции продуктов каталитического крекинга, либо проводят гидрокрекинг, т. е. крекинг в атмосфере водорода.

И, наконец, одними из важнейших компонентов современных высокооктановых бензинов являются метиловые или этиловые эфиры третичных спиртов, из которых наибольшее распространение получил метиловый эфир третичного бутилового спирта — МТБЭ.

Применение кислородсодержащих соединений сложного изостроения привлекательно тем, что их смеси с бензином обладают высокими октановыми числами (для МТБЭ — 108–110 единиц) при низкой упругости паров. Законодательство США, например, устанавливает нижнюю границу содержания кислорода в бензине в 2% вес., что эквивалентно 10% вес. МТБЭ. Технология получения МТБЭ основана на каталитической реакции изобутилена с метанолом в присутствии сульфоновых ионообменных смол.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Ertl, G.* Handbook of Heterogenous Catalysis / G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. — 2 ed. — Wiley, 2008.
2. Катализ в промышленности / под ред. Б Лич. — Т. 1. — М. : Мир, 1986. — С. 324.
3. Катализ в промышленности / под ред. Б Лич. — Т. 2. — М. : Мир, 1986. — С. 291.
4. *Appl, M.* Modern Production Technologies (Ammonia. Methanol. Hydrogen. Carbon monoxide) // Nitrogen — The Journal of the World Nitrogen and Methanol Industries, 1997. — P. 140.
5. *Brinker, C. J.* Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. J. Brinker, G.W. Scherer. — Academic Press, Inc., 1990. — С. 908.
6. *Дзисько, В. А.* Основы методов приготовления катализаторов. — Новосибирск : Наука, 1983. — С. 260.
7. *Розовский, А. Я.* Теоретические основы процесса синтеза метанола / А. Я. Розовский, Г. И. Лин. — М. : Химия, 1990.
8. *van de Loosdrecht, J.* Synthesis Gas to Hydrogen, Methanol and Synthetic Fuels / J. van de Loosdrecht, J. W. Niemantsverdriet // Chemical Energy Storage. — Berlin : De Gruyter, 2013.
9. *Бардик, Д. Л.* Нефтехимия / Д. Л. Бардик, У. Л. Леффлер. — М. : Олимп-Бизнес, 2017. — С. 481.
10. *Огородников, С. К.* Формальдегид. — Л. : Химия, 1984. — С. 280.

Список цитируемой литературы

- 4.1. *Штырьков, В. Н., Фролкина И. Т., Кулькова Н. В. Садовский, А. С., Гельштейн, А. И.* // Кин. и катал. — 1977. — Т. 18. — № 1. — С. 144.
- 4.2. Pat. USA # 5,093,292 (Chromium oxide catalyst impregnation regeneration method).
- 4.3. Pat. USA # 9,468,913 (Catalyst and method for the production of chlorine by gas phase oxidation).
- 4.4. Pat. USA # 5,871,707 (Process for producing chlorine)
- 4.5. Pat. USA # 9,248,434. (Catalyst composition for oxychlorination).
- 4.6. *Гельперин, Е. И., Бакиш, Ю. М., Зыскин, А. Г., Снаговский, Ю. С., Аветисов, А. К.* // Хим. промышленность. — 1996. — № 6. — С. 38.
- 4.7. *Бакиш, Ю. М., Гельштейн, А. И., Гельперин, Е. И., Дмитриева, М. П., Зыскин, А. Г., Снаговский, Ю. С.* // Кин. и катал. — 1991. — Т. 32. — № 3. — С. 740.
- 4.8. *Снаговский, Ю. С., Зыскин, А. Г., Азаров, К. Л., Аветисов, А. К.* // ТОХТ. — 1999. — Т. 33. — № 3. — С. 312.
- 4.9. Pat. USA # 5,021,588. (“Vapor phase catalytic oxidation of butane to maleic anhydride”).
- 4.10. *Contractor, R. M., Horowitz, H. S., Sisler, G. M., Bordes E.* Cat. Today. — 1997. — V. 37. — P. 51.

- 4.11. Pat. USA # 6,107,238. ("Process for Manufacture and use of an Attrition Resistant Catalyst".)
- 4.12. Contractor, R. M., Garnett, D. I., Horowitz, H. S., Bergna, H. E., Patience, G. S., Schwartz, J. T., Sisler, G. M. // New Developments in Selective Oxidation II. Elsevier Science B.V. — 1994. — P. 233.
- 4.13. Perez-Moreno, L., Irusta, S., Solec, J., Herguido, J., Menedzer, M. // Cem. Eng. J. — 2009. — V. 147. — P. 350.
- 4.14. Pat. USA # 6,107,238. ("Process for Manufacture and use of an Attrition Resistant Catalyst").
- 4.15. Thon, A., Püttmann, A., Hartge, E.-U., Heinrich, S., Werther, J., Patience, G. S., Bockrath, R. E. // Powder Technology. — 2011. — V. 214. — P. 21.
- 4.16. Wang, D., Barteau, M. A. // J. Catal. — 2001. — V. 197. — P. 17.
- 4.17. Fernandez, J. R., Vega, A., Diez, F. V. // Applied Catalysis A: General. — 2010. — V. 376. — P. 76.
- 4.18. Hutchenson, K. W., Marca, C. La, Patience, G. S., Laviolette, J.-P., Bockrath, R. E. // Applied Catalysis A: General. — 2010. — V. 376. — P. 91–103
- 4.19. Van de Velden, M., Baeyens, J., Smolders, K. // Chem. Eng. Sci. — 2007. — V. 62. — P. 2139.
- 4.20. Pepera, M. A., Callahan, J. L., Desmond, M. J., Milberg, E. C., Blum, P. R., Bremer, N. J. // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — V. 107. — P. 4883.
- 4.21. Нечипорук, П. П., Мищенко, Ю. А., Аветисов, А. К., Дулин, Д. А., Калиновский, И. О., Гельбштейн, А. И. // Кин. и катал. — 1986. — Т. 27. — С. 1495.
- 4.22. Covani, F. Selective Oxidations of C₄ Paraffins / F. Covani, F. Trifiro // Catalysis. — 1994. — V. 11.
- 4.23. Волин, Ю. М., Аветисов, А. К., Парфенов, А. Н., Слинько, М. Г., Стуль, Б. Я., Чесноков, Б. Б. // Хим. пром. — 1988. — № 12. — С. 30.
- 4.24. Колобашкин, В. С., Аветисов, А. К., Шуб, Ф. С., Слинько, М. Г. // Хим. пром. — 1989. — № 12. — С. 8.
- 4.25. Материалы встречи лицензиатов с лицензиаром 08–12 марта 1982 г. в г. Сальвадор, Бразилия.
- 4.26. Pat. USA # 8,043,575. ("Catalyst for the epoxidation of alkenes").
- 4.27. Огородников, С. К. Формальдегид. — Л. : Химия, 1984. — С. 280.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть I. Общие положения и гомогенный катализ	3
Предисловие.....	4
Глава 1. Физико-химические основы гомогенного катализа.....	5
1.1. История открытия каталитических реакций. Теории катализа. Классификации каталитических процессов и катализаторов.....	5
1.2. Выбор катализаторов	23
Использованная и рекомендуемая литература.....	47
Глава 2. Технология гомогенного катализа.....	49
2.1. Методы приготовления и исследования гомогенных катализаторов.....	49
2.2. Технология синтеза и разделения реакционных систем на основе гомогенных катализаторов	58
Использованная и рекомендуемая литература.....	96
Часть II. Гетерогенный катализ	97
Глава 3. Физико-химические основы гетерогенного катализа.....	97
3.1. Термодинамика, кинетика, катализ	98
3.2. Какой катализ можно называть гетерогенным	101
3.3. Основные требования к промышленным гетерогенным катализаторам и носителям	102
3.4. Общие представления о понятии «механизм гетерогенно- каталитической реакции»	105
3.5. Экспериментальные методы исследования гетерогенных катализаторов	109
3.6. Методы приготовления и производства катализаторов и носителей для них	128
Рекомендуемая литература	133
Список цитируемой литературы.....	134
Глава 4. Технология гетерогенного катализа	136
4.1. Окислительный аммонолиз пропилена в нитрил акриловой кислоты	136
4.2. Окислительное хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан	144
4.3. Окисление <i>n</i> -бутана в малеиновый ангидрид	151
4.4. Окисление этилена в оксид этилена.....	162
4.5. Окисление метанола на серебряных катализаторах	172
4.6. Синтезы на основе монооксида углерода и водорода.....	176
4.7. Каталитические процессы в нефтепереработке	185
Рекомендуемая литература	195
Список цитируемой литературы.....	195

*Александр Константинович АВЕТИСОВ,
Лев Григорьевич БРУК*

ПРИКЛАДНОЙ КАТАЛИЗ

У ч е б н и к

Под редакцией О. Н. Темкина

Редакция

естественнонаучной литературы

Ответственный редактор *С. В. Макаров*

Корректор *Е. А. Романова*

Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.

Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 13.09.19.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 16,25. Тираж 100 экз.

Заказ № 639-19.

Отпечатано в полном соответствии

с качеством предоставленного оригинал-макета

в АО «Т8 Издательские технологии»

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.