

М. В. Журавлева, Г. Ю. Климентова, О. В. Зиннурова,
И. Н. Гончарова, А. А. Фирсин.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Учебное пособие

Казань, 2019 г.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Учебное пособие

*Рекомендовано федеральным
учебно-методическим объеди-
нением по укрупненной группе
специальностей и направлений
подготовки 18.00.00 Химиче-
ские технологии в качестве
учебного пособия для студен-
тов высших учебных заведений
обучающихся по направлению
подготовки «Химическая тех-
нология»*

Казань
Издательство КНИТУ
2019

УДК 665.64(075)
ББК 35.544я7
К29

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р техн. наук, проф. МТУ Б. В. Пешинев
ст. науч. сотр. ХГН ИОФХ КНЦ РАН
д-р хим. наук В. Ф. Николаев*

**М. В. Журавлева, Г. Ю. Климентова, О. В. Зиннурова,
И. Н. Гончарова, А. А. Фирсин**

К29 Каталитические процессы нефтехимии и нефтепереработки : учебное пособие / М. В. Журавлева [и др.]; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 316 с.

ISBN 978-5-7882-2551-7

Изложены теоретические основы катализа процессов органического и нефтехимического синтеза. Рассмотрены технико-технологические аспекты выбора, производства и эксплуатации катализаторов процессов нефтехимии и нефтепереработки. Приведены промышленные каталитические технологии получения ряда органических соединений и нефтепереработки. Представлен обзор перспективных направлений развития катализа и современных промышленных катализаторов процессов нефтепереработки, органического и нефтехимического синтеза.

Предназначено для бакалавров старших курсов и магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология», а также может быть полезно для аспирантов, инженеров, работающих в сфере каталитических технологий процессов нефтехимии и нефтепереработки.

Подготовлено на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза».

**УДК 665.64(075)
ББК 35.544я7**

ISBN 978-5-7882-2551-7

© Журавлева М. В., Климентова Г. Ю.,
Зиннурова О. В., Гончарова И. Н.,
Фирсин А. А., 2019

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА	6
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ.....	23
2.1. Классификация каталитических процессов и катализаторов	25
2.2. Гомогенные каталитические процессы	30
2.3. Гетерогенные каталитические процессы	74
2.4. Ферментативный катализ	121
3. ИНЖЕНЕРНЫЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	132
3.1. Аппаратурное оформление каталитических процессов	132
3.2. Технологические основы производства катализаторов	141
3.3. Производство контактных масс	150
3.4. Осажденные контактные массы	154
3.5. Производство катализаторов на носителях	168
3.6. Производство контактных масс, получаемых механическим смешением компонентов	173
3.7. Производство плавленных и скелетных контактных масс.....	176
3.8. Производство катализаторов на основе природных глин, цеолитов, ионообменных смол	179
4. ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ.....	193
4.1. Производство этилацетата	193
4.2. Производство уксусной кислоты.....	196
4.3. Производство бутадиена	199
4.4. Производство метиламинов	201
4.5. Производство этилбензола (изопропилбензола).....	204
4.6. Производство винилацетата из ацетилена	206
4.7. Производство оксида этилена	207
4.8. Совместное производство уксусной кислоты и уксусного ангидрида	210
4.9. Производство уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты	212

4.10. Производство полипропилена кислотной полимеризацией пропилена.....	214
4.11. Производство синтез-газа каталитической конверсией углеводов	216
4.12. Производство хлористого этила	219
4.13. Производство хлорбензола.....	219
4.14. Производство хлористого метила.....	222
4.15. Производство изопропилового спирта	222
4.16. Окисление циклогексана со ступенчатой водной промывкой.....	225
4.17. Каталитический крекинг	227
4.18. Каталитический риформинг со стационарным слоем катализатора	229
5. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ	232
5.1. Микрогетерогенный катализ	232
5.2. Бифазный катализ	271
5.3. Катализ в сверхкритических растворителях	282
5.4. Современные катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки.....	295
ЛИТЕРАТУРА.....	309

ВВЕДЕНИЕ

В числе приоритетных направлений экономического развития России энергоресурсосбережение и рациональное природопользование в нефтегазодобыче, нефтегазопереработке и нефтегазохимии. Их развитие обеспечивается решением задач по рациональному использованию и обеспечению расширенного воспроизводства сырьевой базы нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности; сокращению потерь на всех стадиях технологического процесса при подготовке, добыче, транспорте, переработке нефти и газа; углублению нефтегазопереработки; комплексному извлечению и использованию всех ценных попутных и растворенных компонентов, модернизации существующих нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств, разработке и освоению новых технологий. Ключевую роль в эффективном решении этих задач играют каталитические технологии, так как более 85 % всех промышленных химико-технологических процессов проводятся с использованием катализаторов.

Большое практическое применение катализаторов в процессах нефтегазохимии, нефтегазопереработки, интенсивность развития каталитических технологий, постоянное обновление ассортимента катализаторов, применяемых в промышленности, определяют потребность в специалистах, обладающих высокоспециализированными знаниями, способных к эффективной профессиональной деятельности в условиях инновационного развития нефтегазохимического комплекса.

Предлагаемое учебное пособие предназначено для использования в подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология».

При подготовке пособия авторами преследовалась цель – сформировать у будущих инженеров комплексное представление о механизмах действия и видах катализаторов, их использовании в промышленных процессах. Учитывая высокие темпы развития каталитических технологий, здесь представлена информация о перспективах их использования в нефтехимии и нефтепереработке.

1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Долгосрочные интересы России направлены в сторону создания современной экономики инновационного типа, интегрированной в мировое экономическое пространство. Поэтому сегодня осуществляется разработка и реализация среднесрочных и долгосрочных программ развития отраслей, имеющих прорывное значение для экономики страны. В их числе топливно-энергетический комплекс, в котором одно из ведущих мест принадлежит нефтегазохимическому сектору, являющемуся базой для реализации приоритетного направления экономического развития страны по энергоресурсосбережению и рациональному природопользованию в области нефтепереработки и нефтехимии.

Современный нефтегазохимический комплекс играет решающую роль в обеспечении экономической стабильности страны, так как нефтегазодобыча, переработка нефти и газа, нефтегазохимия не только имеют важнейшее самостоятельное значение для экономики, но и оказывают определяющее влияние на развитие многих жизненно важных отраслей – от медицинской и пищевой до машиностроительной и космической. Нефтехимический комплекс обеспечивает России сильные позиции на мировом рынке и перспективен для построения национальной инновационной экономики.

Официальным отражением темпов экономического развития страны является динамика валового внутреннего продукта. Именно к этому показателю апеллируют большинство экономических и политических аналитиков. В докладе Всемирного банка о состоянии российской экономики сообщается, что природные ресурсы дают более 80 % объема экспорта, а доходы от экспорта нефти и газа равны 20 % ВВП.

Предприятия нефтегазохимического комплекса размещены во всех округах Российской Федерации. Однако при этом существует разрыв между сырьевыми регионами (Западная Сибирь, Восточная Сибирь, Дальний Восток) и центрами переработки, расположенными преимущественно в европейской части страны.

Полный технологический цикл, включающий в себя нефтегазодобычу, переработку углеводородов и нефтехимический синтез, прослеживается в четырех федеральных округах: в Приволжском (43,5 %), Центральном (доля округа в общем объеме производства химического комплекса РФ составляет 24,4 %), Сибирском (11,2 %) и Северо-Кавказском (10,4 %) .

Основные направления инновационного развития нефтегазохимического комплекса определены в Энергетической стратегии России на период до 2035 г. (ЭС-2035): рациональное использование разведанных запасов нефти, обеспечение расширенного воспроизводства сырьевой базы нефтедобывающей промышленности; ресурсо- и энергосбережение, сокращение потерь на всех стадиях технологического процесса при подготовке запасов, добыче, транспорте и переработке нефти, газа; углубление переработки нефти, комплексное извлечение и использование всех ценных попутных и растворенных компонентов; формирование и развитие новых крупных центров добычи нефти и газа, в первую очередь в восточных районах России и на шельфе арктических и дальневосточных морей, модернизация существующих нефтегазоперерабатывающих и нефтегазохимических производств, разработка и освоение новых технологий. В целом государственная энергетическая политика определяет центральную идею ЭС-2035 о том, что НГХК является локомотивом развития экономики страны.

Объем нефтепереработки в ЭС-2035 растёт медленнее, чем запланировано в ранее принятых документах ЭС-2020, ЭС-2030, что обусловлено более низким прогнозом экспорта нефтепродуктов (мазута), а также более умеренными темпами роста внутреннего потребления моторного топлива по сравнению с ЭС-2030. Но вместе с тем, в ЭС-2035 сохраняется ориентация на существенное повышение глубины переработки нефти.

В экспорте нефти и газа ожидается существенно более высокая доля стран Азиатско-Тихоокеанского региона (АТР). Также в настоящей стратегии в экспорте газа ожидается значительно более высокая доля сжиженного природного газа (СПГ). Эти изменения связаны с пересмотром ключевых трендов и направлений развития мировой экономики и энергетики. В мире ожидается значительный рост производства СПГ и его роли в международной торговле энергоресурсами. В перспективе появление новых крупных игроков на рынке СПГ достаточно сильно перекроит направления поставок традиционных производителей, которые все больше будут ориентировать свой экспорт на Азию. В связи с этим освоение новых энергетических рынков, и прежде всего в АТР, а также укрепление позиций на высококонкурентных мировых рынках СПГ представляют для России значительный интерес.

Энергетическая стратегия России на период до 2035 года предполагает умеренный рост экспорта энергоносителей темпами 0,7 % в

год в период 2010-2035 гг. Но при этом Россия останется одним из ведущих игроков на рынке углеводородов, будет активно участвовать в развитии рынков электроэнергии и угля, упрочит свои позиции в мировой атомной энергетике. Наибольшими темпами будет расти спрос на российский газ (в среднем на 1,9 % в год в период до 2035 г.).

Целевой прогнозный топливно-энергетический баланс России на период до 2035 г. предусматривает увеличение производства и потребления первичных энергетических ресурсов на 26–27 % с 2010 по 2035 г. и следующие изменения его структуры:

- уменьшение доли нефти и конденсата с 39 до 32–33 % в производстве первичных топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) при стабилизации объемов добычи и переработки нефти с продолжающимся ростом производства нефтяных моторных топлив в 1,5 раза и сырья для нефтехимии за счет увеличения глубины переработки нефти до 90 % к 2035 г.;

- рост доли природного и попутного газа с 41 до 47 % в производстве первичных ТЭР с достижением эффективных объемов его добычи (около 935 млрд м³ в год) и потребления (около 585 млрд м³);

- сохранение доли твердого топлива на уровне 11–12 % в производстве первичных ТЭР с ростом добычи угля до 370–380 млн т и его потребления на 6–7 %;

- увеличение доли нетопливных источников энергии в производстве первичных ТЭР с 7 до 9 % при росте размеров их использования в 1,5–1,6 раза, в том числе атомной энергии – в 2–2,2 раза;

Данные изменения потребуют реализации ряда стратегических инициатив, которые являются комплексными межотраслевыми частно-государственными долгосрочными проектами, требующими особых усилий для реализации. Они включают:

- формирование нефтегазовых комплексов в восточных регионах страны;

- освоение углеводородного потенциала континентального шельфа арктических морей и Севера России;

- развитие технологического энергосбережения;

- развитие внутренней энергетической инфраструктуры.

Важный аспект ресурсно-инновационного развития и повышения экономической эффективности топливно-энергетического комплекса России – развитие нефтегазохимии с целью большей монетизации ресурсов углеводородов.

Стратегической целью внешней энергетической политики является укрепление позиций России на внешних рынках за счет повышения конкурентоспособности российской энергетики, географической и продуктовой диверсификации экспорта и повышения качества экспортных продуктов. Первой важнейшей задачей в этой связи является ускоренный выход на рынок АТР, доля которого в российском экспорте нефти и нефтепродуктов возрастет к 2035 г. с 12 до 23 % (сырой нефти – 32 %), а в экспорте газа – с 6 до 31 %. Энергетические рынки Европы и СНГ останутся основными рынками сбыта продукции российского НГХК, но объемы экспорта после 2015 г. будут снижаться и к концу периода составят 95 % от уровня 2010 г.

Второй задачей является продуктовая диверсификация экспорта. К 2035 г. доля доминирующих ныне нефти и нефтепродуктов уменьшится в 1,3 раза в энергетическом эквиваленте за счет увеличения в 1,4–1,5 раза доли природного сетевого и особенно сжиженного газа и электроэнергии. В экспорте нефтепродуктов ожидается качественный сдвиг в пользу высококачественных продуктов: экспорт мазута снизится с 57 млн т в 2010 г. до 20 млн т в 2035 г., а моторного топлива возрастет с 44 млн т в 2010 г. до 58 млн т в 2035 г., причем их качество значительно улучшится в связи с модернизацией нефтепереработки. Объем экспорта СПГ из России к концу первого периода может составить 30 млн т, а к концу третьего периода – достичь 100 млн т. Модернизация НГХК позволит значительно нарастить экспорт ее продукции.

Основными проблемами, замедляющими модернизацию НГХК, являются высокая зависимость от импорта, низкая инвестиционная привлекательность, увеличение стоимости оборудования из-за снижения курса рубля, инфляция, снижение доходов населения, снижение спроса. Среди антистимулов развития НГХК России можно выделить также высокие ставки по кредитам (ключевая ставка кредита – 11 %, банковская – 22–25 %, тогда как в Китае эта ставка равна 5,6 %, в США – 3,3 %, в Европе – 3,4 %), кроме того, неэффективность проводимых изменений в налоговой политике.

Анализ официальных статистических данных показывает, что товарную структуру импортных закупок формирует широкий по номенклатуре и ассортименту круг товаров с высокой добавленной стоимостью, которые в 2013 г. на 31,9 % обеспечили спрос на крупнотоннажные полимеры. Главное место в импорте занимают пластмассы, и синтетические смолы, доля которых в стоимости импортных закупок составляет более 18 %.

Крупнейшим по значимости поставщиком продукции нефтегазохимии на рынок России является Китай, доля которого 17,3 % от стоимости импорта, второе место за Германией – 15,4% от общей стоимости отечественного импорта, далее следуют США – 5,8 %. Это свидетельствует о значительных потребностях внутреннего рынка в продукции нефтегазохимии. При этом Китай и Германия не располагают в достаточном объеме сырьевыми ресурсами (углеводородным сырьем), в то же время Сингапур по объемам выпуска нефтегазохимической продукции опережает РФ, абсолютно не имея никаких сырьевых ресурсов, создавая производства на насыпных островах из-за дефицита земли (рис. 1.1).

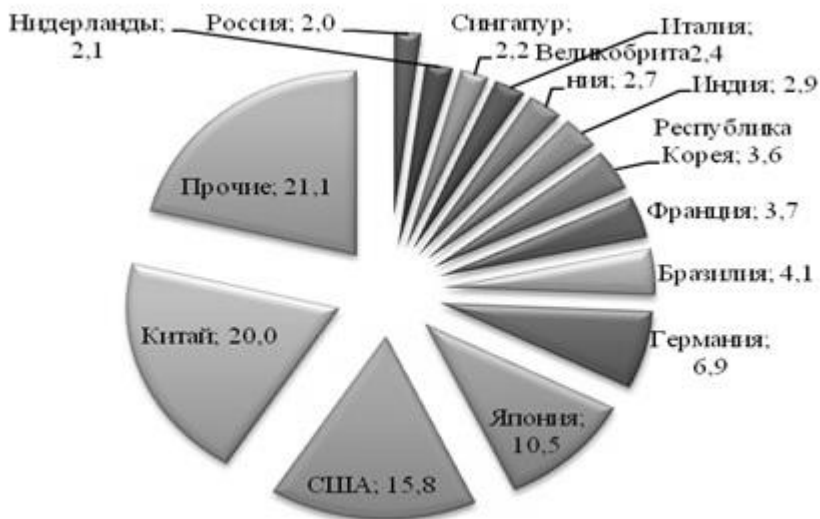


Рис. 1.1. Доля стран в мировом производстве нефтегазохимической продукции

В результате реализации ЭС-2030 удалось сократить импорт продукции нефтегазохимии в 2015 году до 13,6 млрд долл. по сравнению с 2014 г. (18,3 млрд долл), импорт сократился на 25,7 % (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Структура внешнеторгового оборота продукции химического комплекса РФ в январе – сентябре 2015 г.

Показатель	Январь – сентябрь 2014 г., млрд долл.	Январь – сентябрь 2015 г., млрд долл.	Темп роста, %
Внешнеторговый оборот	35,6	29,5	82,9
Экспорт	17,3	15,9	91,9
Импорт	18,3	13,6	74,3

Следует отметить, что темпы сокращения импорта значительно превысили темпы сокращения экспорта. Экспортные поставки Россией нефтегазохимической продукции за рубеж снизились по стоимости на 8,1 %, в то время как снижение импортных закупок составило 25,7 %. В то же время в 2015 г. нефтегазохимическая промышленность показала рост по всей технологической цепочке, в частности полимеры выросли на 8,1 %, каучуки на 9,8 %. Опережающие темпы развития нефтегазохимической промышленности от темпов развития российской промышленности обусловлены вводом новых мощностей в 2013 и в 2014 гг. (1855 тыс. т мощностей нефтегазохимической продукции). Лидером является ПАО «СИБУР Холдинг», который ввел 1530 тыс. т мощностей.

Основным нефтедобывающим районом России на всю рассматриваемую перспективу останется Западная Сибирь, хотя ее доля к 2020 г. снизится до 58–55 % (против 68 % на сегодня). Современное положение дел характеризуется масштабной добычей нефти в Тимано-Печорской провинции, на шельфе Каспийского и северных морей, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Всего на Дальний Восток России к 2020 г. будет приходиться 15–20 % нефтедобычи в стране.

Приоритетами энергетической политики в Северо-Западном федеральном округе остается развитие нефтегазовой промышленности на побережье Северного Ледовитого океана и шельфе арктических морей с формированием здесь новых портов на Балтике и Баренцовом море, пригодных для экспорта нефти и нефтепродуктов. В Северо-Кавказском округе с ростом добычи нефти на шельфе Каспийского моря планируется дальнейшее развитие нефтегазотранспортной инфраструктуры, наращивание мощностей по переработке нефти.

В Приволжском округе основными направлениями энергетической политики остаются модернизация и развитие предприятий нефте-

газового комплекса, включая нефтеперерабатывающие заводы. На современном этапе в этом районе резко ухудшилась структура запасов нефти. Высокие темпы развития нефтяной промышленности стали причиной истощения запасов высокопродуктивных залежей, вследствие этого возросла доля трудноизвлекаемых запасов – карбоновой (высокосернистой) нефти высокой вязкости. Однако в районе (Республика Татарстан) найдены большие запасы природных битумов, являющихся сырьем для получения, в частности, альтернативного энергоносителя, а также нефтехимических продуктов, дорожного и строительного сырья высокого качества и других ценных продуктов. Их ресурсы оцениваются в 2–7 млрд т. Приволжский округ является уникальным регионом России, в котором прослеживается вся инфраструктура нефтехимического комплекса – от добычи нефти и газа до производства огромного ассортимента химических продуктов, получаемых из них.

В Уральском округе главными направлениями развития нефтегазохимического комплекса являются добыча нефти и газа, увеличение мощностей по переработке углеводородов при сохранении за регионом роли главной базы углеводородного сырья страны, обеспечение крупномасштабного технического перевооружения объектов нефтегазопереработки.

В Сибирском округе первостепенное значение придается диверсификации производства в энергетическом секторе, формированию нового крупного нефтегазового центра на основе углеводородных ресурсов Иркутской области, Красноярского края и юго-запада Республики Саха (Якутия) с соответствующим развитием магистральных трубопроводов.

На Дальнем Востоке продолжится формирование новой нефтегазовой базы (в том числе и экспортного значения) на основе углеводородных ресурсов шельфа острова Сахалин.

Для всех федеральных округов общими направлениями энергетической политики являются повышение энергоэффективности, проведение активной энергосберегающей политики, а также решение социальных проблем.

Достижение поставленных целей предусматривает решение следующих основных задач развития *нефтегазодобывающей промышленности*:

– рациональное использование разведанных запасов нефти,

обеспечение расширенного воспроизводства сырьевой базы нефтедобывающей промышленности;

- ресурсо-и энергосбережение, сокращение потерь на всех стадиях технологического процесса при подготовке запасов, добыче, транспорте и переработке нефти;

- формирование и развитие новых крупных центров добычи нефти;

- развитие транспортной инфраструктуры комплекса для повышения эффективности экспорта нефти и нефтепродуктов, ее диверсификация по направлениям, способам и маршрутам поставок на внутренние и внешние рынки; своевременное формирование транспортных систем в новых нефтедобывающих районах;

- расширение присутствия российских нефтяных компаний на зарубежных рынках, их участие в производственных, транспортных и сбытовых активах за рубежом.

Основными направлениями научно-технического прогресса в добыче нефти и газа являются:

- создание и освоение технологий и оборудования, обеспечивающих высокоэффективную разработку трудноизвлекаемых запасов нефти, и в первую очередь для условий низкопроницаемых коллекторов, остаточных запасов нефти обводненных зон, высоковязких нефтей, запасов нефти в подгазовых зонах;

- разработка и освоение технологических комплексов по бурению и добыче на шельфе арктических, дальневосточных и южных морей;

- совершенствование и освоение технологий сооружения и эксплуатации нефтепромысловых объектов в сложных природно-климатических условиях;

- совершенствование существующих и создание новых методов воздействия на пласты и увеличение нефтеотдачи;

- развитие технологий компьютерного проектирования и моделирования процессов разработки нефтяных и газовых месторождений;

- создание новых «многофакторных» технологий, основанных на использовании физических, термодинамических, гидродинамических, механических и физико-химических эффектов.

Основные задачи нефтепереработки: углубление переработки нефти, модернизация и реконструкция действующих нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) с опережающим строительством мощностей

по комплексному извлечению всех ценных попутных и растворенных в нефти компонентов, повышению качества нефтепродуктов и производству катализаторов.

Реконструкция и модернизация НПЗ предусматривает опережающее развитие технологических комплексов по углублению переработки нефти и повышению качества продукции с использованием таких процессов, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование остатков, висбрекинг, а также внедрение современных технологий по каталитическому риформингу, очистке бензинов, гидроочистке дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей, изомеризации, алкилированию, гидропарафинизации и деароматизации, получению кислородосодержащих высокоактивных добавок.

Приоритетными направлениями научно-технического прогресса в *нефтепереработке* являются:

- разработка и создание катализаторов для гидрогенизационных процессов, высокоэффективных реагентов, новых видов высокооктановых добавок к бензинам, а также технологий их производства;
- повышение качества дизельного топлива и авиационного керосина на основе глубокой гидроочистки и гидроароматизации;
- получение малосернистого котельного топлива и малосернистого сырья для деструктивной переработки;
- разработка технологии и модульного оборудования для переработки тяжелых нефтяных остатков;

Динамика российского рынка нефтехимической продукции по комплексу, включающему 300 важнейших нефтехимических продуктов, показывает более чем благоприятные перспективы роста внутреннего спроса со стороны промышленного производства, военно-промышленного комплекса, сельского хозяйства, транспорта и других отраслей-потребителей продукции химического комплекса. При этом следует учитывать, что в целом более половины товарооборота нефтехимической продукции происходит внутри самого комплекса. По отдельным товарным группам «внутреннее» потребление превышает 90 % (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, синтетические каучуки).

Анализ динамики импорта и экспорта нефтехимической продукции свидетельствуют о том, что и по структуре и по объемам производства российский нефтехимический комплекс отстает от роста спроса на его продукцию (табл. 1.2, 1.3). Это связано с тем, что продолжа-

ется устойчивый рост потребления нефтехимической продукции практически во всех российских отраслях и сферах.

Таблица 1.2

Доля экспорта и импорта в спросе рынка, %

Показатель	Доля экспорта в спросе на отечественную продукцию		Доля импорта на внутреннем рынке	
	2009 г.	2020 г.	2009 г.	2020 г.
Удобрения минеральные	76,7	51,9	1,5	0,4
Волокна и нити химические	31,4	19,2	59,2	19,5
Синтетические смолы и пластические массы	12,5	11,5	28,8	10,3
Материалы лакокрасочные	10,0	8,2	34,9	26,9
Красители синтетические	31,0	9,3	74,0	58,2
Синтетические моющие средства (товарная композиция)	16,9	13,3	8,3	9,0
Шины	21,0	20,0	30,1	16,3

Таблица 1.3

Прогноз совокупного спроса на основные виды нефтехимической продукции, тыс. т

Показатель	2007 г.	2009 г.	2020 г.	2020 г. в % к 2007 г.
Совокупный спрос рынка, млрд руб.	974,6	1198,6	1580	162,1
В том числе:				
Удобрения минеральные	16701	16233	21070	126,2
Волокна и нити химические	326	324	875,0	268,4
Синтетические смолы и пластические массы	4392,9	4829,1	9792,1	222,9
Материалы лакокрасочные	1158	1261	1740	150,2
Красители синтетические	134,0	3703	70,2	206,5
Синтетические моющие средства (товарная композиция)	852	900,5	1410	165,6
Шины, млн шт.	53	54,16	92	173,7

Для достижения конкурентоспособности и обеспечения соответствия объемов производства, качества и ассортимента нефтехимической продукции совокупному спросу российского и мирового рынков необходимо решение следующих задач:

1. Техническое перевооружение и модернизация действующих и создание новых производств.
2. Развитие экспортного потенциала и импортозамещающих производств.
3. Структурная перестройка производства в направлении увеличения выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью.
4. Повышение эффективности НИОКР и инновационной активности предприятий нефтехимического комплекса.
5. Повышение конкурентоспособности нефтехимической продукции по всем параметрам, производство новой высокотехнологичной продукции.
6. Повышение гибкости и ресурсоэнергоэффективности производства.
7. Расширение сырьевой базы производства, т.е. экономически эффективная переориентация производств на новые виды сырья.
8. Обеспечение технологической сопряженности оборудования в комплексных технологических линиях с целью повышения производительности труда.
9. Снижение нагрузки на экосистемы за счет повышения технологичности производства и реализации природоохранных мероприятий.
10. Совершенствование транспортно-логистической инфраструктуры.

Одним из ключевых моментов, определяющих решение стратегических задач НГХК, является проведение фундаментальных научных исследований в области катализа и смежных наук, которые позволяют открывать новые пути осуществления и интенсификации химических превращений.

Масштабы каталитических процессов в промышленности увеличиваются с каждым годом. Промышленный катализ лежит в основе примерно 70 % самых разнообразных химических процессов. Среди недавно введенных в эксплуатацию химических производств эта доля составляет уже около 90 %. В России с помощью катализа и каталитических технологий формируется около 15 % валового национального продукта, в США и других, промышленно развитых странах этот показатель составляет 30 – 35 %. Новые поколения и новейшие высокоэффективные технологии на основе каталитических процессов применяются во многих областях промышленности:

- нефтепереработка и нефтехимия;
- использование нетрадиционного сырья (включая природный газ, уголь и возобновляемое органическое сырье) для синтеза химических продуктов, жидких моторных топлив и иных химических энергоносителей;
- производство полупродуктов и мономеров для основного и тонкого органического синтеза, синтез полимерных материалов;
- получение крупнотоннажных химических продуктов и удобрений;
- фармацевтическая промышленность – получение лекарств, витаминов, средств защиты растений и других биологически активных веществ;
- природоохранная деятельность, включающая очистку выбросов промышленных предприятий и транспорта;
- новейшие технологии, связанные с экологически чистыми и автономными энергосистемами и освоением нетрадиционных и возобновляемых энергоресурсов.

Приоритетным направлением фундаментальных исследований в области катализа является исследование механизма и закономерностей протекания каталитических реакций на атомно-молекулярном уровне. Основная задача при этом – установление природы промежуточных соединений, через которые протекают каталитические превращения, структуры активного компонента. Такие исследования позволяют сформулировать основные принципы научнообоснованного подбора каталитических систем для проведения различного рода реакций. Понимание механизма каталитических реакций способствует расширению области практического применения промышленных катализаторов и разработке технологий, характеризующихся высокими технико-экономическими показателями, экологической безопасностью, высокими выходами и качеством целевых продуктов.

Успех работ в этой области во многом обеспечивается развитием современных физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических реакций. Физико-химические методы привлекаются на стадиях приготовления катализаторов и для характеристики готовых катализаторов, носителей, сорбентов, синтезируемых веществ и материалов, обеспечивая комплексное решение вопросов синтеза в соответствии с представлениями о строении активных центров, достижения оптимального распределения активного компонента в струк-

туре носителя, оптимизации химического состава носителя и его пористой структуры. Физико-химические методы часто используются для изучения катализаторов и каталитических реакций в условиях внешних физических воздействий (гамма-излучение, воздействие электронных и нейтронных пучков, СВЧ-излучение, плазма, сверхкритические условия и др.). Такие воздействия позволяют в ряде случаев, с одной стороны, существенно ускорить химическую и термическую обработку веществ и получать катализаторы с уникальными свойствами, менять их структуру, каталитическую активность, селективность и стабильность, с другой – создавать методы активного управления самими каталитическими реакциями.

Другим приоритетным направлением катализа является развитие научных основ приготовления катализаторов. Перспективность катализатора в отношении определенного процесса определяется рядом химических, физических и эксплуатационных показателей. Становится все больше катализаторов, отличающихся от ранее использовавшихся систем более сложным составом, организацией структуры и активных центров на молекулярном уровне, полифункциональностью действия. В последнее время достаточно большое внимание уделяется прогнозированию свойств катализаторов при их синтезе и подборе, что позволило создать теоретическую и математическую основу недавно появившегося направления – комбинаторного катализа, или, иначе говоря, высокопроизводительного скрининга катализаторов. Разрабатываются высокопроизводительные технологии параллельного синтеза и испытаний, создаются специальные реакторы малого объема, позволяющие быстро, одновременно, в одинаковых условиях измерять активность большого числа систем и проводить анализ продуктов реакции.

Появление новых классов катализаторов открывает принципиально новые области применения каталитических технологий синтеза новых материалов и веществ. Так, например, новые концепции катализа позволяют получать полимерные материалы специальных марок, на которые прогнозируется существенное повышение спроса на российском рынке.

Актуальнейшая проблема в настоящее время – охрана окружающей среды, что делает экологическую направленность катализа также одним из приоритетных пунктов. Можно выделить три основных направления в экологическом катализе – каталитические методы для создания новых экологически чистых продуктов и материалов; новые

экологически чистые безотходные каталитические многотоннажные процессы; катализаторы и технологии для очистки вредных выбросов промышленности и транспорта, среди которых традиционными являются задачи удаления оксидов азота и серы из отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта, каталитическая очистка отходящих газов дизельных двигателей от сажи, разработка катализаторов окисления летучих органических соединений и сжигания топлив, удаление нитратов из воды. Другой актуальной экологической проблемой добывающих отраслей НГХК является утилизация легких углеводородов, так как их сжигание приводит к загрязнению атмосферы. Решение этой проблемы видится в каталитической переработке попутных газов в моторные топлива и высокооктановые компоненты бензинов, а также в сырье для химической и нефтехимической промышленности.

Россия богата энергоресурсами. Несмотря на это, одной из важнейших мировых проблем ближайшего будущего прогнозируется истощение традиционных источников энергии, ископаемого топлива. В настоящее время очевидна необходимость разработки альтернативных и возобновляемых источников энергии различного происхождения: геотермальной, гидроэнергии, энергии ветра, приливов, солнечной энергии, энергии биомассы и т.д. Пристальное внимание уделяется проблемам развития водородной энергетики – поиску новых источников водорода, его использованию, хранению и транспортировке, а также экономическим аспектам водородной энергетики. Именно развитие каталитических технологий, создание новых катализаторов и сорбентов призвано решить многие насущные вопросы в этой области.

Возможности применения инновационных технологий в нефтепереработке необходимо оценивать с учетом тенденций инновационного развития мировой нефтепереработки, в которой в последнее время все большее значение получают светлые нефтепродукты. Поэтому мощности вторичных каталитических процессов интенсивно возрастают, и эта тенденция, по всей вероятности, сохранится в будущем. Также необходимо принимать во внимание ужесточение экологического законодательства в основных странах-импортерах продукции нефтепереработки.

Ввиду того что в мире наиболее высок спрос на высококачественные бензины и дистиллятное дизельное топливо, то большое значение приобретает анализ тенденций мирового рынка катализаторов. Распределение данного сегмента мировой нефтепереработки в насто-

ящее время следующее: катализаторы гидроочистки (40 % мирового рынка катализаторов); катализаторы крекинга (30 %), гидрокрекинга (7 %), риформинга (5 %), прочие (20 %). Ежегодно ассортимент промышленных катализаторов в мире обновляется на 15–20 %. Тенденции развития данных сегментов мирового и российского рынков представлены в табл.1.4.

Таблица 1.4

Тенденции развития отдельных процессов нефтепереработки в мире и России до 2030 г.

Процесс нефтепереработки	Тенденции	
	в мире	в России
1	2	3
Гидроочистка дизельного топлива (ДТ)	Рост совокупной мощности установок по гидроочистке ДТ на 25 % Увеличение потребления сульфидных катализаторов гидроочистки ДТ как в стоимостном, так и в натуральном выражении. Стабильность цен на катализаторы в течение прогнозного периода времени	Общий рост мощности установок за счет преимущественного распространения катализаторов типа кобальт–молибден на оксиде алюминия. Возможное введение в эксплуатацию принципиально новой технологии производства катализаторов (технологии окисления). Появление новых типов носителей (например, наноструктурированная двуокись титана)
Каталитический крекинг	Стабильность объема мощности установок на текущем уровне. Незначительное увеличение потребления катализаторов крекинга. Значительный прирост объема мирового рынка за счет ожидаемого в перспективе значительного роста цен на катализаторы	Общий рост мощности установок крекинга за счет расширения использования микросферических алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов (со средним диаметром частиц от 10 до 150 мкм). Выведение из эксплуатации установок с шариковым катализатором

Окончание табл. 1.4

Изомеризация легких фракций бензина	40–50 % рост мирового рынка катализаторов изомеризации. Наиболее перспективным процессом будет низкотемпературная изомеризация	Рост числа установок по изомеризации в России в два раза (до 30). Существенный рост потребления катализаторов в стоимостном и натуральном выражении. Рост цен на катализаторы за счет роста цен на благородные металлы
Каталитический риформинг	20 % рост мощностей по риформингу в мире. Наиболее перспективным процессом будет риформинг в движущемся слое катализатора. Рост ежегодного потребления катализаторов как в стоимостном (за счет ускорения темпов роста цен), так и в натуральном (рост мощностей) выражении	Заметный рост мощности установок. Масштабная замена действующих установок в краткосрочной перспективе на более современные комплексы. Рост количества установок на окисдных катализаторах, что в значительной степени повлияет на совокупный рост мощностей. Рост цен на катализаторы за счет роста цен на благородные металлы
Гидрокрекинг	Рост мощностей по гидрокрекингу в два раза, потому что сегодня это – самый перспективный процесс. Аналогичный ежегодный рост потребления катализаторов в два раза	Пока в России данный процесс не получил широкого распространения, число установок достигнет лишь семи. Цены на катализаторы существенно изменяться не будут

Следует отметить, что в российской нефтепереработке почти не используются отечественные разработки и большинство оборудования и технологий на НПЗ импортируется. В частности, это касается до 55 – 70 % катализаторов. Кроме того, темп ежегодного обновления ассортимента катализаторов в нашей стране ниже уровня зарубежных стран в 4–5 раз и составляет около 4 %.

До 2030 г. ожидается медленный и стабильный прирост рынков по всем процессам нефтепереработки, однако существенно (более чем в пять раз) возрастет использование технологий гидроочистки ДТ.

В цепи разработки и внедрения катализаторов российского производства основной проблемой является переход от научных разработок к промышленному применению. Российские научные центры почти не имеют опытной базы, поэтому не могут гарантировать масштабируемости решений. Возможным решением станет формирование крупных инжиниринговых центров в соответствующей области.

Приоритетность разработки отечественных катализаторов определена на государственном уровне Министерством энергетики РФ Приказом от 31 марта 2015 г. № 210 утвержден план мероприятий по импортозамещению в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности Российской Федерации, в соответствии с которым предполагается существенно сократить использование зарубежных катализаторов к 2020 г.

Таким образом, представленный анализ состояния и перспектив развития всех составляющих отраслей НГХК свидетельствует о планируемых масштабных научно-технологических и производственных преобразованиях в нем.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Катализом называется процесс изменения скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии веществ – катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентом, но восстанавливают свой химический состав по окончании каталитического акта. Количество катализатора, необходимое для изменения скорости реакции, всегда очень невелико. Обычно катализатор многократно вступает в химическое взаимодействие, изменяя скорость химической реакции в течение длительного времени. Однако он не может работать бесконечно. Катализ может нарушиться в результате изменения состава и структуры катализатора, происшедшего из-за протекания побочных химических реакций, механических или температурных воздействий и др.

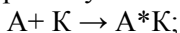
Ускоряющее действие (положительный катализ) катализаторов состоит в понижении энергии активации E химической реакции в результате изменения реакционного пути при участии катализатора.

Например, рассмотрим реакцию

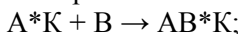


В присутствии катализатора K данная реакция может идти через следующие элементарные стадии:

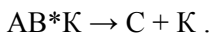
– образование промежуточного продукта (стадия a)



– образование активированного комплекса (стадия b)



– образование конечных продуктов и регенерация катализатора (стадия $в$)



Скорость данной реакции составляет

$$r = kC_A C_B, \quad (2.1)$$

где k – константа скорости химической реакции;

C_A и C_B – концентрации исходных реагентов.

Константа скорости реакции описывается уравнением Аррениуса

$$k_r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.2)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, определяемый долей столкновений активных молекул

$$k_0 = pZ, \quad (2.3)$$

где p – пространственный фактор, определяемый условиями столкновения молекул;

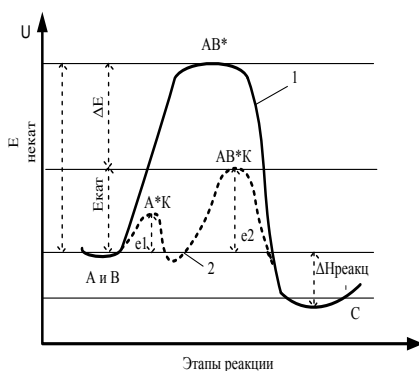
Z – число сталкивающихся молекул; E – энергия активации реакции;

R – газовая постоянная;

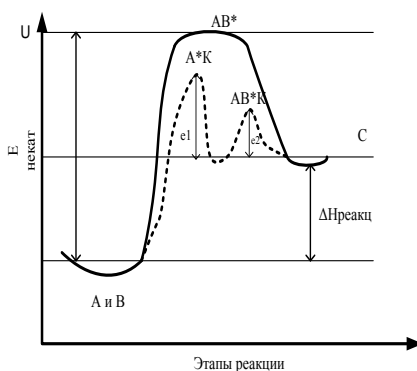
T – абсолютная температура.

Константа скорости реакции связана с энергией активации E логарифмически, т.е., чем меньше E , тем выше k и соответственно больше скорость реакции γ .

Рассмотрим изменение энергии U реагирующей системы для указанной реакции (рис. 2.1).



экзотермическая реакция



эндотермическая реакция

Рис. 2.1. Изменение энергии в ходе каталитической реакции

Для некаталитического процесса изменение потенциальной энергии имеет вид (кривая 1). В случае экзотермического гомогенного процесса энтальпия меньше нуля (лимитирующая стадия б), для эндотермического гомогенного процесса – больше нуля (лимитирующая стадия а).

В каталитическом процессе (кривая 2) вначале происходит образование промежуточного вещества A^*K (стадия а, с энергией актива-

ции e_1); затем образуется активированный комплекс АВ*К (стадия *б* с энергией активации e_2 , которая соответствует высоте потенциального барьера $E_{\text{кат}}$, т.е. стадия *б* является лимитирующей), после чего распад АВ*К приводит к конечному состоянию по энергии, соответствующей продукту реакции С и совпадающего с таковым для некаталитического процесса.

Таким образом, из рис. 2.1 видно, что переход от активированного комплекса в отсутствие катализатора АВ* к активированному комплексу, образующемуся в ходе каталитического процесса (АВ*К), сопровождается уменьшением энергии активации на величину

$$\Delta E = E_{\text{некат.}} - E_{\text{кат.}} \quad (2.4)$$

или увеличением скорости каталитической реакции в ΔE раз (после того как подставим значения в уравнение Аррениуса для каталитической и некаталитической реакции). Следовательно, чем больше величина ΔE , тем эффективнее катализатор.

Для осуществления реакций с достаточной скоростью в производственных условиях необходимо, чтобы энергия активации была меньше 170000 Дж/моль основного вещества. Применение катализатора дает возможность снижения энергии активации реакции.

2.1. Классификация каталитических процессов и катализаторов

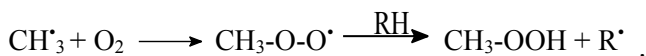
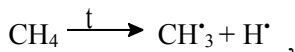
Существует два основных критерия, по которым осуществляют классификацию каталитических процессов. По действию катализаторов различают *положительный катализ*, если при использовании катализатора скорость реакции увеличивается, и *отрицательный катализ*, который связан с замедленным превращением в продукт промежуточного химического соединения.

Вещества, уменьшающие скорость реакции, называются *ингибиторами*. По применению ингибиторы делят, например, на ингибиторы окисления, полимеризации, ингибиторы коррозии металлов и др.

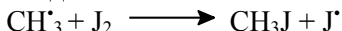
Механизм действия ингибиторов реакций окисления, полимеризации и других, протекающих по радикально-цепному механизму, заключается в обрыве цепей. Наиболее сильными замедлителями для реакций окисления и полимеризации являются многоатомные фенолы.

Окисление парафиновых углеводородов имеет радикально-цепной механизм, протекает при высокой температуре.

Например, механизм окисления метана:



Если в реакционную смесь ввести 2 % йода, то процесс окисления ингибируется в результате улавливания свободных метильных радикалов и образования йодистого метила:



Ингибирующее действие замедлителей коррозии связано со способностью некоторых веществ избирательно адсорбироваться на поверхности металла. *Автоторможение* – самопроизвольное падение скорости реакции по мере образования продуктов реакции.

По фазовому состоянию реагентов и катализатора выделяют гомогенный, гетерогенный, гомогенно-гетерогенный катализ.

При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газовой или жидкой), при *гетерогенном катализе* – в разных фазах. Нередко реагирующая система гетерогенного каталитического процесса складывается из трех фаз (например, реагенты в газовой и жидкой фазах, а катализатор – в твердой). Разновидность гетерогенного катализа – *гетерогенно-гомогенный катализ*, где роль твердого катализатора заключается в образовании активных частиц (атомов и радикалов), но не промежуточных соединений, как в гетерогенном катализе, а из молекул реагентов. Радикалы переходят с поверхности твердого катализатора в реакционный объем и возбуждают цепную реакцию.

В отдельную группу выделяют микрогетерогенные и ферментативные каталитические процессы.

Микрогетерогенный катализ – катализ коллоидными частицами, которые отличаются очень развитой поверхностью. Коллоиды являются очень энергичными катализаторами по сравнению с гетерогенными. Например, под влиянием металлической платины невозможно окись углерода окислить до углекислого газа, а в присутствии золя платины эта реакция возможна. Однако микрогетерогенный катализ наименее изучен, но представляется перспективным видом катализа.

Ферментативный катализ. Ферменты, или энзимы – это белки, играющие роль катализаторов в живых системах. На пути использова-

ния ферментов как катализаторов химико-технологических процессов существуют следующие трудности:

- процесс выделения белковых молекул из биологического материала очень трудоемкий;
- неустойчивость ферментов создает трудности в их хранении и использовании;
- ферменты сложно отделить от продуктов реакции.

Исключить эти недостатки возможно *иммобилизацией* естественных ферментов, т.е. закреплением их на полимерных носителях. В этом случае ферменты приобретают значительную стабильность, и продукты реакции легко отделяют от катализатора (по типу гетерогенного катализа). Имобилизованный фермент более устойчив, закреплен на твердом полимере и действует по типу гетерогенного катализатора. Таким образом иммобилизуют многие гомогенные катализаторы.

Важной особенностью катализа является сохранение катализаторами своего состава в результате химических взаимодействий с реагирующим веществом.

Классификация катализаторов. Классификацию катализаторов принято проводить по различным признакам: по специфичности действия, составу и способам производства.

По *специфичности действия (по универсальности)* выделяют группы катализаторов:

1) *Индивидуально специфичные* – катализаторы, ускоряющие только одну реакцию (в основном это катализаторы именных реакций и ферменты). Например натрий (Na) – индивидуально специфичный катализатор в процессе полимеризации бутадиена, а в реакции гидратации ацетилена (реакция Кучерова) таковыми являются соли ртути (HgSO_4).

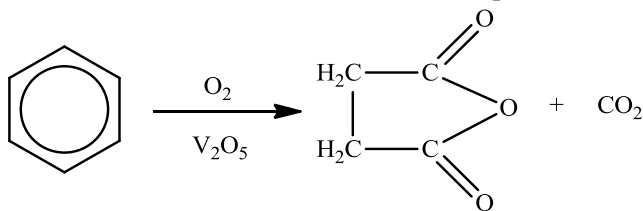
2) *Катализаторы групповой специфичности* – катализаторы, ускоряющие группу реакций (реакции окисления, реакции гидрирования и т.д.).

К катализаторам групповой специфичности относится металлический никель (Ni), который ускоряет реакции гидрирования. В качестве примера можно привести следующие реакции:

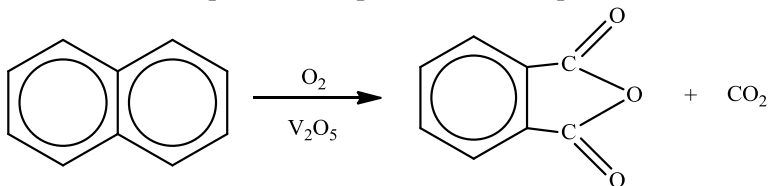
- восстановление фенола до циклогексана;
- восстановление альдегидов до спиртов;
- процесс «отверждения» жиров.

Одним из основных катализаторов в реакциях окисления является оксид ванадия (V_2O_5):

– окисление бензола до малеинового ангидрида

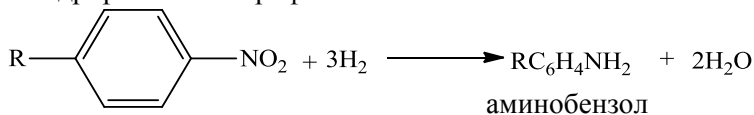


– окисление нафталина до фталевого ангидрида

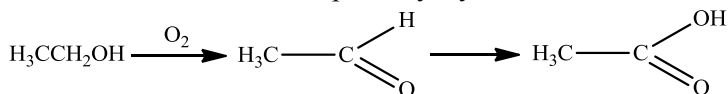


3) *Универсальные катализаторы* – катализаторы, которые могут ускорять разные группы реакций. Примером универсального катализатора может служить платина (Pt), катализирующая разнообразные реакции, в том числе гидрирования и окисления:

– гидрирование нитрофенола



– окисление этилового спирта до уксусной кислоты



По *составу катализаторы* различают промотированные, смешанные и катализаторы на носителях.

Промотированные (модифицированные) катализаторы – это катализаторы, активированные добавкой, которая каталитически неактивна в отношении реакции, но сильно повышает активность собственно катализатора. Добавка (промотор) берется в небольших количествах. В качестве примера можно привести разложение перекиси водорода в присутствии катализатора Fe_2O_3 с добавкой Al_2O_3 (2 %). Другой пример – никелевый катализатор, промотированный $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, который используется при конверсии метана водяным паром.

Смешанные катализаторы от промотированных отличаются тем, что добавка к основному компоненту катализатора является каталитически активной к данной реакции и вводится в соизмеримых количествах. Например, при окислении метанола до формальдегида используется железомолибденовый катализатор, состоящий из оксидов молибдена и железа (соотношение 1,5:1), оксиды реагируют между собой с образованием более активного соединения – молибдата железа.

Катализаторы на носителях – это катализаторы, в которых активная составляющая наносится на пористый инертный носитель (трегер), который в отличие от активаторов составляет большую часть контактной массы. Например, серебро на угле.

По способу производства выделяют группы катализаторов:

- осажденные;
- на носителях;
- полученные механическим смешением компонентов;
- плавленые, получаемые сплавлением; скелетные (один из видов плавленных катализаторов);
- природные (глины);
- цеолитные;
- органические синтетические (ионообменные смолы).

Основные характеристики катализаторов. К основным характеристикам катализаторов относятся: активность, селективность, срок службы катализатора.

Активность катализатора пропорциональна производительности и выражается как отношение констант скорости реакции в присутствии (k_{kt}) и в отсутствие катализатора (k):

$$A = \frac{k_{kt}}{k}. \quad (2.5)$$

В качестве меры активности используют интенсивность процесса на данном катализаторе, выражаемую количеством продукта G_n , получаемого за один час τ с единицы объема катализатора V или с единицы массы катализатора m :

$$A = \frac{G_n}{V\tau}, \quad (2.6)$$

$$A = \frac{G_n}{m\tau}, \quad (2.7)$$

где A – общая активность катализатора.

Количество продукта, получаемое с единицы работающей поверхности катализатора за единицу времени – это *удельная активность катализатора*:

$$A = \frac{G_n}{S_{уд} V \tau}, \quad (2.8)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Общая селективность действия катализатора J_{kt} – отношение количества целевого продукта к общему количеству исходного вещества, вступившего во все реакции:

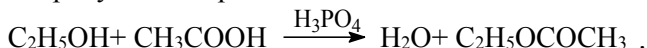
$$J_{kt} = \frac{G_{цел.пр}}{G_{исх.}} = \frac{G_{цел.пр}}{G_{цел.пр} + G_{поб.}}, \quad (2.9)$$

где $G_{цел. пр}$ – количество целевого продукта;

$G_{цел.}$, $G_{поб}$ – количество исходного вещества, вступившего в целевую и побочные реакции.

2.2. Гомогенные каталитические процессы

Каталитический процесс называют гомогенным, если исходные реагенты и катализатор находятся в одной фазе – жидкой или твердой. В подавляющем большинстве случаев имеют дело с жидкофазным гомогенным катализом. Ярким примером его служит процесс этерификации в присутствии протонных кислот:



В органическом и нефтехимическом синтезе наиболее существенную роль играют гетерогенные каталитические процессы. Однако в последнее время резко возрос вклад гомогенных каталитических реакций.

Гомогенный катализ обладает рядом *преимуществ* перед гетерогенным катализом:

- высокая селективность (процесс протекает на однородных активных центрах);
- высокая эффективность (реакция протекает в однородной среде, процесс менее энергоемкий);
- легкость модификации катализатора заменой одних лигандов другими (металлокомплексный катализ);

– превосходная возможность исследования механизма катализа физическими методами (УФ, ИК- спектроскопия, метод ЯМР).

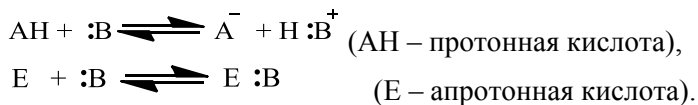
К *недостаткам* гомогенного катализа можно отнести:

- трудность отделения катализатора от продуктов реакции;
- сложность регенерации катализатора;
- меньшая устойчивость гомогенного катализатора.

В настоящее время принята следующая *классификация гомогенных каталитических реакций*:

- катализ кислотами и основаниями;
- электрофильный и нуклеофильный катализ (в том числе межфазный катализ);
- катализ комплексными соединениями переходных металлов.

Количественная характеристика кислотно-основных взаимодействий. Одним из важнейших практических применений кислот и оснований в промышленной химии является использование их в качестве катализаторов. Механизм кислотно-основного катализа заключается в активировании одного из реагентов за счет взаимодействия с кислотой или основанием, выбранными в качестве катализатора. Начальная стадия катализа всегда представляет собой кислотно-основное равновесие:



Эффективность катализа определяется «силой» кислотно-основного взаимодействия. Существует несколько подходов к определению «силы» кислот и оснований и соответствующие им корреляции с их каталитическими свойствами.

Одним из таких подходов является теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) развитая Пирсоном. Кислоты и основания подразделяются на мягкие и жесткие в соответствии с положениями энергетических уровней граничных орбиталей: высших заполненных (ВЗО) – для оснований и низших вакантных (НВО) – для кислот.

• **Жесткие кислоты.** Атом акцептора пары электронов имеет НВО с низкой энергией и, как правило, положительно заряжен, имеет небольшой размер и не обладает легковозбудимыми внешними электронами. К жестким кислотам относятся катионы элементов, малоспособные к поляризации и имеющие положительный заряд (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Ti^{4+}), соединения бора и алюминия (BF_3 , AlCl_3 , AlR_3).

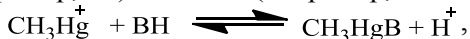
• *Жесткие основания.* Атом донора пары электронов имеет ВЗО с низкой энергией, низкую поляризуемость, высокую электроотрицательность и трудно окисляется. К жестким основаниям относятся преимущественно основания, имеющие свободную пару электронов на атомах O, N и F (F^- , HO^- , $C_2H_5O^-$, NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_2^- , NH_3 , R_3N).

• *Мягкие кислоты.* Атом акцептора пары электронов имеет НВО с высокой энергией, малый положительный заряд, небольшой размер и легковозбудимые внешние электроны. К мягким кислотам относятся легко поляризующиеся катионы металлов (Cu^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^+ , Cd^{2+}) и органические соединения, способные принимать пару электронов на разрыхляющую π^* -орбиталь, например тетрацианоэтилен.

• *Мягкие основания.* Атом донора пары электронов имеет ВЗО с высокой энергией, обладает большой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляется. К мягким основаниям относятся анионы (HS^- , I^- , Br^- , CH_3COS^- , R^- , $S_2O_3^{2-}$, SCN^-), нейтральные молекулы (R_2S , PR_3 , $P(OR)_3$, CO) и молекулы, в которых имеются лабильные электроны π -связей (олефины, ацетиленовые, ароматические соединения и т.п.)

Известно, что эффективность образования связи между орбиталями тем выше, чем ближе расположены их энергетические уровни. Поэтому жесткие кислоты взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими.

Количественную оценку жесткости и мягкости основания (В) определяют по константе равновесия конкурирующих за него между собой жесткой (например, H^+) и мягкой (например, CH_3Hg^+) кислот:



а количественную оценку жесткости и мягкости кислот (M^+) – с конкурирующими жестким (например, HO^-) и мягким (например, Cl^-) основанием:

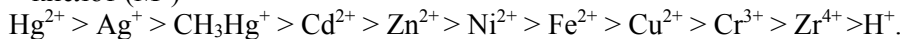


По значениям соответствующих констант равновесий получают следующие ряды уменьшения относительной мягкости:

- оснований (В)



- кислот (M^+)

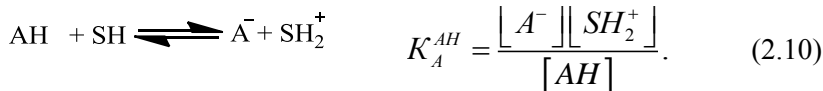


Различие в мягкости между крайними членами этих рядов составляет соответственно 24 и 13 логарифмических единиц.

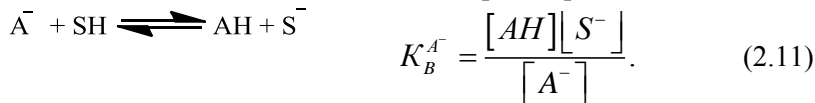
Данные ряды не являются абсолютной мерой кислотно-основных взаимодействий, поскольку размер шкалы и даже порядок расположения кислот и оснований в ряду зависит от выбранных эталонных пар кислот и оснований, от растворителя и других условий. Тем не менее развитая Пирсоном концепция и имеющиеся количественные данные по равновесиям позволяют обоснованно выбирать катализаторы и априорно оценивать их относительную активность. В частности, из приведенных данных следует, что в реакциях замещения мягких оснований эффективными катализаторами должны быть мягкие кислоты (например, Ag^+), которые образуют с исходным реагентом более прочный комплекс и сильнее активируют замещаемый галоген-ион. Напротив, для активирования жестких кислородосодержащих оснований более эффективны жесткие кислоты (H^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+}).

В практике органического синтеза наибольшее распространение имеет катализ брэнстедовскими (протонными) кислотами. Для количественной оценки способности протона связываться с тем или иным основанием используют константы равновесия протолитических реакций. При этом в качестве стандартной кислоты или основания используют растворитель SH (например, H_2O или ROH).

Константа кислотности кислоты AH в растворителе SH:



Константа основности основания A^- в растворителе SH:



Константа кислотности K_A^{AH} и константа основности сопряженного основания $K_B^{\text{A}^-}$ связаны друг с другом через константу автопротолиза растворителя K_{SH} :

$$K_A^{\text{AH}} K_B^{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-][\text{SH}_2^+]}{[\text{AH}]} \frac{[\text{AH}][\text{S}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] = K_{\text{SH}}. \quad (2.12)$$

Часто вместо констант кислотности и основности используют их отрицательные логарифмы

$$pK_A = -\lg K_A \quad \text{и} \quad pK_B = -\lg K_B. \quad (2.13)$$

Чем больше значения K_A и K_B (или меньше pK_A и pK_B), тем соответственно сильнее кислота и основание. При этом не трудно заметить, что чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание, и наоборот.

Используя известные значения K_A и K_B , можно вычислить константу равновесия любых протолитических реакций в данном растворителе:

$$\text{AH} + \text{B}^- \xrightleftharpoons{K} \text{A}^- + \text{HB}$$

$$K = \frac{[\text{BH}][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{B}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{SH}_2^+]}{[\text{AH}][\text{B}^-][\text{SH}_2^+]} = \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}^-][\text{SH}_2^+]} = \frac{K_A^{\text{AH}}}{K_A^{\text{BH}}} = \frac{K_B^{\text{B}^-}}{K_B^{\text{A}^-}}. \quad (2.14)$$

В пределах рядов структурно-подобных кислот и оснований относительные значения кислотности или основности при замене растворителя, как правило, сохраняются. Это дает возможность с помощью уравнения (2.14) и известных значений K_A и K_B для одного растворителя рассчитывать протолитическое равновесие в другом растворителе, не зная абсолютных значений K_A и K_B в нем.

Функция кислотности H_0 . Луис Гаммет предложил абсолютную шкалу кислотности H_0 для количественной оценки протонирующей способности кислоты независимо от растворителя, природы и концентрации кислоты.

В основе определения функции кислотности H_0 лежит индикаторный метод с использованием кислотно-основных индикаторов. Суть метода заключается в измерении соотношения концентраций протонированной и свободной форм кислотно-основного индикатора в присутствии кислоты, для которой определяют H_0 . Кислотно-основным индикатором называется вещество, для которого светопоглощение в той или иной (удобной для измерения) области спектра для сопряженного основания значительно отличается от светопоглощения для сопряженной кислоты. Чем выше светопоглощение, тем ниже концентрация используемого индикатора и тем выше приближение к идеальности его раствора. Под приближением к идеальности понимают то, что присутствие индикатора не оказывает влияния на кислотно-основные свойства исследуемого вещества (или среды). Светопоглощение кислотной и основной форм индикатора пропорционально концентрации каждой из форм (закон Бугера–Ламберта–Бера). Используя этот закон, по экспериментально определяемым значениям поглощения вычисляют отношение I концентраций протонированной

и свободной форм индикатора:

$$I = \frac{[BH^+]}{[B]}, \quad (2.15)$$

где $[BH^+]$ – кислотная (протонированная) форма индикатора;
 $[B]$ – основная (свободная) форма индикатора.

Константа протолитического равновесия индикатора рассчитывается по уравнению

$$K_A^0 = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [B] \gamma_B}{[BH^+] \gamma_{BH^+}}, \quad (2.16)$$

где a – активности компонентов;

γ – коэффициенты активности.

В сильноразбавленных растворах коэффициенты активности равны 1, поэтому в таких растворах можно экспериментально определить K_A^0 :

$$K_A^0 = \lim_{[C] \rightarrow 0} \frac{[H^+][B]}{[BH^+]}. \quad (2.17)$$

Комплекс $\frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$ был назван кислотностью Гаммета. Обозначается, как h_0 и определяется следующим образом:

$$h_0 = \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}, \quad (2.18)$$

Отрицательный логарифм кислотности называется функцией кислотности:

$$H_0 = -\lg h_0. \quad (2.19)$$

Из уравнений (2.15) – (2.17) следует, что

$$I = \frac{a_{H^+} \gamma_B}{K_A^0 \gamma_{BH^+}} = \frac{h_0}{K_A^0} \quad (2.20)$$

или

$$h_0 = K_A^0 I. \quad (2.21)$$

Следовательно, функция кислотности, которая определяется индикаторным методом по экспериментальным значениям I и найденным значениям K_A^0 индикатора, вычисляется следующим образом:

$$H_0 = -\lg h_0 = pK_A^0 - \lg I. \quad (2.22)$$

Для создания шкалы H_0 был использован ряд замещенных нитроанилинов. Индикаторы Гаммета выстроены в ряд, в порядке снижения их основности (т.е. способности к протонированию). Такой широкий набор индикаторов необходим для охвата широкой шкалы значений измеряемых H_0 . Дело в том, что для обеспечения высокой точности измерения показателя I индикатор должен протонироваться в некоторой средней степени так, чтобы избежать крайне низких ($I \rightarrow 0$) и крайне высоких ($I \rightarrow \infty$) степеней протонирования. Поэтому в области крайне слабой кислотности используется наиболее сильное основание - индикатор (м-нитроанилин), а в области высокой суперкислотности - наиболее слабое основание-индикатор (протонированный 2,4,6-тринитротолуол).

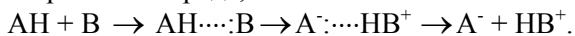
Катализ кислотами и основаниями. Катализ кислотами и основаниями можно подразделить:

- на общий и специфический кислотный катализ;
- общий и специфический основной катализ.

По теории Бренстеда все вещества, отдающие протоны, называются кислотами, а принимающие протоны – основаниями.

Таким образом, основным признаком кислоты считается наличие в ее молекуле протона. Обобщенные кислоты и основания по Бренстеду: H_3PO_4 , HCl , NH_3 , NH_4^+ , CH_3COO^- , Cl^- и т. д. При катализе кислотами ускорение реакции обеспечивается введением протона в молекулу реагирующего вещества (субстрата), в результате чего происходит перераспределение и разрыхление энергий связи, что делает молекулу субстрата более реакционно-способной.

• **Кислотный катализ.** В органическом синтезе наиболее распространен катализ протонными кислотами, к которым относятся серная, соляная, ортофосфорная, ароматические сульфокислоты (бензолсульфокислоты, толуолсульфокислота), муравьиная и некоторые другие. Очевидно, что кислотный катализатор способен взаимодействовать с реагентом в том случае, если последний проявляет основные свойства. Катализатор вступает с реагентом в кислотно-основное равновесие как с переносом заряда, так и без него:



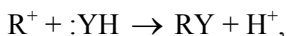
Протонирование реагента приводит к появлению положительного заряда и сильной поляризации соседних связей, что так или иначе вызывает дефицит электронов на одном из атомов и делает возмож-

ным или облегчает дальнейшее превращение. Кислотный катализ может протекать по двум механизмам: А-1 и А-2.

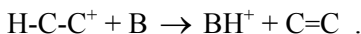
Механизм А-1 включает стадию мономолекулярного распада протонированной молекулы по σ -связи:



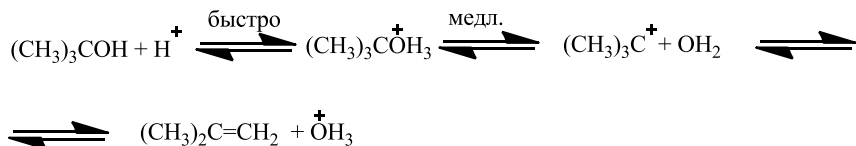
Стадия распада лимитирует скорость реакции. Такому механизму благоприятствуют электронодонорные заместители, стабилизирующие карбокатион, который затем по быстрой реакции взаимодействует либо с реагентом-нуклеофилом с образованием продукта замещения:



либо с основанием, отщепляющим протон с образованием ненасыщенного соединения:



Образующийся на первой стадии карбокатион иногда успевает изомеризоваться в более устойчивый. По механизму А-1 протекают реакции спиртов, простых и сложных эфиров, азотистых соединений, которые образуют стабильные промежуточные катионы. Например:

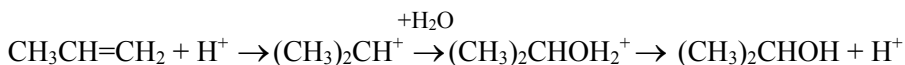


Круг реакций, протекающих по *механизму А-2*, более широкий. Он включает активирование реагента не только за счет протонирования σ -связанного заместителя (RXH^+), но и за счет присоединения протона по кратным связям. Дальнейшее превращение протонированного соединения всегда бимолекулярно.

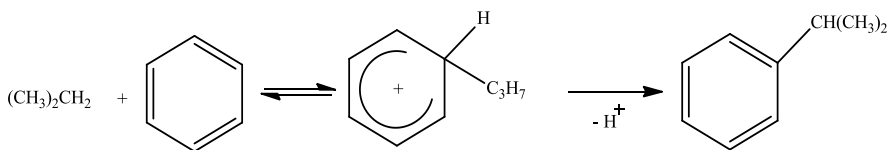
Соединения, протонированные по σ -связанному заместителю, подвергаются нуклеофильной атаке вторым реагентом по насыщенному атому углерода. Например:



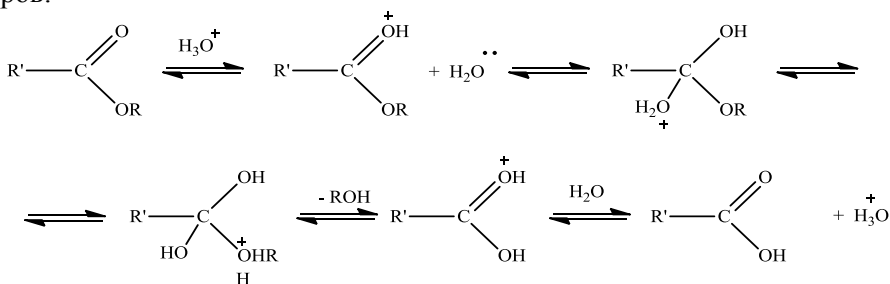
Для соединений, протонированных по кратным связям, характерно последующее присоединение нуклеофила и отщепление протона:



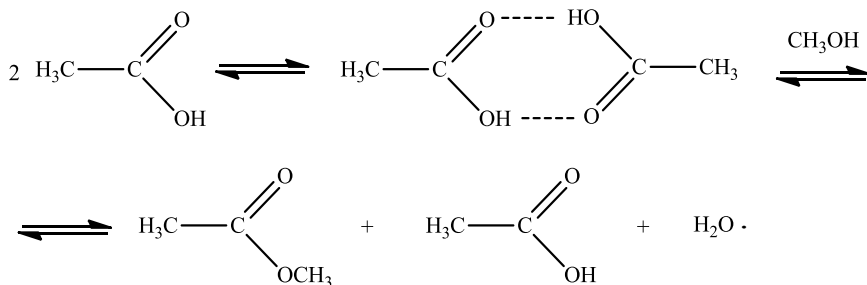
или дальнейшее присоединение по ароматическим или кратным связям с последующим отщеплением протона:



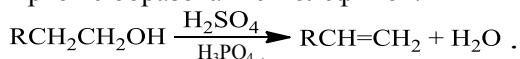
В реакциях производных карбоновых кислот (RCOX) присоединение нуклеофильного реагента к протонированной карбоксильной группе приводит к последующему отщеплению группы X и образованию продукта замещения. Например, как при гидролизе сложных эфиров:



Кислотный катализ без полной передачи протона от кислоты к реагенту характерен для слабых оснований-реагентов, слабых кислот-катализаторов и неполярных растворителей. В таких случаях кислотно-основное взаимодействие реагента с катализатором останавливается на стадии образования водородных связей. Например, в отсутствие добавок сильных кислот роль кислотного катализатора при этерификации уксусной кислоты спиртом выполняет вторая молекула уксусной кислоты:

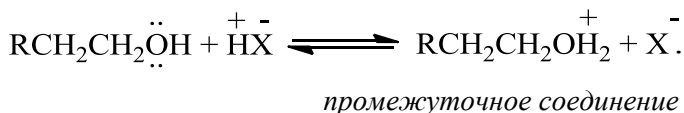


В зависимости от источника протона различают *общий* и *специфический кислотный катализ*. Отнесение реакций к тому или другому виду катализа осуществляется на основе как механизма процесса, так и вида кинетического уравнения в результате изучения кинетики реакции. Если источником протона является любая обобщенная кислота Бренстеда, кроме катиона гидроксония H_3O^+ , это *общий кислотный катализ*. Примером этого типа катализа является дегидратация спиртов с образованием олефинов:

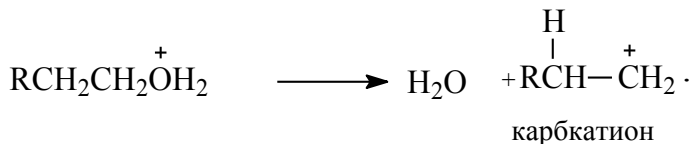


Механизм процесса трехстадийный:

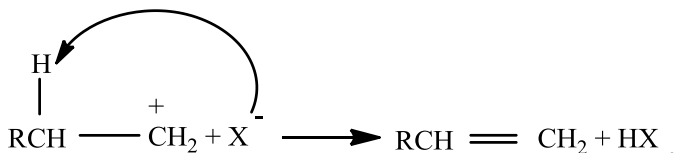
Первая стадия. В результате протонирования молекулы спирта образуется промежуточное соединение:



Вторая стадия. Отщепление воды с образованием карбоний-иона (карбокатиона):



Третья стадия. Карбоний-ион атакуется ионом X^- , в результате чего катализатор регенерируется:



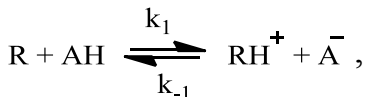
Механизм реакции этерификации аналогичен:



При общем кислотном катализе скорость реакции зависит от концентрации каждой из форм кислотного катализатора, присутствующей в реакционной массе. Общий кислотный катализ проявляется в

тех случаях, когда стадия присоединения протона к реагенту является лимитирующей, а дальше идут быстрые реакции превращения активированных молекул. В общем виде механизм реакций можно представить следующей схемой:

- медленно



- быстро



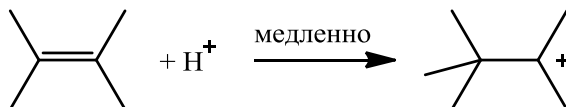
Образовавшийся на первой (лимитирующей) стадии активированный реагент (RH^+) далее быстро превращается в продукт реакции (P) по мономолекулярной реакции или при участии второго реагента (Y). В соответствии с данной схемой скорость реакции лимитируется протолитической реакцией, и кинетическое уравнение имеет вид

$$r = k_1 C_R C_{AH}. \quad (2.23)$$

При этом если катализатор присутствует в разных формах (AiH), то каждой из них соответствует своя константа скорости k_i , определяемая активностью данной формы катализатора, и в общем виде уравнение (2.23) можно представить как

$$r = \left(\sum_i k_i C_{AH} \right) C_R. \quad (2.24)$$

Рассмотренная схема характерна для реакций, в которых на первой стадии происходит медленное образование С-Н связи. Примером служат кислотно-каталитические реакции олефинов, протекающие с образованием карбокатионов:



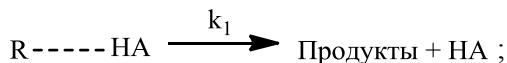
Но бывают и другие случаи. Известно множество примеров, когда лимитирующей оказывается стадия передачи протона между атомами катализатора и реагента. Это происходит, когда перенос протона сопровождается синхронным разрывом или образованием новой связи. Этому обычно предшествует быстрая стадия координации кислоты и

основания за счет образования водородной связи. Общая схема для таких случаев выглядит так:

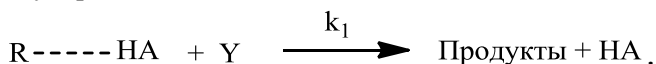
– образование водородной связи (быстро)



– лимитирующая стадия мономолекулярная



– бимолекулярная стадия



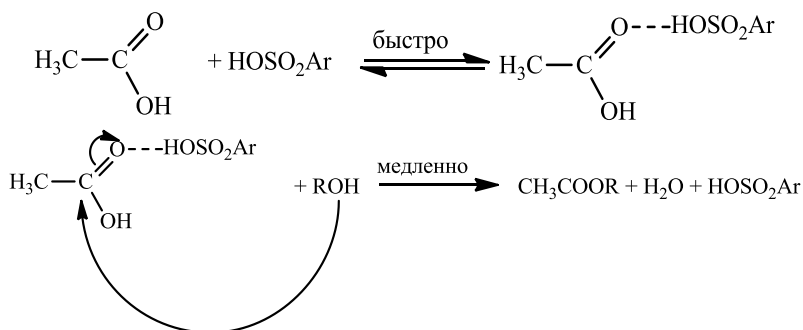
Согласно приведенной схеме скорость реакции будет определяться скоростью второй (лимитирующей) стадии, и кинетическое уравнение (например, для бимолекулярного превращения) будет иметь следующий вид:

$$r = k_1 C_{\text{R} \cdots \cdots \text{HA}} C_Y. \quad (2.25)$$

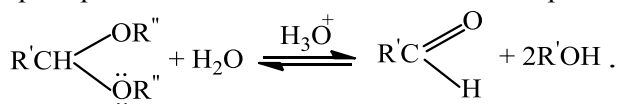
При высоких значениях константы равновесия первой стадии или при высоких концентрациях реагента, что обеспечивает количественное связывание катализатора в активированный комплекс с реагентом (т.е. когда $[\text{R} \cdots \cdots \text{HA}] = [\text{HA}]$), уравнение принимает более простой вид

$$r = k_1 C_{\text{HA}} C_Y. \quad (2.26)$$

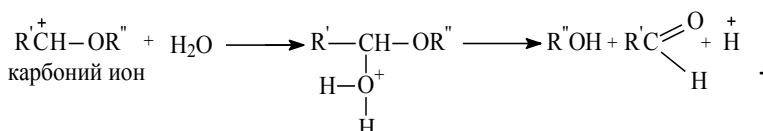
Примерами бимолекулярных превращений активированного комплекса при общем кислотном катализе могут служить реакции этерификации:



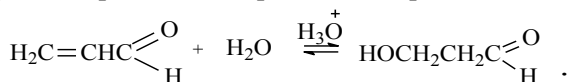
Если источником протона является катион гидроксония H_3O^+ – это *специфический кислотный катализ*. Катион гидроксония H_3O^+ образуется при диссоциации обобщенных кислот Бренстеда в водных растворах. Примером этого вида катализа является гидролиз ацеталей:



Механизм гидролиза двухстадийный. Процесс начинается с протонирования молекулы ацетала и образования карбоний-иона. Далее происходит атака карбоний-иона молекулой H_2O с регенерацией протона:

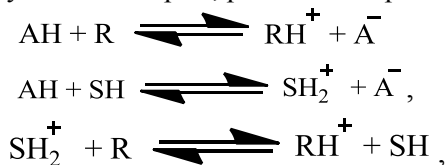


В качестве другого примера *специфического кислотного катализа* можно привести реакцию гидратации непредельных альдегидов:



Специфический кислотный катализ наблюдается только в случае быстрого установления всех протолитических равновесий в реакционной среде и при последующем медленном (лимитирующая стадия) превращении протонированных реагентов в продукты реакции по мономолекулярному (A-1) и бимолекулярному (A-2) пути.

Протолитические равновесия включают реакции перераспределения протона между катализатором, реагентом и растворителем:

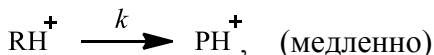


где AH – катализатор;
R – реагент;
SH – растворитель.

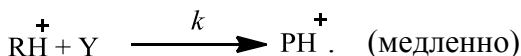
Согласно уравнениям степень протонирования реагента $[RH^+]/[R]$ однозначно определяется значением кислотности среды h или $[SH_2^+]$ в разбавленных растворах:

$$\frac{[RH^+]}{[R]} = \frac{h}{K_A^{RH^+}}. \quad (2.27)$$

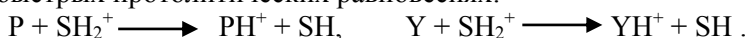
Последующее превращение протонированного реагента может протекать либо мономолекулярно (механизм А-1)



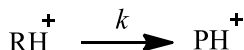
либо с участием второго реагента (механизм А-2)



Протонированный продукт и второй реагент (Y) также участвуют в быстрых протолитических равновесиях:



• *Механизм А-1.* Скорость реакции



описывается в соответствии с законом действующих масс уравнением

$$r = k[RH^+]. \quad (2.28)$$

Суммарная концентрация реагента складывается из суммы концентраций его протонированной и свободной форм:

$$C_R = [R] + [RH^+]. \quad (2.29)$$

Выразив $[RH^+]$ из уравнения (2.27) и подставив в (2.29), после преобразования получим выражения для $[RH^+]$:

$$[RH^+] = \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h}. \quad (2.30)$$

Подставим полученное выражение в кинетическое уравнение (2.28):

$$r = \frac{kh}{K_A^{RH^+} + h} C_R. \quad (2.31)$$

Таким образом, скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка $r = k_{\text{эф}} C_R$, в котором эффективная константа зависит от кислотности среды и основности реагента:

$$k_{эф} = \frac{kh}{K_A^{RH^+} + h}. \quad (2.32)$$

Линейный вид зависимости наблюдаемой константы скорости от кислотности среды представлен следующим уравнением:

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k} + \frac{K_A^{RH^+}}{k} \frac{1}{h}. \quad (2.33)$$

При высокой кислотности среды и высокой основности реагента ($K_A^{RH^+} \ll h$) уравнение (2.33) принимает вид $k_{эф} = k$, т.е. эффективная константа скорости не зависит от кислотности среды вследствие полного протонирования реагента.

При низкой кислотности среды и низкой основности реагента ($K_A^{RH^+} \gg h$) уравнение (2.33) после логарифмирования принимает вид

$$\lg k_{эф} = \lg \frac{k}{K_A^{RH^+}} - H, \quad (2.34)$$

т.е. логарифм наблюдаемой константы скорости линейно зависит от функции кислотности.

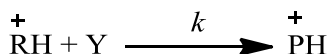
• *Механизм А-2.* Суммарные концентрации обоих реагентов складываются из концентраций их свободной и протонированной форм:

$$C_R = [R] + [RH^+] \quad C_Y = [Y] + [YH^+]. \quad (2.35)$$

Из уравнения (2.23) выразим $[RH^+]$ и $[Y]$, подставим полученные выражения в (2.35), в результате чего будем иметь

$$[RH^+] = \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h} \quad [Y] = \frac{C_Y K_A^{YH^+}}{K_A^{YH^+} + h}. \quad (2.36)$$

Скорость реакции



описывается уравнением

$$r = k[RH^+][Y]. \quad (2.37)$$

После подстановки в него полученных выражений для $[RH^+]$ и $[Y]$ получим окончательный вид

$$r = \frac{kh}{(K_A^{RH^+} + h)} \frac{K_A^{YH^+}}{(K_A^{YH^+} + h)} C_R C_Y = k_{эф} C_R C_Y, \quad (2.38)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа, рассчитываемая как

$$k_{эф} = \frac{kh}{(K_A^{RH^+} + h)} \frac{K_A^{YH^+}}{(K_A^{YH^+} + h)}. \quad (2.39)$$

В логарифмических координатах зависимость $k_{эф}$ от кислотности имеет максимум при $h_{\max} = \sqrt{K_A^{YH^+} K_A^{RH^+}}$.

При кислотности, значительно меньшей максимальной, т.е. при $h \ll K_A^i$, уравнение (2.39) после упрощения и логарифмирования принимает вид

$$\lg k_{эф} = \lg \frac{k}{K_A^{RH^+}} - H. \quad (2.40)$$

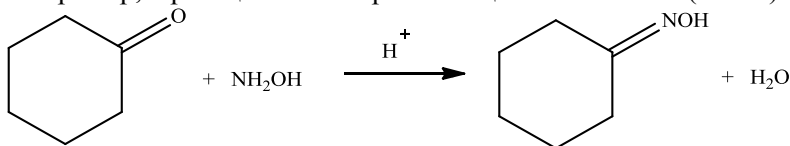
В этом случае скорость реакции растет с ростом кислотности. Из механизма катализа это объясняется тем, что концентрация $[RH^+]$ увеличивается с ростом h .

При кислотности, значительно большей максимальной, т.е. при $h \gg K_A^i$, уравнение (2.40) после упрощения и логарифмирования принимает вид

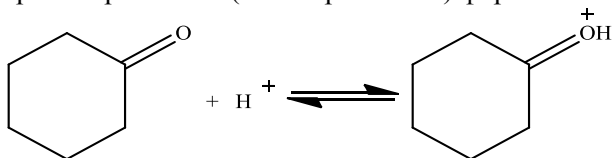
$$\lg k_{эф} = \lg(k K_A^{RH^+}) + H. \quad (2.41)$$

Таким образом, скорость реакции падает с ростом кислотности. Это объясняется тем, что при высоких значениях кислотности оба реагента практически полностью протонированы и скорость реакции падает из-за уменьшения незначительной концентрации еще не протонированного реагента Y.

Наличие максимума скорости характерно для многих реакций, протекающих по механизму А-2 в концентрированных растворах кислот. Например, в реакции оксимирования циклогексанона (анона):



Увеличение скорости с ростом pH связано с возрастанием концентрации протонированной (активированной) формы анона:



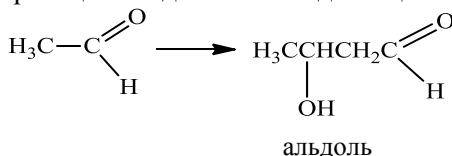
А снижение скорости при дальнейшем повышении pH связано с дезактивацией гидроксиламина за счет протонирования свободной пары электронов:



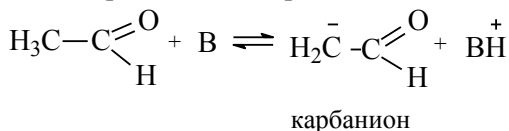
Максимум скорости в этой реакции наблюдается при $\text{pH} = 4 \div 5$.

Основной катализ можно подразделить на общий и специфический. При катализе основаниями ускорение реакции обусловлено переходом протона от молекулы реагирующего вещества к основанию, в результате чего молекула субстрата становится более реакционно-способной. Если акцептором протонов выступает любое обобщенное основание Бренстеда, кроме гидроксид-аниона OH^- , это *общий основной катализ*.

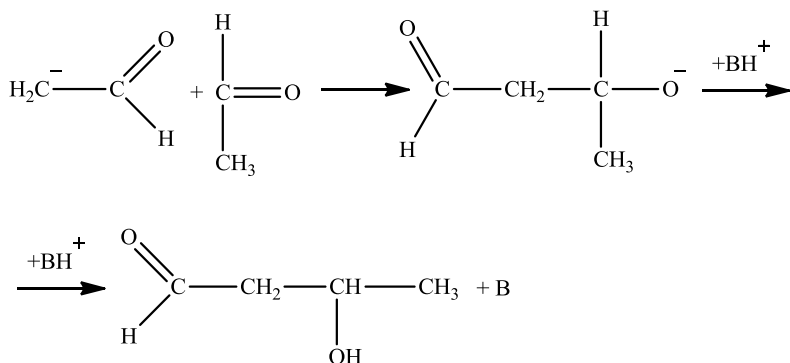
В случае *специфического основного катализа* акцептором протонов выступает гидроксид-анион OH^- , образующийся при диссоциации основания в водном растворе. Классическим примером основного катализа является реакция альдольной конденсации:



Механизм процесса двухстадийный. Катализатор: В – основание. На первой стадии происходит отрыв протона от молекулы альдегида основанием В с образованием карбаниона:



Вторая стадия осуществляется за счет реакции карбаниона со второй молекулой альдегида с последующей регенерацией катализатора-основания:



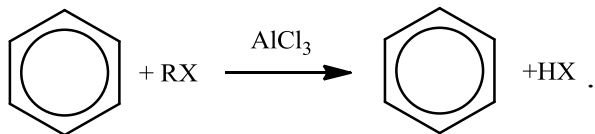
Если в данной реакции стадия образования карбаниона (первая стадия) лимитирующая, то реакция протекает по механизму *общего основного катализа*. Если лимитирующей является стадия образования промежуточного ионного соединения (вторая стадия), то реакция протекает по механизму *специфического основного катализа*. Отнесение реакций к специфическому или основному катализу осуществляется только на основании вида кинетического уравнения, т.е. только в результате изучения кинетики реакции, а не на основе механизма процесса.

Электрофильный и нуклеофильный катализ. Эти типы катализа аналогичны основному и кислотному. Отличие состоит в том, что ускорение реакции происходит не в результате протонирования или депротонирования молекулы субстрата, а в результате донорно-акцепторных взаимодействий субстрата с катализатором, вследствие которых образуются более реакционно-способные ионные промежуточные комплексные соединения.

В роли катализаторов электрофильного и нуклеофильного катализа выступают кислоты и основания Льюиса. По Льюису кислота – вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки, а основание – вещество, обладающее свободной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома. Льюисовские кислоты и основания могут и не содержать протонов и, следовательно, являться апротонными.

В электрофильном катализе в качестве катализаторов используют кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2): в нуклеофильном катализе – основания Льюиса, например пиридин, имидазол, ароматические амины ArNH_2 , соли сильной кислоты KCN .

Примером *электрофильного катализа* является процесс алкилирования бензола по реакции Фриделя–Крафтса:

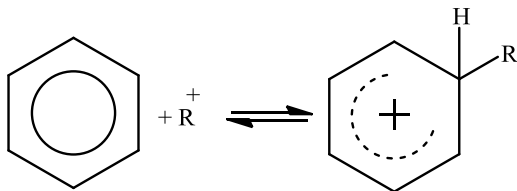


Алкилирующими агентами служат алкилгалогениды. Катализатор AlCl_3 (кислота Льюиса) является акцептором электронов. Механизм реакции трехстадийный:

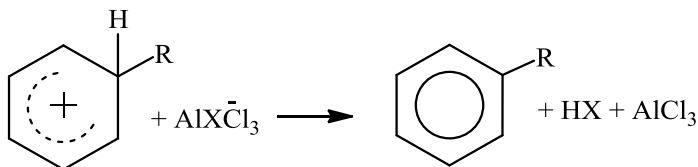
– на *первой стадии* происходит активация молекулы алкилгалогенида с образованием промежуточного комплексного иона, который распадается на ионы:



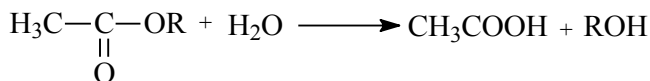
– *вторая стадия* – образование σ -комплекса:



– *третья стадия* – реакция комплекса с комплексным анионом и регенерация катализатора:

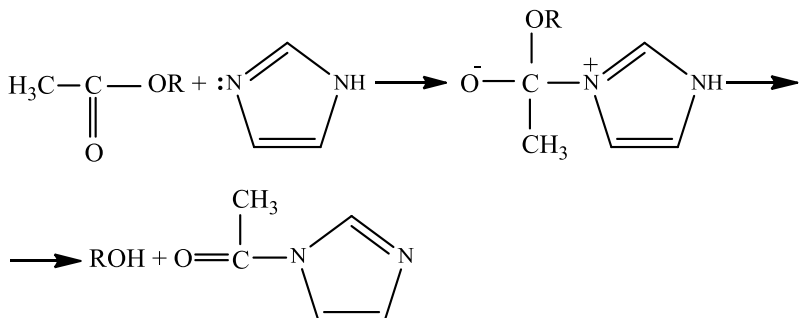


Примером *нуклеофильного катализа* является реакция гидролиза сложных эфиров в присутствии имидазола:

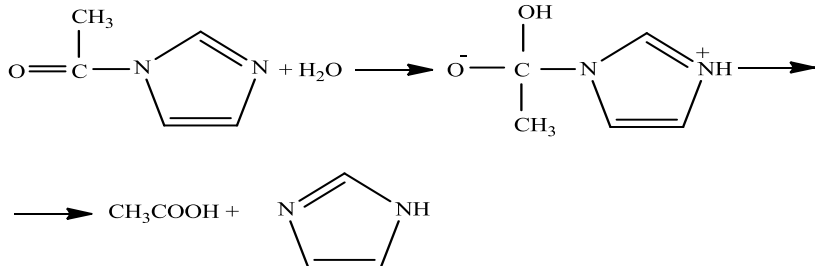


Катализатор (имидазол) является донором электронов. Механизм реакции двухстадийный:

– на *первой стадии* происходит атака на карбонильный атом углерода со стороны атома азота имидазола, имеющего неподеленную электронную пару, с образованием неустойчивого цвиттер-иона, который, распадаясь, дает конечный продукт – спирт и промежуточное вещество:

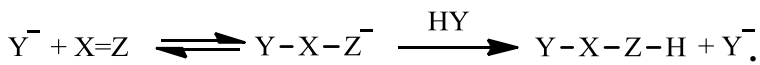


– *вторая стадия* – действие воды на промежуточное вещество с образованием кислоты и регенерацией имидазола:

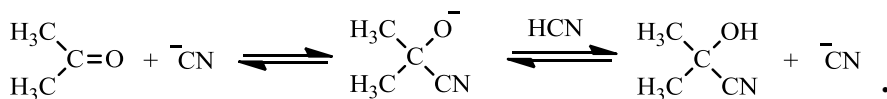


По конечному продукту нуклеофильно-каталитические реакции делятся на реакции присоединения и реакции замещения.

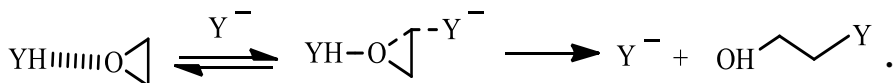
В *реакциях присоединения* роль катализатора выполняет анион Y^- , являющийся основанием, сопряженным с кислотой-реагентом HY . За счет того что Y^- обладает значительно более сильным нуклеофильным действием, чем исходный реагент (HY), он легко присоединяется по кратным связям, а промежуточно образующийся анион реагирует затем с HY с регенерацией катализатора Y^- :



Примером может служить реакция получения ацетонциангидрина:



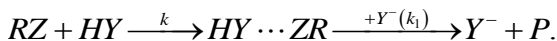
Часто в нуклеофильных каталитических реакциях за счет образования водородной связи между субстратом и реагентом значительно активируется разрываемая связь, что ускоряет стадию присоединения катализатора. Так происходит в реакциях оксида этилена с протонодонорными реагентами (кислоты, фенолы, спирты, амины и др.):



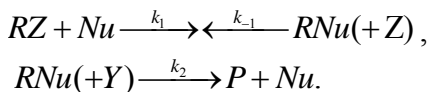
Реакции замещения ($\text{RZ} + \text{Y} \rightarrow \text{RY} + \text{Z}$) при нуклеофильном катализе в простейшем случае заключаются в чередовании двух реакций:



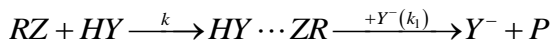
Все рассмотренные выше реакции нуклеофильного катализа можно представить двумя схемами. Первая схема включает стадию образования комплекса между реагентами (за счет водородной связи) и реакцию с нуклеофильным катализатором (Y^-) и образование продукта P:



Другая стадия – образование промежуточного комплекса (RNu) нуклеофила (Nu) с одним из реагентов (RZ). Далее протекает реакция превращения промежуточного комплекса в продукт P с регенерацией катализатора:



Скорость образования продукта (т.е. наблюдаемая скорость суммарной сложной реакции) всегда определяется скоростью *самой медленной (лимитирующей)* элементарной стадии. Например, для реакций



возможны два предельных случая:

– при лимитировании первой стадии скорость реакции равна

$$r = k_1 C_{\text{Nu}} C_{\text{RZ}} ; \quad (2.42)$$

– при лимитировании второй стадии скорость реакции равна

$$r = k_2 C_{RNu} C_Y. \quad (2.43)$$

Поскольку при большей скорости первой стадии практически весь катализатор находится в виде промежуточного комплекса (т.е. $[RNu] \approx [Nu]$), то

$$r = k_2 C_{Nu} C_Y. \quad (2.44)$$

Отсюда следует, что скорость нуклеофильных каталитических реакций зависит от нуклеофильности катализатора, которая определяется основностью и поляризуемостью реакционного центра (т.е. лабильной пары электронов). Количественная связь основности и поляризуемости нуклеофилов выражается корреляционным уравнением Эдвардса

$$\lg \left(\frac{k_{Nu}}{k_{H_2O}} \right) = \alpha P + \beta H, \quad (2.45)$$

где $\left(\frac{k_{Nu}}{k_{H_2O}} \right)$ – нуклеофильность Nu по отношению к воде;

$\lg \left(\frac{R_{Nu}}{R_{H_2O}} \right) = P$ – параметр, характеризующий относительную по-

ляризуемость нуклеофила по сравнению с водой (R – рефракция);

$\lg \left(\frac{K_B^{Nu}}{K_B^{H_2O}} \right) = H$ – параметр, характеризующий основность нуклео-

фила по отношению к воде ($K_B^{Nu} = [NuH^+][HO^-]/[Nu]$ – константа основности; $\lg K_B^{H_2O} = 15,74$; α и β – параметры данной реакции, характеризующие чувствительность данной реакции к изменению поляризуемости и основности нуклеофила).

В реакциях нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода в протонных растворителях (вода, спирты, кислоты и др.) преобладающее влияние на нуклеофильность оказывает поляризуемость нуклеофила. В водных растворах такие реакции характеризуются значениями параметров, близкими к следующим: $\alpha = 3,6$ и $\beta = 0,0624$.

Например, сильное основание такое, как F^- в данных условиях является очень слабым нуклеофилом из-за малой поляризуемости, а

очень слабое основание I^- , наоборот, проявляет высокую нуклеофильную активность.

В тех случаях, когда основность является фактором, определяющим нуклеофильность ($\alpha P \ll \beta H$), первым членом в уравнении Эдвардса можно пренебречь, и уравнение тогда принимает вид

$$\lg\left(\frac{k_{Nu}}{k_{H_2O}}\right) = \beta H = \beta \lg\left(\frac{K_B^{Nu}}{K_B^{H_2O}}\right), \quad (2.46)$$

это уравнение еще ранее было предложено Бренстедом в форме

$$k_{Nu} = G(K_B^{Nu})^\beta \quad \text{или} \quad \lg(k_{Nu}) = \lg(G) + \beta \lg(K_B^{Nu}), \quad (2.47)$$

где $\lg(G) = \lg(k_{H_2O}) - \beta \lg(K_B^{H_2O})$.

В соответствии с данным уравнением для серий таких реакций наблюдается линейная зависимость $\lg(k_{Nu})$ от $\lg(K_B^{H_2O})$ со значениями β в пределах $0 < \beta < 1$.

Корреляционное уравнение Бренстеда хорошо применимо для реакций, контролируемых зарядами взаимодействующих атомов, а также в сериях реакций, в которых атом реакционного центра одинаков и его поляризуемость можно считать постоянной ($P = \text{const}$), например в нуклеофильных реакциях фенолятов, меркаптидов, аминов и др.

Для кинетического анализа исходного уравнения выведем уравнение скорости реакции для наиболее общего случая, когда первая стадия – обратимая реакция замещения, а вторая – бимолекулярная. Примем, что концентрация катализатора мала по сравнению с концентрацией реагентов, и они не образуют друг с другом каких-либо комплексов. Применяя метод стационарных концентраций к промежуточному каталитическому комплексу, получим

$$\frac{d[RNu]}{dt} = k_1[Nu]C_{RZ} - k_{-1}[RNu]C_Z - k_2[RNu]C_Y = 0. \quad (2.48)$$

Отсюда

$$[RNu] = \frac{k_1[Nu]C_{RZ}}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y}, \quad \frac{[RNu]}{[Nu]} = \frac{k_1C_{RZ}}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y}, \quad (2.49)$$

и скорость реакции равна

$$r = k_2 [RNu] C_Y = \frac{k_1 k_2 [Nu] C_{RZ} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}. \quad (2.50)$$

Катализатор находится в двух формах (каталитический комплекс и свободная форма), тогда концентрация катализатора будет выражаться уравнением

$$C_{кат} = C_{Nu} = [Nu] + [RNu] = [Nu] + \frac{k_1 [Nu] C_{RZ}}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}, \quad (2.51)$$

откуда

$$[Nu] = \frac{C_{\kappa}}{1 + \frac{k_1 C_{RZ}}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}}. \quad (2.52)$$

И окончательное выражение для скорости реакции:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{\kappa} C_{RZ} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y + k_1 C_{RZ}}. \quad (2.53)$$

Обычно скорость одной или двух стадий пренебрежимо мала по сравнению с остальными, и одним или двумя слагаемыми в уравнении (2.53) можно пренебречь.

Рассмотрим частные случаи:

$$1. \text{ Если } k_2 C_Y \gg k_{-1} C_Z \text{ и } k_2 C_Y \gg k_1 C_{RZ}, \text{ то } r = k_1 C_{\kappa} C_{RZ}. \quad (2.54)$$

При этих условиях катализатор практически весь находится в свободной форме, скорость лимитируется первой стадией, и реакция имеет нулевые порядки по Z и Y.

$$2. \text{ Если } k_1 C_{RZ} \gg k_{-1} C_Z \text{ и } k_1 C_{RZ} \gg k_2 C_Y, \text{ то } r = k_2 C_{\kappa} C_Y. \quad (2.55)$$

При этих условиях катализатор практически весь находится в форме каталитического комплекса, скорость лимитируется второй стадией, и на нее не влияют концентрации Z и RZ.

$$3. \text{ Если } k_1 C_Z \gg k_1 C_{RZ} \text{ и } k_{-1} C_Z \gg k_2 C_Y, \text{ то}$$

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{C_{\kappa} C_{RZ} C_Y}{C_Z} = K_1 k_2 \frac{C_{\kappa} C_{RZ} C_Y}{C_Z}. \quad (2.56)$$

На первой стадии устанавливается равновесие с низкой концентрацией промежуточного комплекса, которая по уравнению (2.49) составит

$$[RNu] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{C_{\kappa} C_{RZ}}{C_Z} = K_1 \frac{C_{\kappa} C_{RZ}}{C_Z}. \quad (2.57)$$

Скорость лимитируется второй стадией, реакция имеет первые порядки по обоим реагентам и тормозится продуктом.

4. Когда $k_{-1}C_Z$ значительно меньше двух остальных, то

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{\kappa} C_{RZ} C_Y}{k_1 C_{RZ} + k_2 C_Y}. \quad (2.58)$$

В этом случае первая стадия практически необратима, а стационарные концентрации двух форм катализатора можно найти из условия равенства скоростей первой и второй стадий

$$k_1 C_{RZ} [Nu] = k_2 C_Y [RNu] \quad \text{или} \quad \frac{[Nu]}{[RNu]} = \frac{k_2 C_Y}{k_1 C_{RZ}}. \quad (2.59)$$

5. Если в уравнении пренебречь членом $k_1 C_{RZ}$ а остальные слагаемые соизмеримы ($k_1 C_Z \approx k_2 C_Y$), то

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{\kappa} C_{RZ} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}. \quad (2.60)$$

Данное уравнение соответствует медленной реакции катализатора в исходной форме Nu с реагентом RZ с Z и Y с образованием исходного или конечного продукта. При таком соотношении скоростей реакция тормозится продуктом Z, а катализатор находится преимущественно в исходной форме ($C_{\kappa} \approx [Nu]$).

6. Если наименьшее значение $k_2 C_Y$, а два других соизмеримы, то

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{\kappa} C_{RZ} C_Y}{k_1 C_{RZ} + k_{-1} C_Z}. \quad (2.61)$$

Данное уравнение справедливо при лимитировании скорости реакции взаимодействием промежуточного продукта RNu и Y на второй стадии. Реакция тормозится продуктом Z.

Кинетику гомогенно-каталитических реакций обычно исследуют в периодических условиях, причем объем реакционной смеси остается все время практически постоянным.

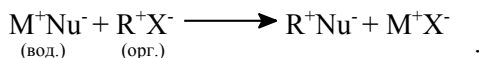
К нуклеофильному гомогенному катализу так же относится катализ с фазовым переносом, или *межфазный катализ (МФК)*, который в последние годы стал перспективным новым синтетическим методом в органической химии.

С помощью метод МФК можно осуществить перенос одного из реагентов из твердой или водной фазы в органическую. Такой перенос достигается двумя способами:

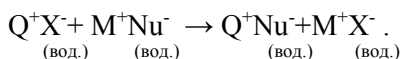
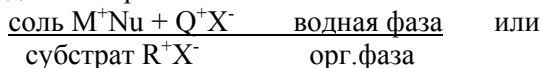
– введением в двухфазную систему каталитических количеств четвертичных солей аммония или фосфония QX (где Q – липофильный четвертичный ониевый катион, способный растворяться как в водной, так и в органической фазах, X – галоген- или бисульфат-анион) реализуется перенос реагента из водной среды в органическую;

– использованием краун-эфиров (микроциклических полиэфиров), криптатов, образующих комплексы с катионами щелочных металлов, реализуется перенос реагента из твердой фазы в раствор.

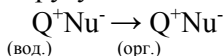
Рассмотрим *первый случай*, при котором имеют дело с двумя не смешивающимися жидкими фазами. Допустим, нам нужно осуществить реакцию между водным раствором соли M^+Nu^- и органическим веществом (субстратом) R^+X^- :



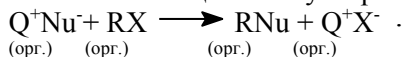
Поскольку фаза, содержащая соль, не растворяется в субстратсодержащей фазе, то в отсутствие межфазного явления не наблюдается никакой реакции. Тогда в эту систему добавляют галогенид или бисульфат четвертичного аммония (межфазный катализатор), способные растворяться как в водной, так и в органической фазах. Они (межфазные катализаторы), находясь в контакте с солью M^+Nu^- , растворенной в водной среде, обменивают свой анион на анион соли. Этот анионный обмен можно представить равновесием



Теперь ионная пара Q^+Nu^- обладает способностью проникать в органическую фазу, так как имеет в своем составе липофильный катион Q^+ . Поэтому на следующей стадии реализуется равновесный перенос Q^+Nu^- из одной фазы в другую

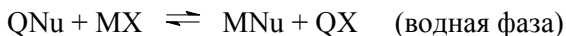
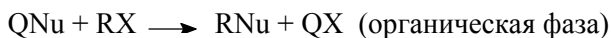


Нуклеофил Nu^- , проникший в органическую фазу, вступает в реакцию депротонирования или замещения с субстратом R^+X^- :



Катион Q^+ образует ионную пару Q^+X^- с уходящей группой – анионом X^- (нуклеофугом). Эта ионная пара попадает из органической среды в водную: $Q^+X^-_{(орг)} \rightleftharpoons Q^+X^-_{(вод)}$, и все повторяется.

Старкс, один из основателей метода, предложил изображать процесс межфазного каталитического цикла в виде схемы (*каталитический цикл Старкса*):

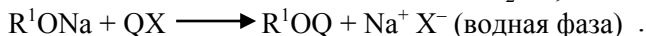
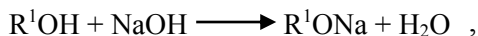


В настоящее время наиболее часто используются межфазные катализаторы: бензилтриэтиламмонийхлорид (катализатор Макоши), триоктиламмонийхлорид (катализатор Старкса).

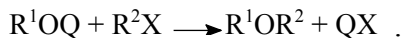
Пример межфазного катализа (МФК) в реакции алкилирования спиртов в присутствии щелочи:



Образование алкоголята происходит в результате взаимодействия спирта с гидроксидом натрия:



После проникновения в органическую фазу R^1OQ реагирует с галогеналкилом:

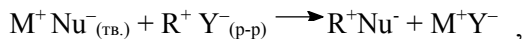


Второй случай МФК с использованием краун-эфиров, криптатов несколько отличается от катализа с участием четвертичных аммониевых солей. Различие заключается в том, что краун-эфиры и криптаты чаще используют при катализе реакции типа жидкость – твердая фаза.

В таких реакциях органический субстрат растворяют в органическом растворителе и в полученный раствор вводят твердый реагент (или реже его водный раствор). Затем в сферу реакции добавляют краун-эфир, который образует комплекс с твердым реагентом. Образует-

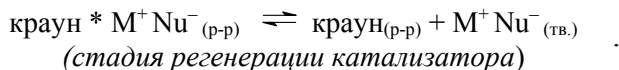
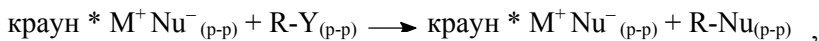
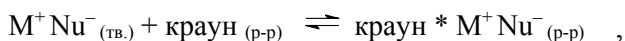
мый комплекс растворим в органической фазе, в которой и происходит реакция.

Если нужно осуществить реакцию между кристаллической солью и органическим раствором субстрата R-Y:

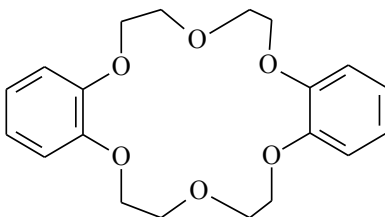


в отсутствие межфазного катализатора реакция не происходит.

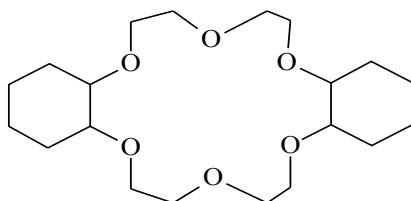
При использовании краун-эфира реакция протекает по схеме



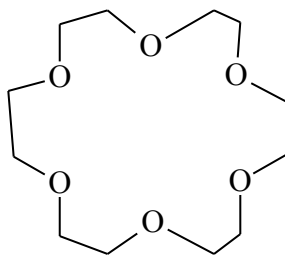
Наиболее широко используются следующие краун-эфир:



дибензо-18-краун-6

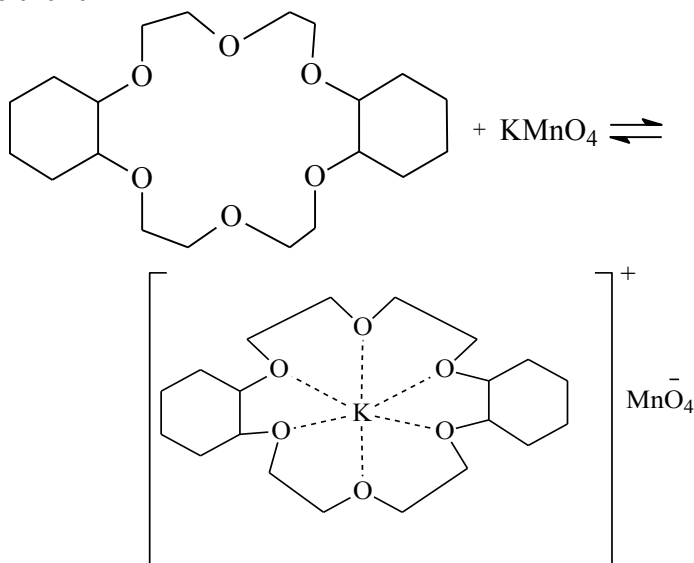


дициклогексил-18-краун-6

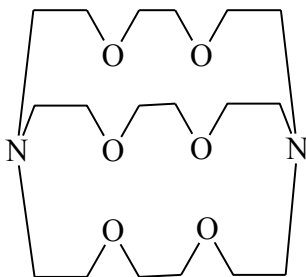


18-краун-6

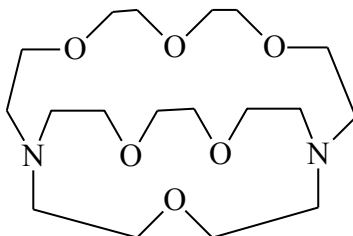
Образование комплекса краун-эфира с твердой солью происходит по схеме



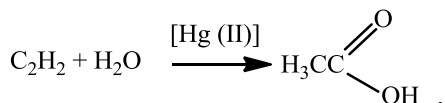
Крипаты, как и краун-эфиры, используют для проведения межфазных процессов жидкость – твердая фаза. Крипаты – это макробикалические аминоэфиры. Они легко образуют комплексы с ионами металлов и «капсулируют» частицы в пустоты своих ячеек. Однако они менее широко применяются по сравнению с краун-эфирами. Это связано с тем, что их синтез очень громоздкий и многостадийный. Обычный [2,2,2]-криплат ([2,2,2] – это количество эфирных атомов O в каждой цепочке) имеет структуру, где два узловых атома азота соединены оксиэтиленовыми цепочками:



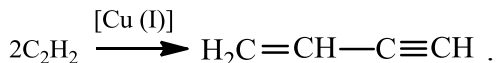
[3,2,1]-Криптан имеет следующую структуру:



Металлокомплексный гомогенный катализ. История развития металлокомплексного катализа ведет свое начало с реакции гидратации ацетилена в растворах солей Hg(II), открытой в 1881 году:

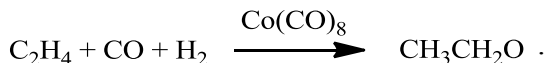


В 1928 г. английским химиком Ньюлендом была открыта реакция каталитической димеризации ацетилена в присутствии однохлористой меди в растворах хлоридов щелочных металлов:



Этот процесс явился основой важных промышленных методов синтеза хлоропрена.

В 1938 г. был открыт процесс оксосинтеза на новом металлокомплексном катализаторе – дикообальтотетракарбониле:

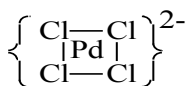


В течение всего этого периода успехи в области катализа металлокомплексными соединениями носили эпизодический характер. С 50-х г. XX века исследования приобрели систематический

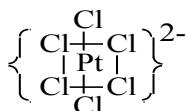
характер, а процессы, катализируемые комплексами переходных металлов, стали интенсивно внедряться в промышленность. Комплексы переходных металлов состоят из комплексообразователя (центральный атом переходного металла) и лигандов (атомы или группы атомов), образующих координационную сферу металла. Комплексы переходных металлов принято классифицировать:

1) По химической специфике лигандов.

– в качестве лигандов выступают атомы H₂, O₂, N₂, C, S, Fe и др. Например,



плоский квадрат

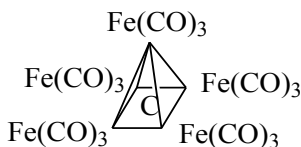


октаэдр

Некоторые из этих лигандов координируются в виде одно- и двухзарядных ионов;

– *отрицательно заряженные группы* – анионные лиганды (OH[–], RCOO[–] и т.д.);

– *устойчивые двухатомные и многоатомные молекулы* (N₂, O₂, CO, NH₃, H₂O, C₆H₆, SO₂ и т.д.), например пентаферрумкарбонпентадекакарбонил



тетрагональная пирамида

2) По специфике электронной конфигурации лигандов. Этот тип классификации отражает особенности химической связи металл – лиганд:

– *σ-лиганды* – лиганды с одной или несколькими неподеленными парами электронов, локализованными на одном донорном атоме (ROH, NH₃, H₂O, Br[–], CO, J[–]). При взаимодействии σ-лигандов с металлами образуются σ-комплексы;

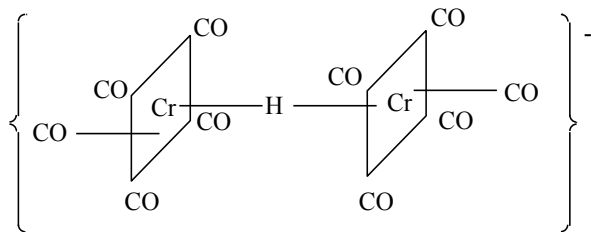
– *π-лиганды* – лиганды, донорные пары которых делокализованы на двух или более центрах, например



При взаимодействии π -лигандов с металлами образуются π -комплексы.

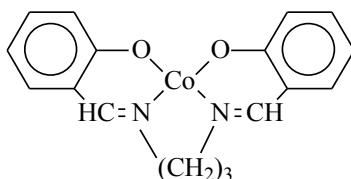
3) По структуре комплексных соединений. В зависимости от того, сколько атомов металла входят в комплекс, различают *моноядерные* и *многоядерные* ($Co_2(CO)_8$) комплексы.

Комплексы с мостиковыми лигандами – это многоядерные комплексы, в которых между атомами металла имеется мостик (H, Hal, S, O, OH^-), например, $HCr_2(CO)_{10}^-$ – [дихромгидридодекакарбонил]



Мостиковые лиганды, имеющие один донорный атом, называются *монодентантными*. Если в качестве мостиков используют лиганды ($RCOO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CN), которые предоставляют для образования координационных связей два атома, такие лиганды называют *бидентантными*, а в случае трех и более – *полидентантными*.

Моноядерные комплексы, имеющие в своем составе полидентантные лиганды, называют *хелатными комплексами*, например N,N' -этилен-бис-салицилальдиминат



Выделяют 5 основных причин использования переходных металлов в каталитических системах:

1. Способность переходных металлов к образованию связей разной природы с лигандами:

2. Широкий набор лигандов, что обуславливает разнообразие металлокомплексных катализаторов. С точки зрения участия в каталитическом цикле все лиганды делят:

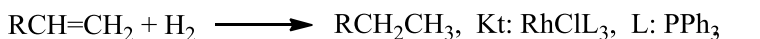
– на лиганды - участники (алкены, CO, H⁺, R⁺), которые активно участвуют в каталитическом цикле и входят в состав продукта реакции;

– неучаствующие лиганды (Cl⁻, Ar₃P, Ar₃As, OH⁻), которые хотя и играют ключевую роль в определении активности и селективности каталитической системы, но не входят в состав продуктов каталитического цикла.

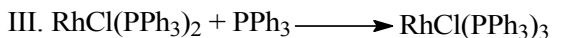
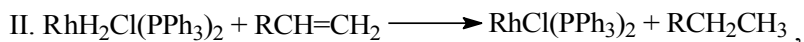
3. Влияние лигандов на поведение катализатора. В металлокомплексных катализаторах во внутреннюю координационную сферу входят как лиганды-участники, так и неучаствующие лиганды. Изменяя (модифицируя) структурные и электронные свойства неучаствующих лигандов, можно управлять реакцией между лигандами-участниками. Таким образом, неучаствующий лиганд оказывает влияние на поведение катализатора, модифицируя стерическое и электронное окружение активного центра, т.е. место, на котором взаимодействуют лиганды-участники.

4. Способность к вариации степени окисления. Переходные элементы способны к образованию комплексов в различных степенях окисления металлов, причем устойчивость комплексов для различных состояний окисления металлов разная.

В ходе каталитической реакции особо важной является способность переходных металлов к быстрому переходу из одного состояния окисления в другое. Например, при гидрировании алкенов катализируемом комплексом родия:

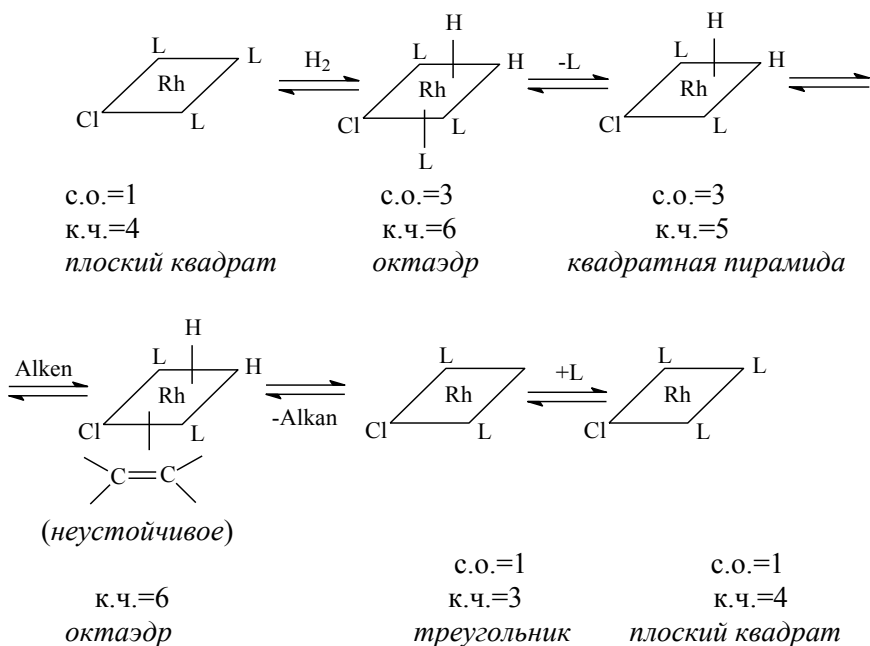


Механизм представлен реакциями



5. Важным свойством металлокомплексных катализаторов является способность к изменению координационного числа переходного металла и пространственной конфигурации комплексов в ходе каталитического цикла. В соответствии с ранее приведенным примером механизма гидрирования алкенов в присутствии трис-

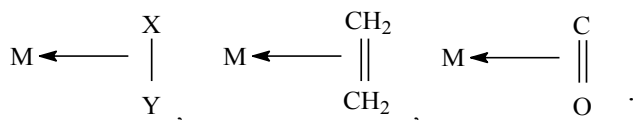
трифенилфосфинхлорородия родий изменяет свое координационное число следующим образом:



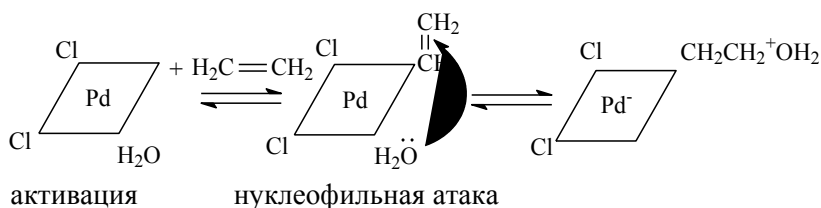
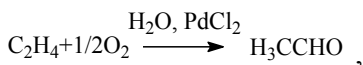
Механизм металлокомплексного катализа: комплексы переходных металлов активируют один или несколько реагентов, предоставляя им возможность реагировать между собой. Таким образом, элементарными стадиями каталитического цикла являются активация молекул и их близкое взаимодействие.

Активация молекул протекает двумя путями: путем координации и путем присоединения.

Активация путем координации представляет такой процесс взаимодействия субстрата (ХУ) с каталитическим центром (М), когда связи в субстрате не разрываются, т.е. сохраняется его целостность, хотя распределение электронов по связи Х-У в корне изменяется. В обменном процессе субстрат (ХУ) или его видоизмененная форма целиком обмениваются быстрее, чем его фрагменты (Х и У) по отдельности. Примерами этого типа активации может служить координация алкена или СО на металлическом центре:



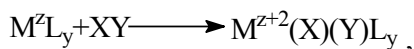
Координированная таким образом молекула субстрата легко подвергается нуклеофильной атаке, как это имеет место в случае окисления этилена в ацетальдегид в присутствии воды на $PdCl_2$:



Активация путем присоединения – взаимодействие субстрата (ХУ) с металлическим центром (М), когда целостность ХУ нарушается ввиду разрыва связи Х–У. В этом процессе активации с металлическим центром оказываются связанными или оба фрагмента Х и У, или один из них. В обменном процессе Х и У обмениваются либо по отдельности, либо вместе. Этот тип активации делится на три вида:

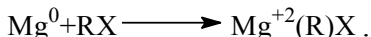
- окислительное присоединение;
- гомолитическое присоединение;
- гетеролитическое присоединение.

• *Окислительное присоединение.* При окислительном присоединении субстрат (или реагент) присоединяется к металлическому комплексу таким образом, что формальная степень окисления металла увеличивается на два (т.е. он окисляется), а Х и У сохраняются внутри координационной сферы. Координационное число не всегда может увеличиваться на два ввиду одновременной диссоциации одного или нескольких лигандов:



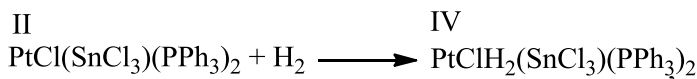
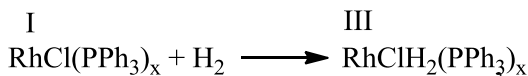
где Z – заряд металла.

Примером окислительного присоединения с участием металла главной группы может служить известная реакция присоединения алкилгалогенида к Mg с образованием реактива Гриньяра:



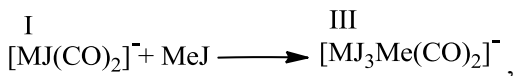
Примерами окислительного присоединения, которое имеет особое значение для металлокомплексного гомогенного катализа, служит присоединение:

– водорода к комплексу родия (I) или Pt(II)



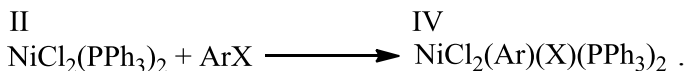
где $x = 2$ или 3 ;

– метилиодида к родию (I) или иридию



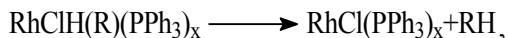
где $\text{M} = \text{Rh}$ или Ir ;

– арилгалогенида к Ni(II)



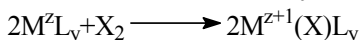
При определении степени окисления металлов в этих или других комплексах металлов считают, что алкильная или гидридная группа является лигандом, несущим один отрицательный заряд.

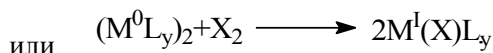
Реакция, обратная окислительному присоединению, называется *восстановительным элиминированием*. Например, образование алкана из алкилгидридного комплекса:



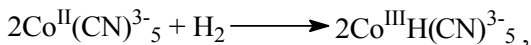
где $x = 2$ или 3 .

• *Гомолитическое присоединение*. При гомолитическом присоединении реагент (X_2 или XY) присоединяется к двум металлическим центрам таким образом, что формальная степень окисления каждого металлического центра повышается на единицу:

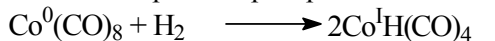




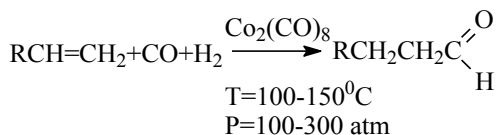
Так, присоединение водорода к водному раствору цианида кобальта приводит к образованию аниона гидридопентацианокобальта, который активен в восстановлении как неорганических, так и органических соединений:



а гомолитическое присоединение водорода к дикобальтоктакарбонилу приводит к образованию гидридотетракарбонилкобальта:

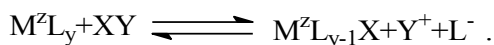


Эта реакция является одной из наиболее важных реакций активирования присоединением, так как $Co_2(CO)_8$ служит источником кобальтового катализатора для реакции гидроформилирования олефинов:

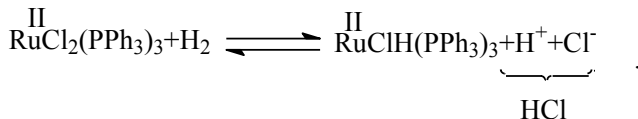


Это промышленный способ получения альдегидов.

• *Гетеролитическое присоединение.* При гетеролитическом присоединении субстрат или реагент (XY) присоединяется к металлическому центру таким образом, что не происходит изменения формальной степени окисления или координационного числа металла, только либо X, либо Y становится формально связанным с металлом:



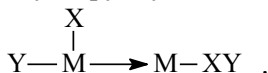
Примером такого рода активации является гетеролитическое присоединение водорода к трис-(трифенилфосфин)дихлоррутению:



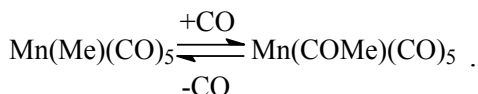
• *Близкое взаимодействие.* Процессы, в которых активированные группы, находящиеся на каталитическом центре, взаимодействуют между собой или с внешними группами, образуя либо активированный интермедиат, либо продукт каталитического цикла, называют *близким взаимодействием*. Различают два типа близкого взаимодействия:

- внедрение и миграция внутренних лигандов;
- элиминирование.

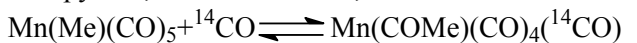
В процессе *внедрения и миграции* две группы (X и Y), обычно от исходного субстрата или реагента, связанные с металлическим центром, образуют более сложную группу XY:



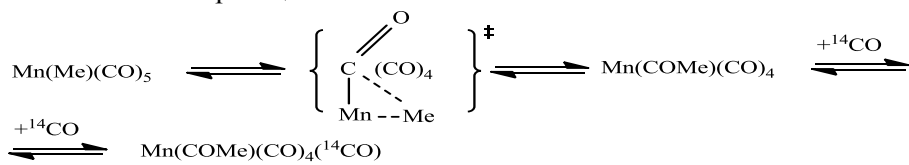
Одним из хорошо изученных процессов этого типа является обратимое внедрение карбонила (CO) в связь Mn–Me метилпентакарбонила Mn(I) в атмосфере CO. Установлено, что в атмосфере CO метилпентакарбонил Mn находится в равновесии с ацетилпентакарбониллом марганца:



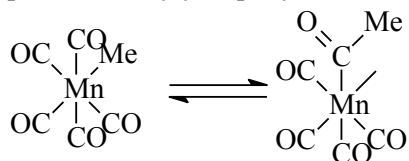
Изучение этой реакции с использованием ^{14}CO (в качестве лиганда) показало, что разрыв связи Mn–Me происходит путем внедрения карбонильной группы, связанной с Mn, а не входящей извне:



Механизм реакции:

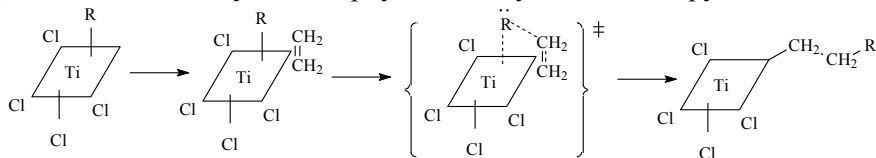


То есть это реакция, в которой метильная группа мигрирует к связанному с металлом карбонильному углероду:



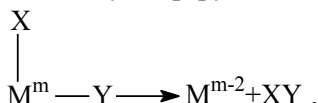
Вакантное координационное место, образовавшееся в ходе реакции, может быть занято растворителем или входящим лигандом (в нашем случае входящий лиганд ^{14}CO). В промышленно важных процессах гидроформилирования и карбонилирования входящий лиганд – CO.

В реакциях полимеризации α -олефинов в присутствии катализаторов Циглера–Натта ($\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$) активным каталитическим центром служит октаэдрический ион титана, имеющий 4 атома хлора в качестве лигандов и алкильную группу, переходящую из AlR_3 , а также вакантное координационное место. На первой стадии (I) происходит координация алкена на вакансии, затем (II стадия) алкильная группа мигрирует к алкену, в результате чего образуется соединение с удлинённой на одну мономерную единицу алкильной группой:

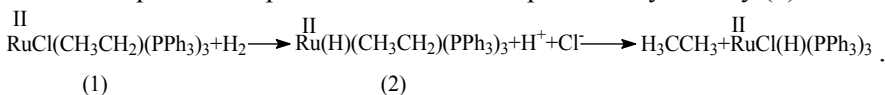


Таким образом, реакция роста мономера представляет собой реакцию *миграции* алкильной группы.

Процессы элиминирования бывают двух типов: восстановительное элиминирование и β -элиминирование. При *восстановительном элиминировании* две активированные группы (X и Y), связанные с металлическим центром, взаимодействуют и образуют продукт (XY), который покидает координационную сферу металла:

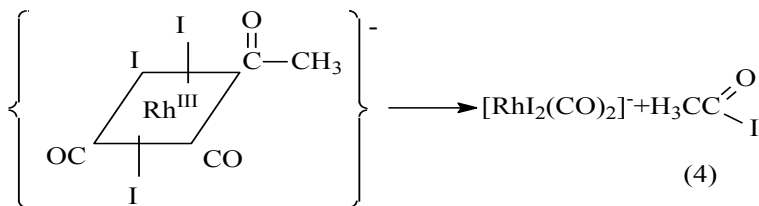


Примером *восстановительного элиминирования* служит отщепление этана из промежуточного комплекса (2) при гидрировании этилена в присутствии Ru-катализатора. Промежуточный комплекс (2), в свою очередь, образуется в результате *гетеролитического присоединения* водорода к координационно-активированному алкену (1):



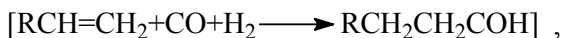
Этот процесс противоположен окислительному присоединению.

Другим примером восстановительного элиминирования является отщепление (элиминирование) ацетилиодида (4) из промежуточного комплекса (3) в реакции карбонилирования метанола в присутствии Rh-катализатора:

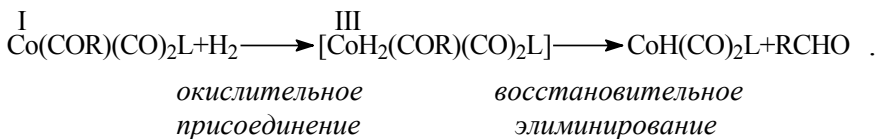


(3)

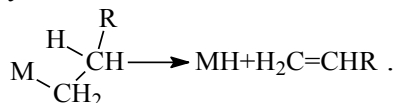
Гидроформилирование алкенов, катализируемое Со-катализатором:



также включает стадию восстановительного элиминирования



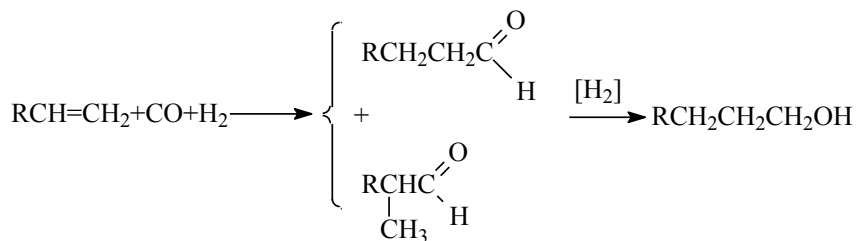
В процессе β -элиминирования сложная группа ХУ, связанная с металлическим центром, претерпевает изменения, приводящие к образованию стабильного продукта, но в этих реакциях во взаимодействие вступает обычно группа, находящаяся в субстрате в β -положении. Так, металлалкильные комплексы превращаются в металлогидридные комплексы и алкен путем переноса водорода от β -атома углерода алкильной группы к металлу:



Эти процессы имеют место в реакциях изомеризации алкенов и полимеризации.

Таким образом, были рассмотрены элементарные стадии механизма металлокомплексного катализа: активация молекул и их близкое взаимодействие.

Промышленный металлокомплексный катализ. Гидроформилирование (оксосинтез) – процесс присоединения частиц Н и СНО к двойной связи. По объему производимой продукции гидроформилирование – это пример самого крупного промышленного использования растворимых катализаторов на основе переходных металлов, это основной промышленный способ производства альдегидов:



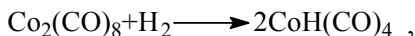
В промышленном процессе гидроформилирования используют три типа комплексов:

- простые, или немодифицированные (без специального введения инертных лигандов), гидрокарбонильные комплексы кобальта;
- модифицированные гидрокарбонильные комплексы кобальта (специально вводятся инертные лиганды, такие как $\text{L} = \text{PPh}_3$ – трифенилфосфин, P^iBu_3 – трибутилфосфин);
- модифицированные гидрокарбонильные комплексы родия.

• *Немодифицированные кобальтовые карбонильные системы.*

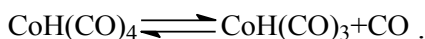
Гидроформилирование в присутствии этих катализаторов (I – VII) проводится при $T = 100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 200\text{--}350\text{ атм}$. Механизм процесса: кобальт вводится в реактор в виде солей кобальта (ацетат Co) или карбонил кобальта $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – дикобальтоктакарбонил]. Независимо от того, как введен кобальт, в условиях реакции он превращается в истинный предшественник катализатора $\text{CoH}(\text{CO})_4$.

I стадия

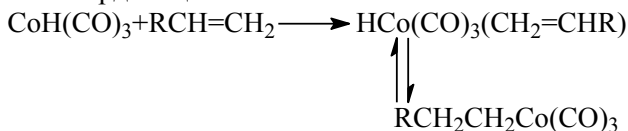


который теряет лиганд CO с образованием собственно катализатора $\text{CoH}(\text{CO})_3$:

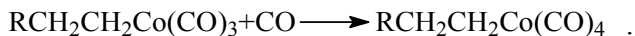
II стадия:



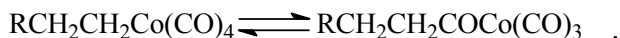
III стадия – координация алкена на $\text{CoH}(\text{CO})_3$:



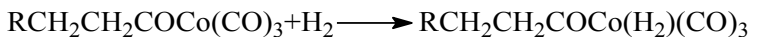
IV стадия:



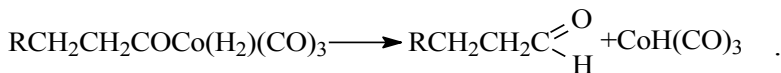
V стадия – миграция алкильной группы к карбонилу:



VI стадия. Гидрирование (гидрогенолиз):



VII стадия:



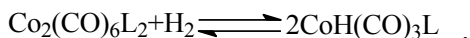
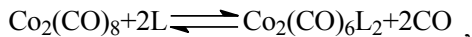
Для немодифицированных кобальтокарбонильных каталитических систем наиболее важным параметром в определении отношения нормальный продукт/изомер-продукт является парциальное давление СО. Возрастание давления СО приводит к увеличению отношения норм/изомер-продукт, т.е. способствует выходу продукта нормального строения, поэтому процессы гидроформилирования ведут при высоких давлениях. Однако возрастание давления СО неблагоприятно сказывается на общей скорости гидроформилирования, поскольку скорость обратно пропорциональна парциальному давлению СО:

$$\frac{d[\text{альдегид}]}{dt} = k[\text{алкен}][\text{Kt}]p(\text{H}_2)p(\text{CO})^{-1}.$$

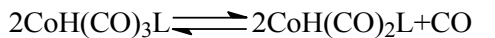
Это объясняется еще тем, что для регенерации активных частиц $\text{CoH}(\text{CO})_3$ гидридотетракарбонилкобальт $\text{CoH}(\text{CO})_4$ должен потерять карбонильный лиганд.

• *Модифицированные кобальтокарбонильные системы.* По сравнению с немодифицированными системами модифицированные кобальтокарбонильные системы более стабильны и позволяют смягчить условия ведения процесса до $T = 100^\circ\text{C}$ при $P = 5 - 10$ атм. Эти системы более активны и позволяют получать в основном продукты нормального строения в отличие от немодифицированных систем.

Механизм реакции близок механизму на немодифицированных системах. Модифицируют кобальтокарбонильные системы по схеме



Активной частицей является $\text{CoH}(\text{CO})_2\text{L}$, которая образуется при удалении карбонильного лиганда из $\text{CoH}(\text{CO})_3\text{L}$:



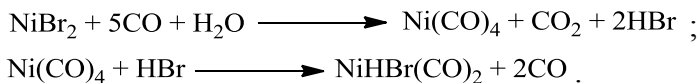
Ввиду того что в катализатор введены объемные трет-фосфиновые лиганды, возникают стерические затруднения, что приводит к тому, что комплекс $\text{CoH}(\text{CO})_2\text{L}$ реагирует предпочтительнее с олефинами концевыми связями, чем с олефинами с внутренними двойными связями. Это определяет высокий выход продуктов нормального строения. Модифицированные кобальтокарбонильные системы обладают повышенной гидрирующей активностью при восстановлении альдегидов до спиртов.

• *Родиевые катализаторы.* Родий (Rh) по сравнению с кобальтом значительно более активен в гидроформилировании и еще более умягчает условия реакции по сравнению с модифицированными кобальтовыми катализаторами.

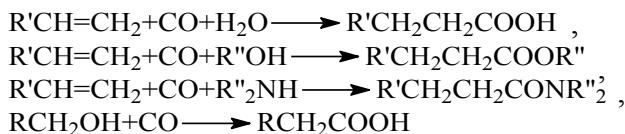
При переходе от кобальтовых к родиевым системам наблюдается снижение энергетических затрат, благодаря более мягким условиям процесса и большей селективности по конечному продукту. Однако родий – менее доступный металл, и цена его выше кобальта в 3500 раз. Поэтому при выборе катализатора анализируют и сопоставляют все факторы.

• *Карбонилирование.* Используется для получения кислот и их производных. Процессы карбонилирования алкенов, алкинов и спиртов катализируются карбонильными комплексами Ni, Co, Pd, Rh. Если в этих процессах используют сореагенты (воду), то тогда реакцию называют гидрокарбоксилированием, если спирты – алкооксикарбоксилированием. Продуктами реакций являются карбоновые кислоты, их эфиры и амиды.

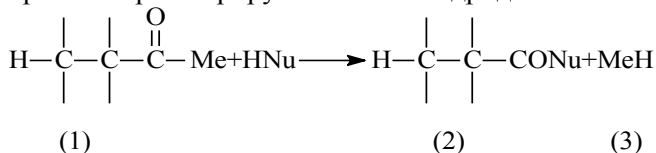
Основным процессом карбонилирования является производство пропионовой кислоты из этилена (C_2H_4), где используется катализатор Ni. В промышленных условиях Ni обычно вводят в виде бромида никеля, который при 150–200 °C и 30 – 100 атм. быстро превращается в карбонильные соединения Ni:



Для карбонилирования алкенов используют катализаторы на основе кобальта, родия, железа, рутения, палладия. В зависимости от природы нуклеофила, используемого в качестве сореагента, получают кислоты или их эфиры и амиды:



В этих реакциях промежуточными соединениями являются ацильные комплексы металлов (1), которые под действием нуклеофилов (НОН, ROH, R₂NH) превращаются в целевые продукты (2), при этом одновременно регенерируется металлгидридный комплекс (3):



• *Гидрирование.* В настоящее время для восстановления водородом органических непредельных соединений используются гомогенные катализаторы на основе практически всех d-элементов. Однако наиболее активными являются комплексы элементов VIII группы. Различают несколько видов гидрирования:

- *простое гидрирование* – обычное восстановление двойной связи C=C;
- *селективное гидрирование* – восстановление одной из двух или более ненасыщенных функциональных групп;
- *асимметрическое гидрирование* – стереоспецифическое присоединение водорода.

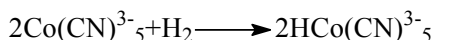
• *Катализаторы простого гидрирования.* При гидрировании алкенов и алкинов в качестве катализаторов используют:

1. Третфосфониевые комплексы (RhCl(PPh₃)₃). Активная частица – RhClL₂S, где S – растворитель, способный к координации. Образуется по схеме

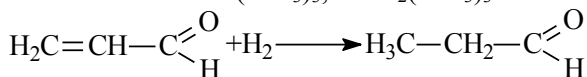


Стадии каталитического цикла аналогичны стадиям в процессах гидроформилирования.

2. Водный или водно-спиртовой (MeOH или EtOH) раствор аниона пентацианида Co [Co(CN)₅]³⁻. Основным соединением, отвечающим за катализ, является анион пентацианогидрида кобальта, который образуется путем гомолитического присоединения водорода:



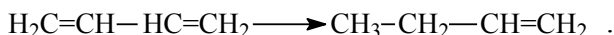
- *Катализаторы селективного гидрирования.* При гидрировании алкенов и алкинов при наличии других ненасыщенных групп (CHO, CN, NO₂, COOH) в качестве катализаторов используют трет-фосфониевые комплексы RhCl(PPh₃)₃, RuCl₂(PPh₃)₃:



акролеин

пропионовый альдегид

При гидрировании сопряженных диенов в качестве катализаторов применяются $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CN})^{3-}_5$:



Катализаторами гидрирования ароматических соединений, альдегидов и кетонов являются $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{CoH}(\text{CO})_4$.

- *Катализаторы асимметрического гидрирования.* Представляют собой процесс гидрирования стереоизомеров.

2.3. Гетерогенные каталитические процессы

В гетерогенно-каталитических процессах реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Наиболее распространенными видами гетерогенного катализа являются реакции, протекающие на границе раздела двух фаз. Например: твердая фаза (kt) – жидкая фаза (реагенты), или твердая фаза (kt) – газообразная фаза (реагенты), или дегидратация спиртов (kt – твердая фаза, реагенты – жидкая фаза); в синтезе карбонильных соединений по реакции Кучерова (kt – соли ртути – твердая фаза, реагенты C_2H_2 – газ и H_2O).

Преимущества гетерогенного катализа:

- высокая экономичность процессов, обусловленная легкостью отделения исходных и целевых продуктов от катализатора, что дает возможность организации непрерывных процессов;

- достаточная простота регенерации катализатора (часто путем простого сжигания продуктов, осевших на катализаторе).

Недостатки гетерогенного катализа:

- невысокая эффективность процессов, так как реакция идет на границе раздела фаз;

– сложность изучения механизма катализа обычными физико-химическими методами;

– низкая селективность процессов.

В зависимости от механизма действия катализаторов различают окислительно-восстановительный (или катализ с электронными переходами) и кислотно-основной (или ионный) гетерогенный катализ.

• *Окислительно-восстановительный катализ* осуществляется на твердых телах – проводниках электрического тока (металлах и полупроводниках). Эти тела обладают рядом общих физико-химических свойств, связанных с наличием в них подвижных электронов. Механизм действия катализатора сводится к облегчению электронных переходов в реагирующих молекулах за счет собственных электронов катализатора.

Катализаторы, под влиянием которых протекают реакции с электронным механизмом, называют *электронными*:

- переходные металлы (Cu, Ag, Fe, Ni, Co, Pt, Pd);
- окислы металлов (MgO, ZnO, CuO), сульфиды (WS₃, MoS₃);
- сложные окисные и сульфидные катализаторы (CuO·Cr₂O₃, CoO·WO₃, NiS·MoS₃).

Примерами гетерогенных окислительно-восстановительных реакций являются: реакции окисления алканов (катализаторы Ag, Cu), реакции дегидрирования алканов (катализаторы Pt, Ni, CuO, Cr₂O₃).

• *Ионный катализ*. Протекает на твердых телах, не имеющих свободных носителей тока в объеме, т.е. на изоляторах.

Катализаторы, под влиянием которых протекают реакции с ионным механизмом, называют *ионными*:

- кислотно-основные катализаторы:
 - а) окислы некоторых металлов (Al₂O₃, W₂O₃, ThO₂);
 - б) нейтральные и кислые соли (Ca₃(PO₄)₂, CaHPO₄, MgHPO₄);
 - в) протонные и апротонные кислоты на носителях (HPO₄ на Al₂O₃ или кизельгуре, BF₃ на Al₂O₃).
- комплексообразующие соли переходных металлов на носителях (Cu₂Cl₂, HgCl₂, PdCl₂).

Примерами гетерогенных кислотно-основных реакций являются:

- гидролиз галогеналканов (катализаторы – Al₂O₃, H₃PO₄);
- изомеризация углеводородов (катализаторы – алюмосиликаты).

Катализаторы, под влиянием которых протекают реакции, совмещающие ионный и электронный механизмы, называют *бифункциональными*.

Теории гетерогенного катализа. В настоящее время не существует единой теории гетерогенных каталитических реакций, на основе которой можно было бы безошибочно выбрать для каждой реакции наиболее подходящий катализатор.

- *Мультиплетная теория катализа А.А. Баландина.* Основные положения:

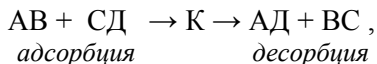
1. Каталитическая реакция происходит не на всей поверхности катализатора, а только на активных центрах.

2. Активным центром может быть один атом катализатора, но чаще он состоит из нескольких атомов (мультиплет – составной, сложный).

3. Механизм действия включает первоначальное взаимодействие реагирующих веществ с несколькими атомами катализатора, входящими в активный центр. В результате на поверхности катализатора образуются молекулы нестойкого промежуточного соединения.

4. В условиях каталитической реакции эти промежуточные соединения (интермедиаты) быстро разрушаются, регенерируя активный центр и образуя продукты реакции.

5. Выделение образовавшихся продуктов реакции сопровождается их десорбцией. Общую схему гетерогенной каталитической реакции можно представить как



где К – промежуточный комплекс на поверхности катализатора.

Такая простая линейная схема реализуется лишь в очень редких случаях. Обычно промежуточное соединение превращается в другие промежуточные соединения, которые к тому же могут образовывать побочные продукты реакции.

- *Теория активной кристаллической поверхности.* Эта теория предполагает следующее:

1. Носителем каталитических свойств является сама кристаллическая поверхность, а не отдельные ее участки – активные центры.

2. Каталитическая активность определяется не способом приготовления катализатора, а его химической природой и величиной поверхности, поэтому величина удельной поверхности должна служить одной из основных характеристик катализатора.

3. Основным критерий свойств катализатора – *удельная каталитическая активность* – должна быть связана с химической природой катализатора, его положением в Периодической системе элементов Менделеева. Пока, однако, имеется слишком мало экспериментального материала для создания каких-либо обобщений в этом направлении.

- *Теория активных ансамблей.* Была впервые предложена в 1939 г. Н.И. Кобозевым. Основные ее положения:

1. Носителем каталитической активности является атомная (до-кристаллическая) фаза катализатора, относительно которой кристаллическая фаза или поверхность носителя выполняет только функцию инертной подложки.

2. Поверхность носителя в соответствии с данными по блочному строению реальных кристаллических тел представляет собой совокупность замкнутых ячеек – «областей свободной миграции», отделенных друг от друга энергетическими (и геометрическими) барьерами, не проходимыми при данной температуре для нанесенных атомов.

3. Для каждого данного процесса активным центром является ансамбль из определенного числа атомов катализатора.

• *Электронная теория катализа.* Эта теория раскрывает электронный механизм элементарного акта катализа и устанавливает связь между электронными и каталитическими свойствами полупроводника. Область ее применения – окислительно-восстановительные реакции. Это теория полупроводникового катализатора.

• *Радикальная теория катализа.* Данная теория исходит из положения о возможности инициирования катализатором цепных реакций. Согласно этой теории на поверхностях металлов и полупроводников могут легко образовываться свободные валентности, которые и будут служить причиной возбуждения цепных реакций. Поставщики таких свободных валентностей – металлы и полупроводники, используемые как катализаторы в реакциях.

Математическое моделирование процессов гетерогенного катализа. В гетерогенных системах протекание химической реакции в объеме одной из фаз или на поверхности раздела фаз возможно только при условии транспорта реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции. Это значит, что неотъемлемыми стадиями суммарного процесса являются и химические, и диффузионные стадии. Раздел химической кинетики, изучающий закономерности процессов, включающих и химические, и диффузионные стадии, называется диффузионной кинетикой. Итак, гетерогенно-каталитический процесс – это совокупность каталитических реакций на поверхности катализатора с процессами подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции. Любой гетерогенно-каталитический процесс состоит из макростадии (массоперенос) и микростадии (адсорбция и собственно химическая реакция). Макростадии описываются физическими законами переноса вещества (например, закон Фика), подчиняются законам ад-

сорбции и уравнениям химической кинетики, адаптированным к условиям гетерогенных реакций.

Гетерогенно-каталитические реакции, как правило, проводят в проточных аппаратах. В них поток газа (или жидкости) омывает твердую поверхность катализатора или реагента. Соприкасаясь с твердой частицей, поток формирует переходную от ядра потока к поверхности зону – пограничный газовый слой (ПГС) или диффузионный подслой. За пределами ПГС расположено ядро потока, в котором наблюдаются постоянные по сечению аппарата концентрации реагентов и постоянная линейная скорость потока. Внутри зоны ПГС происходит торможение линейной скорости потока до нулевого значения скорости у поверхности твердого тела (рис. 2.2).

Химическая реакция на внешней поверхности приводит к снижению концентрации газообразного реагента по сравнению с концентрацией в потоке. Тогда в ПГС формируется градиент концентраций веществ. Этот градиент вызывает диффузионный поток исходного вещества, направленный из ядра потока к поверхности раздела фаз. Наоборот, повышенная концентрация продукта на поверхности раздела по сравнению с концентрацией в ядре газового потока вызывает диффузионный поток продукта, направленный от поверхности частицы в ядро газа.

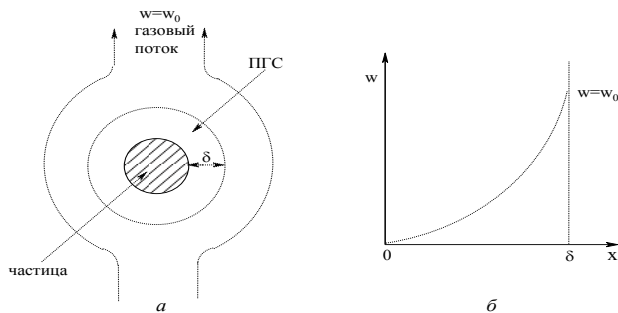


Рис. 2.2. Твердая частица в газовом потоке (а) и зависимость линейной скорости потока в ПГС от толщины ПГС (б):

w_0 – линейная скорость потока в ядре; w – линейная скорость потока в ПГС; δ – толщина ПГС

Если перенос вещества осуществляется по закону Фика, то мольный поток вещества А равен

$$F_A = -D_{\text{диф}} S \frac{dC_A}{dx}, \quad (2.62)$$

где F_A – мольный поток вещества А, моль/с, через поверхность S , м²;

$\frac{dC_A}{dx}$ – градиент концентрации вещества А по направлению нормали к

реакционной поверхности, моль/м⁴;

$D_{\text{диф}}$ – эффективный коэффициент молекулярной диффузии, м²/с.

Если твердая частица пористая, то в узких порах, диаметр которых сравним с длиной свободного пробега молекул, наблюдается кнудсеновская диффузия, не подчиняющаяся закону Фика. В порах большего диаметра диффузия отвечает этому закону.

Рассмотрим основные макро- и микростадии процесса превращения газообразного вещества А в газообразный продукт В на поверхности твердого пористого катализатора (рис. 2.3). Это превращение может осуществляться как на внешней, так и на внутренней поверхности пор.

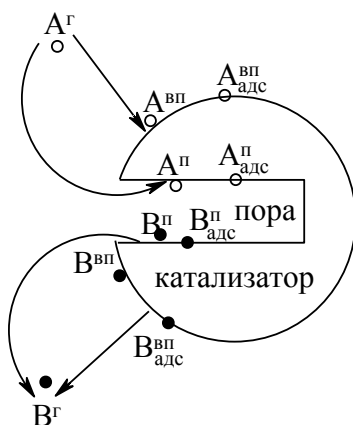


Рис. 2.3. Адсорбция веществ А и В и химическая реакция на внешней поверхности и в порах твердой частицы:

A^g, B^g – молекулы веществ А и В в газовом потоке; A^{gn}, B^{gn} – молекулы веществ А и В у внешней поверхности частицы; $A_{\text{адс}}^{gn}, B_{\text{адс}}^{gn}$ – молекулы, сорбированные на внешней поверхности; A^n, B^n – молекулы веществ А и В у внутренней поверхности пор; $A_{\text{адс}}^n, B_{\text{адс}}^n$ – молекулы, сорбированные на внутренней поверхности пор

Гетерогенно-каталитический процесс можно представить как ряд последовательных стадий:

– диффузия исходных веществ через приповерхностный слой к поверхности катализатора. Диффузия – это процесс самопроизвольного перемещения вещества в пространстве, ведущий к равномерному заполнению всего объема фазы молекулами данного вещества, процесс самопроизвольного выравнивания концентраций (это молекулярная диффузия). Турбулентную диффузию называют также коэффициентом перемешивания, так как она выражает перенос вещества, вызванный турбулентным движением потока в слое катализатора. В производственных аппаратах преобладает турбулентная диффузия;

– внутренняя диффузия исходных веществ в порах катализатора;
 – адсорбция реагентов на внутренней поверхности катализатора;
 – химическая реакция на поверхности катализатора;
 – десорбция продукта с поверхности катализатора;
 – диффузия продукта из пор катализатора;
 – диффузия продуктов через приповерхностный слой в газовую фазу.

Основные стадии обоих вариантов протекания реакции приведены на рис. 2.4.

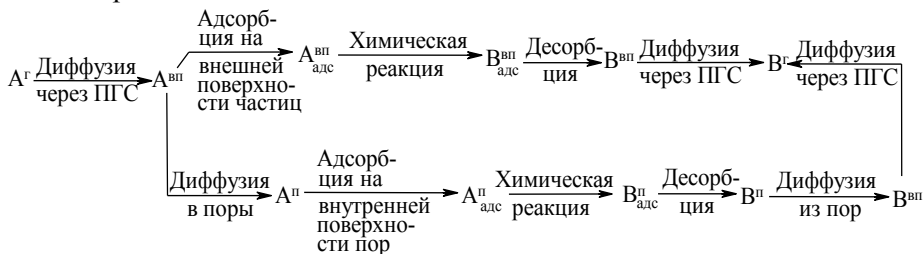


Рис. 2.4. Основные стадии химического процесса, протекающего на внешней поверхности твердой частицы и в ее порах

Поскольку одно из центральных мест в гетерогенно-каталитических реакциях занимает хемосорбция на поверхности катализатора, то сама химическая реакция (рис. 2.5, стадия 4) не может рассматриваться отдельно от стадий 3 и 5. Эти три стадии определяют микрокинетику реакции. В случае, когда на скорость процесса в целом значительное влияние оказывают стадии массопереноса (рис. 2.5, стадии 1, 2, 6, 7), говорят о макрокинетики.

Любая из этих стадий может оказаться самой медленной (лимитирующей) и, таким образом, определяющей скорость гетерогенно-каталитических процессов. Поэтому кинетические закономерности могут контролироваться как законами диффузии или адсорбции, так и законами химической кинетики на поверхности. Обычно при математическом моделировании считают, что скорость наиболее медленной стадии как минимум на порядок меньше остальных, и только она одна определяет общую скорость процесса.

В зависимости от соотношения скоростей химических и *транспортных* (определяемых массопереносом) стадий можно выделить несколько частных случаев распределения концентраций реагентов по глубине проникновения в поры катализатора.

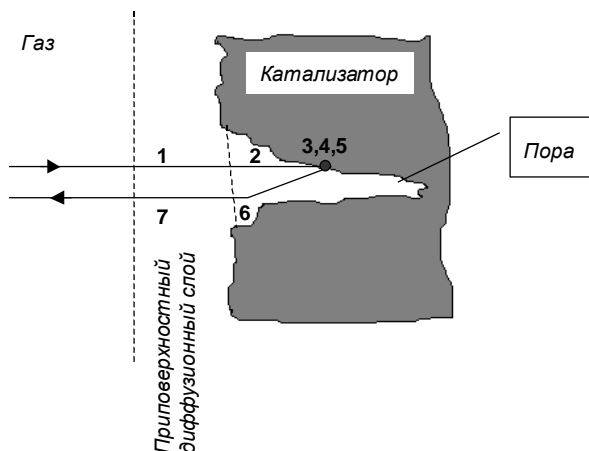


Рис. 2.5. Элементарные стадии гетерогенно-каталитической газофазной реакции

В зависимости от условий проведения процесса различают три основные макрокинетические области гетерогенного катализа (рис. 2.6).

1) Процесс протекает во *внешнедиффузионной области* (под *внешнедиффузионным контролем*), если лимитирующей стадией является внешняя диффузия (рис. 2.5, стадии 1 и 7), т.е. скорость этой стадии значительно медленнее скорости химической реакции и внутрипоровой диффузии. Отличительными признаками протекания процесса во внешнедиффузионной области являются:

- зависимость скорости диффузии от скорости газового потока;
- зависимость скорости диффузии от интенсивности перемешивания жидкой фазы и размера зерен катализатора;
- слабая зависимость скорости процесса от температуры;
- отсутствие зависимости скорости диффузии от пористости катализатора и диффузионного сопротивления от времени.

2) Процесс протекает во *внутридиффузионной области* (под *внутридиффузионным контролем*), когда лимитирующей стадией является диффузия в порах (рис. 2.5, стадии 2 и 6), т.е. скорость этой стадии значительно меньше скорости химической реакции и внешней диффузии.

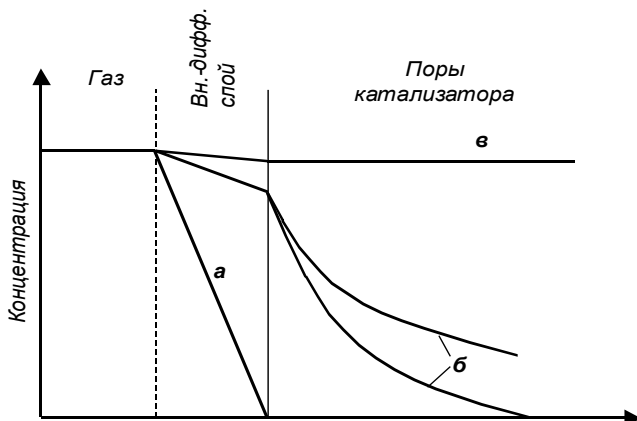


Рис. 2.6. Распределение концентраций реагентов по глубине проникновения в поры катализатора:

а – внешняя диффузионная область; *б* – внутренняя диффузионная область; *в* – кинетическая область

3) Процесс протекает в *кинетической области* (под *кинетическим контролем*) в том случае, когда лимитирующей стадией является химическая реакция (рис. 2.5, стадии 3, 4, 5), т.е. все транспортные стадии протекают значительно быстрее химической. К отличительным особенностям гетерогенно-каталитических реакций в кинетической области относятся:

– отсутствие зависимости скорости процесса от размеров зерен катализатора и его пористости; от линейной скорости газового потока и условий перемешивания;

– быстрое увеличение скорости процесса с ростом температуры.

Кроме того, существуют области, контролируемые сорбцией реагентов и десорбцией продуктов, – сорбционные области. Строгих границ между указанными областями нет, и они могут перекрываться так называемыми переходными областями, в которых сочетаются закономерности разных областей.

Если наиболее медленная стадия – перенос вещества через ПГС, то это внешнедиффузионная область, если химическая реакция на внешней поверхности, то это внешнекинетическая. Если лимитирующая стадия – перенос вещества в порах, то речь идет о внутридиффузионной области, если химическая реакция на внутренней поверхности пор – о внутрикинетической. Если процесс лимитируется внешней диффузией (область *а*, рис. 2.6), то молекулы реагентов, преодолев приповерхностный диффузионный слой и достигнув наружной поверхности катализатора, практически мгновенно (по сравнению со скоростью внешней диффузии) вступают в химическую реакцию. Поэтому уже на внешней поверхности зерна катализатора концентрация реагентов практически равна нулю. Таким образом, потенциальные возможности катализатора используются в очень низкой степени, так как полезно работает только наружная поверхность катализатора, а каталитические центры внутренней поверхности пор (составляющие основную долю поверхности пористых материалов) остаются незадействованными.

При лимитировании процесса внутренней диффузией (рис. 2.6, область *б*) молекулы реагентов быстро преодолевают приповерхностный диффузионный слой, поэтому концентрация их у поверхности катализатора близка к их концентрации в газовой фазе. Далее реагенты медленно диффундируют в глубь пор, вступая в быструю химическую реакцию. Поэтому концентрация их быстро снижается по глубине поры. В зависимости от соотношения скоростей внутривыводной диффузии и химической реакции получаются профили концентраций различной крутизны. Чем медленнее диффузия, тем менее эффективно используется поверхность катализатора. При кинетической области протекания процесса (рис. 2.6, область *в*) реагенты быстро диффундируют через внешний слой и по длине пор. Концентрация реагентов практически постоянна по всему объему пор, и все каталитические центры поверхности катализатора вовлечены в процесс.

Рассмотрим распределение концентраций реагента А при протекании реакции во внешнекинетической и внешнедиффузионной областях. Если скорость диффузии вещества к поверхности частицы катализатора намного выше, чем скорость химической реакции (внешнекинетическая область), то убыль вещества А за счет превращения в В на поверхности немедленно полностью компенсируется подводом его из ядра потока. Тогда по всей толщине ПГС и у поверхности частицы установится концентрация вещества А, равная его концентрации в ядре потока, т.е. $C_{A^{ж}} = C_{A^c}$; $\frac{dC_A}{dx} = 0$ (рис. 2.7а, прямая 1).

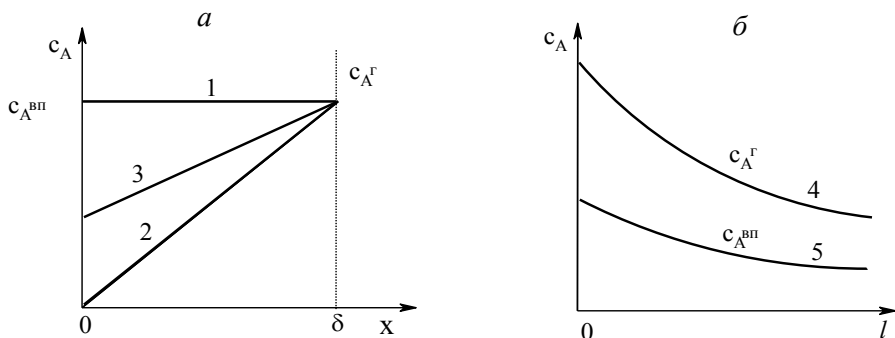


Рис. 2.7. Зависимость концентрации газообразного реагента: а – от толщины ПГС (1–3); б – от длины аппарата (4, 5)

Во внешнедиффузионной области, наоборот, скорость реакции настолько велика, что все молекулы вещества А, достигнувшие поверхности, сразу же превращаются в продукт, и поверхностная концентрация $C_A^{ж}$ будет равна нулю (рис. 2.7а, прямая 2). Наконец, в переходной области, где скорости реакции и массопереноса сравнимы, на поверхности частицы катализатора устанавливается промежуточная концентрация между нулем и концентрацией А в ядре потока (рис. 2.7а, прямая 3). По мере продвижения газового потока по длине аппарата концентрация реагента А в нем падает, а концентрация продукта В растет за счет реакции превращения А в В. Соответственно меняется и концентрация веществ на поверхности (рис. 2.7б, кривые 4, 5).

Если частица катализатора пористая и диаметр пор настолько велик, что диффузия в порах протекает намного быстрее, чем химическая реакция на внутренней поверхности пор (и внешней поверхности катализатора), то в объеме пор по всей их длине устанавливается по-

стоянная концентрация вещества А, совпадающая с его концентрацией в ядре потока (рис. 2.8, кривая 1). В этом случае долей реакции на внешней поверхности частицы можно пренебречь, так как суммарная поверхность пор обычно на несколько порядков больше внешней поверхности. Такая область протекания процесса называется внутрикинетической. Это самая выгодная область проведения процесса, так как работает вся поверхность катализатора (внешняя и внутренняя поверхность пор). Если же скорость диффузии из ядра газового потока к внешней поверхности очень низка (пренебрежимо мала) по сравнению со скоростью реакции на этой поверхности, то вещество практически не успевает проникнуть в глубину поры, и реакция идет только на внешней поверхности. В таком случае говорят, что пора закрыта

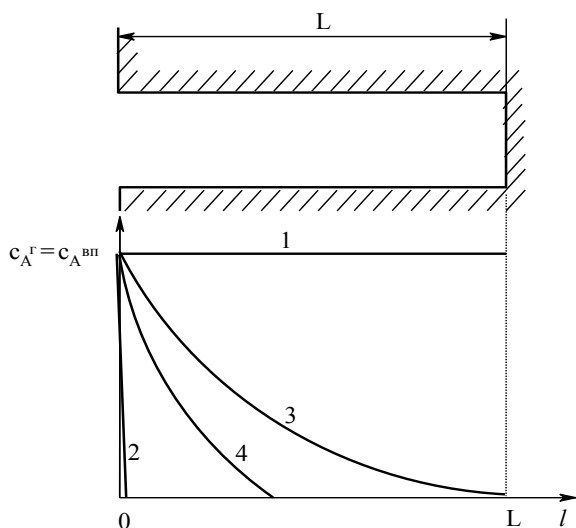


Рис. 2.8. Зависимость концентрации газообразного реагента от длины цилиндрической поры глубиной L

(рис. 2.8, кривая 2). При лимитировании скорости реакции диффузией в порах говорят о внутридиффузионной области протекания процесса, причем, чем больше скорость диффузии, тем больше глубина проникновения вещества по длине поры (рис. 2.8, кривые 3, 4). Заметим, что если реакция протекает во внутридиффузионной и внутрикинетической областях, то считается, что скорость внешней диффузии очень велика, и $C_A^{вп} = C_A^r$.

Следует отметить, что скорость гетерогенного процесса может определяться не только диффузией исходных веществ к реакционной поверхности, но и диффузией продуктов реакции от нее в ядро потока.

Гетерогенно-каталитический процесс на внешней поверхности катализатора (внешняя диффузионная область). Рассмотрим процесс, который включает перенос исходного вещества из ядра потока через ПГС к внешней поверхности зерна катализатора и реакцию превращения $A \xrightarrow{k} B$, протекающую на внешней поверхности твердого катализатора (рис. 2.9).

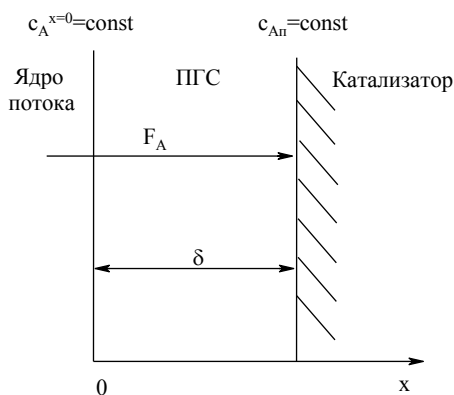


Рис. 2.9. Перенос вещества A из ядра потока с концентрацией $C_A^{x=0}$ к поверхности катализатора, у которой устанавливается концентрация C_{An}

Перенос осуществляется молекулярной диффузией потоком F_A , направленным по нормали к плоской поверхности частицы катализатора из ядра газового потока. Процесс протекает в стационарных условиях в проточном реакторе, поэтому в ядре потока устанавливается постоянная в данном сечении концентрация исходного вещества C_{A0} , на поверхности формируется концентрация C_{An} за счет подвода вещества потоком F_A и расходования его по реакции. Скорости подвода вещества к поверхности катализатора за счет диффузии (приход) и его расходования за счет химической реакции равны, иначе на поверхности наблюдалось бы накопление или расходование вещества A , что противоречило бы условию стационарности. По тому же условию величина потока постоянна.

При стационарном режиме условием стационарности при диффузии является соотношение $\left(\frac{dC_A}{dx} = const \right)$. Концентрация реагента

A внутри диффузионного слоя меняется линейно с расстоянием до поверхности катализатора, поэтому градиент концентрации равен

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{\Delta C_A}{\delta} = \frac{C_{A,S} - C_{A,V}}{\delta}, \quad (2.63)$$

где C_S – концентрация вещества A у внешней поверхности катализатора;

C_V – концентрация вещества A в объеме газовой (жидкой) фазы.

Согласно первому закону Фика скорость диффузии, отнесенная к единице площади поверхности катализатора, пропорциональна градиенту концентрации:

$$r_{\text{диф.}} = \frac{dn_A}{Sdt} = -D_{\text{диф.}} \frac{dC_A}{dx}, \quad (2.64)$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с;

S – площадь поверхности катализатора, на которой осуществляется диффузия, м²;

C – концентрация, моль/м³.

После подстановки соотношения (2.63) в (2.64) получим

$$r_{\text{диф.}} = -\frac{D_{\text{диф.}}}{\delta} (C_{A,S} - C_{A,V}) = \beta (C_{A,V} - C_{A,S}). \quad (2.65)$$

В данном уравнении β – коэффициент массопередачи, или константа массообмена между объемом газовой или жидкой фаз и внешней поверхностью катализатора зависит от размера зерен и толщины диффузионного слоя, возрастая с их уменьшением.

Диффузия реагента к поверхности катализатора сопровождается протеканием каталитической реакции, скорость которой для реакции первого порядка (A→B) прямо пропорциональна поверхностной концентрации вещества:

$$r_{\text{х.р.}} = \frac{dn}{Sdt} = kC_{A,S}, \quad (2.66)$$

где $C_{A,S}$ – концентрация вещества A у внешней поверхности катализатора.

По достижении стационарного состояния скорости диффузии и поверхностной химической реакции равны, следовательно,

$$kC_{A,S} = \beta(C_{A,V} - C_{A,S}), \quad (2.67)$$

где $C_{A,V}$ – концентрация вещества А в объеме катализатора.

Выразив из формулы (2.67) поверхностную концентрацию вещества А через объемную:

$$C_{A,S} = \frac{\beta}{k + \beta} C_{A,V} \quad (2.68)$$

и подставив ее в уравнение (2.66), получим общее выражение для гетерогенно-каталитического процесса, отвечающее кинетике первого порядка:

$$r = \frac{k\beta}{k + \beta} C_{A,V} = k_{эф} C_{A,V}, \quad (2.69)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости реакции:

$$k_{эф} = \frac{k\beta}{k + \beta}.$$

Уравнение, записанное в виде

$$k_{эф} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}}$$

трактруется как сложение химического и диффузионного сопротивления в условиях внешней диффузии. Если $\frac{k}{\beta} \ll 1$, т.е. если диффузия к

поверхности осуществляется быстрее химической реакции, то

$$r_{x,n} = kC_{A_n}S = k \frac{C_{A,0}S}{\frac{k}{\beta} + 1} \approx kC_{A,0}S. \quad (2.70)$$

В этом случае скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора. Процесс протекает во внешнекинетической области. При $\frac{k}{\beta} \gg 1$ химическая реакция протекает заметно быстрее диффузии, и скорость химического процесса определяется как

$$r_{x,n} = kC_{A_n}S = \frac{kC_{A,0}S}{\frac{k}{\beta} + 1} \approx \beta C_{A,0}S. \quad (2.71)$$

В этом случае скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора, для которой

$$C_{A_n} = \frac{C_{A,0}}{\frac{k}{\beta} + 1} \rightarrow 0. \quad (2.72)$$

Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Таким образом, при внешнедиффузионном торможении скорости химического процесса концентрация реагента у поверхности катализатора ниже, чем в ядре газа, и стремится к нулю на самой поверхности. При реакции с участием второго компонента, для которого константа скорости диффузии выше, чем для первого компонента, порядок по нему всегда нулевой независимо от стехиометрии и молекулярности реакции.

Если изменить соотношение величин k и β , можно перевести процесс из внешнедиффузионной области во внешнекинетическую и наоборот. Коэффициент массоотдачи при неизменных свойствах среды (постоянный коэффициент $D_{эфф}$) зависит от толщины ПГС δ . При $\delta \rightarrow 0$ $\beta \rightarrow \infty$ лимитирующей стадией становится химическая реакция. Толщина ПГС падает с увеличением линейной скорости газового потока через сечение реактора, поэтому увеличение расхода газа через аппарат уменьшает диффузионное торможение процесса (рис. 2.10).

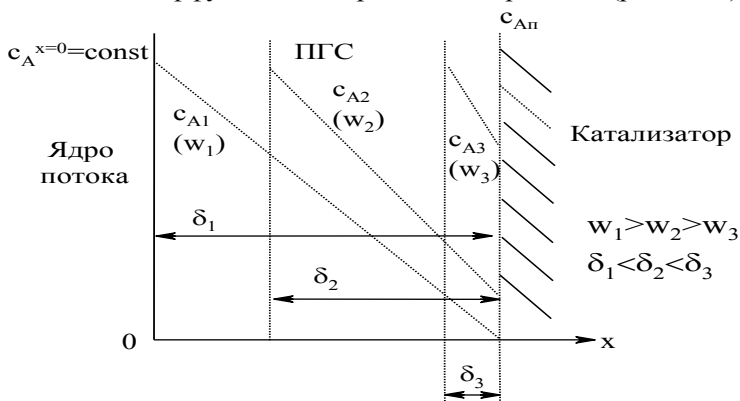


Рис. 2.10. Толщина ПГС δ и изменение концентрации реагента на поверхности частицы $C_{Aн}$ при различных линейных скоростях потока газа

Если оба коэффициента β и k — величины одного порядка, то обе стадии оказывают влияние на скорость процесса (т.е. лимитирующей

стадии нет). В этом случае считают, что процесс протекает в промежуточной области. Отметим, что для работы катализатора в трех указанных выше областях (внешнедиффузионной, промежуточной и внешнекинетической) особое значение имеет величина внешней поверхности катализатора, но не пористость его зерна, поэтому в этих областях используют в качестве катализаторов непористые вещества.

Для процессов, протекающих во внешнедиффузионной и промежуточной областях, увеличение линейной скорости газового потока и интенсивности перемешивания, а также уменьшение размера зерен вызывают рост скорости диффузии и переход процесса во внешнекинетическую область. Во внешнедиффузионной области наблюдаемая скорость процесса подчиняется закону первого порядка по реагенту, т.е. описывается уравнением диффузии. В том случае, если речь идет о кинетической области, то скорость процесса подчиняется кинетике химической реакции. В переходной области при сравнимых скоростях реакции и массообмена зависимость скорости процесса от концентрации реагента описывается сложными функциями, в которых трудно распознать как исходное кинетическое уравнение, так и уравнение массопередачи.

Гетерогенно-каталитический процесс в порах катализатора. Если катализатор представляет собой пористое тело, а условия процесса таковы, что объем пор доступен для реагентов, то основное количество вещества перерабатывается именно внутри пор, так как их поверхность на порядки превышает внешнюю поверхность частицы. Реальные поры в частице извилисты, имеют разную длину и переменный диаметр, поэтому кинетическое описание процесса в таких порах затруднено. Введем некоторые допущения, которые упростят задачу математического описания химического процесса, но сохранят его основные закономерности. Пусть превращение $A \xrightarrow{k} B$ стационарно протекает по реакции первого порядка в гладкой цилиндрической поре диаметром d . В каждом сечении поры S концентрация C_A реагента A постоянна, а по длине поры $0 < l < L$ падает по мере протекания реакции. Следовательно, в направлении радиуса поры материальный поток отсутствует, а в направлении от входа в пору к ее днищу происходит перенос вещества (рис. 2.11).

Величины потока вещества A слева и справа от выбранного на длине l элемента объема dV площадью S_c и толщиной dl различны. Выходящий поток справа от него меньше входящего в него слева на

элементарный поток, обусловленный расходом вещества А на цилиндрической поверхности dS_{π} . Таким образом, если принять $r_{x,p}$ пропорциональной концентрации реагента А в первой степени, то

$$F_A(l) = F_A(l + dl) + r_{x,p} dS_{\pi}, \quad (2.73)$$

$$dF_A = F_A(l+dl) - F_A(l) = -r_{x,p} dS_{\pi}. \quad (2.74)$$

$$l=0; c_A = c_A^{l=0}$$

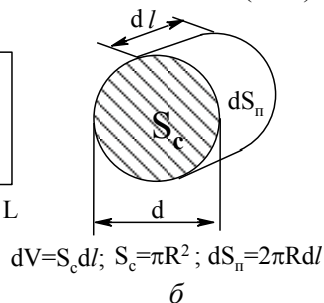
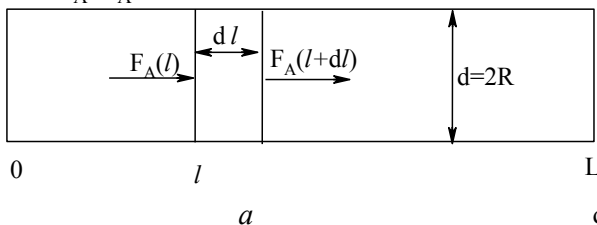


Рис. 2.11. Потoki веществ в гладкой цилиндрической поре (а) и элементарный объем поры (б)

Применив закон Фика к элементарному потоку

$$dF_A = \left(\frac{dF_A}{dl} \right) dl = -D_3 S_c \left(\frac{d^2 C_A}{dl^2} \right) dl = -D_3 \pi R^2 \left(\frac{d^2 C_A}{dl^2} \right) dl \quad (2.75)$$

и приравняв dF_A к скорости химического процесса, получим

$$-D_3 \pi R^2 \left(\frac{d^2 C_A}{dl^2} \right) dl = -r_{x,p} 2\pi R dl = -2\pi R k C_A dl. \quad (2.76)$$

Преобразуем это выражение к виду

$$\frac{d^2 C_A}{dl^2} = \frac{2k C_A}{D_3 R} = \alpha C_A. \quad (2.77)$$

Полученное дифференциальное уравнение второго порядка имеет следующее общее решение:

$$C_A = A_1 \exp(l\sqrt{\alpha}) + A_2 \exp(-l\sqrt{\alpha}). \quad (2.78)$$

Найдем постоянные интегрирования A_1 и A_2 , анализируя граничные условия на входе в пору и у ее дншща:

1. В начале поры концентрация вещества А совпадает с его концентрацией на внешней поверхности ($l = 0$; $C_A = C_{A0}$):

$$F_A = -D_{\text{diff}} S_c \frac{dC_A}{dl} \Rightarrow \frac{dC_A}{dl} = 0. \quad (2.79)$$

2. Поток вещества через днище поры отсутствует ($l = L$):

$$A_1 = \frac{C_{An} \exp(-L\sqrt{\alpha})}{\exp(L\sqrt{\alpha}) + \exp(-L\sqrt{\alpha})},$$

$$A_2 = \frac{C_{An} \exp(L\sqrt{\alpha})}{\exp(L\sqrt{\alpha}) + \exp(-L\sqrt{\alpha})}. \quad (2.80)$$

Подставив постоянные интегрирования в общее решение дифференциального уравнения, получим

$$C_A = C_{An} \frac{\exp[-(L-1)\sqrt{\alpha}] + \exp[(L-1)\sqrt{\alpha}]}{\exp(L\sqrt{\alpha}) + \exp(-L\sqrt{\alpha})} = C_{An} \frac{Ch[(L-1)\sqrt{\alpha}]}{Ch(L\sqrt{\alpha})}. \quad (2.81)$$

Это уравнение показывает, как изменяется концентрация реагента А по мере его диффузии в пору катализатора за счет реакции на поверхности поры. Скорость химической реакции будет равна

$$r_{x.p} = kC_A = kC_{An} \frac{Ch[(L-1)\sqrt{\alpha}]}{Ch(L\sqrt{\alpha})}. \quad (2.82)$$

Скорость химического процесса на элементе поверхности составит, как и в рассмотренном случае реакции на внешней поверхности, $dr_{x.n} = r_{x.p} dS_n$ или для нашей реакции $r_{x.n} = kC_A dS_n$. Подставим полученное значение C_A в выражение скорости:

$$dr_{x.n} = kC_{An} \frac{Ch[(L-1)\sqrt{\alpha}]}{Ch(L\sqrt{\alpha})} dS_n \quad (2.83)$$

и проинтегрируем его по поверхности поры, чтобы получить общую скорость процесса:

$$r_{x.n} = \int_0^{S_n} kC_{An} \frac{Ch[(L-1)\sqrt{\alpha}]}{Ch(L\sqrt{\alpha})} dS_n = \int_0^L 2\pi R k C_{An} \frac{Ch[(L-1)\sqrt{\alpha}]}{Ch(L\sqrt{\alpha})} dl = 2\pi R k C_{An} \frac{th(L\sqrt{\alpha})}{\sqrt{\alpha}}. \quad (2.84)$$

Умножим и разделим выражение (2.84) на L . Тогда в уравнении скорости химического процесса можно выделить полную поверхность поры S_n :

$$r_{x.n} = 2\pi R L k C_{An} \frac{th(L\sqrt{\alpha})}{L\sqrt{\alpha}} = kC_{An} S_n \frac{th(L\sqrt{\alpha})}{L\sqrt{\alpha}}. \quad (2.85)$$

Величину, стоящую в знаменателе и под знаком гиперболического тангенса

$$h_1 = L\sqrt{\alpha}, \quad (2.86)$$

называют модулем Тиле. Индекс 1 говорит о том, что модуль получен для реакции, скорость которой пропорциональна концентрации реагента в первой степени. Он отражает отношение скоростей химического превращения и диффузии реагента в порах катализатора:

$$h_1 = L\sqrt{\alpha} = L\sqrt{\frac{2k}{D_{\text{диф}}R}}. \quad (2.87)$$

Зная величину модуля Тиле, можно оценить эффективную глубину проникновения вещества в пору, т.е. среднее расстояние, которое могут достичь молекулы исходного вещества, прежде чем прореагирует их подавляющее большинство. Для этого модуль Тиле представляют в следующем виде:

$$h_1 = L\sqrt{\alpha} = \frac{L}{l_{\text{эф}}}, \quad (2.88)$$

где $l_{\text{эф}}$ – эффективная глубина проникновения, определяемая как

$$l_{\text{эф}} = \sqrt{\frac{D_3 R}{2k}}.$$

Очевидно, $l_{\text{эф}}/L = 1/h_1$. Это гиперболическая функция на участке $1 \leq h_1 \leq \infty$. При $h_1 < 1$ $l_{\text{эф}}/L > 1$, что означает беспрепятственное проникновение вещества на всю глубину пор при малых значениях модуля Тиле. Практически можно считать, что при $h_1 < 0,5$ скорость процесса определяется скоростью химической реакции, процесс протекает во внутрикинетической области, при $h_1 > 2$ определяющую роль играет скорость диффузии, что обуславливает внутридиффузионную область протекания. В пределах $h_1 = 0,5-2$ осуществляется внутривпереходная область. Заметим, что даже во внутридиффузионной области, в отличие от внешнедиффузионной, скорость процесса зависит от величины константы скорости химической реакции k .

Рассмотрим, как константа скорости меняется с температурой при протекании процесса в различных областях, на примере реакции, скорость которой прямо пропорциональна концентрации реагента А.

Внешнедиффузионная область:

$$r_{\text{х.п.}} = \beta C_{\text{А},0} S. \quad (2.89)$$

Коэффициент массоотдачи настолько слабо зависит от температуры, что его можно считать постоянным в исследуемом интервале. Следо-

вательно, наблюдаемая константа скорости также не меняется с температурой.

Переходная область:

$$r_{x.n} = \frac{C_{A,0}S}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}}. \quad (2.90)$$

Температурная зависимость наблюдаемой константы не подчиняется уравнению Аррениуса.

Внешинекинетическая область:

$$r_{x.n} = kC_{A,0}S. \quad (2.91)$$

Константа скорости подчиняется аррениусовской зависимости:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2.92)$$

Внутридиффузионная область. Если реакция протекает при лимитировании скорости процесса стадией диффузии внутри пор, то можно считать, что молекулы реагентов достигают поверхности частицы беспрепятственно, толщина ПГС $\delta \rightarrow 0$ и $C_{Aп} = C_{A,0}$. Тогда

$$r_{x.n} = \frac{kC_{A_n}S_n}{h_1} = \frac{kC_{A_n}S_n}{L\sqrt{\frac{2k}{D_{\text{диф}}R}}} = \gamma\sqrt{k}C_{A_n}S_n. \quad (2.93)$$

Если коэффициент диффузии слабо зависит от температуры, то

$$\gamma = \frac{1}{L\sqrt{\frac{2}{D_0R}}} \approx \text{const.}$$

Тогда

$$\sqrt{k} = \sqrt{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} = \sqrt{k_0} \exp\left(-\frac{E/2}{RT}\right), \quad (2.94)$$

т.е. наблюдаемая энергия активации эффективной константы скорости будет вдвое ниже, чем энергия активации той же реакции во внешнекинетической области.

Внутрипереходная область при $C_{Aп} = C_{A,0}$:

$$r_{x.n} = kC_{A_n}S_n \frac{th(h_1)}{h_1}. \quad (2.95)$$

Изменение наблюдаемой константы скорости с температурой не отвечает уравнению Аррениуса даже формально.

Внутрикинетическая область при $C_{An} = C_{A,0}$:

$$r_{x,n} = kC_{A_n}S_n. \quad (2.96)$$

Макрокинетика гетерогенно-каталитических процессов. Кинетическая задача Л. Д. Зельдовича. Задача о внутренней диффузии впервые была поставлена и решена Зельдовичем и Тиле в 1939 г. Л.Д. Зельдович предложил рассматривать модель пористого зерна катализатора как сплошную однородную неподвижную среду, в которую линейным массопереносом доставляется с поверхности реагент, вступающий затем на стенках поры в химическую реакцию, а продукты реакции диффундируют к поверхности. Фактически речь идет о модельной поре, направленной вдоль максимального градиента концентрации реагента от внешней поверхности к центру зерна. Для сферического зерна модельная пора является конической. Адсорбция реагента на поверхности катализатора для упрощения не учитывается.

Второй закон Фика с учетом скорости протекания химического процесса ($r_{x,p} = kC^n$) при стационарных условиях для пластины и сферической формы зерна запишется как

$$\frac{dC}{dt} = D_{эф} \frac{d^2C}{dx^2} - k_{эф}C^n = 0, \quad (2.97)$$

$$\frac{dC}{dt} = D_{эф} \frac{d^2C}{dx^2} + \frac{2dC}{x dx} - k_{эф}C^n = 0, \quad (2.98)$$

где $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии вещества в поре зерна;
 $k_{эф}$ – эффективная константа скорости реакции. Эти величины учитывают особенности массопереноса в порах и отличие упрощенной модели от реального зерна катализатора.

В результате решения данного уравнения при $C = C_0$, $x = 0$ и $C = 0$ при $x = l$ (или $x = R$) было получено кинетическое уравнение реакции на пористых катализаторах сферической формы с учетом диффузионного торможения:

$$r = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{2kD_{эф}\phi}{n+1}} C_0^{\frac{n+1}{2}}, \quad (2.99)$$

где R – радиус зерна катализатора;

C_0 – концентрация реагента на наружной поверхности зерна катализатора.

Рассмотрим зависимость протекания каталитического процесса в различных макрокинетических областях. Если представить графически зависимость константы скорости от температуры во всех рассмотренных областях в координатах Аррениуса, то получим график, называемый кривой Зельдовича (рис. 2.12). Из графика видно, что одна и та же реакция, проводимая при различных температурах, может протекать в различных областях. Конечно, на примере одного и того же процесса нельзя проследить весь спектр переходов от внешнедиффузионной до внешнекинетической области, практически невозможно провести одну реакцию в столь широком температурном интервале, но перемещения между соседними областями весьма вероятны.

Переход из области в область возможен и за счет изменения условий массопереноса. Например, из внешнедиффузионной области во внешнекинетическую можно перейти, увеличивая скорость газового потока. Это приведет к уменьшению толщины ПГС и увеличению коэффициента массотдачи, так как $\beta = D\delta/\delta$.

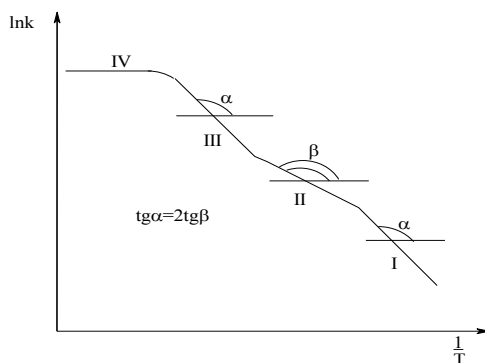


Рис. 2.12. Кривая Зельдовича:

*I – внутрикинетическая; II – внутридиффузионная;
III – внешнекинетическая; IV – внешнедиффузионная
(области протекания процесса)*

Переход из внутридиффузионной области во внутрикинетическую происходит с увеличением радиуса пор и уменьшением размера частиц катализатора, что облегчает доступ молекул газа к внутренней поверхности пор катализатора.

При достаточно низких температурах в отсутствие диффузионного торможения ($E_{\text{дифф}} < E_{\text{х.р.}}$) каталитическая реакция протекает во внутренней кинетической области (участок I). При повышении температуры процесс последовательно переходит во внутридиффу-

зионную (участок II), внешнекинетическую (участок III) и внешнEDIффузионную (участок 4) области. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка можно оценить энергию активации процесса в каждой из рассмотренных областей. Из графика видно, что наименьшая энергия активации отвечает внешнEDIффузионной области (4–16 кДж/моль). Таким образом, варьирование температуры может служить «ключом» для перехода в ту или иную макрокинетическую область каталитического процесса.

- *Кинетическая задача и параметр Тиле*. Тиле рассмотрел взаимосвязь кинетического и диффузионного процессов в поре и показал, что степень использования катализатора определяется безразмерным параметром (параметр Тиле), характеризующим активность поры катализатора. В качестве модели была взята модель цилиндрической поры диаметром $2r$ и длиной $2l$, направленной вдоль максимального градиента концентраций вещества от внешней поверхности зерна к середине плоской пластины.

Параметр Тиле рассчитывается по формуле

$$\psi = L \sqrt{\frac{kC_0^{n-1}}{D_{эфф}}}, \quad (2.100)$$

где L – размер зерна катализатора, равный отношению его объема к наружной поверхности;

k – константа скорости, отнесенная к объему катализатора.

Если кинетическое уравнение имеет вид

$$r = kC_{1,0}^{n_1}C_{2,0}^{n_2}, \quad (2.101)$$

то параметр Тиле описывается выражением

$$\psi = L \sqrt{\frac{kC_{1,0}^{n_1-1}C_{2,0}^{n_2-1} \dots}{D_{эфф}}}. \quad (2.102)$$

Здесь индекс 1 отвечает тому компоненту, концентрация которого в глубине зерна становится близкой к нулю. Параметр Тиле позволяет определить степень использования внутренней поверхности катализатора, которая находится из выражения

$$\eta = \frac{r_1}{r_2}, \quad (2.103)$$

где r_1 – наблюдаемая скорость;

r_2 – скорость без влияния диффузии.

Величина η изменяется в пределах $0 \leq \eta \leq 1$, тогда скорость реакции равна

$$r_1 = kC_0^n \eta. \quad (2.104)$$

Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора от числа Тиле для цилиндрических зерен представлена на рис. 2.13.

При сильном диффузионном торможении степень использования внутренней поверхности катализатора можно считать обратно пропорциональной числу Тиле, и скорость реакции, отнесенная к единице объема катализатора, будет равна

$$r = kC_0^n \eta = \frac{1}{L} \sqrt{kD_{эфф}} C_0^{\frac{n+1}{2}} = k' C_0^{\frac{n+1}{2}} \quad (2.105)$$

или

$$r = kC_{1,0}^{n1} C_{2,0}^{n2} \eta = \frac{1}{L} \sqrt{kD_{эфф}} C_{1,0}^{\frac{n1+1}{2}} C_{2,0}^{\frac{n2}{2}} = k' C_{1,0}^{\frac{n1+1}{2}} C_{2,0}^{\frac{n2}{2}}. \quad (2.106)$$

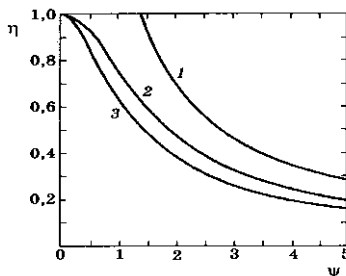


Рис. 2.13. Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора η от числа Тиле ψ для цилиндрических зерен (кривые 1, 2 и 3 относятся к порядкам реакции 0, 1 и 2 соответственно)

Внутридиффузионное торможение не проявляется при малых радиусах зерен, низкой активности катализатора и высоком коэффициенте диффузии. Таким образом, во внутридиффузионной области порядок по компоненту, концентрация которого в глубине зерна близка к нулю, является средним арифметическим между порядком реакции в кинетической области и первым порядком, а наблюдаемая энергия активации становится практически равной половине энергии активации в кинетической области.

При внутридиффузионном торможении отмечается:

1. Влияние изменений размеров гранул катализатора на скорость процесса. С уменьшением размеров зерен катализатора число Тиле уменьшается, а степень использования внутренней поверхности катализатора, а следовательно, и скорость возрастают. Если скорости реакции, измеренные на зернах разной величины, одинаковы, то диффузионного торможения нет. Диффузионное торможение отсутствует, если число Тиле не превышает следующих значений:

- $\Psi \leq 0,3$ – для реакции второго порядка;
- $\Psi \leq 1$ – для реакции первого порядка;
- $\Psi \leq 6$ – для реакции нулевого порядка.

2. Влияние изменений пористости катализатора. Зависимость скорости реакции от радиуса пор проявляется при влиянии кнудсеновской диффузии на реакцию.

3. Влияние изменения доли активного компонента катализатора. Пропорциональность скорости реакции количеству наносимого вещества свидетельствует об отсутствии диффузионного торможения.

Гетерогенно-каталитические реакции на кислотных и основных катализаторах. К гетерогенно-каталитическим реакциям, протекающим на кислотных и основных катализаторах, относятся изомеризация олефинов, изомеризация ксилолов, дегидратация спиртов, анионная димеризация и полимеризация. Прежде чем перейти к рассмотрению механизма данных реакций, рассмотрим кислотные и основные центры катализаторов, методы их определения и факторы, влияющие на активность данных катализаторов.

Перед рассмотрением активных центров катализаторов обратимся к методам их определения. Кисотно-основной гетерогенный катализ, протекающий на поверхности твердого тела, как и гомогенный катализ, заключается в активации реагентов за счет их кислотно-основного взаимодействия с кислотными или основными центрами поверхности.

Для ионных решеток ряда оксидов металлов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2) и смешанных оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) наружные катионы являются льюисовскими кислотными центрами (а), анионы – льюисовскими основными центрами (б). На поверхности оксида (рис. 2.14) имеются также брэнстедовские кислотные центры (с, d).

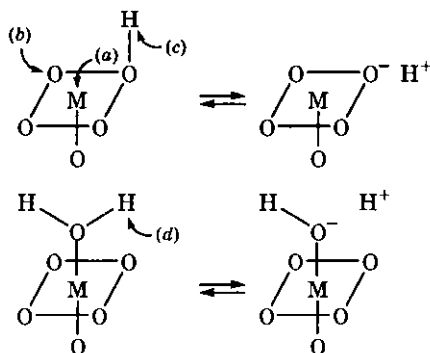


Рис. 2.14. Ионная решетка оксидов металлов

Известен ряд химических и физико-химических методов определения кислотности и основности поверхности твердого тела, среди которых можно выделить следующие:

1. Метод, заключающийся в титровании водных и неводных суспензий катализатора основанием (для определения кислотности) или кислотой (для определения основности) в присутствии индикатора. По изменению окраски судят о наличии и количестве активных центров разной кислотности (функции кислотности). Концентрацию (число) кислотных или основных центров обычно относят к единице массы (1 г) или к единице поверхности (1 м²) твердого тела.

2. Методом аминного титрования получают суммарную концентрацию как бренстедовских, так и льюисовских кислотных центров. Бенеси применил для изучения ряда твердых кислотных катализаторов индикаторный метод в разбавленных растворах и обнаружил высокую кислотность. Так, кислотные центры алюмосиликатных катализаторов крекинга по кислотности сравнимы с сильными неорганическими кислотами, например с 96 % H₂SO₄.

Индикаторный метод определения кислотности (основности) и концентрации кислотных (основных) центров проводится при температуре, близкой к комнатной температуре. С его помощью нельзя измерить кислотность (основность) при высокой температуре, что является одним из недостатков этого метода.

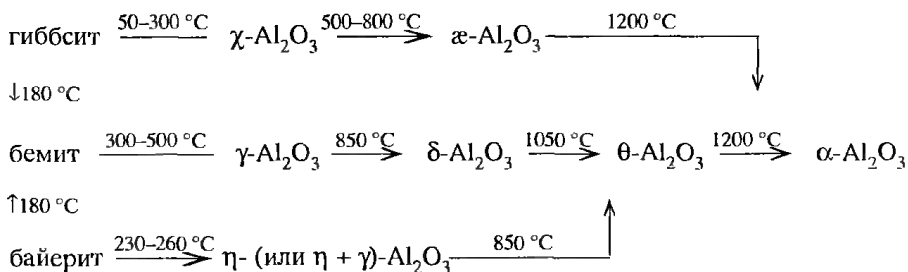
3. Метод, основанный на адсорбции аммиака, пиридина, хинолина, фенола из газовой фазы на поверхности твердого тела. Определение дифференциальных теплот адсорбции позволяет определить не только число активных центров, но и их распределение по кислотно-

сти (основности). Количество адсорбированного вещества отвечает числу кислотных (основных) центров, а изменение величины адсорбции при различных температурах дает распределение кислотных (основных) центров по силе.

4. Метод, основанный на ИК-спектроскопии. Для разделения бренстедовских и льюисовских кислотных центров можно провести адсорбцию пиридина или аммиака на катализаторе и измерить спектры адсорбированного основания. При адсорбции на бренстедовских кислотных центрах в спектрах наблюдаются полосы поглощения иона пиридина, а при адсорбции льюисовских кислотных центрах – полосы поглощения координационно связанного пиридина. В спектрах наблюдаются также полосы поглощения пиридина, связанного с поверхностью водородными связями. Например, полоса поглощения при 1450 см^{-1} в спектре адсорбированного пиридина или аммиака на поверхности Al_2O_3 соответствует кислотным центрам Льюиса (координационно связанный пиридин), а полоса поглощения при 1540 см^{-1} характерна для кислотных центров Бренстеда (ион пиридина).

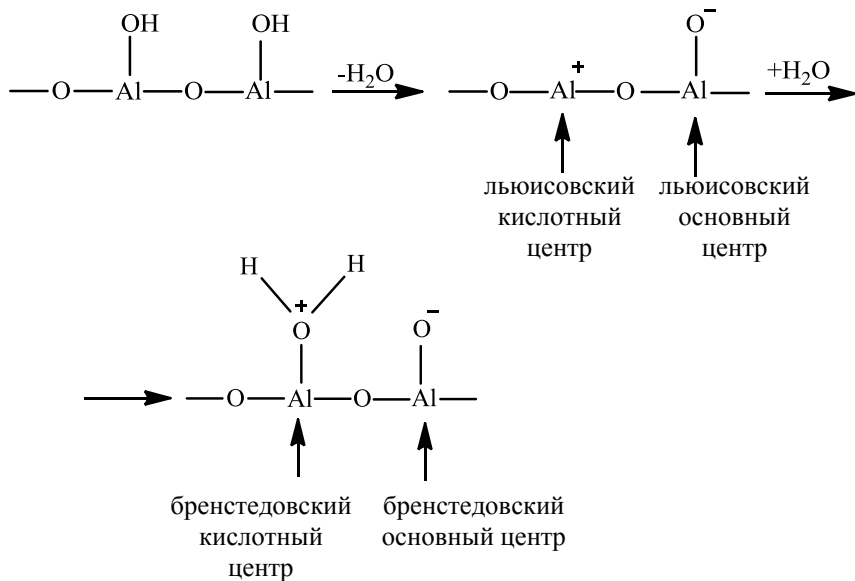
Кислотные катализаторы. Кислотные катализаторы широко применяются при переработке нефти – крекинге, алкилировании, полимеризации и изомеризации углеводородов. Рассмотрим наиболее применяемые.

- **Оксид алюминия.** Оксид алюминия широко применяют как носитель, реже – как катализатор. При прокаливании гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит и байерит) и AlOOH (бемит) происходит серия термических превращений:



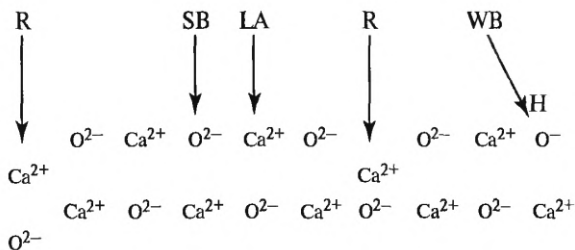
Полностью гидратированные формы оксида алюминия обладают некоторой поверхностной бренстедовской кислотностью. Поверхности θ - и δ - Al_2O_3 проявляют льюисовскую кислотность. В поверхности η - и γ -

Al₂O присутствуют как бренстедовские, так и льюисовские кислотные центры:

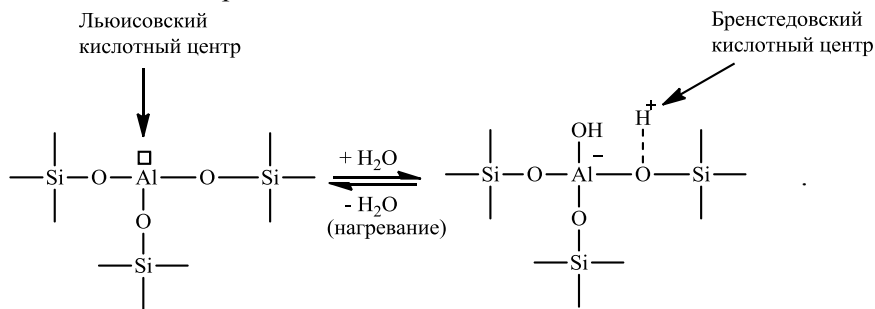


В катализе обычно применяют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокоразвитой удельной поверхностью ($100 - 500 \text{ м}^2/\text{г}$) и корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с низкой удельной поверхностью ($0,5 - 3 \text{ м}^2/\text{г}$), который используется как высокотемпературный носитель.

- *Оксид кальция.* Оксид кальция является сильным твердым основанием. Максимум основности наблюдается после прокаливания при 900 °С. Все центры на поверхности имеют кислотность больше +7,2. Наиболее сильными являются поверхностные ионы O^2 , превращающиеся при адсорбции CO_2 в карбонаты CO_3^{2-} . Далее идут сильно-основные ионы O_2^- , находящиеся вблизи поверхностных ОН-групп, и несколько менее основные ОН-группы:

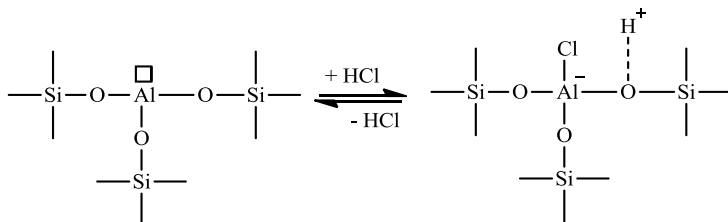


• *Алюмосиликаты.* Алюмосиликаты – один из важнейших типов гетерогенных кислотных катализаторов, применяемых в процессах крекинга. По химическому строению они представляют собой дву-окись кремния, в которой часть атомов кремния замещена на атомы алюминия. Трехзарядный ион алюминия на поверхности окружен тремя четырехзарядными ионами кремния, обладающими большей электроотрицательностью. Это приводит к сильному понижению электронной плотности на атоме алюминия и, следовательно, к увеличению его электрофильности (Льюисовской кислотности). В результате молекулы воды подвергаются на поверхности алюмосиликата диссоциативной хемосорбции:



Это приводит к образованию сильного протонного кислотного центра. При нагревании до высокой температуры происходит дегидратация поверхности и образование сильного льюисовского кислотного центра.

Сильная кислотность алюмосиликатов обеспечивается уже при концентрации Al_2O_3 до 10–12 %. Экспериментально установлено, что максимальная кислотность наблюдается при 20–30 % содержании Al_2O_3 . Увеличение кислотности алюмосиликатов можно достичь обработкой их небольшим количеством HCl :



Соотношение концентраций кислотных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности алюмосиликатов и их распределение по силе

регулируют соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, температурой процесса, обработкой HCl и Na_2O . Таким образом, удается тонко регулировать активность и селективность катализируемых процессов.

- *Цеолиты.* Цеолиты в отличие от Al_2O_3 , SiO_2 и алюмосиликатов, которые являются аморфными веществами, представляют собой водосодержащие кристаллические вещества с высокоупорядоченной структурой. Основным строительным блоком цеолитов является тетраэдр из четырех анионов кислорода, окружающих ион Si^{4+} или Al^{3+} (рис. 2.15):

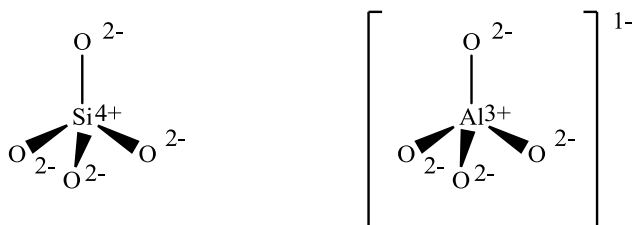
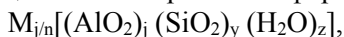


Рис. 2.15. Кремний- и алюминийсодержащие тетраэдры в структуре цеолитов

Заряд каждого иона кремния сбалансирован зарядами окружающих ионов кислорода, и, следовательно, кремнийсодержащие тетраэдры электронейтральны, а алюминийсодержащий тетраэдр имеет избыточный заряд -1, так как катион алюминия обладает зарядом +3. Поэтому в состав цеолитов входят катионы, компенсирующие эти отрицательные заряды.

Тетраэдры объединяются в блоки по связям $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, из которых строится структура цеолита. В общем виде химический состав элементарной ячейки цеолита отображается формулой



где M – катионы, как правило щелочных и щелочно-земельных металлов;

j – количество катионов алюминия в ячейке;

n – заряд катиона M (таким образом, j/n – количество катионов M , необходимое для компенсации отрицательных зарядов алюминийсодержащих тетраэдров);

Y – количество ионов кремния;

Z – количество гидратационной воды.

Упрощенно структура поверхности Na-содержащего цеолита представлена на рис. 2.16а. Если натрий заменить на протон, то получится цеолит в H⁺-форме (рис. 2.16б)

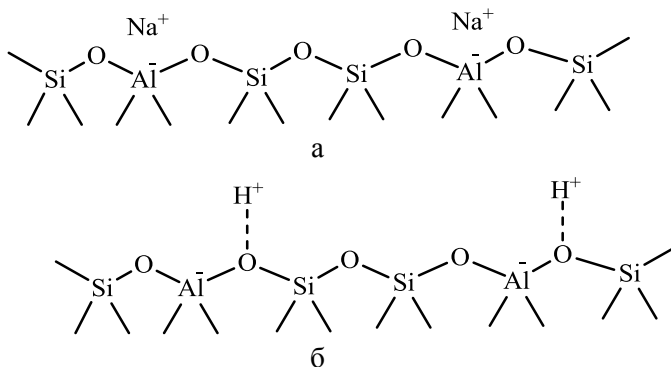
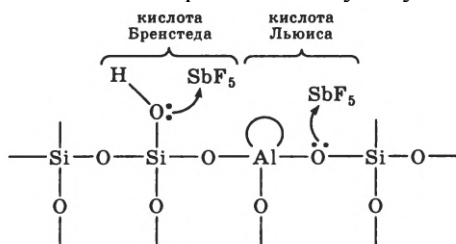


Рис. 2.16. Поверхность цеолита:
а – в Na-форме; б – в H-форме

Регулируя при синтезе цеолитов соотношение Si/Al, природу катионов М, степень замещения М на H⁺ и глубину удаления гидратационной воды, кислотность цеолитов можно менять в очень широких пределах. Поэтому цеолиты являются ценными и широко применяемыми катализаторами кислотного типа в промышленной органической химии.

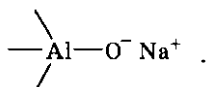
• *Твердые суперкислоты.* Обладают высокой кислотностью. Механизм образования кислотности: например, у твердой суперкислоты SbF₅-SiO₂-Al₂O₃ кислотный центр имеет следующую структуру:



Ион алюминия на поверхности кислоты является льюисовским кислотным центром, причем с ионом кислорода вблизи иона алюминия координирована молекула SbF₅. Эта молекула оттягивает на себя пару электронов кислорода, что приводит к усилению льюисовской кислотности иона алюминия. Другая молекула SbF₅, координированная с атомом кислорода OH-группы, усиливает бренстедовскую кис-

лотность, а благодаря индукционному эффекту – и льюисовскую кислотность иона алюминия.

В гетерогенно-каталитических реакциях в качестве основных катализаторов применяются основания, щелочные и щелочно-земельные металлы на носителях (оксид алюминия, силикагель и другие), оксиды металлов, проявляющие основные свойства. Возникновение каталитических основных центров при нанесении щелочных металлов, например, на оксид алюминия связано с полным удалением протонов с поверхности и подавлением бренстедовской кислотности с одновременным усилением основности анионов кислорода:



Такие вещества имеют функцию основности больше 26 и относятся к супероснованиям. Супероснования образуются, например, при нанесении натрия на оксид магния.

Механизмы реакций, протекающих на поверхности кислотных катализаторов. Кислотные катализаторы ускоряют как внутри-, так и межмолекулярную дегидратацию гидроксилсодержащих углеводородов. Активность и селективность катализаторов (помимо условий проведения процесса) зависит от кислотности поверхности.

Рассмотрим пример каталитических превращений этанола на различных образцах промышленного Al_2O_3 , различающихся содержанием технических примесей SiO_2 и Na_2O (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Поведение оксида алюминия в дегидратации этанола

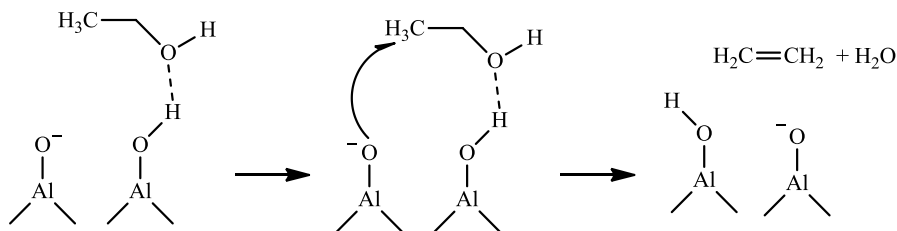
Относительная кислотность* (при 175 °С)	Содержание примесей, %		Конверсия, %	Селективность, %		Кокс, %
	SiO_2	Na_2O		C_2H_4	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$	
0,021	0,02	0,25	66,1	25,3	70,1	0,1
0,046	0,01	0,06	98,8	99,2	0,2	0,2
0,060	0,13	0,03	85,1	89,2	0,1	0,5

* ммоль NH_3 , адсорбируемого 1 г Al_2O_3

Из табл. 2.1 видно, что с увеличением содержания SiO_2 усиливается бренстедовская кислотность. Увеличение содержания Na_2O приводит к нейтрализации сильных бренстедовских кислотных центров и к стабилизации основных центров. Очевидно, что общая кислотность

образцов растет с увеличением содержания SiO_2 и уменьшением содержания Na_2O .

Установлено, что дегидратация этанола протекает при согласованном действии кислотных протонных и основных каталитических центров



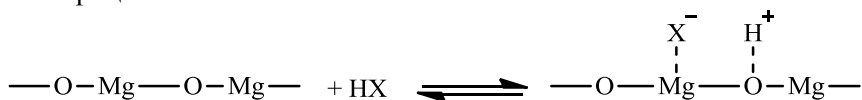
Поэтому наивысшие активность и селективность по этилену наблюдаются на образце со средней кислотностью (оптимальное соотношение основных и кислотных центров). Образец с наименьшей кислотностью обладает самой низкой активностью (конверсия) и наименьшей селективностью по этилену. Кроме того, было установлено, что дегидратация протекает на кислотных центрах Бренстеда средней силы, а льюисовские центры практически не катализируют эту реакцию. Этот вывод был сделан на основании того факта, что добавка небольших количеств оснований Льюиса (аммиак, пиридин и т.п.), блокирующих в первую очередь сильные кислотные и апротонные центры, не ингибирует реакцию.

Образование эфира на поверхности Al_2O_3 протекает по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда, при котором взаимодействие происходит между алкоголятом ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$), образовавшимся на основном центре, и молекулой этанола, активированной водородной связью на соседнем кислотном центре. Поэтому, чем больше содержание Na_2O , тем выше селективность образования эфира.

Важный момент в данном примере – образование кокса. Как видно, количество кокса растет пропорционально росту бренстедовской кислотности. Это связано с тем, что именно на этих центрах образуются промежуточные карбокатионы, инициирующие димеризацию и олигомеризацию этилена. Отложение нелетучих продуктов олигомеризации приводит к блокированию поверхности, снижению каталитической активности и коксообразованию.

Основные катализаторы. Твердые основные катализаторы в отличие от кислотных используются лишь в небольшом количестве промышленных процессов. По химическому строению твердые основные катализаторы представляют собой в основном смесь оксидов щелочно-земельных и щелочных металлов.

- *Оксиды щелочно-земельных металлов.* Наиболее изученным катализатором является MgO . На его поверхности протонодонорные вещества (HX = вода, спирты, карбоновые кислоты, ацетиленовые углеводороды и т.д.) подвергаются диссоциативной гетеролитической хемосорбции:



В результате прокаливании при высокой температуре основность MgO сильно возрастает вследствие глубокого дегидроксирования поверхности. В таком активированном состоянии оксид магния способен депротонировать даже такие слабые кислоты Бренстеда, как NH_3 ($pK_a = 36$), и пропилен ($pK_a = 35$). Более того, была даже зафиксирована реакция гетеролитического распада H_2 на поверхности MgO .

- *Щелочные металлы.* Еще один тип гетерогенных основных катализаторов – это щелочные металлы и их гидроокиси, нанесенные на пористый носитель (чаще всего Al_2O_3).

- *Гидротальцитоподобные материалы.* Третий тип твердых основных катализаторов – гидротальцитоподобные материалы. Это твердые вещества, имеющие структуру, подобную гидротальцитам. Гидротальцит – это природная глина с химическим составом, описываемым формулой $Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$.

Структура гидротальцитоподобных материалов сформирована из бруситоподобных слоев $Mg(OH)_2$, в которых часть катионов Mg^{2+} замещена на Al^{3+} . Избыточный положительный заряд алюминия компенсируется анионами CO_3^{2-} , находящимися в межслойном пространстве. Там же находятся молекулы воды. Анионы CO_3^{2-} можно обменивать на другие анионы, изменяя таким образом основные свойства гидротальцита. Кроме того, гидротальциты можно синтезировать из катионов металлов (M^{2+}/M^{3+}), отличных от Mg^{2+} и Al^{3+} , что также позволяет менять каталитические свойства этих материалов.

Факторы, влияющие на активность кислотных и основных катализаторов. Главное требование, предъявляемое к катализаторам, –

высокая активность катализатора. Однако активность катализатора может изменяться в результате действия множества факторов:

1. Активность зависит от количества активных компонентов в составе катализатора. Увеличение их содержания повышает количество активных центров, что влечет за собой возрастание общей активности катализатора, при этом активность каждого отдельного центра остается неизменной.

2. Активность катализаторов при гетерогенном катализе сильно зависит от размера и состояния их поверхности, поэтому во многих случаях важен способ изготовления катализатора.

3. Активность катализатора может также изменяться вследствие десорбции вещества. К примеру, наблюдалось увеличение каталитической активности цеолита при десорбции аммиака с поверхности катализатора в реакции крекинга кумола.

4. Значительный вклад в изменение каталитической активности может внести также и температура. К примеру, катализатор может быть активным в определенном температурном диапазоне и гораздо менее активным вне данных температурных пределов. Например, оптимальная активность никелевого катализатора достигается при температуре 320 °С, а при температуре более 450 °С никель существенно теряет свои каталитические свойства. Платиново-фторовый катализатор с добавкой оксида алюминия в реакции изомеризации н-пентана оптимально активен при температуре 450 °С, а при снижении или повышении температуры каталитическая активность снижается.

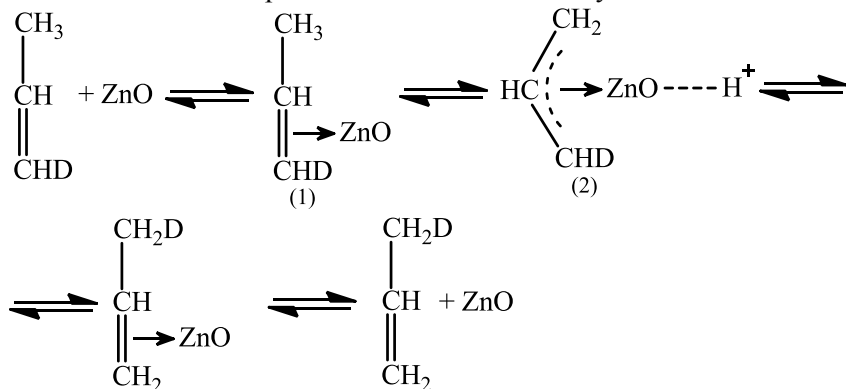
5. Активность катализатора снижается в результате процесса, который принято называть старением катализатора. Этот процесс, наиболее вероятно, идет как химически и термически, так и механически и связан с перекристаллизацией поверхности катализатора, покрытием ее пылью, оседанием на ней посторонних веществ и т. д. Также каталитическая активность изменяется при использовании промоторов и каталитических ядов.

А теперь рассмотрим непосредственно сами механизмы.

• *Изомеризация олефинов.* Изомеризация олефинов по двойной связи относится к наиболее простым типам гетерогенно-каталитических реакций. Например, при изомеризации дейтерозамещенного пропилена на оксиде цинка при 120 °С образуется равновесная смесь:

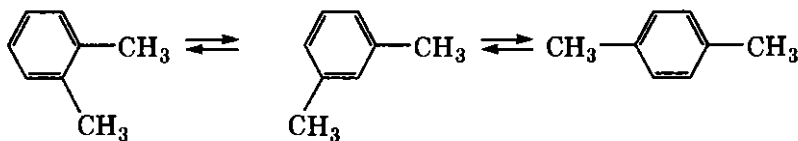


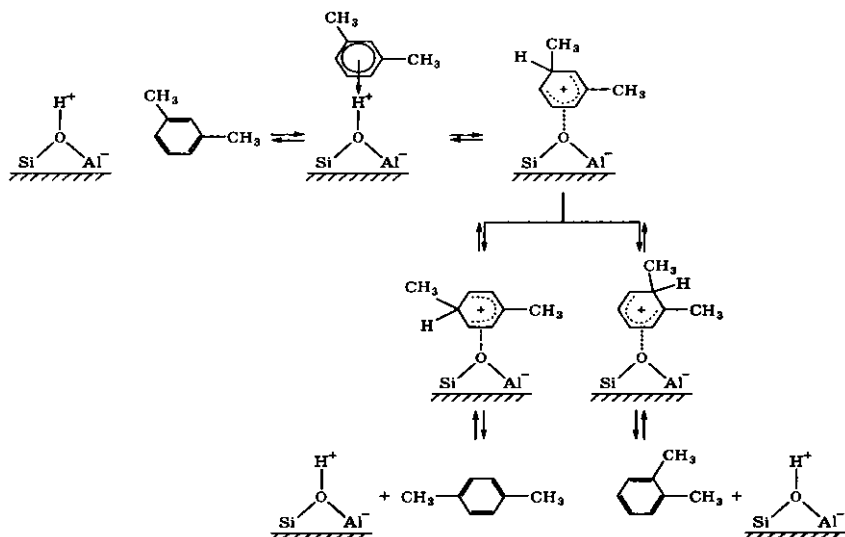
Механизм изомеризации описывается следующей схемой:



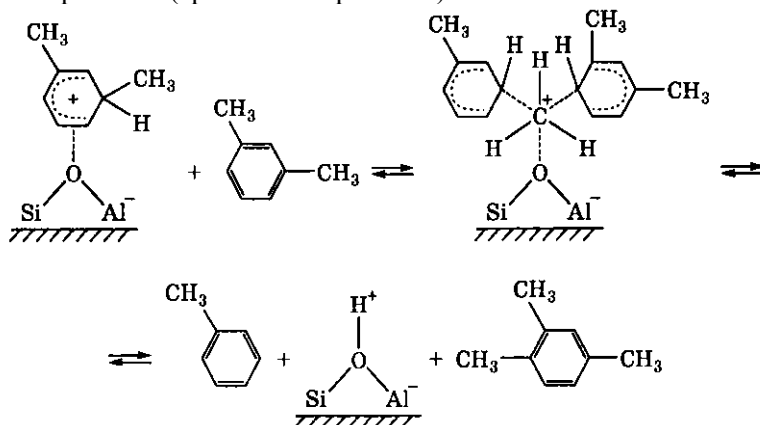
Методом ИК-спектроскопии было показано, что молекула пропилена на поверхности ZnO подвергается диссоциативной адсорбции с образованием симметричного π -аллила. При этом надо отметить, что первой стадией изомеризации является образование π -комплекса. При исследовании ряда других оксидов было показано, что олефины образуют π -комплексы с оксидами металлов, которые далее превращаются в π -аллильные комплексы. Например, при изомеризации пропилена на вистмолибденовом катализаторе образуется промежуточное соединение σ -аллил, на нанесенном H_3PO_4 – 2-пропил $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1-пропенил $\text{CH}_3\text{-CH=CH}$ -.

- *Изомеризация ксилолов.* Изомеризация ксилолов на цеолитах и алюмосиликатах имеет большое практическое значение, так как из менее дефицитного сырья – м-ксилола – можно получить о- и п-ксилолы, которые соответственно идут на синтез фталевого ангидрида и терефталевой кислоты. Изомеризация ксилолов – это обратимый равновесный процесс, в котором наиболее термодинамически устойчивым является м-ксилол:

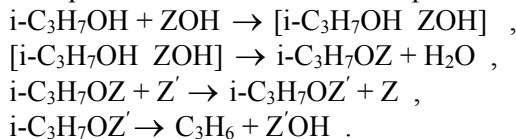




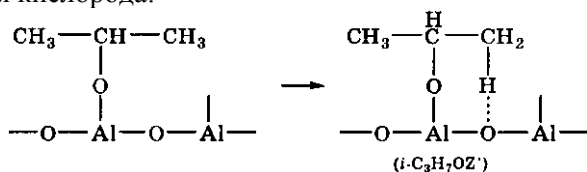
Кроме того, на кислотном катализаторе может протекать диспропорционирование (трансалкилирование):



• *Дегидратация спиртов.* Дегидратация спиртов протекает на оксидах тория и алюминия, а также на цеолите ZSM-5. Так, дегидратация изопропанола на Al₂O₃ можно представить следующей схемой:



На первой стадии образуется ассоциированный комплекс. Третья стадия представляет собой поверхностную диффузию изопропоксидных групп к другому активному центру Z, включающему поверхностный атом кислорода:



Образование пропилена происходит с участием как кислотных, так и основных центров. Регулируя природу кислотных центров (кислотные центры Бренстеда и Льюиса) и их активность, можно обеспечить протекание реакции в желаемом направлении. Одним из распространенных способов регулирования селективности катализаторов кислотного типа является нейтрализация наиболее активных центров основания (NaOH, Na₂CO₃, амины). На катализаторах высокой кислотности (алюмосиликаты, цеолиты) протекают реакции крекинга и скелетной изомеризации, а на катализаторах средней силы (Al₂O₃) – дегидратация спиртов и миграция двойных связей.

Основные закономерности кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций. Стадии адсорбции–десорбции (рис. 2.5, стадии 3 и 5), которыми начинается и заканчивается стадия химических превращений, являются частью микрокинетики. Поэтому рассмотрим эти стадии более детально.

- *Значение адсорбции в гетерогенном катализе.* Необходимо различать физическую адсорбцию (физадсорбцию) и химическую адсорбцию (хемосорбцию). *Физическая адсорбция* прямо не связана с каталитическим действием и является результатом проявления дисперсионных сил и сил электростатического характера. В случае *хемосорбции* процесс сопровождается химической реакцией. В гетерогенном катализе хемосорбцию рассматривают как отдельную стадию каталитической химической реакции. Хемосорбция и физическая адсорбция различаются по зависимости количества адсорбированного вещества от температуры адсорбции: в случае хемосорбции с увеличением температуры адсорбция увеличивается, при физической – уменьшается.

При хемосорбции образуются химические связи между катализатором и веществом. Образующиеся при этом поверхностные молекулы намного более реакционноспособны, чем свободные молекулы

адсорбата. Теплота хемосорбции сравнима с теплотами химических реакций. Например, теплота хемосорбции кислорода на поверхности углерода составляет около 330 кДж/моль, а теплота сгорания углерода – 390 кДж/моль.

Оба типа адсорбции экзотермичны, поэтому увеличение температуры приводит к уменьшению равновесного количества адсорбата на поверхности. Можно было бы предположить, что чем сильнее адсорбент, тем лучше его каталитические свойства. На самом деле ситуация гораздо сложнее из-за специфического протекания каталитических реакций на поверхности. Можно сказать, что адсорбция является необходимым, но недостаточным условием для каталитического взаимодействия молекул.

Физадсорбция представляет собой быстрый процесс, равновесие в котором достигается легко даже при низких температурах. Хемосорбция имеет высокие значения энергии активации, и скорость хемосорбции низка при невысоких температурах. Скорость обоих типов адсорбции сильно зависит от давления.

Хемосорбция приводит к образованию только мономолекулярного слоя адсорбата, а физадсорбция может приводить к мультимолекулярным слоям. В табл. 2.2 дано сравнение двух типов адсорбции.

Таблица 2.2

Сравнение физадсорбции и хемосорбции

Параметры	Физадсорбция	Хемосорбция
Причина возникновения	Вандерваальсовое взаимодействие без перераспределения электронов	Химическая связь (ковалентная, ионная, донорно-акцепторная)
Адсорбенты	Все твердые материалы	Некоторые твердые материалы
Адсорбаты	Все газы ниже критической точки. Молекулы не изменяют своего химического состояния	Некоторые реакционноспособные газы. Молекулы диссоциируют на атомы, ионы, радикалы
Область температур	Низкие температуры	Высокие температуры
Тепловой эффект	Низкий. Приблизительно равен ΔH конденсации (~10 кДж/моль). Всегда экзотермический	Высокий. Приблизительно равен ΔH химических реакций (80–200 кДж/моль). Как правило, экзотермический

Окончание табл. 2.2

Параметры	Физадсорбция	Хемосорбция
Скорость	Очень высокая	Сильно зависит от температуры
Энергия активации	Низкая	Как правило, высокая
Покрывание поверхности	Мультислои	Монослой
Обратимость	Высокая обратимость	Часто обратима
Практическое применение при изучении свойств катализаторов	Определение площади поверхности и размеров пор адсорбентов	Определение поверхностных концентраций и кинетики, скоростей адсорбции и десорбции. Определение природы и концентраций активных центров

На адсорбцию сильно влияют свойства поверхности адсорбента. При физадсорбции определяющую роль играет только площадь поверхности. А при хемосорбции влияние поверхности более специфично и зависит от химического состава и текстуры поверхности. Например, водород хемосорбируется на поверхности Ni, но не хемосорбируется на поверхности Al_2O_3 . Кислород O_2 хемосорбируется на поверхности углерода, но не на поверхности MgO. Тип (текстура) поверхности сильно влияет на хемосорбцию. Углы, края, дефекты кристаллической решетки играют важную роль. Особенно активны рельефные поверхности, содержащие атомы со свободными валентностями, которые и представляют собой «активные центры» катализатора.

Таким образом, наиболее важными факторами, влияющими на кинетику гетерогенной химической реакции, являются:

- адсорбция – необходимая стадия, предшествующая собственно химической реакции;
- гетерогенный катализ, включающий стадию хемосорбции, имеющую все признаки химической реакции, в которой молекулы адсорбата реагируют с поверхностными атомами катализатора;
- поверхность катализаторов, имеющая разнородную структуру (хемосорбция протекает на активных центрах катализатора).

Рассмотрим основные закономерности адсорбции. Процесс адсорбции – равновесный процесс. Равновесие адсорбции обычно описывают эмпирическими уравнениями. Уравнение Френдлиха – одно из

первых эмпирических уравнений, применимое к большинству наблюдаемых случаев адсорбции газов:

$$C_A = aP_A^n, \quad (2.107)$$

где C_A – концентрация адсорбата на поверхности;

P_A – парциальное давление адсорбата;

a, n – эмпирические константы ($0 < n < 1$).

Наилучшим для понимания механизма гетерогенного катализа является уравнение, полученное Лэнгмюром на базе представлений о хемосорбции на активных центрах катализатора. При выводе уравнения Лэнгмюр сделал два упрощающих предположения о том, что: 1) поверхность имеет однородную структуру; 2) $\Delta H_{\text{адс}}$ не зависит от степени заполнения поверхности θ_A . Тогда для реакции вещества A из газовой фазы с активным центром поверхности F , протекающей по уравнению $A + F \longrightarrow AF$, константа равновесия по закону действующих масс находится как

$$K_A = \frac{C_{AF}}{P_A C_F}. \quad (2.108)$$

Степень заполнения поверхности θ_A есть отношение концентрации адсорбата на поверхности C_{AF} к исходной (общей) концентрации активных центров C_{F0} :

$$\theta_A = \frac{C_{AF}}{C_{F0}}. \quad (2.109)$$

Из (2.109) можно выразить долю свободных активных центров:

$$\frac{C_F}{C_{F0}} = 1 - \theta_A. \quad (2.110)$$

Уравнение можно записать через θ_A :

$$K_A = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A) P_A}. \quad (2.111)$$

Из (2.111) выразим θ_A :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}. \quad (2.112)$$

Получив уравнения для идеального случая, Лэнгмюр предложил для описания реальной адсорбции уравнение схожей формы, которое связывает концентрацию адсорбата на поверхности с его парциальным давлением P_A :

$$C_A = \frac{abP_A}{1 + bP_A}. \quad (2.113)$$

где a , b – эмпирические константы.

График зависимости концентрации адсорбата C_A от его парциального давления P_A при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. На рис. 2.17 приведен общий вид изотермы адсорбции. C_A растет с увеличением P_A до значения, соответствующего образованию адсорбированного монослоя.

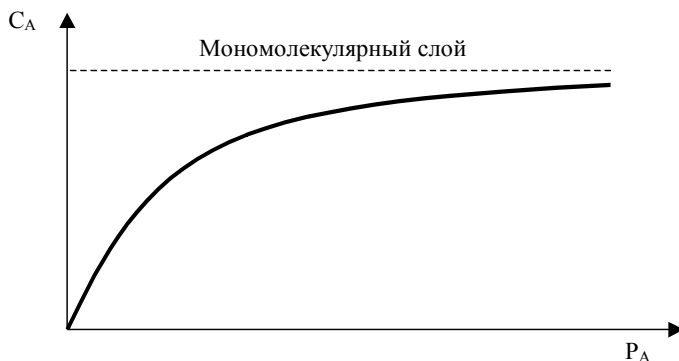


Рис. 2.17. Изотерма адсорбции

Рассмотрим влияние параметров уравнения Лэнгмюра. При больших значениях b и P_A уравнение (2.113) принимает вид $C_A = a$ и становится идентичным уравнению Френдлиха при $n = 0$. В этом случае наблюдается независимость C_A от давления. При очень низких значениях P_A или b , когда $bP_A \ll 1$, уравнение (2.113) принимает вид $C_A = abP_A$ и становится идентичным уравнению Френдлиха при $n = 1$. При этом наблюдается линейная зависимость C_A от давления. Промежуточные значения P_A соответствуют уравнению Френдлиха при $0 < n < 1$. Полученное уравнение изотермы Лэнгмюра служит основой для вывода уравнений скорости каталитической реакции (кинетических уравнений).

Рассмотрим мономолекулярную газофазную гетерогенно-каталитическую реакцию $A \rightarrow C$, в которой вещество A адсорбируется без диссоциации, а образующийся продукт C не адсорбируется. Скорость реакции, таким образом, зависит только от концентрации адсорбированного A , т.е. от θ_A . Тогда кинетическое уравнение будет выглядеть как

$$-\frac{dP_A}{d\tau} = k\theta_A = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}. \quad (2.114)$$

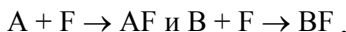
Рассмотрим крайние случаи:

1) $K_A P_A \ll 1$; тогда $\theta_A \approx K_A P_A$, $r = kK_A P_A$, т.е. реакция имеет первый порядок по А.

2) $K_A P_A \gg 1$; тогда $\theta_A = 1$ и не зависит от P_A , $r = k$, а значит, реакция имеет нулевой порядок по А.

При промежуточном варианте порядок по исходному веществу А находится в интервале от 0 до 1. Если проследить порядок такой реакции в широком диапазоне давлений, то будет видно, что при низких давлениях порядок равен 1, а при повышении P_A порядок уменьшается до 0.

Рассмотрим следующий распространенный случай гетерогенно-каталитических реакций – бимолекулярная реакция $A + B \rightarrow C$, протекающая при одновременной адсорбции двух реагентов А и В на активных центрах. Продукт реакции не адсорбируется. Доля свободных центров при этом равна $(1 - \theta_A - \theta_B)$. Найдем выражения для θ_A и θ_B . Для этого запишем уравнения равновесий адсорбции каждого из реагентов



Соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом

$$K_A = \frac{C_{AF}}{P_A C_F} \quad \text{и} \quad K_B = \frac{C_{BF}}{P_B C_F}. \quad (2.115)$$

С учетом того, что

$$\theta_A = \frac{C_{AF}}{C_{F0}} \quad \text{и} \quad \theta_B = \frac{C_{BF}}{C_{F0}}, \quad (2.116)$$

$$\frac{C_F}{C_{F0}} = 1 - \theta_A - \theta_B. \quad (2.117)$$

Запишем в окончательном виде искомые выражения:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}, \quad (2.118)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}. \quad (2.119)$$

Если реакция протекает через стадию диссоциативной хемосорбции двухатомной молекулы $0,5A + F \rightarrow AF$, аналогичным образом можно составить следующее уравнение изотермы адсорбции

$$\theta_A = \frac{0,5K_A P_A}{1 + 0,5K_A P_A}, \quad (2.120)$$

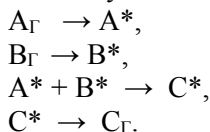
Подобным образом можно составить уравнения адсорбции и для других случаев хемосорбции реагентов и продуктов. Данные выражения используются для вывода кинетических уравнений гетерогенно-каталитических реакций.

Рассмотрим два наиболее распространенных механизма, применяемые для описания гетерогенно-каталитических газофазных реакций, протекающих по схеме $A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow C_{(г)}$.

Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда. Данный механизм был предложен в 1921 г. Он основан на следующих предположениях:

- оба реагента адсорбируются без диссоциации на разных активных центрах;
- хемосорбированные на соседних центрах реагенты взаимодействуют с образованием адсорбированного продукта C;
- образовавшийся продукт десорбируется.

Последовательность стадий в механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда описывается следующими уравнениями:



Схематично механизм изображен на рис. 2.18.

Любая из указанных стадий может быть лимитирующей. Рассмотрим случай лимитирования собственно химической реакции на поверхности. В этом варианте кинетическое уравнение будет выглядеть так

$$\frac{dP_C}{d\tau} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}. \quad (2.121)$$

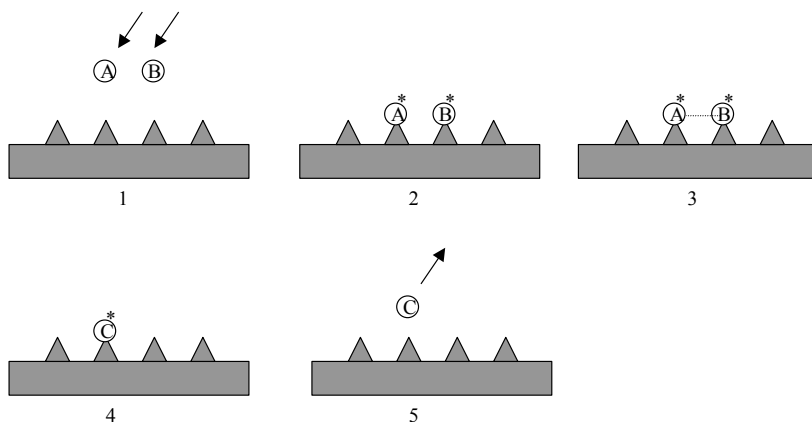


Рис. 2.18. Схема механизма Лэнгмюра–Хиншельвуда

Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда наблюдается для многих промышленных реакций. Примеры некоторых процессов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

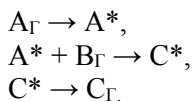
Примеры промышленных процессов, протекающих по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда

Процесс	Катализатор	Уравнение реакции
Окисление CO	Pt	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
Синтез метанола	ZnO	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
Гидрирование этилена	Cu	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
Восстановление N_2O	Pt, Au	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Окисление этилена до ацетальдегида	Pd	$\text{C}_2\text{H}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

Механизм Элий–Ридила. Механизм Элий–Ридила был предложен в 1943 г. Данный механизм основан на следующих предположениях:

- один реагент хемосорбируется;
- затем он реагирует со вторым реагентом из газовой фазы (без адсорбции второго реагента) с образованием адсорбированного продукта;
- далее продукт десорбируется.

Последовательность стадий соответствует следующим химическим уравнениям:



Схематично механизм Элий–Ридила изображен на рис.2.19.

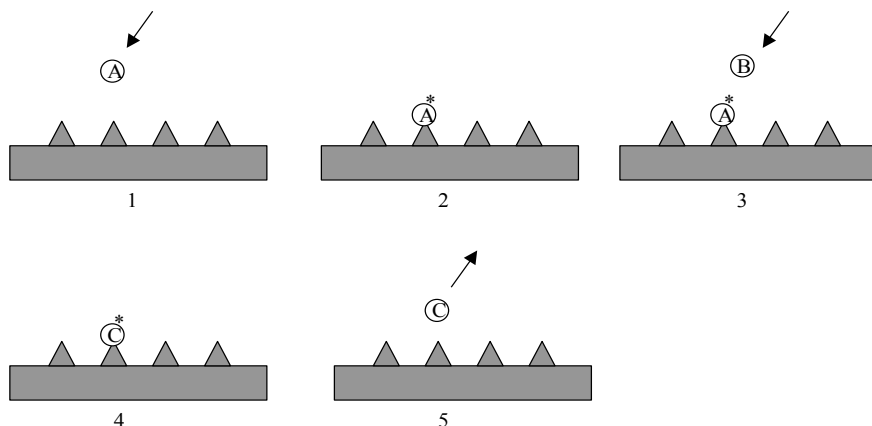


Рис. 2.19. Схема механизма Элий–Ридила

В данном механизме кинетика реакции определяется степенью насыщения поверхности реагентом А и парциальным давлением реагента В в газовой фазе. Исходя из уравнения изотермы Лэнгмюра, получаем

$$\frac{dP_C}{d\tau} = k\theta_A P_B = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}. \quad (2.122)$$

Примеры некоторых промышленно важных реакций, протекающих по механизму Элий–Ридила, приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Примеры реакций, протекающих по механизму Элий–Ридила

Процесс	Катализатор	Уравнение реакции
Окисление этилена до этиленоксида	Ag	$C_2H_4(г) + 0,5O_2^* \rightarrow C_2H_4O$
Восстановление CO_2 водородом	Ni	$CO_2(г) + H_2^* \rightarrow H_2O + CO$
Окисление аммиака	Pt	$NH_3(г) + 3/2O_2^* \rightarrow N_2 + 3H_2O$
Гидрирование циклогексена	Ni	$C_6H_{10}(г) + H_2^* \rightarrow C_6H_{12}$
Селективное гидрирование ацетилена	Ni или Fe	$C_2H_2(г) + H_2^* \rightarrow C_2H_4$

* Адсорбированный реагент

Рассмотренные нами два механизма наиболее простые. В литературе описаны сотни более сложных механизмов гетерогенно-каталитических реакций и соответствующие им кинетические уравнения. Таким образом, знание механизма реакции необходимо для вывода кинетического уравнения, а знание кинетики реакции – для расчета промышленного реактора.

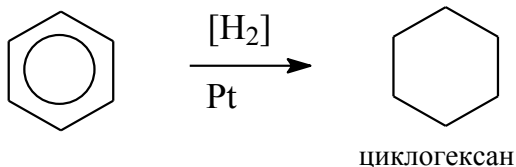
2.4 Ферментативный катализ

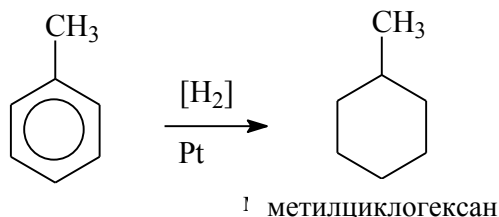
Ферменты – это белки с большой молекулярной массой, выполняющие роль катализаторов в живых организмах. Например, фермент химотрипсина – $C_{1105}H_{1732}O_{344}N_{300}S_{12}$. Ферментативный катализ имеет много общего с гетерогенным или гомогенным катализом, но при этом имеет ряд отличий, подчиняется общим закономерностям физики и термодинамики.

Общее у ферментативного и гетерогенного катализаторов: необходимость адсорбции субстрата на определенных активных частях катализатора-фермента. Общее ферментативного и гомогенного катализаторов: субстрат образует химические связи не с атомами поверхности катализатора, а с определенными группами молекулы фермента, такими как NH_2 , $COOH$, SH и т.д., отсутствие стадии десорбции продуктов реакции, стадии диффузии реагентов и продуктов, поэтому ферментативный катализ выделяют в отдельную самостоятельную группу.

Особенности ферментов. Для ферментов характерны следующие особенности:

1. *Высокая селективность*, заключающаяся в том, что каждый фермент способен ускорять только одну определенную реакцию. Для всех реакций, кроме ферментативных, селективность действия катализатора означает только *функциональную специфичность*, т.е. способность катализатора ускорять превращение большой группы субстратов (реагентов) данного гомологического ряда в однородные по составу продукты:





При этом не возникает даже вопроса о субстратной специфичности – способности катализатора ускорять превращение только одного из группы гомологов. С таким уровнем специфичности не сталкиваются нигде, кроме как в ферментативном катализе.

Ферменты проявляют *абсолютную субстратную специфичность* (катализируют превращение только одного субстрата или одной пары субстратов), проявляя инертность к остальным гомологам реагентов. Субстратную специфичность ферментов можно было бы рассмотреть как особое свойство ферментов. Но в составе изученных ферментов обнаружены только обычные каталитические группы, которые обладают функциональной специфичностью. Исследованиями доказано, что в ферментах, кроме каталитических участков, есть адсорбционные центры, обеспечивающие доступ к центру катализа только для избранных молекул субстратов. Это и позволяет сузить функциональную специфичность ферментов до субстратной.

2. *Ферменты проявляют каталитическую активность* в узкой области температур (40 – 60 °С), при 70 – 80 °С почти все ферменты необратимо разлагаются (денатурация белков при высоких температурах).

3. *Активность ферментов очень сильно зависит от pH среды.* Обычно эта область близка к нейтральной (при высокой щелочности или кислотности происходит необратимая денатурация ферментов).

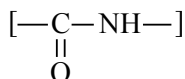
4. *Скорость биохимических реакций ферментов во много раз превосходит скорости химических реакций*, так как ферменты – более активные катализаторы.

Для оценки каталитической активности фермента в частности и катализаторов вообще часто используют термин «число оборотов» фермента. *Числом оборотов* называется количество молей субстрата, превращаемых в единицу времени одним молем фермента (или говорят, что это *молекулярная активность фермента*). За условную единицу количества фермента (*ферментную единицу*) принимают такое

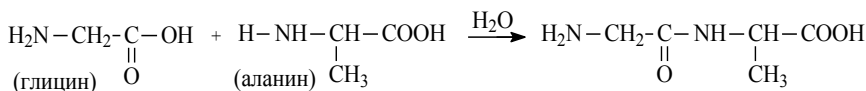
количество фермента, которое необходимо для превращения одного микромоля субстрата в 1 мин при стандартных условиях ($t = 25^{\circ}\text{C}$, при оптимуме рН и при субстратном насыщении).

Концентрацию фермента выражают в числе ферментных единиц на 1 мл раствора, а *удельную активность* – в числе ферментных единиц на 1 мг фермента.

Структура ферментов. Ферменты относятся к глобулярным белкам, имеющим четвертичную структуру. *Первичная структура* ферментов – полипептидные цепи, состоящие из аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями:



Например, представим образование дипептида при взаимодействии двух α -аминокарбоновых кислот – глицина и аланина



(аминоуксусная кислота) (аминопропионовая кислота)

глицин.аланин дипептид

Если полипептид образован тремя молекулами α -аминокислот, то он называется трипептидом и т.д. Макромолекула белка состоит из аминокислотных остатков, выстроенных по определенному коду.

Ферменты имеют большую молекулярную массу (порядка $10^4 - 10^7$ г-экв) и в основном представляют собой коллоидные растворы. Однако известны и кристаллические ферменты.

Вторичная структура ферментов – спирализация полипептидной цепи белковой молекулы за счет образования водородных связей.

Третичная структура фермента характеризует пространственную укладку скрученной полипептидной цепи. Получается при взаимодействии пептидных цепей за счет дисульфидных мостиков, гидрофобных взаимодействий, координационных связей.

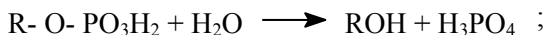
Четвертичная структура фермента – объединение нескольких независимых полипептидных цепей в одну глобулу.

Классификация ферментов. Ферменты классифицируют по характеру действия и строению.

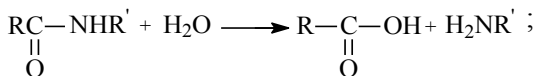
По характеру действия выделяют следующие группы ферментов:

1. *Ферменты гидролиза – гидролазы*, которые, в свою очередь, подразделяют:

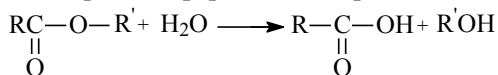
– на *фосфатазы* – ферменты реакций гидролиза эфиров фосфорной кислоты



– *протеолитические ферменты*, катализирующие гидролиз белков:



– *липазы и эстеразы* – ферменты гидролиза сложных эфиров



2. *Ферменты разложения (лиазы).*

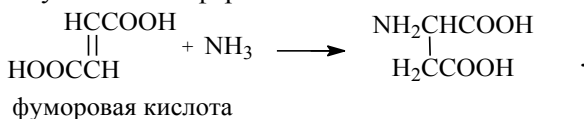
3. *Ферменты переноса:*

– *ферменты окисления – восстановления;*

– *трансферазы* – ферменты, катализирующие реакции, в которых происходит перенос различных групп: – NH₂ (*аминоферазы*), – CH₃ (*метилферазы*), – SH (*тиоферазы*) и т.д.

4. *Изомеразы* – ферменты, катализирующие реакции изомеризации.

5. *Лигазы (синтетазы)* – ферменты, катализирующие реакции присоединения с участием коферментов

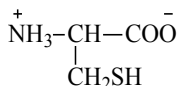


По строению все ферменты делят на две группы: *однокомпонентные и двухкомпонентные.*

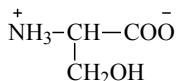
Однокомпонентные ферменты состоят исключительно из остатков α-аминокислот. В однокомпонентных ферментах активные центры – это группировки аминокислот, содержащие каталитически активные группы.

α- Аминокислоты, содержащие каталитически активные группы:

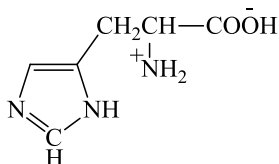
1. *Цистеин* содержит сульфгидрильную группу – SH



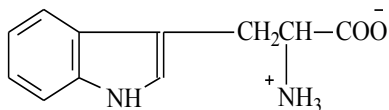
2. *Серин* содержит гидроксильную группу



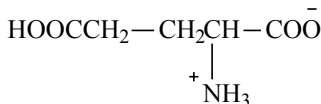
3. *Гистидин* содержит имидазольное кольцо



4. *Триптофан* содержит индольное кольцо

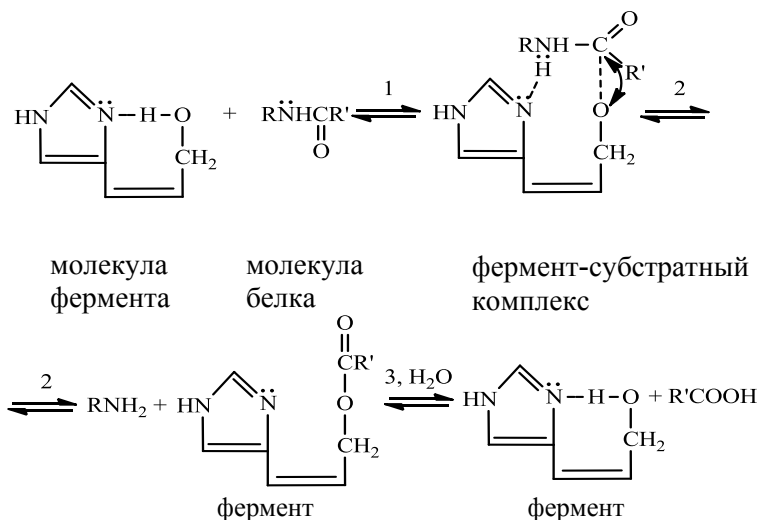


5. *Аспарагиновая кислота* содержит карбоксильную группу



Перечисленные аминокислоты наиболее часто участвуют в образовании активных центров однокомпонентных ферментов. Так, в молекуле *химотрипсина* – фермента, катализирующего гидролиз белков, активный центр образуют молекулы *гистидина* и *серина*.

Механизм расщепления пептидных связей белков в присутствии химотрипсина включает несколько стадий. На первой (1) стадии происходит координация молекулы белка на ферменте и образование фермент- субстратного комплекса. На второй (2) стадии внутри фермент-субстратного комплекса происходит разрыв связи, и часть молекулы белка в виде RNH_2 отщепляется, что сопровождается переносом ацильной группы на фермент. Третью (3) стадию называют переносом ацильной группы на воду, при этом фермент регенерируется:



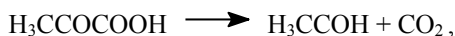
Двухкомпонентные ферменты содержат в молекуле небелковый фрагмент – *кофактор*, который является активным центром таких ферментов. В качестве кофактора выступают низкомолекулярные органические соединения небелковой природы, ионы и комплексы металлов.

Различают два типа кофакторов:

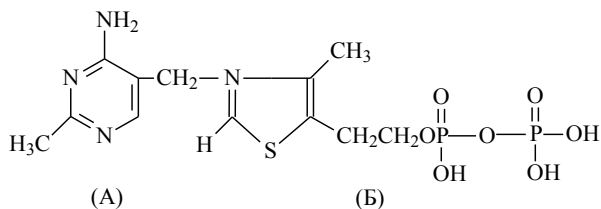
- простетические группы;
- коферменты.

Простетические группы – это *кофакторы*, которые связаны с одним и тем же ферментом в процессе каталитического акта и являются истинными катализаторами. При удалении такого кофактора из фермента оставшийся белок (акофермент) теряет свои каталитические функции, но при этом и активность удаленной простетической группы снижается на несколько порядков.

Например, в двухкомпонентном ферменте – пируватдекарбоксилазе, катализирующей реакцию декарбоксилирования пирувиноградной кислоты:

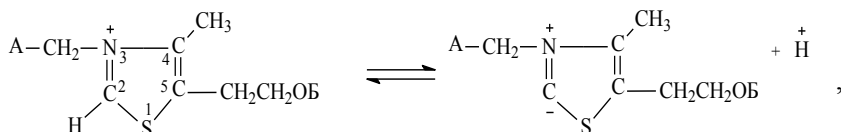


кофактором является производное витамина В1 – тиаминдифосфат, который имеет формулу



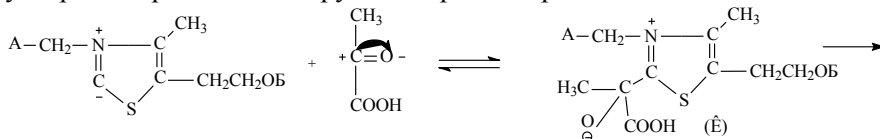
Тиоминдифосфат состоит из остатка дифосфорной кислоты (Б) и тиамина. В состав тиамина входят пиримидиновый (А) и тиазольный гетероциклические фрагменты.

Рассмотрим механизм декарбоксилирования пировиноградной кислоты. Предварительно упростим формулу кофактора следующим образом:

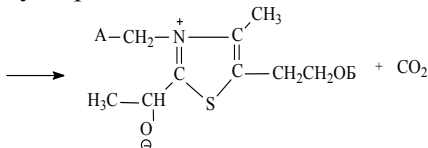


где А – производное пиримидина, В – остаток дифосфорной кислоты.

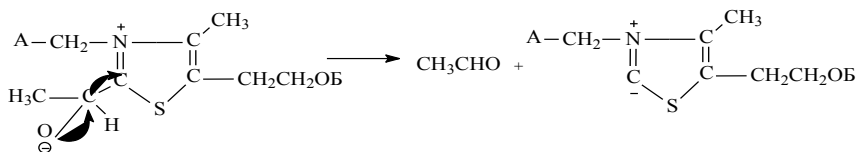
Углеродный атом С² легко отдает протон и образует карбанион, стабилизированный соседними атомами азота и серы. Реакция декарбоксилирования начинается с атаки карбанионным центром кофактора углерода карбонильной группы пировиноградной кислоты:



В комплексе (Е) связи расшатаны, легко разрываются, что приводит к отщеплению диоксида углерода:

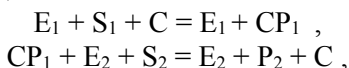


На следующей стадии выделяется ацетальдегид и регенерируется фермент (его кофактор):



Коферменты – это кофакторы двухкомпонентных ферментов, выполняющие в реакциях роль специализированных субстратов. Коферменты участвуют в полиферментных системах и связывают между собой несколько реакций и ферментов.

Это можно представить схемой



где E – фермент; S – субстрат; C – кофермент; P – продукт реакции. Схема показывает, что функция специализированного субстрата (C) заключается в переносе реакционноспособного промежуточного продукта (CP_1) от одного ферментативного процесса к другому.

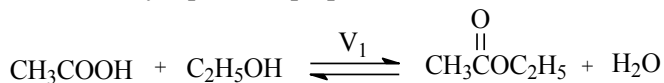
Наряду с двухкомпонентными ферментами, содержащими низкомолекулярные органические кофакторы, большое значение имеют ферменты с металлическими кофакторами (металлопротеиды), имеющие в своем составе различные ионы металлов: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , а также NH_4^+ .

Пространственный фактор каталитической активности ферментов. Рассмотренные ранее механизмы реакций, катализируемых ферментами, доказывают, что ферментативный катализ не имеет принципиальных отличий от обычных каталитических процессов, которыми возможно объяснить необычайно высокие скорости ферментативных реакций.

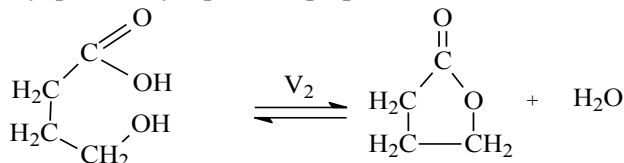
Для объяснения высокой каталитической активности ферментов в механизме катализа необходимо рассмотреть стадию связывания субстрата с ферментом. При этом существенную роль играют размеры высокомолекулярной молекулы фермента, так как именно вследствие фиксации на ферменте реагирующие участки молекул оказываются жестко закреплены в непосредственной близости друг от друга.

Влияние пространственного фактора на скорость химической реакции проследим на примере реакций этерификации, скорости которых в приведенном ряду возрастают в 10^6 раз:

1. Межмолекулярная этерификация:



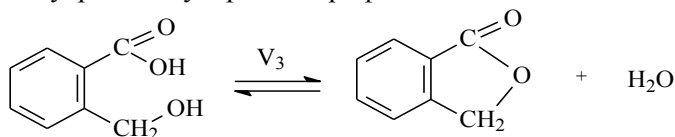
2. Внутримолекулярная этерификация:



γ-гидроксимасляная
кислота

лактон γ-гидроксимасляной
кислоты

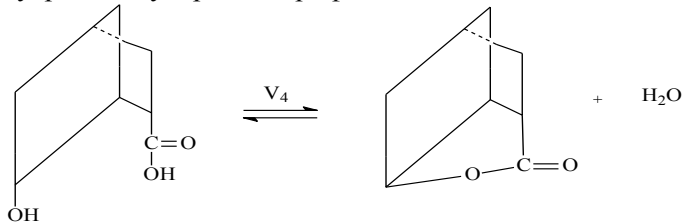
3. Внутримолекулярная этерификация:



о-гидроксиметилбензойная
кислота

лактон

4. Внутримолекулярная этерификация:



норборнан

Чтобы произошло взаимодействие в реакционной смеси (1), должны «найти» друг друга две достаточно активированные молекулы этанола и уксусной кислоты. При переходе к внутримолекулярному взаимодействию между гидроксильной и карбоксильной группами γ-гидроксимасляной кислоты (2) скорость реакции возрастает, потому что реагирующим группам не надо «искать» друг друга. Нужно, чтобы осуществилась конформация молекулы кислоты, выгодная для взаимодействия гидроксильной и карбоксильной групп. В случае использования ортогидроксиметильной бензойной кислоты (3) значительно увеличивается жесткость структуры (наличие бензольного кольца). Реагирующие группы фиксированы относительно друг друга, и ско-

рость взаимодействия между группами $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ возрастает в 300 раз.

Еще более жестко фиксированы и пространственно сближены реагирующие группы в производном норборнана (4), что и дает такой значительный эффект ускорения реакции. Если обозначить $V_1 = 1$, то $V_2 = 79$, $V_3 = 305$, $V_4 = 1027000$. Наблюдаемые эффекты ускорения реакции объясняются следующим:

- во-первых, происходит пространственное сближение реагирующих групп;
- во-вторых, увеличивается жесткость структуры исходной молекулы, что способствует лучшей ориентации реагирующих групп относительно друг друга.

Иммобилизация ферментов. Из всех известных катализаторов ферменты – самые мощные и эффективные, но в то же время самые нестойкие и хрупкие. С целью повышения их стабильности предложен способ закрепления ферментов на высокомолекулярных полимерных материалах – так называемых носителях. Этот процесс называют *иммобилизацией ферментов*.

Иммобилизация ферментов способствует повышению их устойчивости, увеличению срока хранения, облегчению отделения ферментов от продуктов реакции. Однако практическое использование закрепленных на носителях ферментов ограничено, так как иммобилизация нарушает четвертичную структуру белка, что отражается на эффективности катализа.

Для получения иммобилизованных ферментов используют носители трех типов: природные органические (полисахариды), синтетические полимеры, неорганические носители. К каждому из носителей (независимо от типа) предъявляют следующие требования:

- высокая химическая и биологическая устойчивость;
- большая активная поверхность;
- наличие активных групп по поверхности для образования ковалентной связи между ферментом и носителем.

В настоящее время ферментативный катализ широко используется в промышленности. Например, крупнотоннажные производства по гидролизу крахмала и целлюлозы до мальтозы или целлобиозы, в которых используются иммобилизованные ферменты (амилаза, глюкоамилаза), связанные с целлюлозными носителями (триацетатцеллюлозой). Ферментативный катализ очень перспективен и является развивающейся областью.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение процесса катализа.
2. Какие вещества называют ингибиторами?
3. Микрогетерогенный катализ.
4. Виды катализаторов по специфичности действия.
5. Виды катализаторов по составу.
6. Активность, селективность катализатора.
7. Преимущества и недостатки гомогенного катализа.
8. Общий и специфический кислотный катализ.
9. Общий и специфический основной катализ.
10. Пример электрофильно-нуклеофильного катализа
11. Каталитический цикл Старкса. Катализаторы межфазного переноса.
12. Обосновать перспективность использования комплексов переходных металлов в качестве катализаторов.
13. Активация молекул как стадия механизма металлокомплексного катализа
14. Близкое взаимодействие молекул как стадия механизма металлокомплексного катализа.
15. Катализаторы процессов гидроформилирования.
16. Катализаторы процессов карбонилирования.
17. Преимущества и недостатки гетерогенного катализа.
18. Виды гетерогенных катализаторов по механизму действия.
19. Явления физической и химической адсорбции.
20. Элементарные стадии гетерогенного каталитического процесса.
21. Виды и характеристика областей протекания гетерогенно-каталитического процесса.
22. Абсолютная субстратная специфичность ферментов.
23. Однокомпонентные ферменты, механизм катализа в их присутствии.
24. Виды кофакторов.
25. Иммобилизация ферментов: преимущества и недостатки.

3. ИНЖЕНЕРНЫЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

3.1. Аппаратурное оформление каталитических процессов

Каталитические процессы разнообразны и специфичны, что не может не отражаться на конструкции реакторов. Однако с развитием технического прогресса все в большей степени типизируются реакторы и все более четко классифицируются каталитические процессы и реакторы. Нами уже было рассмотрено деление каталитических процессов по ряду признаков (действие катализаторов, типы реакций и т.д.). Но существует еще ряд параметров, по которым классифицируют каталитические процессы и реакторы и которые оказывают существенное влияние на технологическое оформление процессов:

- тепловой эффект реакций;
- степень смешения исходных реагентов и продуктов реакции;
- температурный режим.

По *тепловому эффекту* процессы делятся на *экзо- и эндотермические*.

Экзотермические процессы, происходящие с выделением теплоты, характеризуются наличием оптимальной температуры, соответствующей максимальному выходу продукта. При постоянстве времени контакта реагентов с катализатором и концентрации исходных реагентов выход продукта при возрастании температуры сначала повышается, а затем вследствие смещения равновесия в сторону исходных веществ снижается, обязательно проходя через точку, соответствующую оптимальной температуре (рис. 3.1). В экзотермических процессах необходимы затраты теплоты на подогрев поступающих в реактор исходных реагентов до температуры зажигания катализатора (температура, при которой катализатор начинает работать). Следовательно, весьма важно применять активные катализаторы с низкой температурой зажигания.

Эндотермические процессы характеризуются монотонным возрастанием выхода продукта при повышении температуры (если не возникают побочные реакции). Поступающие реагенты необходимо нагревать так, чтобы компенсировать эндотермический эффект (потери теплоты). В эндотермических процессах поступающие реагенты необходимо нагревать так, чтобы компенсировать эндотермический эффект (потери теплоты).

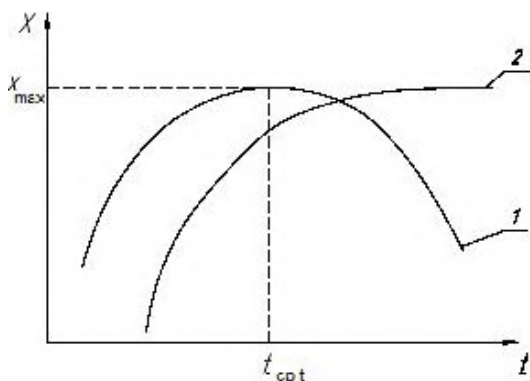


Рис. 3.1. Зависимость выхода продукта от температуры для экзо- и эндотермического процессов:

X_{max} – выход продукта; t – температура; 1 – кривая экзотермического процесса; 2 – кривая эндотермического процесса

По степени смешения исходных веществ с продуктами реакции различают режимы идеального вытеснения и полного смешения, а также режимы неполного смешения, характерные для производственных реакторов.

Режим идеального вытеснения характеризуется таким ламинарным течением потока реагентов, при котором любой элемент объема движется по высоте аппарата параллельно другим элементам, не смешиваясь с предыдущими и последующими элементарными объемами. Время контактирования с катализатором для всех молекул одинаково, температура и концентрации реагентов меняются по высоте слоя катализатора. К режиму идеального вытеснения приближается процесс в производственных аппаратах с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора при значительной высоте слоя ($H:D_a \geq 2$, где D_a – диаметр аппарата) и не очень больших линейных скоростях потока исходных реагентов ($\omega < 1 \text{ м/с}$).

Режим полного смешения характеризуется турбулентным течением потока реагентов, при котором любой элементарный объем мгновенно перемешивается со всем содержимым реактора. Время контактирования с катализатором отдельных молекул может изменяться от 0 до ∞ . Температура и концентрации реагентов во всем реакционном объеме постоянны.

К режиму полного смешения приближаются каталитические процессы в реакторах взвешенного (кипящего) слоя при небольших

высотах ($H < 1\text{ м}$) катализаторного слоя и высоких скоростях потока исходных реагентов.

Таким образом, зависимость выхода продукта X и концентрации исходного вещества C от времени контактирования с катализатором можно представить в виде графиков (рис. 3.2). В реальных производственных аппаратах неполного смешения кривые X и C занимают промежуточное положение между кривыми a и b , представленными на рис. 3.2.

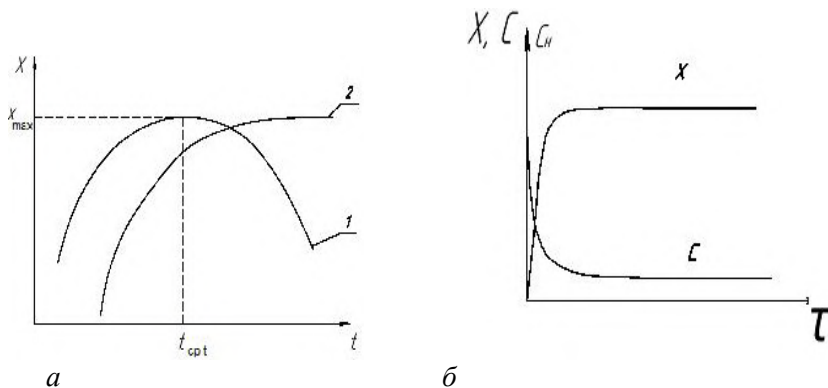


Рис. 3.2. Зависимость выхода продукта X и концентрации исходного вещества C от времени контактирования с катализатором:
 а – для процессов идеального смешения; б – для процессов идеального вытеснения

По температурному режиму процессы и соответствующие им реакторы делятся на адиабатические, изотермические и политермические.

Адиабатические процессы происходят без отвода (или подвода) теплоты из слоя катализатора при ламинарном потоке реагентов, текущем по принципу идеального вытеснения.

Изотермические процессы протекают при постоянной температуре во всем слое катализатора. Приближение к изотермичности слоя катализатора может быть достигнуто:

- за счет непрерывной компенсации теплового эффекта реакции;
- малых тепловых эффектов реакции, концентрации исходного вещества или степени превращения, т. е. когда температура в слое может выравниваться за счет теплопроводности катализатора;
- перемешивания реагентов и катализатора.

В аппаратах кипящего слоя температурный режим близок к изотермическому.

Политермические процессы – процессы, в которых тепловой эффект реакции компенсируется за счет подвода или отвода теплоты. В пределе при полной компенсации теплового эффекта реакции за счет подвода или отвода теплоты политермические процессы переходят в изотермические. Политермические процессы осуществляются в трубчатых контактных аппаратах, при этом катализатор может быть расположен в трубах или в межтрубном пространстве.

Типы контактных аппаратов. Большую часть вырабатываемых катализаторов применяют в настоящее время для ускорения реакций в газовой (паровой) среде.

Каталитические процессы в газах проводят при самых различных параметрах технологического режима и соответственно при разнообразных требованиях к физическим свойствам применяемых катализаторов: прочности, пористости, термостойкости и т.д.

Каталитические процессы в газах с использованием твердых катализаторов проводят в контактных аппаратах:

- поверхностного контакта (трубы или сетки, выполненные из катализатора);
- с фильтрующим (неподвижным) слоем катализатора;
- с взвешенным слоем катализатора;
- с движущимся катализатором.

• *Контактные аппараты поверхностного контакта* с размещением катализаторов в виде труб или сеток, через которые пропускается газ, представлены на рис. 3.3. При поверхностном контакте активная поверхность катализатора невелика. Поэтому аппараты такого типа применяют для быстрых экзотермических реакций на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих высокий выход продукта. Подогрев газа до температуры зажигания катализатора производится в самом аппарате за счет тепла раскаленных сеток. Время контакта газа с катализатором – тысячные доли секунды (например, окисление метанола на медных или серебряных сетках).

Эти же процессы, но на менее активных (но более дешевых) катализаторах проводят в аппаратах с фильтрующим слоем катализатора.

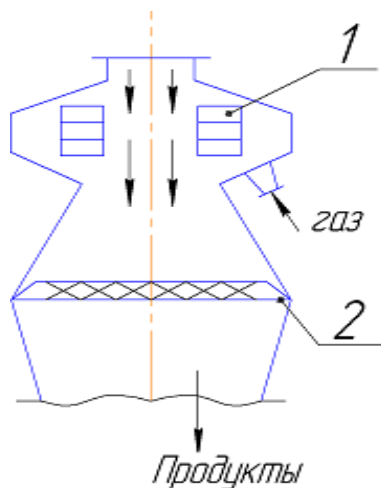


Рис. 3.3. Контактный аппарат поверхностного контакта:
1 – фильтры картонные; 2 – сетки из катализатора

- *Аппараты с фильтрующим слоем катализатора.* В этих аппаратах слой или несколько слоев катализатора неподвижно лежат на решетчатой опоре или загружены в трубы, и через неподвижный слой пропускается смесь реагирующих газов в режиме, близком к идеальному вытеснению (рис. 3.4). Количество загруженного катализатора, высота и число слоев зависят от активности катализатора, характера реакции, условий теплообмена. Чем активнее катализатор и больше скорость реакции, тем меньше катализатора нужно загружать и тем меньше высота слоя катализатора.

Поддержание оптимального температурного режима – наиболее сложная задача при разработке контактных аппаратов. Особенности конструкции контактных аппаратов зависят в основном от приемов подвода и отвода тепла.

Контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора классифицируют по способам подвода или отвода тепла:

Аппараты с периодическим отводом и подводом тепла, применяемые для эндотермических каталитических процессов, имеющие один слой катализатора. Принцип их работы заключается в том, что в аппарат попеременно подают то реагирующие вещества, то теплоноситель (топочные газы, пар и т.д.).

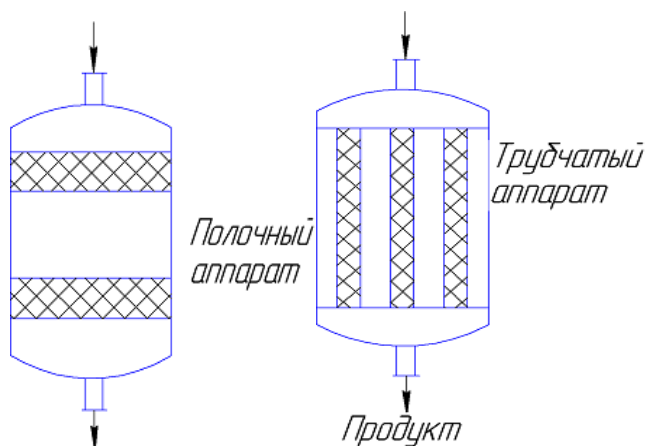


Рис. 3.4. Аппараты с фильтрующим слоем катализатора

Аппараты с внешними теплообменниками. В таких аппаратах теплообмен производится между стадиями контактирования для поддержания оптимального температурного режима. Это каскад контактных аппаратов, в которых происходит несколько ступеней контактирования реагирующей смеси с катализатором. При выходе из каждого аппарата реакционная масса проходит теплообменник и с определенной температурой подается на следующую стадию контактирования (рис. 3.5).

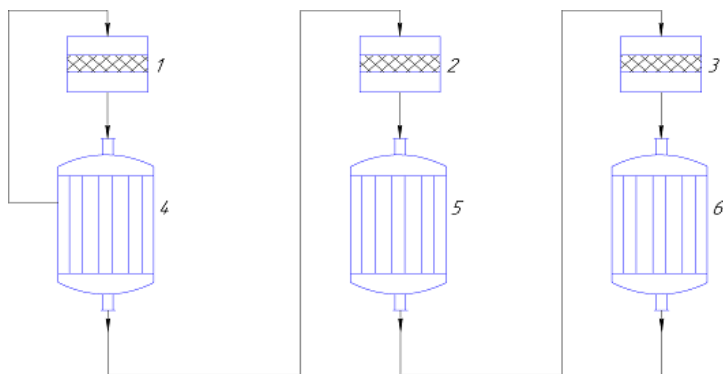


Рис. 3.5. Каскад реакторов:

1, 2, 3 – контактные аппараты; 4, 5, 6 – внешние теплообменники

Аппараты с внутренними теплообменниками можно подразделить на полочные (рис. 3.6) и трубчатые.

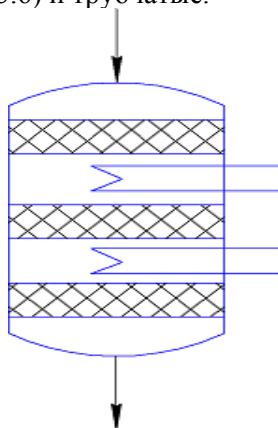


Рис. 3.6. Полочный аппарат с внутренними теплообменниками

В полочных (ступенчатого отвода тепла) аппаратах подогрев или охлаждение газа между слоями катализатора, лежащими на полках, производится в самом аппарате с использованием различных способов охлаждения. В аппаратах такого типа высота катализаторного слоя увеличивается по ходу газа, а высота теплообменников уменьшается, так как по мере возрастания общей степени превращения скорость реакции снижается и соответственно уменьшается количество выделившегося тепла.

Трубчатые (с непрерывным отводом или подводом тепла) аппараты используются и для экзо-, и для эндотермических реакций. Газ и хладагент поступают в аппарат противотоком, происходит непрерывный теплообмен в процессе реакции.

Аппараты с комбинированием нескольких приемов теплообмена. Все контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора обладают недостатками, присущими неподвижному слою катализатора:

- в фильтрующем слое можно использовать только крупные зерна катализатора (не менее 4–6 мм), так как при более мелких зернах резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя, внутренняя поверхность крупнозернистого катализатора мало используется, что существенно снижает производительность катализатора;

- зерна неподвижного катализатора спекаются, что снижает каталитическую активность катализатора;

– невозможен интенсивный отвод тепла из неподвижного катализатора и равномерное распределение температур по сечению неподвижного слоя, даже в трубчатых аппаратах средняя часть труб может перегреваться, что тоже снижает активность катализатора;

– в аппаратах с неподвижным слоем катализатора невозможна его непрерывная регенерация, необходимая для многих процессов органической технологии;

• *Аппараты со взвешенным слоем катализатора (рис. 3.7).*

Принцип взвешенного слоя устраняет перечисленные недостатки фильтрующего слоя. В аппаратах со взвешенным слоем применяются мелкозернистые катализаторы (d частиц 0,5–2,0 мм). По степени перемешивания твердой и газовой фаз взвешенный слой близок к модели полного перемешивания. Вследствие непрерывного движения твердых частиц тепло переносится конвекцией, и внутри кипящего слоя температура выравнивается.

Коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообменника очень велик. Поэтому возможен интенсивный отвод или подвод тепла без перегревов и затухания катализатора. Аппараты с взвешенным слоем катализатора работают в изотермическом режиме, так как теплообменники находятся внутри кипящего слоя.

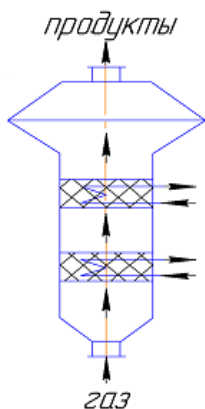


Рис. 3.7. Аппарат со взвешенным слоем катализатора

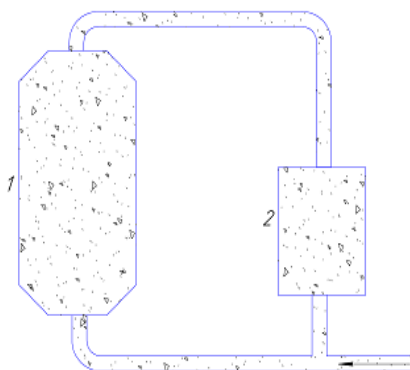


Рис. 3.8. Аппарат с движущимся катализатором:

1 – контактный аппарат кипящего слоя; 2 – регенератор

Важнейшее *преимущество* взвешенного слоя – повышение производительности катализатора за счет уменьшения размеров частиц и интенсивного использования внутренней поверхности катализатора. *Недостаток* – истирание зерен катализатора.

• *Аппараты с движущимся катализатором* (рис. 3.8). Такие аппараты применяются в процессах, где требуется непрерывная циркуляция катализатора между реактором и регенератором. Например, в процессе парофазного крекинга нефтепродуктов.

Особенности ведения гетерогенно-каталитических жидкофазных процессов. Твердые катализаторы в жидкой среде применяют реже, чем в газовой. Однако в органической технологии имеется ряд крупнотоннажных процессов гидрирования, окисления и полимеризации в жидкой фазе на твердых катализаторах. Классификация и закономерности процессов в газовой фазе на твердых катализаторах в основном аналогичны и для жидкофазных процессов, но с учетом их специфики:

- скорость некаталитических реакций в жидкой фазе в десятки тысяч раз выше, чем в газах, а коэффициент молекулярной диффузии во столько же раз меньше, чем в газах, поэтому эффективность применения катализаторов в жидкой фазе меньше, чем в газовой;

- при катализе в жидкой фазе обязательно интенсивное перемешивание для снятия внешнедиффузионного торможения (используют аппараты с мешалками, работающие по модели полного смешения);

- для увеличения поверхности контакта в жидкой среде применяют мелкодисперсные непористые катализаторы, однако при этом осложняется выделение катализатора из жидкой массы (центрифугирование, фильтрование, отстаивание) после каталитического реактора;

- обычно реагенты находятся в растворителе, который может влиять на катализатор (возможное растворение компонентов катализатора в растворителе, вероятность адсорбции растворителя на катализаторе);

- повышение температуры как средство интенсификации катализа в жидкофазных процессах используют реже, чем в газовых, так как это вызывает резкий рост парциального давления компонентов и, как следствие, необходимость применения дорогостоящих автоклавов.

Периоды работы катализаторов в промышленных реакторах. Выделяют 4 периода в работе катализатора в условиях реального реактора:

1) *Период созревания.* Активность свежеприготовленной контактной массы очень низка, она постепенно возрастает в условиях катализируемого процесса (Т, растворитель, наличие исходных и целевых продуктов реакции). Продолжительность этого периода для разных катализаторов колеблется от нескольких минут до нескольких суток.

2) *Период постоянной активности.* Продолжительность периода для различных процессов колеблется от нескольких минут до нескольких лет и во многом определяет аппаратное оформление каталитического процесса. Так, для аппаратов со стационарным слоем катализатора период постоянной активности может длиться от нескольких часов (каскад реакторов) до нескольких лет, для аппаратов с движущимся слоем катализатора продолжительность этого периода составляет от нескольких секунд до нескольких минут.

3) *Период падения активности.* Причины падения активности: блокировка, отравление, механическое разрушение и др. Эксплуатацию катализатора в это период проводят, постепенно повышая температуру до максимально возможной и снижая скорость подачи сырья до минимально допустимой.

4) *Период восстановления активности.* Это период регенерации катализатора, если она возможна.

3.2. Технологические основы производства катализаторов

Основные требования к катализаторам при эксплуатации в промышленных реакторах. Выбор катализатора для того или иного процесса определяется как химическим составом, так и его технологическими и экономическими характеристиками. Катализаторы должны иметь надлежащую активность, избирательность, стабильность в работе, малую чувствительность к перегревам, легко регенерироваться, быть механически прочными и т.д.

• *Активность контактных масс.* Каталитическая активность характеризуется изменением скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. В зависимости от условий и поставленных задач активность выражают энергией активации, разностью скоростей реакций и отношением констант скоростей каталитической и некаталитической реакций.

Для сравнения активности катализатора в какой-либо реакции при различных условиях используют в качестве меры активности интенсивность процесса на данном катализаторе, выражаемую количеством продукта G_n , получаемым за 1 ч с единицы объема катализатора V :

$$A = \frac{G_n}{V\tau}; \quad (3.1)$$

Количество продукта можно также отнести к единице массы катализатора G_n или работающей поверхности S , в последнем случае получают удельную активность

$$A = \frac{G_n}{G_{кат}\tau}, \quad (3.2)$$

$$A_{уд} = \frac{G_n}{S\tau} = \frac{G_n}{S_{уд}v\tau}, \quad (3.3)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность, m^2 на 1 м^3 катализатора.

Сравнение активности различных катализаторов в данном каталитическом процессе при избранных стандартных условиях $[C, t, P, \omega, t = const]$ часто проводят по степени превращения основного исходного вещества x . Каталитическая активность при любом ее выражении определяется свойствами всей взаимодействующей системы, включающей катализатор и реакционную смесь.

Активность катализатора для процессов, протекающих в кинетической области, соответствует его активности в химической реакции. Когда скорости химических и диффузионных стадий каталитического процесса сопоставимы, активность катализатора уже не соответствует его активности в химической реакции и является функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора:

$$A = f(C_{кат}, C_a, C_u \dots C_n, C_{прим}, T, P, S_{уд}, d_3, r_3, w, M_u, M_n),$$

где $(C_{кат}, C_a, C_u, C_n, C_{прим})$ – концентрации соответственно катализатора, активатора, исходных веществ, продукта, примесей; T – температура; P – давление; $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора; d_3 – средний диаметр зерна; r_3 – эквивалентный радиус пор; w – линейная скорость потока реагентов; M_u, M_n – молекулярные массы исходных веществ и продукта.

Влияние *концентрации катализатора* на его активность (на скорость процесса) описывается кинетическим уравнением

$$r = kC_{исх.р} C_{кат}^m, \quad (3.4)$$

где m – коэффициент, уменьшающийся от 1 до 0 с возрастанием избытка катализатора. С увеличением $C_{кат}$ скорость процесса растет, но существует такая концентрация $C_{изб}$ катализатора, при которой количество катализатора в реакции перестает влиять на скорость каталитического процесса, так как $C_{кат}^m = 1$ (при $m = 0$).

Повышение *концентрации продукта* C_p обычно тормозит общую скорость процесса, так как увеличивается поверхность катализатора, занятая продуктом. Сильное повышение концентрации продукта для некоторых реакций приводит к отравлению катализатора. Повышение *концентрации примесей* $C_{прим}$ всегда снижает скорость реакции. Незначительное содержание контактных ядов вызывает падение активности в несколько раз.

Влияние *температуры среды* T на скорость процессов, протекающих в кинетической области, описывается уравнением Аррениуса

$$k_r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.5)$$

где k_r – const скорости процесса. В диффузионной области константа скорости процесса является функцией коэффициента диффузии: $k_r = f(D)$.

Молекулярная диффузия зависит от температуры:

$$D = aT^n. \quad (3.6)$$

где a – коэффициент пропорциональности; $n = 1,5-2,2$ (в зависимости от того протекает процесс в газовой или жидкой фазе).

• *Структурные характеристики катализатора* $(S_{уд}, d_3, r_3)$.

Влияют на его активность очень сильно. Их совокупное воздействие показано на рис. 3.9. Горизонтальные части линии соответствуют кинетической области, кривые участки критических диаметров – переходу от кинетической к диффузионной областям, наклонные – внутридиффузионной. При малых размерах зерен катализ протекает в кинетической области:

$$A = a_3 S_{уд}, \quad (3.7)$$

где a_3 – коэффициент, зависящий от параметров функций.

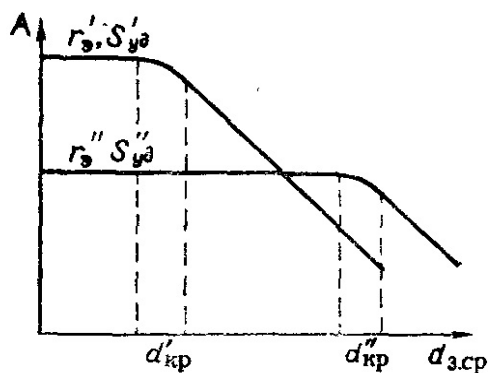


Рис. 3.9. Зависимость активности катализатора от размера зерен при разных размерах пор ($r'_g < r''_g$; $S'_{y0} < S''_{y0}$)

Для монодисперсных катализаторов

$$S_{y0} = \frac{a_4}{r_g^m}, \quad (3.8)$$

где $m \approx 1$. Поэтому в кинетической области более активны тонкопористые катализаторы. При увеличении размера зерна внутридиффузионное торможение для тонкопористых катализаторов (r'_g) начинается раньше, чем для крупнопористых (r''_g) – см. рис. 3.9. Во внутридиффузионной области более высокую активность могут проявлять крупнопористые катализаторы, так как

$$A = a_5 r_g^m. \quad (3.9)$$

Увеличение линейной скорости потока w , приводит к уменьшению и затем к полному снятию внешнелиффузионных торможений, т.е. к увеличению активности только во внешнелиффузионной области. Однако одновременно снижается движущая сила процесса (ΔC) вследствие осевого перемешивания исходных веществ с продуктами реакции.

Избирательность (селективность) действия катализатора имеет весьма большое значение для большинства каталитических процессов органической технологии, в которых термодинамически возможен ряд последовательных и параллельных реакций. Выход целевого продукта повышают не только подбором наиболее селективного катализатора, но и регулированием других параметров технологического режима.

Температура зажигания катализатора – это минимальная температура, при которой катализатор начинает работать. Данная характеристика катализатора особенно важна для реакторов с неподвижным слоем, так как в эти аппараты нельзя подавать реагенты при температурах ниже температуры зажигания, поскольку это вызывает постепенное охлаждение всего слоя и прекращение работы реактора. Поэтому в аппаратах с фильтрующим слоем стараются использовать катализаторы с невысокой температурой зажигания, чтобы снизить расход энергии на подогрев исходных реагентов.

Для реакторов с взвешенным слоем эта характеристика катализатора не так важна, поскольку коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообмена в десятки раз выше, чем для фильтрующего слоя. Поэтому возможен интенсивный отвод и подвод тепла из слоя без опасения «затухания» или перегрева катализатора. В связи с этим отпадает необходимость подогрева поступающих реагентов до температуры зажигания катализатора, так как подогрев легко осуществляется при поступлении в слой за счет его высокой теплопроводности. В процессе старения катализатора температура зажигания возрастает.

Термостойкость катализатора. При эксплуатации в течение длительного времени имеет особенно большое значение, так как может происходить нарушение химического состава, огрубение структуры зерен и даже спекание. Внешним признаком спекания катализатора является уменьшение размеров зерен, приводящее к сокращению пористости и увеличению плотности. Сущность явления заключается в самопроизвольном заполнении веществом свободного пространства внутри зерен и между ними при длительном воздействии высоких температур.

Теплопроводность зерен катализатора имеет большое значение, так как способствует выравниванию температуры в слое и уменьшению диапазона температур Δt адиабатических процессов. В процессах с большим тепловым эффектом желательно применять теплопроводный катализатор для устранения местных перегревов, приводящих к понижению выхода продукта, химическим потерям исходных веществ, уменьшению активности контактной массы. В эндотермических процессах крупнозернистый катализатор с низкой теплопроводностью может снизить активность вследствие прекращения активированной адсорбции в глубине зерна, капиллярной конденсации паров реагентов в порах, изменения химического состава и т.д. По-

вышенная теплопроводность зерен особенно важна для трубчатых аппаратов с отводом (или подводом) теплоты непосредственно от слоя катализатора.

Прочность зерен катализатора должна обеспечивать его эксплуатацию в промышленном реакторе в течение нескольких лет. В неподвижном слое катализатор теряет прочность вследствие изменения температур, эрозии газовым или жидкостным потоком реагентов, давления слоя вышележащих зерен, достигающего в трубчатых и шахтных реакторах высоты 5 м. В реакторах с взвешенным слоем катализатора и с движущимся катализатором под прочностью понимают прежде всего износоустойчивость зерен при ударах и трении их друг о друга, о стенки реактора и теплообменных элементов.

Износоустойчивость зерен для взвешенного слоя обеспечивается прочностью материала зерен, малой их плотностью, сфероидальностью, макрогладкой поверхностью, малыми размерами зерна. Нормы истирания и уноса катализатора в виде пыли из реактора составляют для катализаторов кипящего слоя обычно 1–3 % в месяц, для обычных (средних по прочности) гранул катализаторов неподвижного слоя в условиях взвешивания – более 10 % в месяц.

Стойкость катализатора к действию возможных контактных ядов – один из важнейших критериев при сравнении различных катализаторов, пригодных для данной реакции.

Малая стоимость катализатора. Снижение себестоимости катализатора достигается в основном заменой дорогостоящих металлов (Pt, Ag), входящих в состав контактных масс, менее активными, но более дешевыми (оксиды железа, хрома, ванадия).

Состав промышленных контактных масс. Современные промышленные катализаторы большей частью представляют собой многокомпонентные и многофазные системы. Поэтому их часто называют *контактными массами*. В состав различных контактных масс входят в определенных сочетаниях соединения почти всех элементов, которые могут быть представлены в виде элементарной формы (металлические катализаторы, активные угли), в виде простых соединений (оксиды, сульфиды, галогениды), в виде сложных соединений (комплексы металлов с органическими лигандами, соединения белковой природы – ферменты). Сложность состава может быть следствием трех причин: *промотирования* (модифицирования); применения в качестве катализаторов *смеси нескольких активных веществ*; использования *катализаторов на носителях*.

• *Промотированные катализаторы.* Промотором (активатором) называют добавку к катализатору небольшого количества другого вещества, которое может быть само по себе каталитически неактивным в отношении данной реакции, но сильно повышает активность катализатора. Некоторые добавки (промоторы, модификаторы) могут изменять не только активность, но и избирательность контактной массы, влиять на стабильность работы, термическую устойчивость, т.е. модифицировать свойства катализатора в нужную сторону.

Различают несколько видов модификаторов по механизму их действия:

– электронные промоторы – механизм их действия сводится к изменению электронных состояний в кристалле катализатора (например, повышение активности медного катализатора введением небольших количеств никеля);

– фазовые модификаторы – способствуют образованию или сохранению в катализаторе фазы, обладающей наибольшей активностью (в медно-хромовых катализаторах гидрирования оксид хрома препятствует полному восстановлению CuO в неактивную Cu);

– структурные модификаторы – стимулируют пористую структуру контакта, которая без модификаторов может быть нарушена вследствие спекания.

Повышение активности катализатора зависит от количества активатора. Существует оптимальная концентрация активатора, соответствующая наивысшей активности катализатора. Избыток активатора может вызвать экранирование собственно катализатора в зернах контактной массы.

• *Смешанные контактные массы.* Отличаются от промотированных тем, что добавки к основному компоненту вводятся в соизмеримых количествах, и являются каталитически активными в отношении данной реакции. Причины, по которым смешанные катализаторы обладают большей активностью и лучшими свойствами, чем однокомпонентные:

– компоненты смешанного катализатора в процессе его формирования могут реагировать между собой с образованием нового, более активного соединения (например, железомолибденовый катализатор окисления метанола представляет собой молибдат железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, получающийся в результате взаимодействия оксида молибдена и железа);

- повышение активности может быть следствием образования твердого раствора одного компонента в другом или их сплава;

- повышенная активность смешанных контактов может быть объяснена тем, что каталитическая реакция протекает на границе раздела фаз и на нее влияют различного типа поверхности.

Катализаторы на носителях – наиболее распространенный тип сложных контактных масс. В них активная составляющая наносится на носитель (трегер) – термостойкое, инертное, пористое вещество, которое составляет большую часть контактной массы.

С применением носителя увеличивается работающая поверхность катализатора за счет создания пористой структуры катализатора, изменяются прочность катализатора, его термостойкость и теплопроводность, уменьшается стоимость, в некоторых случаях повышается активность катализатора за счет взаимодействия с собственно каталитическим веществом. При выборе носителей следует учитывать:

- химический состав носителя;
- пористость структуры носителя;
- физические свойства поверхности (температура, теплопроводность);
- количество и концентрацию активных веществ, которые могут быть распределены на поверхности носителя;
- селективную поверхность носителя.

Пористая структура контактных масс. Пористая структура является одной из основных характеристик катализаторов. Как правило, твердые катализаторы пронизаны лабиринтом пор, которые образуют внутреннюю поверхность, составляющую десятки и сотни квадратных метров на грамм катализатора. Пористая структура катализатора включает в себя ряд характеристик: радиус пор r , их объем v и поверхность S .

Большинство адсорбентов и катализаторов по характеру их пористой структуры можно разделить на два типа:

- катализатор губчатой структуры;
- ксерогели (глобулярной, корпускулярной структуры).

Катализатор *губчатой структуры* представляет собой сплошное твердое тело, пронизанное конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами, образовавшимися при выделении из этого тела летучих или растворимых продуктов в результате сушки или обработки агрессивными жидкостями и газами (выщелачивание, обжиг и т.д.).

Пористая структура *ксерогелей* описывается глобулярной (или корпускулярной) моделью, согласно которой твердое вещество состоит из соприкасающихся или сросшихся частиц, поры представляют собой пустоты между ними.

Благодаря успехам электронной микроскопии было установлено, что большинство катализаторов имеют глобулярное (корпускулярное) строение. В глобулярных системах определяющими являются два главных параметра – размер глобул и плотность упаковки. Их изменения определяют наблюдаемое многообразие пористых структур. Измеряемые характеристики пористого тела (удельная поверхность, объем и размер пор), а также различные свойства (адсорбционные, диффузионные, механические и др.) являются функцией этих двух параметров.

Плотность упаковки численно выражают *пористостью* – долей объема пор в общем объеме пористого тела:

$$\varphi = \frac{v}{v + v_2}, \quad (3.10)$$

где v , v_2 – объем пор и глобул соответственно.

Пористые катализаторы классифицируются не только по характеру их пористой структуры (по геометрии пор), но и по *размерам пор*. Выделяют пористые тела:

- с микропорами размером до 2 нм;
- мезопорами размером 2–50 нм;
- с макропорами размером больше 50 нм.

Пористость катализаторов формируют различными способами в зависимости от типа структуры, которую необходимо получить (губчатая или глобулярная).

При формировании *губчатой* пористой структуры сплошное твердое тело подвергают обработке агрессивными жидкостями или газами, затем обжигу. В результате этого из тела выделяются летучие или растворимые продукты с образованием пор.

Глобулярные структуры образованы частицами, расположенными определенным образом. Проблема получения катализатора с заданной пористостью может быть сведена к образованию первичных частиц нужного размера, упакованных определенным способом. Формирование частиц нужного размера и их определенная упаковка осуществляется на той стадии приготовления катализатора, когда исходные компоненты находятся в подвижном состоянии (растворы, рас-

плавы, золи). Например, изменением концентрации и pH растворов, золь можно регулировать размер глобул и пор: при низких значениях pH получают высокоразвитые поверхности (глобулы небольшого размера), при увеличении pH глобулы коагулируют в агрегаты, что обуславливает снижение пористости.

Существует ряд методов модифицирования (изменения) сформированной глобулярной пористой структуры:

1) *Метод геометрического модифицирования*, приводящий к росту частиц, сглаживанию их поверхности и получению весьма однородных пор. Это достигается при обработке паром и прокаливании. При прокаливании (например, алюмосиликатов) удельная поверхность катализатора сокращается пропорционально уменьшению объема пор. При обработке паром объем пор уменьшается медленнее, чем удельная поверхность катализатора, и размеры пор резко увеличиваются.

1) *Метод физико-химической модификации* макроструктуры носителей, заключающийся в пропитке носителя раствором химического модификатора (соли ванадия, соли фосфорной кислоты) с последующим прокаливанием этого носителя при определенной температуре в течение определенного времени. В результате этого происходит трансформация макроструктуры носителя (изменяется его пористость). Причем структурные преобразования необратимы, т.е. на модифицированный носитель затем можно наносить необходимый катализатор.

Таким образом, известные механизмы формирования и модификации макроструктуры носителей и катализаторов способствуют сознательному поиску путей управления структурой катализаторов.

3.3. Производство контактных масс

Качество катализаторов определяет основные показатели химических производств, использующих контактные массы: выход продукта, интенсивность процесса, длительность непрерывной работы реакторов. Даже при известной рецептуре выпуск катализатора требуемого состава является сложной задачей, не говоря уже о разработке и выпуске новых образцов. Поэтому для успешного развития производства контактных масс необходимы глубокие научные исследования. Для получения катализатора заданного состава, структуры и прочности необходимо строжайшее сохранение соотношения исходных компонентов, отсутствие в них примесей, соблюдение технологических параметров (температуры, давления, концентрации и т.д.).

Основные этапы производства контактных масс. Производство контактных масс осуществляется в несколько этапов.

1 этап. Получение исходного материала, который обычно, кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, содержит вещества, подлежащие удалению.

2 этап. Выделение соединения, которое является собственно катализатором. Из исходного материала различными способами (термическим разложением, выщелачиванием) удаляют лишние вещества. Например, для производства катализатора Al_2O_3 исходным материалом является гель $\text{Al}(\text{OH})_3$, из которого термическим разложением получают оксид алюминия, удаляя при этом воду:



3 этап. Изменение состава катализатора – введение всевозможных добавок.

Исходное сырье для приготовления контактных масс должно удовлетворять определенным требованиям:

- *однородность химического состава*, определяемая в первую очередь постоянством химического состава сырья, размером частиц в нем, влажностью, способом и продолжительностью перемешивания исходных составляющих, а также условиями транспортировки и хранения сырья;

- *постоянство фазового состава сырья*. Фазовый состав может влиять на пористую структуру катализатора. Например, оксид алюминия, полученный из байерита (тригидратная форма $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), имеет большую удельную поверхность и меньший диаметр пор, чем оксид алюминия, полученный из бемита (моногоidratная форма $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

- *отсутствие вредных примесей в сырье*. Некоторые вещества в очень незначительных количествах сильно уменьшают активность и избирательность катализатора. Основное количество нежелательных примесей находится в сырье. Практически допустимая степень загрязнения может колебаться в широких пределах по различным примесям в сырье – нормы загрязнения сырья в отношении безвредных примесей могут быть менее строгими, нежели для примесей, являющихся каталитическими ядами. Например, серебряные катализаторы окисления этилена до оксида этилена очень чувствительны к содержанию серы. Ванадиевые же катализаторы окисления ароматических уг-

леводородов практически нечувствительны к большим дозам серы и ее соединений.

Другой возможный источник примесей – техническая вода, используемая для растворения, разбавления, промывки и т.д. При особо важных операциях в ряде производств используют очищенную или даже дистиллированную воду. Важен выбор материала оборудования, на котором готовят катализатор. Аппаратура должна быть антикоррозионной, не должна образовывать окалину. Нецелесообразно применять в производстве катализаторов особо чистые сорта сырья, так как дополнительная очистка очень удорожает и без того дорогостоящие процессы производства катализаторов;

– *возможно меньшая стоимость сырья.*

Основные процессы в производстве катализаторов. Основные процессы в производстве катализаторов относятся к группам гидродинамических, тепловых, диффузионных, механических, химических.

Гидродинамические процессы включают перемещение жидкостей, разделение суспензий, перемешивание. Для перемещения жидких реагентов используют различные насосы: поршневые, центробежные, струйные и др. Суспензии разделяют отстаиванием, фильтрованием. Для перемешивания реагентов применяют мешалки различных конструкций: пропеллерные, якорные, турбинные и т.д. (в зависимости от вязкости реакционной массы).

Тепловые процессы – это нагревание, охлаждение, выпаривание, конденсация паров. Для нагрева в катализаторных производствах используют пар, горячую жидкость, топочные газы, электрический ток.

К *диффузионным (массообменным) процессам* относятся экстракция из пористых твердых тел, растворение, кристаллизация, адсорбция, сушка.

Механические процессы включают перемешивание твердых частиц, измельчение (раздавливание, удар, истирание, раскалывание), классификацию сырья и готовой продукции (проводят в грохотах, гидравлических классификаторах, воздушных сепараторах), формовку и другие операции.

Химические процессы различны в зависимости от того, в гомогенных или гетерогенных системах проводятся. В гетерогенных системах (газ – твердое вещество) применяют хемосорбцию и десорбцию. В системах жидкость – твердое вещество, жидкость – жидкость используют избирательную экстракцию с образованием новых ве-

ществ в экстрагенте. Сложные многофазные процессы с образованием новых веществ происходят при термообработке катализаторов.

Рассмотрим способы формовки катализаторов и носителей.

- *Экструзия.* При этом способе формовки влажный осадок выдавливают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса. Форма и поперечный размер гранул определяются формой и размерами отверстий в формирующей головке прессы. На выходе из пресса шнур контактной массы режут вращающимся ножом или натянутой струной, а образующиеся цилиндрики подхватываются ленточным транспортером.

- *Таблетирование.* Проводят на таблеточных машинах под давлением до 30 МПа (300 кгс/см²). В зависимости от формы матрицы получают гранулы в виде цилиндров, колец и т.д. При плохом таблетировании к порошку добавляют связующие материалы, такие как тальк, графит, жидкое стекло.

- *Вмазывание пасты.* Паста контактной массы вмазывается в отверстия перфорированной стальной пластины. Размер получаемых гранул определяется толщиной пластины и диаметром отверстий. После подсушки гранул пластины выбивают специальным штампом либо выдавливают сжатым воздухом.

- *Гранулирование на тарельчатом грануляторе.* Используют при изготовлении контактов механическим смешением порошков, состоящих из различных компонентов. Гранулятор представляет собой диск с бортиками, вращающийся на наклонной оси. Увлажненный водой (или раствором связующего) порошок катализатора непрерывно подают из питателя на диск гранулятора, где он закатывается в шарики.

- *Коагуляция в капле и сушка в распылительной сушилке.* Этим способом формируют износоустойчивые контакты, используемые для работы в кипящем слое. При этом способе получают высокопрочные сферические гранулы. Контактную массу в виде коллоидного раствора (золя) распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла (например, трансформаторное масло определенной вязкости). Образующиеся в результате распыления мельчайшие капельки золя по мере прохождения через слой масла принимают форму микросфер и переходят в твердый гель, мицеллы соединяются при этом в более крупные агрегаты, вырастают в нити, переплетающиеся в густую сеть. В процессе формования необходимо поддерживать температуру 10–12 °С,

так как повышением температуры ускоряется коагуляция и усложняется формование. Полученный таким образом гель содержит 90 % воды и 10 % сухого вещества. После некоторого стояния происходит процесс самопроизвольного уменьшения объема геля, сопровождающийся выделением жидкой фазы (интермицеллярной жидкости). Этот процесс называют синерезисом. При синерезисе происходит уплотнение геля, между мицеллами образуются поры, в гидрогеле создается структура, обеспечивающая высокую механическую прочность катализатора, минимальное его разрушение при сушке и прокаливании. Полученную таким образом контактную массу сушат в распылительной сушилке и прокаливают.

Различные способы формовки влияют на удельную поверхность и пористую структуру контактных масс, определяют механическую прочность гранул (очень прочные – при коагуляции в капле, малопрочные – при таблетировании и размоле). Метод приготовления определяет степень дисперсности каталитического компонента, пористую структуру и активность контактной массы.

3.4. Осажденные контактные массы

Осажденные контактные массы получают методом соосаждения компонентов из растворов (получают примерно 80 % катализаторов и носителей). *Преимущество метода:* позволяет в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность катализаторов. *Недостаток метода:* значительный расход реактивов, большое количество сточных вод.

В зависимости от природы выпадающего осадка эти контактные массы делят:

- на солевые (осадок – соль);
- кислотные (осадок – кремниевая или алюмокремниевая кислоты при производстве силикагелей, алюмогелей);
- оксидные (осадок – аморфный гидроксид $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, который при термообработке переходит в оксид Fe).

Общая технологическая схема приготовления осажденных катализаторов. Различают два варианта технологической схемы приготовления осажденных катализаторов, которые различаются способом формовки катализатора (сухой и влажный).

1 вариант. Схема приготовления осажденных катализаторов при сухом способе формовки: растворение → осаждение → фильтрование

→ промывка осадка → сушка осадка → прокаливание катализатора → измельчение → сухая формовка катализатора.

2 вариант. Схема приготовления осажденных катализаторов при влажном способе формовки: растворение → осаждение → фильтрование → промывка осадка → формовка катализатора → сушка гранул → прокаливание катализатора.

Указанный порядок приготовления катализаторов в каждом конкретном случае может изменяться, возможно совмещение отдельных операций или их отсутствие.

Растворение – процесс перехода твердой фазы в жидкую. В растворенном и в значительной мере диссоциированном состоянии увеличиваются подвижность и химическая активность молекул. Факторы, ускоряющие процесс растворения:

- перемешивание – обеспечивает равномерное распределение твердых частиц в жидкой фазе;
- повышение температуры – обеспечивает увеличение коэффициента диффузии вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы;
- измельчение исходного сырья – обеспечивает увеличение поверхности растворения.

Осаждение – процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при смешении растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок – совокупность двух процессов: образования зародышей твердой фазы и роста кристаллов. Факторы, ускоряющие кристаллизацию (осаждение):

- понижение температуры;
- увеличение концентрации исходных растворов до насыщенных;
- перемешивание (вносит энергию, необходимую для начала процесса кристаллизации);
- воздействие электрического поля;
- использование осадителя (вещество, при добавлении которого нарушается равновесие в системе и начинается кристаллизация).

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется:

- температурой осаждения;
- pH среды;
- исходным составом раствора;
- концентрацией раствора;

- интенсивностью перемешивания;
- способом осаждения (периодическое или непрерывное).

При периодическом осаждении осадитель периодически вводят в раствор, при этом получающийся осадок выводится из реактора периодически, т.е. условия осаждения непрерывно изменяются (концентрация, pH). Это приводит к тому, что получающийся осадок по составу и структуре (дисперсность, пористость) неоднородный.

При непрерывном осаждении на протяжении всего процесса в реактор подают растворы исходных компонентов, а из реактора непрерывно отводят получающийся осадок в виде суспензии или пульпы. Условия осаждения постоянны, поэтому получающийся осадок более однородный.

При фильтровании и в зависимости от свойств осадка, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, дисковые, фильтр-прессы. Для удаления из осадка компонентов фильтрата осуществляют его *промывку* на фильтре. После фильтрования и промывки осадки содержат 25–30 % H_2O , которую необходимо удалить, т.е. провести сушку.

По способу подвода теплоты различают следующие виды сушки:

- конвективная – непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом, например с горячим воздухом;
- контактная – передача теплоты от стенки сушилки к материалу, происходящая за счет теплопроводности материала;
- электрическая – с использованием токов высокой частоты.

Распылительная сушка по существу является конвективным методом сушки. При такой сушке сухие частицы получают при испарении влаги из мелких капель диспергированного раствора или суспензии. Этот метод позволяет заменить процессы фильтрования, сушки и формования, но требует больших затрат энергии.

В производстве осажденных контактных масс используют туннельные, ленточные сушилки, аппараты кипящего слоя, вращающиеся печи.

Прокаливание – один из важных этапов. Условия прокаливания (температура, время, среда) в значительной степени определяют средний диаметр пор и размер поверхности контактной массы. Обычно прокаливание проводят при температуре, равной или выше температуры каталитической реакции.

Сухие способы *формовки*: таблетирование, гранулирование, дробление, к влажным способам относятся различные способы формовки влажной катализаторной пасты.

Для осажденных катализаторов наиболее характерна технология крупнотоннажного производства гранулированного алюмосиликатного катализатора крекинга нефтепродуктов.

Производство алюмосиликатных катализаторов. Алюмосиликатные катализаторы представляют собой смешанные оксиды алюминия и кремния, содержащие в качестве активатора небольшие количества воды. Используются в процессах крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации. В процессе их приготовления происходит поликонденсация гелей Al_2O_3 и SiO_2 с образованием связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$. Это не исключает наличия в алюмосиликатах и связей типа $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ или $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$.

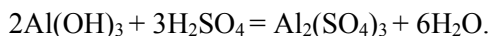
Рассмотрим *технологию микросферического катализатора* (рис. 3.10). Химический состав катализатора, % мас.:

SiO_2	86–87
Al_2O_3	12–13
$\text{CaO}, \text{NaO}_2, \text{MgO}$	1

Катализаторная фабрика имеет три основных отделения: сырьевое, формовочно-промывное и сушильно-прокалочное.

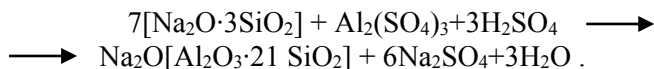
Сырьевое отделение состоит из двух блоков: блока приготовления жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) и блока приготовления сернокислого раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Раствор жидкого стекла готовят из силикат-глыбы – твердой смеси солей натрия поликремневых кислот ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O}$). Силикат-глыбу готовят на стекольных заводах. Ее дробят в щековой дробилке (размер частиц 10–15 мм) и варят жидкое стекло, подавая во вращающиеся автоклавы воду и перегретый водяной пар при $T = 200\text{--}220^\circ\text{C}$, $P = 0,5$ МПа. При этом получают раствор жидкого стекла с определенной плотностью ($\zeta = 1,45$ г/см³).

Сульфат алюминия получают в освинцованном изнутри реакторе при $T = 100^\circ\text{C}$ с непрерывным перемешиванием паром по реакции



Концентрация кислоты в готовом растворе 2–3 г/л. Оба раствора фильтруют и подают в формовочно-промывное отделение.

Формовочно-промывное отделение включает узел формовки микросферического алюмосиликатного гидрогеля и узел его мокрой обработки. При смешении растворов жидкого стекла и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образуется коллоидный раствор:



Для того чтобы гранулы катализатора не были рыхлыми и широкопористыми, используют раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, подкисленный серной кислотой. Для получения микросферического катализатора струю золя распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла, т.е. способ формовки – коагуляция в капле (рассмотренный ранее).

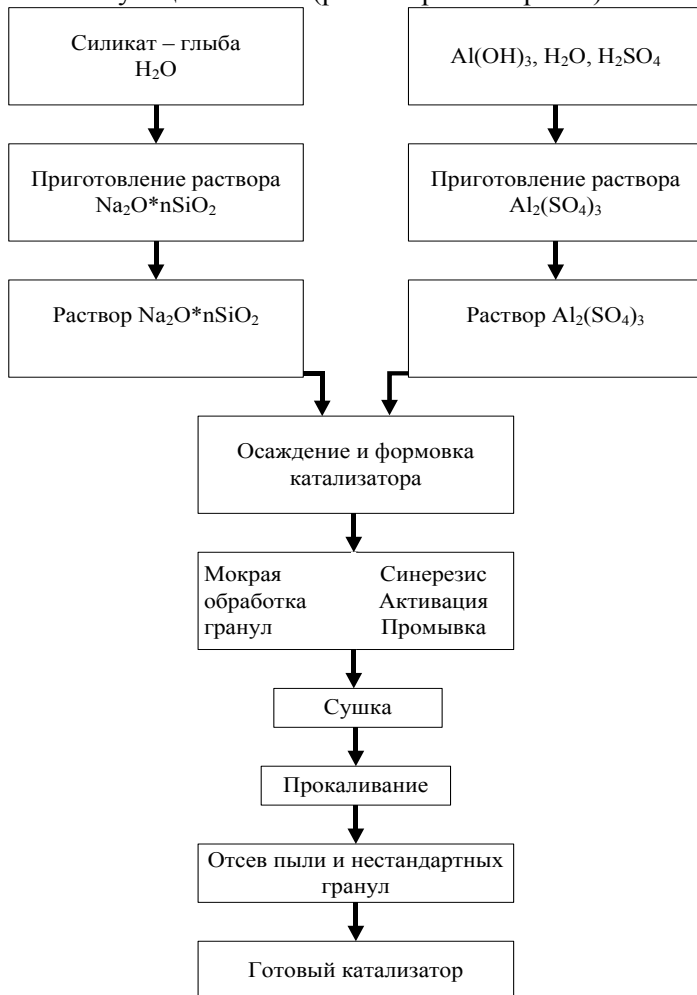


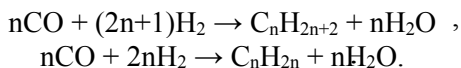
Рис 3.10. Технологическая схема производства микросферического алюмосиликатного катализатора

Активация катализатора заключается в его обработке раствором 0,1 н сульфата алюминия, в результате чего происходит катионообмен: неактивные Na^+ обмениваются на активные Al^{3+} . Продолжительность процесса 12 ч, при этом содержание натрия в катализаторе 0,2 %. После активации гранулы промывают водой для удаления SO_4^{2-} и Na^+ и других вредных примесей в промывочных чанах в течение 24 ч при 45–50 °С. Для промывки используют химически очищенную воду, так как присутствующие в воде катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ могут обмениваться на Al^{3+} , введенные на стадии активации.

В сушильно-прокалочное отделение катализатор попадает в виде водной суспензии, которую сушат в вертикальной распылительной сушилке в токе горячих дымовых газов, движущихся снизу вверх (противоток с суспензией). Прокаливают микросферы в печи кипящего слоя, в которой снизу подаются дымовые газы так, чтобы достигалось полное взвешивание катализатора. Прокаливание ведут 10 ч при $T = 600\text{--}650$ °С. Средняя влажность прокаленного катализатора 0,8–1,0 %.

Применение осажженных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша. Одним из основных направлений переработки синтез-газа является синтез Фишера–Тропша. Он представляет собой сложную совокупность последовательных и параллельных превращений, протекающих на поверхности гетерогенного катализатора.

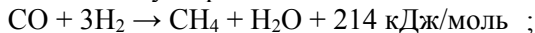
Основными являются реакции гидрополимеризации СО с образованием парафинов и олефинов:



Получаемые углеводороды очищают для получения целевого продукта – синтетической нефти. Катализаторами служат металлы VIII группы: Ru, Co, Fe, Ni. Одним из способов их получения является осаждение из растворов их солей на носитель с последующим восстановлением.

Побочные реакции синтеза углеводородов из СО и H_2 :

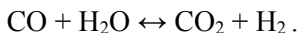
– гидрирование оксида углерода до метана



– реакция Белла – Будуара (диспропорционирование СО)



– равновесие водяного газа



Последняя реакция имеет особое значение для катализаторов на основе железа, на кобальте она почти не протекает. На железных катализаторах, кроме того, в значительных количествах образуются кислородсодержащие соединения спирты и карбоновые кислоты.

Типичными условиями проведения процесса являются: давление от 1 атм. (для катализаторов Co) до 30 атм, температура 190–240 °C (низкотемпературный вариант для катализаторов Co и Fe) или температура 320–350 °C (высокотемпературный вариант для Fe). Механизм реакции, несмотря на десятилетия его изучения, в деталях остается неясен. Впрочем, эта ситуация типична для гетерогенного катализа.

Термодинамические закономерности для продуктов синтеза Фишера–Тропша:

1. Возможно образование из CO и H₂ углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения, кроме ацетилена.

2. Вероятность образования углеводородов уменьшается в ряду: метан > другие алканы > алкены. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов – повышается с увеличением длины цепи.

3. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов.

Промышленный реактор синтеза Фишера–Тропша должен обеспечить высокую скорость превращения синтез-газа, изотермичность, эффективный отвод тепла, минимальные потери катализатора. Кроме того, желательно, чтобы реактор был конструктивно прост и надежен в эксплуатации. Наиболее серьезной проблемой, стоящей перед проектировщиками, является необходимость хорошего теплоотвода. Местные перегревы недопустимы, так как приводят к закоксуыванию катализатора, а в случае Co-контактов – еще и к повышенному образованию метана.

Конструкция реактора во многом определяется также видом продуктов, для получения которых он предназначен. Не существует универсального типа реактора, подходящего для любого варианта процесса ФТ. Все многообразие технологий получения углеводородов из CO и H₂ можно свести к двум основным типам процессов Фишера–Тропша – высокотемпературному (320–360 °C) и низкотемпературному (180–250 °C).

Высокотемпературный процесс реализован на заводах фирм Sasol и Mossgas в ЮАР. Первоначально использовались реакторы с

циркулирующим кипящим слоем железного катализатора, аналогичные реакторам каткрекинга (рис. 3.11). Однако в настоящее время

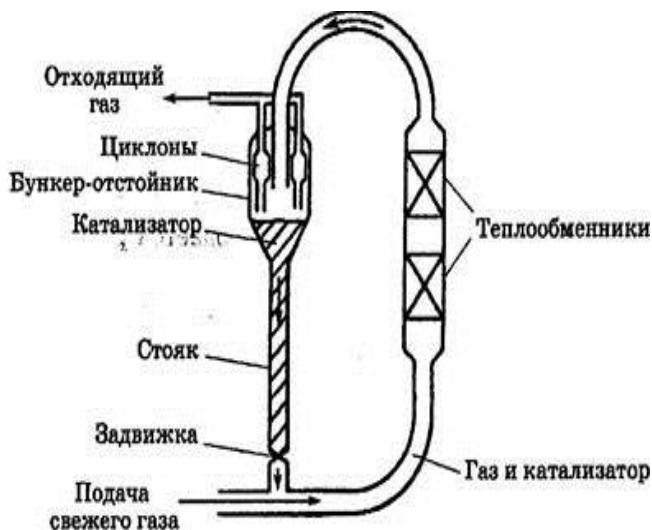


Рис. 3.11. Реактор с циркулирующим кипящим слоем железного катализатора

фирма Sasol проводит замену реакторов на более простые реакторы с фиксированным кипящим слоем (рис. 3.12). В продуктах синтеза преобладают легкие олефины, содержание высокомолекулярных парафинов минимально.

К *достоинствам* данных реакторов можно отнести:

- обеспечение хорошего теплоотвода и изотермическое протекание процесса;
- диффузные ограничения в данных аппаратах минимальны (за счет высокой линейной скорости газа и использования мелкодисперсного катализатора).

Среди *недостатков* можно отметить:

- сложность выведения на рабочий режим;
- сложность отделения катализатора от продуктов;
- отдельные узлы подвергаются сильной эрозии;
- невозможность получения в них тяжелых парафинов.

В *низкотемпературном* варианте процесса используются кожухотрубчатые аппараты (рис. 3.13).

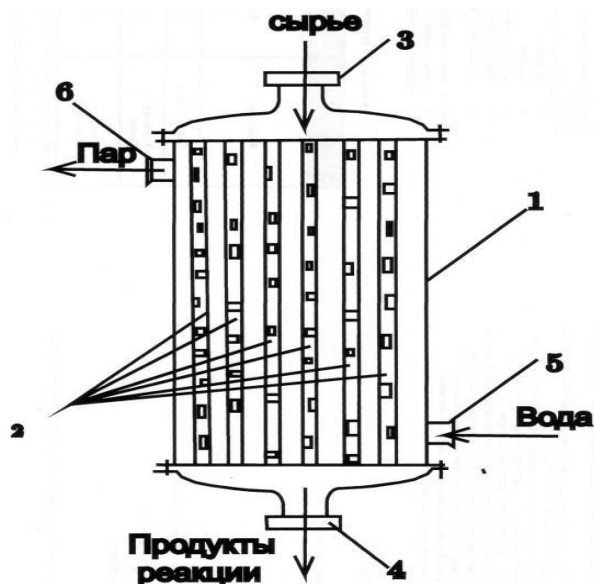


Рис. 3.12. Реактор с фиксированным кипящим слоем катализатора

К *достоинствам* можно отнести:

- простоту в эксплуатации;
- отсутствие проблем с отделением катализатора;
- возможность использования для получения продуктов любого состава.

Среди *недостатков* можно отметить:

- сложность в изготовлении;
- большая металлоемкость;
- сложность процедуры перегрузки катализатора;
- значительный перепад давления по длине;
- диффузные ограничения на крупных зернах катализатора;
- худший по сравнению с кипящим слоем теплоотвод.

Тем не менее именно трубчатые реакторы использованы фирмой Shell на заводе ФТ в Бинтулу (Малайзия) и на строящемся заводе в Катаре.

Реактор пузырькового типа (slurry) считается наиболее эффективным для синтеза ФТ. В этом аппарате синтез-газ проходит снизу вверх через слой высококипящего растворителя, в котором суспензирован мелкодисперсный катализатор (рис. 3.14).

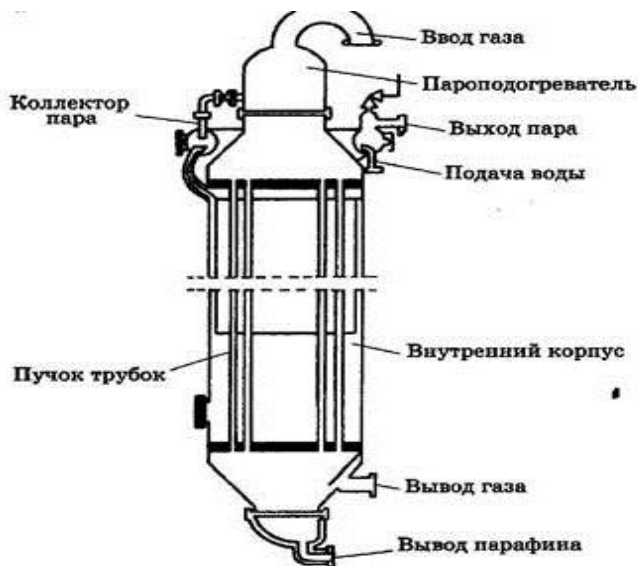


Рис. 3.13. Кожухотрубчатый аппарат

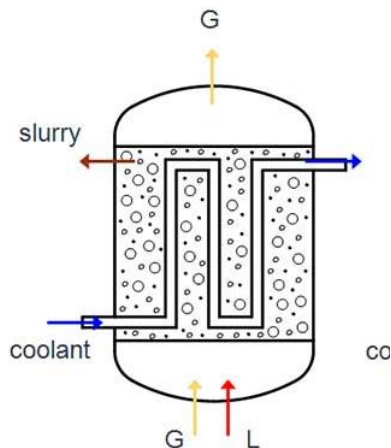


Рис. 3.14. Реактор пузырькового типа

Достоинства реактора пузырькового типа:

- обеспечиваются эффективный массообмен и теплоотвод;
- возможно получение тяжелых продуктов, как в трубчатом аппарате.

Проблема отделения катализатора была решена, и в 1993 г. коммерческий slurry-реактор был пущен в эксплуатацию.

Процесс ФТ – это хорошо проработанная технология, уже примененная в больших масштабах, хотя ее распространению мешают высокие капитальные затраты, высокие затраты на эксплуатацию и ремонт и относительно низкие цены на нефть. Синтетическое топливо, произведенное из угля, конкурентоспособно при цене на нефть выше 40 долл. за баррель. Технологии переработки угля в жидкое топливо порождают множество вопросов со стороны экологов. Наиболее серьезной является проблема выбросов углекислого газа. При производстве синтетического топлива также не менее важная проблема – это высокое потребление воды.

Обзор катализаторов, используемых в процессе Фишера–Тропша. Как было показано ранее, катализаторами реакции являются металлы VIII группы, а одним из способов их получения – осаждение из растворов их солей на носитель. Наибольшую каталитическую активность проявляют Ru, Fe, Co, Ni. Рутений активен уже при 100 °С, в его присутствии при повышенном давлении образуются парафины очень высокой молекулярной массы (полиметилен). Однако этот металл слишком редок и дорог, чтобы рассматриваться в качестве промышленного катализатора.

Никелевые контакты, примером которых служит осажденный никелевый катализатор на кизельгуре, промотированный оксидом магния, при атмосферном давлении обеспечивают в основном прямое гидрирование СО в метан. При повышенном же давлении легко образуется летучий Ni(CO)_4 , так что катализатор вымывается из реактора. В силу этих причин использовались только железные и кобальтовые каталитические системы.

Кобальтовые катализаторы – первые катализаторы, которые были применены в промышленности (в Германии, а затем во Франции и Японии в 1930–1940-е годы). Типичными для их работы являются давление 1–50 атм. и температура 180–250 °С. В этих условиях образуются главным образом линейные парафины. Кобальт обладает значительной гидрирующей активностью, поэтому часть СО неизбежно превращается в метан. Эта реакция резко ускоряется с повышением температуры, поэтому кобальтовые катализаторы не могут использоваться в высокотемпературном процессе ФТ. По последним данным, удельная активность кобальтовых катализаторов выше, чем желез-

ных. Методом осаждения получают оксидный кобальт-цинковый катализатор с добавлением карбоната аммония.

Железные катализаторы (например, осажденный железный катализатор) с середины 1950-х годов используются на заводах синтеза ФТ в ЮАР. По сравнению с кобальтовыми они гораздо дешевле, работают в более широком интервале температур (200–360 °C) и позволяют получать более широкий спектр продуктов (парафины, низшие α -олефины, спирты). В условиях синтеза ФТ железо катализирует реакцию водяного газа, что позволяет эффективно использовать получаемый из угля синтез-газ, в котором соотношение CO:H₂ ниже стехиометрического 1:2. Железные катализаторы имеют более низкое сродство к водороду по сравнению с кобальтовыми, поэтому метанирование не является для них большой проблемой. Однако в силу той же низкой гидрирующей активности поверхность железных контактов быстро зауглероживается, и срок их службы составляет несколько недель. Кобальтовые контакты, напротив, способны работать без регенерации год и более. Еще одним недостатком железных контактов является их ингибирование водой. Поскольку вода представляет собой продукт синтеза, кинетика процесса для железных катализаторов неблагоприятна, конверсия CO за один проход невысока. Для достижения высокой степени превращения необходимо организовывать рецикл газа.

И железные, и кобальтовые катализаторы крайне чувствительны к отравлению серой. Поэтому синтез-газ должен быть предварительно очищен от серы, по крайней мере до уровня 2 мг/м³. Остаточная сера адсорбируется поверхностью катализатора, так что в итоге продукты синтеза ФТ практически ее не содержат. Это обстоятельство делает синтетическое дизтопливо, полученное по технологии ФТ, весьма привлекательным в силу современных жестких экологических требований к транспорту.

Технология получения осажденного железного катализатора для синтеза Фишера–Тропша. После того как были установлены пригодность железных катализаторов для ФТ-синтеза при повышенном давлении (до 1,5 МПа) и вытекающие отсюда преимущества улучшенного способа работы, усилилось внимание к получению более производительного железного катализатора. Были исследованы разные пути приготовления железных катализаторов – осаждение, пропитка, спекание, плавление. Вскоре оказалось, что метод осаждения из водных растворов – самый перспективный для воздействия на свойства свежеприготовленного катализатора и на его дальнейшую переработку.

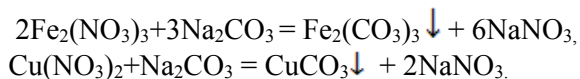
Сравнительные испытания различных железных катализаторов, проведенные в 1943 г., подтвердили, что осажденные катализаторы имеют преимущества по активности и селективности по сравнению со спеченными и плавлеными. Существовала еще одна точка зрения в пользу осажденных катализаторов, которая основывалась на возможности управлять (путем изменения состава катализатора) распределением получаемых соединений с разным числом С-атомов в сравнительно широких пределах и значительно повышать гибкость ФТ-синтеза.

Особое значение приобретает поверхность восстановленного катализатора, на величину и структуру которой можно влиять, изменяя количество активатора и условия осаждения. В зависимости от содержания SiO_2 и щелочи, от степени восстановления и условий приготовления (пропитка без последующей нейтрализации, изменение концентрации раствора-осадителя) получают первичные ФТ-продукты с большей или меньшей концентрацией длинноцепочечных углеводородов и таким образом в качестве основного продукта вырабатывают твердый парафин или моторное топливо.

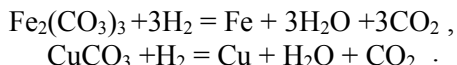
Для получения *стандартного железного катализатора* отдельно растворяют Fe и Cu в азотной кислоте при повышенной температуре. Очищенные растворы содержат 100 г Fe/л и 40 г Cu/л и хранят отдельно с небольшим избытком азотной кислоты (чтобы предотвратить осаждение продуктов гидролиза). Осаждение осуществляют, подавая кипящие растворы нитратов железа и меди (40 г Fe/л и 2 г Cu/л) в приготовленный раствор соды, который также нагрет до температуры кипения. Сливание обоих растворов проводят в течение 2–4 мин до получения суспензии с pH 7–8, интенсивно перемешивая для удаления выделяющегося диоксида углерода. Суспензию фильтруют, твердую фазу промывают конденсатом до отсутствия щелочи и кристаллизуют из конденсата.

В эту массу добавляют такое количество раствора жидкого калиевого стекла, чтобы после пропитки получился катализатор с содержанием 25 мас. ч. кремневой кислоты на 100 мас. ч. железа. Технический раствор жидкого стекла обычно содержит SiO_2 и K_2O в массовом соотношении 2,5:1, поэтому вводимый избыток K_2O необходимо удалять. Для этого к массе добавляют определенное количество азотной кислоты и промывают конденсатом твердую фазу после фильтрования. Получаемый при этом осадок на фильтре имеет следующий состав: 100 мас. ч. Fe, 25 мас. ч. SiO_2 , 5 мас. ч. K_2O и 5 мас. ч. Cu. Осадок

подсушивают, формуют в «колбаски» и окончательно высушивают до остаточного содержания воды 3 % (мас.). Измельчением зерен до размера 2–5 мм и разделением крупных и мелких частиц процесс получения сырого катализатора заканчивается:



Восстановление катализатора осуществляют при 230 °С в течение 1 ч при атмосферном давлении и большой циркуляции водорода. В расчете на суммарное железо восстанавливают 20–30 % Fe в металлическую форму, а 45–50 % – в двухвалентное железо, остальное железо находится в трехвалентной форме:



Эту операцию проводят так же, как и восстановление кобальтовых катализаторов. Восстановленный пирофорный катализатор хранят в атмосфере инертного газа, а при транспортировании покрывают парафином для защиты от окисления.

Зависимость свойств осажденных катализаторов от условий их приготовления позволяет направленно воздействовать на характеристики катализатора, однако требует точного соблюдения принятых условий. Большое число ступеней при неточной работе может явиться причиной необратимого изменения свойств готового продукта и привести к нежелательному поведению катализатора при синтезе. Многолетний опыт производства кобальтового катализатора и обширные исследования, предшествующие промышленному получению железных катализаторов и учитываемые и в настоящее время при выработке осажденных катализаторов, содействовали бесперебойному пуску и надежной работе установок ФТ-синтеза со стационарным слоем железного катализатора.

Метод синтеза углеводородов и моторных топлив Фишера–Тропша промышленно внедрен в различных странах мира. В настоящее время в мире (ЮАР, Новая Зеландия, Малайзия, США) по методу Фишера–Тропша производят свыше 5 млн т углеводородов, моторных топлив и других органических продуктов.

3.5. Производство катализаторов на носителях

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на пористую основу (носитель). Как правило, носитель – малоактивный, инертный материал. Однако имеются контактные массы, в которых носитель вступает во взаимодействие с катализатором, воздействуя на его каталитические свойства.

Одним из способов получения нанесенных катализаторов является метод пропитки. Обычно пористую основу пропитывают раствором, содержащим не активные компоненты катализатора, а соединения, которые переходят в эти компоненты при соответствующей обработке (чаще всего применяют соли, анионы которых легко удаляются при термообработке: нитраты, ацетаты, карбонаты, а каталитически активные катионы остаются на носителе). Пропитка зернистого носителя состоит из следующих стадий:

- эвакуация газа (воздуха) из пор носителя (вакуумирование);
- обработка носителя раствором;
- удаление избытка раствора;
- сушка и прокаливание.

Вакуумирование носителя производят с целью улучшения однородности пропитки зерен и ускорения процесса. Это мотивируется тем, что находящийся в порах воздух сильно тормозит проникновение пропиточного раствора.

Пропитку осуществляют периодически и непрерывно, однократно и многократно. При непрерывной пропитке получают более однородный по составу катализатор. Для ее осуществления используют батареи проточных смесителей или пропиточные машины, в которых основным конструктивным узлом является движущаяся бесконечная лента с подвешенными на ней сетчатыми корзинами, заполненными носителем. При движении ленты корзины опускаются на некоторое время в емкости с пропитывающими растворами.

Многократную пропитку используют тогда, когда за один раз невозможно нанести требуемое количество активного компонента (например, при низкой растворимости солей). После каждой пропитки проводят термообработку, поэтому при многократной пропитке технология значительно усложняется. Многократную пропитку используют при обработке тонкопористых носителей. В случае широкопористых носителей насыщение вносимым компонентом происходит быст-

ро. Однако при многократной пропитке тонкие поры носителя могут быть полностью забиты активным компонентом и не смогут участвовать в катализе. Для равномерного покрытия желательно иметь мультипористый носитель с крупными транспортными порами и развитой внутренней поверхностью за счет мелких пор, ответвляющихся от транспортных. Распределение осаждаемого компонента в пористом носителе в значительной мере определяется структурой носителя, концентрацией осаждаемого компонента и режимом сушки. Катализаторы, предназначенные для работы в диффузионной и кинетической области, должны обладать различной равномерностью и глубиной пропитки.

Степень использования внутренней поверхности катализаторов для процессов, протекающих во внутридиффузионной области, невелика. Поэтому нанесение активного компонента на всю глубину пор не имеет большого значения. Для катализаторов, работающих в кинетической области (скорость процесса определяется скоростью химической реакции), где степень использования активной поверхности близка к единице, необходимо равномерно покрывать всю внутреннюю поверхность носителя активным компонентом.

Количество активных компонентов G в катализаторе определяется условиями пропитки:

$$G = f(t, C_p, T, S_{y\partial}, Z_{cp}, D_3),$$

где t – время пропитки (чем больше t , тем выше G);

C_p – концентрация наносимых компонентов в растворе (чем больше C_p , тем выше G , но при C_p предельным будет увеличение вязкости раствора, что препятствует скорости пропитки);

T – температура (положительно влияет на скорость пропитки, т.е. скорость диффузии увеличивается);

D_3 – диаметр эквивалентных пор;

Z_{cp} – средний радиус зерна;

$S_{y\partial}$ – удельная поверхность носителя (чем больше D_3 , Z_{cp} , $S_{уд}$, тем выше скорость пропитки).

К основным методам пропитки относятся метод окунания, метод опрыскивания, пропитка с упариванием раствора и пропитка расплавом солей.

• *Метод окунания.* Носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. Для получения требуемого соотношения активных ком-

понентов в катализаторе нужно готовить пропиточный раствор определенной концентрации. Преимущество этого метода – в получении достаточно однородных по составу катализаторов. Недостатки: большие потери активных компонентов в растворе, остающемся после пропитки; не всегда возможно утилизировать обработанный пропиточный раствор из-за наличия в нем вредных примесей.

- *Метод опрыскивания.* Носитель опрыскивают раствором активного компонента. Опрыскивание производят при перемешивании носителя во вращающемся барабане с обогревом. Достоинства метода: отсутствие потерь пропиточного раствора, что особенно важно при изготовлении дорогостоящих катализаторов; экономичность. Недостатком метода является трудность получения однородного по составу катализатора.

- *Пропитка с упариванием раствора.* Используют небольшой избыток пропиточного раствора (по сравнению с методом окунания), который затем упаривают.

- *Пропитка расплавом солей.* Применяют в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из раствора.

Характеристика и способы производства важнейших носителей. Катализаторы могут быть изготовлены на носителях как с малой удельной (диатомит, пемза, асбест), так и с высокоразвитой поверхностью (γ - Al_2O_3 , MgO, силикагель, глины, алюмосиликаты).

Пемза – природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Она представляет собой смесь силикатов Na, K, Ca, Al, Mg, Fe. Пемза – крупные частицы размером 2–8 мм, является непрочным, легким носителем.

Асбест – группа минералов, имеющих волокнистое строение. По химическому составу асбестовые минералы представляют собой различные водные силикаты магния, железа, кальция и натрия. Обладают высокой жаропрочностью, легко подвергаются обработке, устойчивы к химическим воздействиям.

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) – горная порода, состоящая из панцирей диатомовых водорослей, что обеспечивает носителю большую пористость и легкость. Механически непрочен.

Металлокерамика – спрессованные микросферические шарики металла с высокой теплопроводностью. Ввиду большой прочности используется при производстве контактных масс для аппаратов с кипящим слоем катализатора.

Активные угли, выпускаемые промышленностью, делят на три группы:

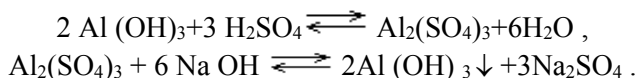
- осветляющие;
- рекуперационные;
- угли газового типа.

В качестве катализаторов и носителей используют угли газового типа, обладающие мультипористой структурой. Готовят из различного вида органического сырья (торф, антроциты, древесина и т. д.) термообработкой без доступа воздуха. Получают уголь-сырец, который затем активируют различными добавками при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученную пластичную пасту формуют методом экструзии в цилиндрические гранулы размером 2–6 мм, затем прокаливают.

Силикагели – твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна пористого строения. Промышленность выпускает силикагели тонкопористые ($d_{\text{пор}} = 3\text{ нм}$) и крупнопористые ($d_{\text{пор}} = 10\text{ нм}$). Удельная поверхность силикагелей составляет $200\text{--}800\text{ м}^2/\text{м}^3$. По химической природе силикагель – гидратированный кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В промышленности силикагели получают осаждением в различных условиях, регулируя тем самым их пористость.

Активный оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) нашел широкое применение в процессах нефтепереработки (риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг). Получают прокаливанием $\text{Al}(\text{OH})_3$ в тригидратной $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гиббсит, байерит) или в моногидратной $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бемит) форме. Поверхность, объем и размер пор получающегося оксида зависят от кристаллической модификации $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержания в нем воды, наличия оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также от условий термообработки.

Все технологические схемы производства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основаны на получении $\text{Al}(\text{OH})_3$ переосаждением глинозема. Суть процесса переосаждения состоит в том, что глинозем растворяют в кислоте (H_2SO_4 , HNO_3) или щелочи с последующей нейтрализацией кислотой или основанием:



Выпадающий осадок имеет бемитную (моногидрат) структуру. После его прокалывания получают $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с радиусом пор 3–4 нм.

Пористый корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) получают полиморфным превращением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 1000\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$. При переходе от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит рост частиц с 3–9 нм (для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до 70 нм ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Производство серебряного катализатора окисления метанола в формальдегид. Серебряный катализатор получают путем пропитки дробленой пемзы нитратом серебра. Катализатор представляет собой частицы неправильной формы размером 2–3 мм, имеющие серую окраску с блеском. Серебро находится в мелкокристаллическом состоянии в порах носителя и составляет 30–35 % от массы носителя.

Схема производства представлена на рис. 3.15. Пемзу измельчают в дробилке 1 и просеивают на вибросите 2. Мелкая фракция идет в отвал, крупная возвращается в дробилку, а средняя поступает в реактор 3 на кислотную обработку для удаления примесей железа, вызывающих глубокий крекинг спирта и сажеобразование. Извлекают железо 20 % азотной кислотой при 60–70 $^\circ\text{C}$ в течение 7–8 ч. На нутч-фильтре 4 носитель отделяют от кислоты и промывают водой.

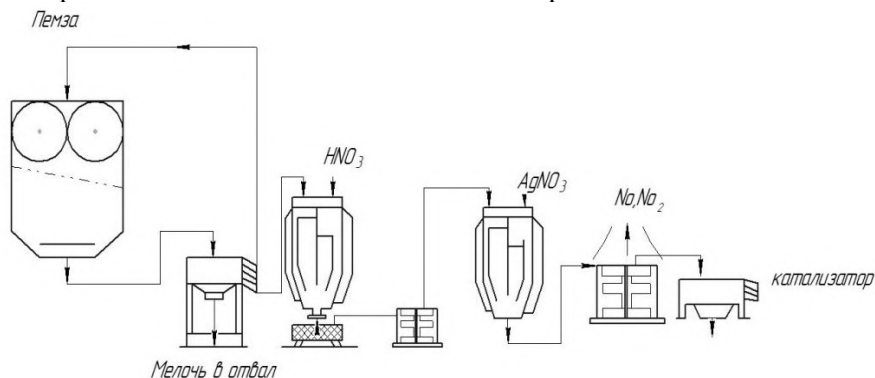
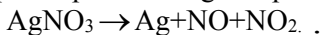


Рис. 3.15. Схема производства серебряного катализатора на пемзе:

- 1 – валковая дробилка; 2 – вибросито; 3 – реактор с мешалкой и паровой рубашкой; 4 – нутч-фильтр; 5 – сушильная камера; 6 – реактор с мешалкой и паровым обогревом; 7 – прокаливающая печь

После сушки в электрической сушильной камере 5 пемза поступает на пропитку в реактор 6. Носитель пропитывают 28 % раствором AgNO_3 с одновременным выпариванием воды при 100 $^\circ\text{C}$. В реакторе 6 твердая и жидкая фазы перемешиваются. Пропитанный катализатор выгружают на противни и прокаливают в электрической печи при

650–700 °С. В процессе термообработки AgNO_3 разлагается:



Серебро адсорбируется на носитель, оксиды азота выводят из печи. Конец термообработки определяют по прекращению выделения оксидов азота. Готовый катализатор отсеивают от мелочи и пыли на вибросите 2. Срок службы катализатора 3–4 мес, далее активность падает вследствие блокировки работающей поверхности углеродистыми отложениями. Регенерируют катализатор выжиганием углеродистых веществ в токе воздуха или кислорода при 650–700 °С.

3.6. Производство контактных масс, получаемых механическим смешением компонентов

Начальной стадией производства катализаторов этого типа является механическое смешение компонентов друг с другом. Различают сухой и мокрый способы смешения.

При *мокрой* *способе* смешивают суспензию одних компонентов с раствором других. Далее осадок отжимают от раствора на прессах, сушат и формуют. Такое смешение позволяет получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация его в промышленных условиях представляет трудности.

При *сухом* *способе* смешивают сухие компоненты с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при последующей формовке прочных гранул. При таком способе смешения реагенты недостаточно равномерно распределяются по объему зерна. Различают два варианта технологической схемы производства катализаторов этой группы (рис. 3.16).

Измельчение исходных материалов в значительной степени определяет однородность контактной массы. Условно процессы измельчения подразделяют:

- на дробление (крупное, среднее и мелкое);
- измельчение (тонкое и сверхтонкое).

Однородность катализатора возрастает со степенью измельчения исходных материалов. В производстве контактных масс методом смешения в большинстве случаев требуются высокая степень измельчения, достигаемая в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. В качестве измельчающих машин для прочных материалов применяются валковые и щековые дробилки и молотковые – для рыхлых материалов.

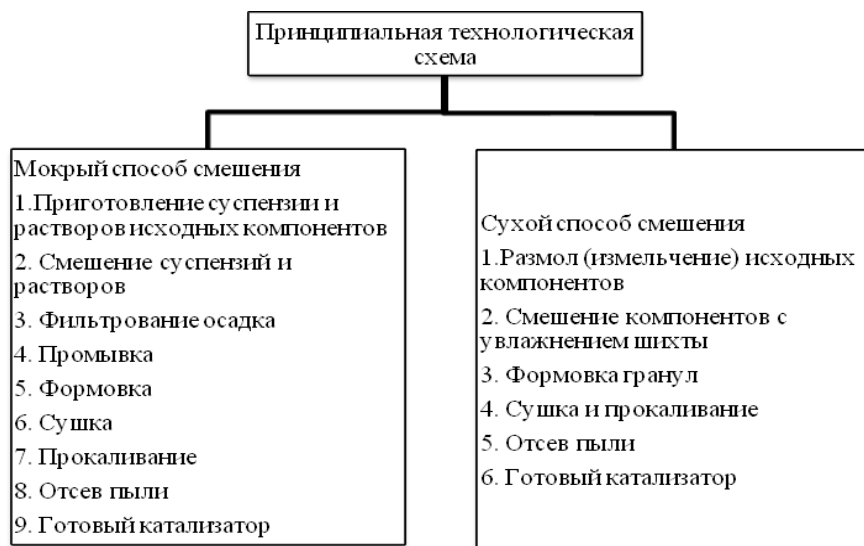


Рис. 3.16. Варианты технологической схемы производства катализаторов

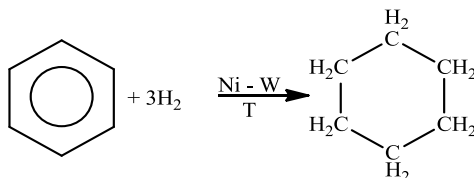
Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различных конструкций: барабанных, шнековых, лопастных, ленточных и др. Однородность катализатора достигается интенсивным перемешиванием шихты и ее гомогенизацией. На стадии смешения компонентов в катализатор вносят различные технологические добавки, которые способствуют парообразованию, упрочению катализатора и облегчению процесса формирования гранул.

Для рассматриваемой группы контактных масс принципиально возможно использовать такие способы *формовки*, как экструзия, вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластины, прессование. Однако высокая прочность гранул достигается лишь в процессе прессования массы с введением в нее связующих добавок. Удобным методом формовки сильно увлажненной шихты является гранулирование на тарельчатом грануляторе.

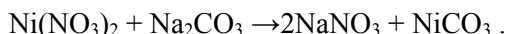
Для повышения прочности и окончательного формирования структуры гранулы катализатора подвергают *термической обработке* при определенных в каждом конкретном случае температурах. Режим прокаливания (температура, время, среда) зависит от условий применения катализатора и характера исходного сырья. Требуемая пористая

структура контактных масс достигается варьированием степени измельчения исходных составляющих, температуры прокаливания, добавок специальных парообразующих веществ. Прокаленный катализатор отсеивают от пыли и упаковывают.

Производство никель-вольфрамового катализатора гидрирования ароматических углеводородов. Никель-вольфрамовый катализатор используют в сульфидной форме. Состав промышленной контактной массы: 2 моль NiS и 1 моль WS₃ (2:1). Относительно дешевым является катализатор, содержащий до 40–50 % мас. оксида алюминия. Однако добавка Al₂O₃ снижает гидрирующую способность контактной массы и изменяет ее селективность – увеличивает изомеризирующую способность:



Технология основана на отдельной подготовке исходных составляющих и их последующем взаимодействии на стадиях смешения и термообработки. Раздельное осаждение компонентов способствует улучшению качества катализатора, так как при этом достигается более высокая чистота каждого из компонентов. Смешивая растворы Ni(NO₃)₂ и Na₂CO₃, осаждают карбонат никеля при T = 20–25 °C и pH 8–8,5:



Отфильтрованный осадок NiCO₃ промывают, сушат и тщательно измельчают в порошок. Затем смешивают вещества в виде порошка карбоната никеля NiCO₃ и вольфрамовую кислоту H₂WO₄. В процессе смешения образуется оксидная никель-вольфрамовая масса, которую термически обрабатывают в среде сероводорода и водорода при температуре 450 °C. Образующуюся сульфидную никель-вольфрамовую массу измельчают и таблетируют.

Гидрирование бензола на данном катализаторе проводят при 220–370 °C. С увеличением содержания Al₂O₃ в массе температура ведения процесса гидрирования повышается на 15–50 °C.

3.7. Производство плавленных и скелетных контактных масс

Обе группы катализаторов получают сплавлением исходных составляющих при высоких температурах.

Плавленные катализаторы. Промышленность выпускает два типа плавленных катализаторов:

- металлические (сплавы Pt с некоторыми металлами платиновой группы (Pd, Rh) катализируют окисление аммиака до оксидов азота);
- оксидные (плавленный оксид V(5) катализирует окисление нафталина во фталевый ангидрид).

Технология приготовления включает следующие стадии:

- приготовление шихты нужного состава;
- расплавление компонентов будущего катализатора;
- формование (а) или охлаждение расплава и дробление массы до требуемых размеров (б).

Плавление – процесс перехода кристаллического твердого тела в жидкость. Плавление происходит при определенной температуре – температуре плавления, величина которой определяется природой тела и зависит от внешнего давления. Для приведения тела в жидкое состояние необходимо затратить энергию на преодоление сил, действующих между элементами его кристаллической решетки. Согласно молекулярно-кинетической теории плавления уменьшение степени порядка в расположении частиц твердого тела начинается задолго до плавления в связи с увеличением тепловой подвижности частиц при росте температуры. При этом возрастает число точечных дефектов структуры, что способствует разрыхлению кристаллической решетки. С дальнейшим повышением температуры степень разрыхления повышается.

Наличие чужеродных атомов в решетке основного вещества (примеси) всегда приводит к снижению его температуры плавления. При плавлении многокомпонентной смеси возможно взаимодействие ее составляющих. Различают два типа плавления твердых веществ:

- плавление, протекающее без изменения химического состава фаз;
- плавление, протекающее с появлением фаз с измененным химическим составом.

Катализаторы, полученные сплавлением компонентов, обладают высокой прочностью, хорошей теплопроводностью, но имеют малую удельную поверхность. Металлические плавленные катализаторы вы-

пускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер, полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлаждающую жидкость. Технология производства металлических плавленных катализаторов сводится к составлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной поверхности сплав подвергают дополнительной обработке.

Платиновый сетчатый катализатор окисления NH_3 представляет собой сплав Pt с некоторыми металлами платиновой группы (Pd, Rh). Наиболее распространенная катализаторная сетка, применяемая в промышленности, имеет состав (% мас.): Pt = 93; Pd = 4; Rh = 3 (для работы при атмосферном давлении). Катализаторные сетки бывают разных размеров, благодаря чему создается большая поверхность катализатора при относительно малом расходе платины. Обычно диаметр проволоки, из которой делают сетки, составляет 0,04–0,09 мм.

Катализаторные сетки из чистой платины не готовят, так как платина при высоких температурах быстро разрушается, и ее частички уносятся с потоком газа. Поэтому для изготовления сеток используют ее сплавы. Введение в сплав Rh делает катализатор более устойчивым в процессе эксплуатации при высоких температурах. Использование добавки Pd повышает активность катализатора и позволяет вести процесс при более низких температурах. Катализаторными ядами являются: PH_3 , H_2S , ацетилен, оксиды железа, содержащиеся в газе. Регенерируют сетки, обрабатывая их 10 % раствором HCl при 60–70 °C в течение 2 ч. Затем сетки тщательно промывают дистиллированной водой, сушат и прокаливают.

Скелетные катализаторы. Скелетные контактные массы относятся к плавленным катализаторам, поскольку их получают сплавлением исходных компонентов. Но в технологии их производства есть еще одна стадия (так называемая скелетная) – частичное или полное удаление неактивных веществ из сплава, в результате чего образуется «скелет» из активных компонентов сплава.

Материалами для получения скелетных контактов служат двух- или многокомпонентные сплавы каталитически активных металлов с такими веществами, которые затем можно удалить при обработке сплава растворами сильных электролитов (например, выщелачиванием) или отгонке в вакууме или других операциях, основанных на различии их физико-химических свойств. По мере удаления из сплава растворимых компонентов происходит перегруппировка атомов остающегося металла в свойственную ему кристаллическую решетку.

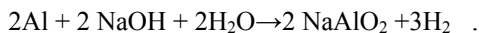
К каталитически активным относят переходные металлы, к неактивным – серу, фосфор, алюминий, кремний, магний, цинк и др.

Наиболее распространены скелетные катализаторы из сплавов Ni с Al. В промышленности используют два типа таких катализаторов: катализатор Бага (кусочки) – никель-алюминиевый сплав (65– 75 % Ni и 35– 25 % Al) и никель Ренея – мелкодисперсный порошок, состоящий из чистого никеля.

Для получения активных катализаторов большое значение имеют способ приготовления и состав сплава. При изготовлении никелевых скелетных катализаторов приемлемы сплавы с содержанием активного металла (Ni) 40–60 %. Повышение содержания Ni (более 60 %) затрудняет разложение сплава щелочью.

Начальные стадии производства для катализатора Бага и никеля Ренея одинаковы. При $T = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ расплавляют Al, затем повышают температуру до $T = 900\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают расплав при этой температуре для удаления из металла газа и солей. Далее в расплав вносят Ni, температура поднимается до $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет теплоты образования сплава. В процессе сплавления металлов наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем связывают промотирующий эффект вводимой добавки (Al). После этого сплав охлаждают. Так, при медленном остывании образуется мелкокристаллическая структура, что способствует получению катализатора в высокодисперсном состоянии. При быстром охлаждении образуется крупнокристаллическая структура сплава.

Охлажденный сплав дробят и в аппаратах с мешалкой, проводят выщелачивание алюминия 20–30 % раствором NaOH. При производстве никеля Ренея алюминий выщелачивают полностью, в случае катализатора Бага – до определенного процентного содержания. О количестве выщелоченного алюминия судят по объему выделившегося водорода:



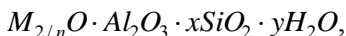
Срок службы никеля Ренея невелик: он быстро отравляется сернистыми, кислородными и азотистыми соединениями. Его регенерацию не производят. Катализатор Бага регенерируют дополнительным выщелачиванием алюминия.

3.8. Производство катализаторов на основе природных глин, цеолитов, ионообменных смол

Катализаторы на основе природных глин. В качестве катализаторов для ряда процессов (крекинг, этерификация, полимеризация) могут быть использованы природные глины: монтмориллонит, каолинит, бентониты и др. Природные глины представляют собой смеси различных алюмосиликатов, а также содержат песок, известняк, оксиды железа, слюду, полевые шпаты. Технология производства катализаторов на основе природных глин сравнительно проста и включает стадии размола, формовки гранул, их активацию, прокаливание. Применяют различные способы формовки (экструзию, таблетирование, грануляцию на тарельчатом грануляторе), пригодные для получения гранул из порошкообразных материалов, увлажненных связующими.

Активация исходного сырья заключается в удалении из него кислых или щелочных включений длительной обработкой раствором щелочи или кислоты при повышенных температурах. При активации, как правило, увеличивается поверхность контактной массы.

Цеолитные катализаторы (молекулярные сита). Цеолитные катализаторы используют для проведения процессов органического и неорганического синтеза: крекинга, гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования, окисления и др. В некоторых случаях они проявляют активность без добавок промоторов, а в других – при нанесении на них активных компонентов. Все природные и большинство синтетических цеолитов представляют собой кристаллические алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, отличающиеся строго регулярной системой пор, заполненных в обычных температурных условиях молекулами воды. При осторожном нагревании цеолиты выделяют водяной пар, при этом сами не разрушаются. Отсюда их название, состоящее из греческих слов «цео» и «лит» – «кипящие камни». Наибольшее значение в катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты типа А, X, Y. Общая формула цеолитов



где n – валентность металлического катиона М;

x – мольное соотношение SiO_2 : Al_2O_3 ;

y – число молей воды.

Величина x в значительной степени определяет структуру и свойства цеолитов. В цеолитах типа А $x = 2$, в цеолитах типа Х $x = 2,2-3$, в цеолитах типа У $x = 3,1-5,0$.

При различных условиях синтеза цеолитных катализаторов (химический состав кристаллизующей массы, параметры кристаллизации, природа катиона) можно в широких пределах изменять значение x . При синтезе цеолиты получают обычно в Na^+ -форме. Эти катионы могут быть обменены на эквивалентные количества других катионов с образованием различных ионообменных модификаций, имеющих разнообразные каталитические свойства (Cu^{2+} -форма цеолита, Ni^{2+} -форма цеолита и т.д.).

Принципиальная схема производства гранулированных цеолитов представленная на рис. 3.17, включает следующие операции: приготовление рабочих растворов (кремнезема, алюмината Na, NaOH и др.), осаждение алюмосиликагидрогеля, кристаллизация гидрогелей, промывка, формовка, термообработка.

В качестве сырья используют силикат-глыбу, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH. Приготовление исходных растворов осуществляют следующим образом. Гидроксид алюминия растворяют в кипящем растворе NaOH и получают NaAlO_2 (алюминат Na). Из силикат-глыбы готовят раствор жидкого стекла так же, как в теме «Осажденные контактные массы». Исходные растворы алюмината Na и жидкого стекла подают в смеситель 1, где при перемешивании растворы реагируют с образованием рыхлого гелеобразного осадка алюмосиликагидрогеля ($\alpha\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Затем гидрогель кристаллизуют в кристаллизаторе 2 (стадия формирования структуры цеолита). В зависимости от того, при какой температуре проводят кристаллизацию, и времени кристаллизации получают цеолиты различных типов. Например, при $T = 80-90^\circ\text{C}$ и времени 6 ч получают цеолит типа А, при $T = 95-100^\circ\text{C}$ в течение 12 ч получают цеолит типа Х.

Образовавшийся осадок Na-цеолита отделяют от маточного раствора в фильтре-прессе 3 и отмывают там же водой от избытка щелочи. Затем в бегунах 4 кристаллит (Na-цеолит) смешивают со связующими для лучшей формовки. В качестве связующего используют каолинитовую или бентонитовую глину в количестве 15–20 % от массы кристаллита. Полученная в бегунах 4 паста поступает для формования в таблеточную машину 5. Затем полученные гранулы сушат в ленточной сушилке 6 при $120-150^\circ\text{C}$ в течение 20 ч. В процессе прокаливания цеолит приобретает механическую прочность и термическую устойчивость.

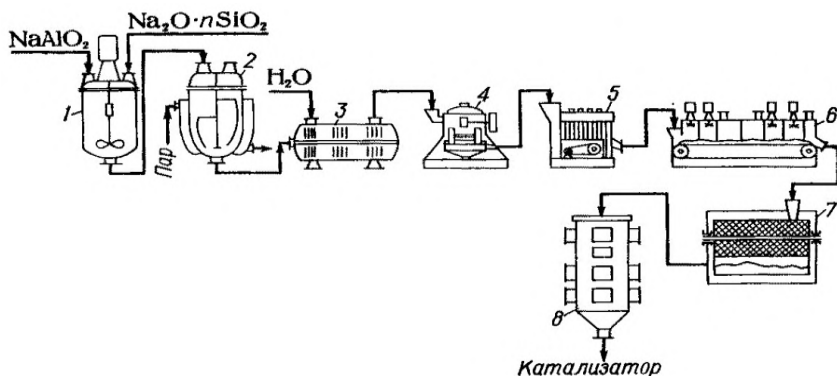
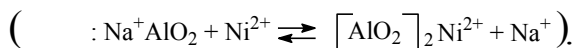


Рис. 3.17. Схема производства гранулированных цеолитов:
1 – смеситель жидких фаз; 2 – кристаллизатор; 3 – фильтр-пресс;
4 – бегуны; 5 – таблеточная машина; 6 – ленточная сушилка;
7 – барабанное сито; 8 – шахтная печь

Активация цеолитных катализаторов. Цеолитные катализаторы в некоторых процессах проявляют высокую активность без добавок промоторов, но чаще всего их активируют нанесением различных активных компонентов, например различных благородных металлов, таких как Ag, Pd, Pt, Ni. Активация цеолитов благородными металлами возможна благодаря способности цеолитов к ионному обмену. При ионном обмене происходит обмен катионов Na^+ или Ca^{2+} (в зависимости от того, в какой форме получены цеолиты) на ионы H^+ или ионы благородных металлов:



Существует два способа активации цеолитов:

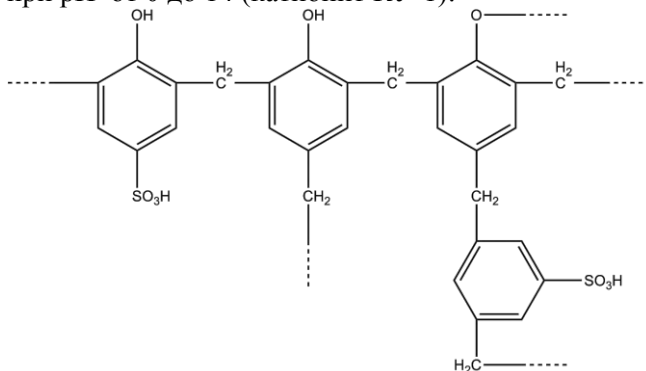
- пропитка обезвоженного цеолита;
- введение каталитически активного компонента в момент синтеза цеолита.

Пропитку обезвоженного цеолита проводят растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Используют соединения, которые при термической обработке разлагаются с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки цеолита.

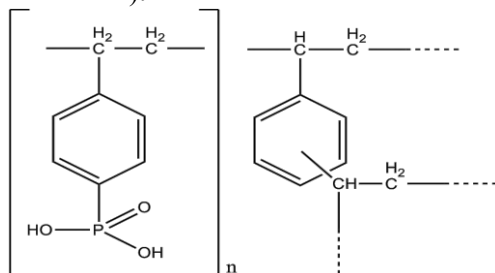
Метод введения каталитически активного компонента при синтезе цеолита используют в тех случаях, когда введение каталитической добавки в готовые кристаллы цеолита невозможно по разным причинам (например, низкие значения pH пропиточных растворов металлов, что может разрушить структуру цеолита, или размеры катионов металлов больше размеров пор цеолита). Здесь пригоден способ введения каталитически активного компонента на стадии кристаллизации цеолита. Например, на стадии кристаллизации Na-цеолита из раствора, содержащего комплексы Pt, идет захват катионов платины в полости кристаллов. Захваченные катионы прочно удерживаются в порах цеолита и не извлекаются даже при ионном обмене.

Катализаторы на основе ионообменных смол (ионитов). Катализ ионитами развился в самостоятельную область знания в 40-х годах XX в и до сих пор является очень перспективным. Различают иониты неорганические и органические синтетические. Органические иониты – это полимеры, имеющие в составе своих молекул специфические функциональные группы (ионогенные группы), обладающие электроотрицательными и электроположительными зарядами и придающие иониту кислотный или щелочной характер. Иониты, содержащие кислотные функциональные группы и способные к обмену подвижные катионы, называют согласно общей терминологии катионитами, иониты, содержащие активные группы основного характера и способные к обмену подвижные анионы, – анионитами. Катиониты делятся:

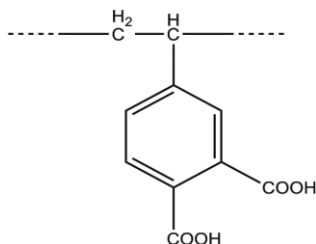
– на *сильнокислотные*, иониты которых содержат сульфогруппу, работают при pH от 0 до 14 (катионит КУ-1):



– *среднекислотные*, иониты которых содержат группы фосфорной кислоты, их емкость и ряд селективности сильно зависят от pH раствора (катионит КФ -1):

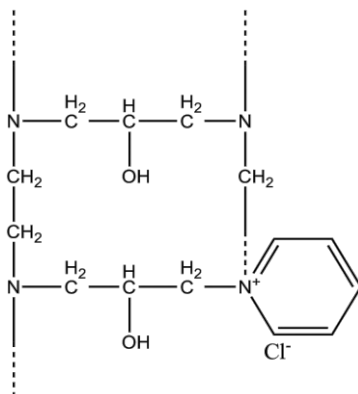


– *слабокислотные*, иониты которых содержат активные карбоксильные группы R-COOH, эффективно работают при pH от 7 до 14 (катионит КРДК):



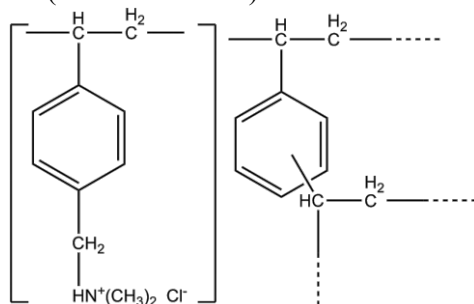
Аниониты делятся:

– на *сильноосновные* – это смолы с четвертичными алкиламмониевыми группами, наиболее эффективны при pH от 0 до 10 (анионит АВ – 16):



– *среднеосновные*, сорбирующие в основном анионы сильных кислот, но в незначительных количествах могут поглощать и анионы слабых кислот;

– *слабоосновные*, сорбирующие анионы только сильных кислот, обладающие значительно большей, чем сильноосновные, обменной емкостью, но худшими кинетикой обмена, химической и механической прочностью (анионит АН-18):



Таким образом, ионит – высокомолекулярное поливалентное соединение, в каркасе которого закреплены:

– у катионитов – активные группы кислотного характера, которые могут диссоциировать на малоподвижные анионы и подвижные катионы, например сульфокатионит:



$RSO_3^{-}H^{+}$ – сульфокатионит;

– у анионитов – активные группы основного характера, которые могут диссоциировать на малоподвижные катионы и подвижные анионы, способные к обмену, например аммоний-анионит:

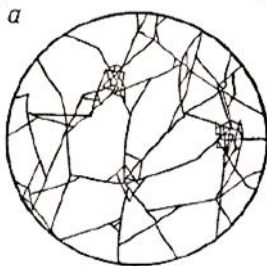


$RNH_3^{+}OH^{-}$ – аммоний анионит,

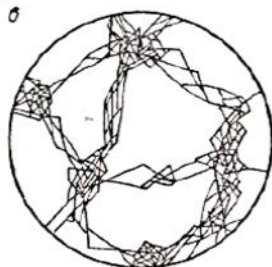
где R – высокомолекулярный органический радикал.

Классификация ионитов по структуре сеток и пор. По структуре сеток и пор иониты классифицируют на гелевые и макропористые.

- *Гелевые (непористые).* Микропоры имеют молекулярные размеры. Они представляют собой гомогенные поперечносвязанные полимеры. Фиксированные ионы неравномерно распределены по всему объему полимера:



- *Макропористые.* Размеры пор смолы имеют размеры в десятки нанометров. Имеют фиксированную систему пор и каналов, определяемую условиями синтеза:



Физико-химические свойства ионитов. *Обменная емкость* – это максимальная способность ионита к ионному обмену в соответствии с концентрацией функциональных групп в полимере. Обменная емкость зависит от концентрации раствора, pH среды, температуры, характера подачи раствора и т.д.

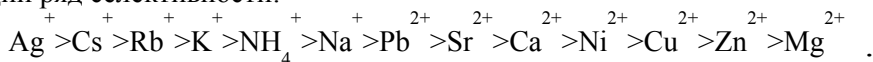
- *Набухание.* Степень набухания ионита в воде зависит от свойств ионита и состава раствора (концентрация, pH). К числу основных свойств ионита, определяющих его отношение к воде, относятся: степень поперечного сшивания макромолекулярного каркаса; концентрация ионогенных групп в ионите; объемная емкость; степень ионизации функциональных групп и их способность к гидратации; механическая прочность.

- *Коэффициенты распределения и разделения.* Для оценки сорбционной способности ионита пользуются весовым или объемным коэффициентом распределения K_p , представляющим собой соотношение концентрации ионов в ионите (C_R) и в равновесном растворе (C_S):

$$K_p = \frac{C_R}{C_S}. \quad (3.11)$$

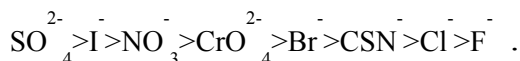
- *Радиационная стойкость.* Это доза поглощенного радиоактивного излучения, при которой необратимые радиационно-химические изменения в ионитах не оказывают заметного влияния на их свойства. Для органических высокомолекулярных ионитов радиационная стойкость находится в пределах от 106 до 109 – 1010 рад.

- *Селективность.* Это способность избирательно сорбировать из растворов некоторые ионы или группы ионов. Селективность определяется типом ионогенных групп, количеством поперечных связей, размером пор и составом раствора, находящегося в контакте с ионитом. Для катионитов, содержащих сульфогруппы, характерен следующий ряд селективности:

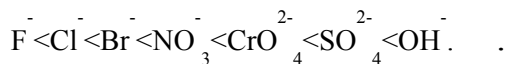


Для катионитов с сильнополяризующимися ионогенными группами (типа карбоксильной или фосфорнокислотной) характерен обратный ряд селективности.

Селективность сильноосновных анионитов, содержащих четвертичные аммониевые группы, уменьшается в следующей последовательности:



Слабоосновные аниониты проявляют повышенную избирательность к иону гидроксила, т.е. другие ионы им легко вытесняются. Кунин и Майерс установили следующий ряд сродства для слабоосновных анионитов:



- *Химическая и термическая стойкости.* Химическая стойкость определяется изменением сорбционных характеристик ионита (обменной емкости), типом ионогенных групп, механической прочностью при действии агрессивных сред во времени. Химическая стойкость зависит от структуры полимерной матрицы, характера ионогенных групп, их концентрации, прочности фиксированных ионов с матрицей ионита, природы агрессивной среды и т.д. Термостойкость зависит от строения полимерной матрицы, типа ионогенных групп и их формы.

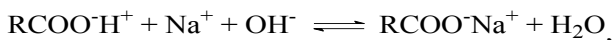
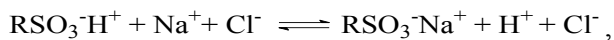
• *Механическая стойкость.* Осмотическая устойчивость и стойкость ионитов к механическим воздействиям зависят от строения полимерного каркаса, формы зерна, природы среды, температуры процесса сорбции и д.

Катиониты и аниониты поликонденсационного типа получают полимеризацией, как правило, из соединений, содержащих в молекулах ионогенные группы, катиониты и аниониты – сополимеризацией исходных мономеров, содержащих ионогенные группы, или других сополимеров, не содержащих ионогенных групп.

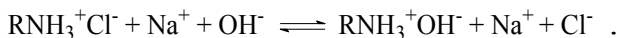
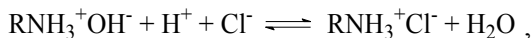
Иониты полимеризационного типа представляют собой светлые (от белого до желтого цвета) сферические гранулы. Средняя величина зерен составляет 0,5–0,6 мм. Активные группы в ионитах после диссоциации способны к обмену ионами при погружении ионита в раствор электролита, поэтому иониты еще называют ионообменными смолами.

Процесс ионообмена можно представить следующими уравнениями:

– катионообмен



– анионообмен



Противоионы ионита, находясь в сольватированном состоянии, аналогичны ионам кислот и щелочей, поэтому катализ ионитами по своему механизму является кислотно-основным. Однако использование ионитов в качестве катализаторов имеет *преимущества* перед кислотами и щелочами:

– благодаря более мягкому воздействию ионообменных групп уменьшается протекание побочных реакций;

– продукты реакции и катализатор легко разделяются фильтрованием, так как иониты – это устойчивые эластичные студни;

– при использовании ионитов отпадает вероятность коррозии аппаратуры, что упрощает конструктивное оформление процессов;

– иониты легко регенерируются, а потому используются многократно.

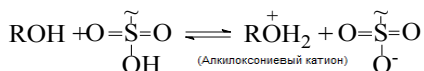
К недостаткам каталитических процессов с участием ионообменных смол можно отнести:

– низкую термостойкость ионитов (температуры процессов должны быть не выше 100–150 °С);

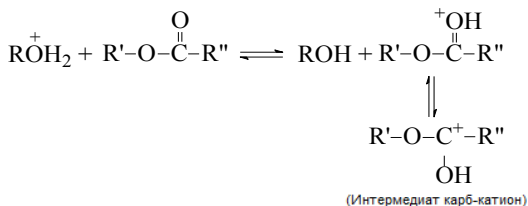
– механическую непрочность ионитов.

Рассмотрим механизм переэтерификации сложных эфиров спиртами в присутствии сульфокатионита КУ-2-8 (катионит универсальный):

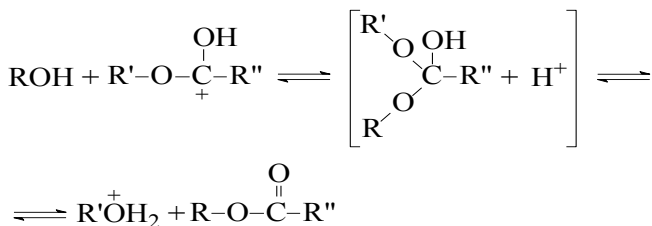
1 стадия



2 стадия



3 стадия



4 стадия



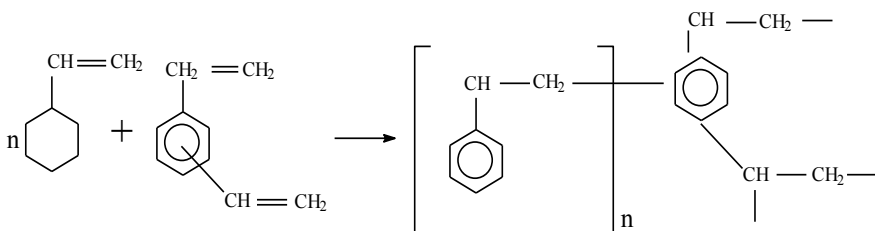
Получают ионообменные смолы синтетическим путем, обычно используя следующие варианты синтеза ионитов:

1. По реакции полимеризации или поликонденсации из исходных мономеров получают полимерную (сополимерную) матрицу, которую затем подвергают соответствующей обработке для введения ионогенных групп.

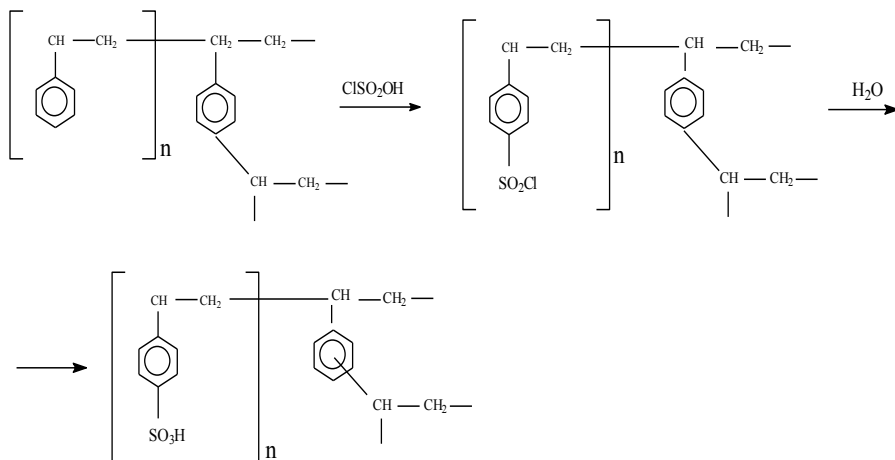
2. Исходные мономеры, содержащие ионогенные группы, превращают в высокомолекулярные соединения с помощью тех же реакций полимеризации и поликонденсации.

3. Ионогенные группы вводят в момент образования полимера.

В качестве исходных мономеров могут быть использованы самые разные соединения, вступающие в реакции полимеризации. Например, Н-катионит КУ-2 (универсальный) получают сополимеризацией стирола и дивинилбензола в присутствии катализатора – пероксида бензоила:



В полученный сополимер различными способами вводят сульфогруппы, например путем сульфохлорирования. Затем сульфохлоридные группы этого соединения омыляют:



Реакция с хлорсульфоновой кислотой протекает при комнатной температуре без катализаторов. Катионит КУ-2 представляет собой прозрачные желтоватые шарики, которые при высушивании при $T =$

105 °С темнеют, а при повторном смачивании восстанавливают свой цвет.

В табл. 3.1. и 3.2 приведены отечественные ионообменные смолы, используемые в качестве катализаторов. В товарном виде ионообменные смолы представляют собой мелкие гранулы (зерна) сферической или неправильной формы, мелкозернистые иониты (порошки) с размером частиц менее 1 мкм, мембраны, ионитные волокна и текстильные изделия.

Таблица 3.1

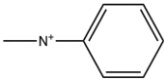
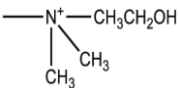
Важнейшие отечественные катиониты, применяемые
в качестве катализаторов

Марка	Исходные вещества	Активные группы	Тип ионита	Обменная емкость, мг-экв/г	Максимальная рабочая температура, °С
КУ - 2	Стирол, дивинилбензол	-SO ₃ H	I	4.8-5.1	150
СДВ	Стирол, дивинилбензол	-SO ₃ H	I	4.2	150
СДВ	Стирол, дивинилбензол	-SO ₃ H	I	4.2	150
СБС	Стирол, бутадиен	-SO ₃ H	I	2.8-3	100
КУ - 1	п – Фенолсульфокислота, формальдегид	-SO ₃ H, -OH	I	4.5-5.1	90
МСФ - 3	п – Хлорбензолсульфоновая кислота, формальдегид	-SO ₃ H, -OH	I	4.3	90
Сульфуголь	Каменный уголь	-SO ₃ H, -OH, -COOH	I	2.5-3.6	60
КФ - 1	Стирол, дивинилбензол	-PO ₃ H ₂	II	5.0	150
КФ - 2	Стирол, дивинилбензол	-PO ₃ H ₂	II	7.0	150
РФ	Моно- и диглицеринфосфат	-PO ₃ H ₂ , -OH	II	5.0	-
ВФ	Поливиниловый спирт	-PO ₃ H ₂	II	4.5	-
КБ - 4	Метилвый эфир метакриловой кислоты, дивинилбензол	-COOH	III	8.5-9.5	-

Катиониты: I – сильнокислые, II – с кислотными группами средней силы, III – слабокислые

Таблица 3.2

Важнейшие отечественные аниониты, применяемые
в качестве катализаторов

Мар- ка	Исходные вещества	Активные группы	Тип иони та	Обмен- ная ем- кость, мг-экв/г	Макси- мальная рабочая темпера- тура, °С
АБ-17	Стирол, дивинилбензол	$N^+(CH_3)_3$	IV	4.8	50
АБ-18	Стирол, дивинилбензол, пиридин		IV	3.0	—
АБ-27	Стирол, дивинилбензол, диметиламин, оксиэти- лен		IV	4.0	—
ЭДЭ- 10П	Полиэтиленполиамины, эпихлоргидрин	$=NH, \equiv N, -N^+(R)_3$	V	9.0–9.5	50
АН-20	Полиэтиленполиамины, фенол	$=NH, \equiv N$	VI	9.0–10.5	40
АН-9	Фенол, формальдегид, аммониевые соли	$=NH, \equiv N$	VI	4.5	—

Аниониты: IV – сильноосновные, V – полифункциональные с небольшим содержанием сильноосновных активных групп, VI – слабоосновные

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните вид графика зависимости выхода продукта от температуры для экзотермического процесса.
2. Дайте характеристику режиму идеального вытеснения каталитического реактора.
3. Сформулируйте способы, обеспечивающие приближение к изотермичности слоя катализатора в реакторе.
4. Перечислите виды контактных аппаратов и дайте характеристику каждому из них.
5. Объясните невысокую эффективность применения катализаторов в жидкой фазе по сравнению с газовой фазой.
6. Сформулируйте основные эксплуатационные характеристики катализаторов.
7. Перечислите и охарактеризуйте типы пористых структур катализаторов (носителей).
8. Основные этапы производства катализаторов.

9. Охарактеризуйте стадии технологии производства осажденных катализаторов.

10. Виды пропитки носителей при производстве нанесенных катализаторов.

11. Коагуляция в капле как способ формовки катализаторов.

12. Сформулируйте способы активации цеолитов.

13. Виды органических ионитов.

14. Преимущества катализа ионообменными смолами.

4. ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Большинство технологий получения органических соединений включает в себя каталитические процессы. В данной главе приведены технологические схемы промышленного получения ряда органических соединений с использованием различных катализаторов.

4.1. Производство этилацетата

Этилацетат – сложный эфир уксусной кислоты и этилового спирта. Широкая сфера применения этилацетата связана с его специфическими свойствами – высокой растворимой способностью и летучестью. Он имеет слабую токсичность по сравнению с другими растворителями. Основные потребители этилацетата в промышленности:

- лакокрасочная промышленность – используют в композициях красок для автомобилей, железнодорожных вагонов, сельскохозяйственных машин, мебели, предметов бытового назначения, в авиации;
- обувная промышленность – в производстве искусственной кожи и лакокрасочных материалов;
- электротехническая, медицинская, текстильная, полиграфическая, химико-фотографическая промышленность.

Этилацетат – активный растворитель нитро- и этилцеллюлозы (которые используются в производстве нитроэмалей и нитролаков), пигментов, клеев, красок и пленок. Также он входит в композиции растворителей нитроглифталевых, перхлорвиниловых и эпоксидных эмалей, разных смазочных масел, восков, полиэфирных лаков, красок, кремнийорганических лаков и эмалей. Кроме того, этилацетат используется в производстве кино- и фотопленки, целлофана, разных резиновотехнических изделий, при изготовлении искусственной кожи, пленочных, оберточных и упаковочных материалов.

Как экстрагент этилацетат используется в производстве медицинских препаратов, уксусного ангидрида, поливинилового спирта, экстрагирует кофеин из кофе и теин из чая. Также применяется для синтеза полупродуктов: ацетопропилового спирта, тиазола, гидрокортизона, диазолина, бензанола. Является сырьем для производства антипирина и других препаратов группы пиразола.

Обувная промышленность использует этилацетат в значительных объемах как растворитель при изготовлении полиуретановых,

перхлорвиниловых, полихлорвиниловых и других обувных клеев, красок, лаков, в промышленности полимерных строительных материалов как компонент клеев для приклеивания рулонных, плиточных, полистирольных, поливинилхлоридных и резиновых покрытий.

Рассмотрим технологическую схему производства этилацетата (рис. 4.1). Из напорного бака 1 исходная смесь реагентов, содержащая уксусную кислоту, этанол и серную кислоту в качестве катализатора, непрерывно поступает на реакцию через расходомер. Она вначале проходит теплообменник 2, в котором нагревается за счет паров, выходящих из реакционной колонны, и затем поступает на верхнюю тарелку эфиризатора 4. Благодаря обогреву куба колонны острым паром, образующийся этилацетат вместе с парами спирта и воды отгоняется из колонны, а жидкость при движении вниз по тарелкам обогащается водой. Время пребывания реакционной массы в эфиризаторе и соотношение исходных реагентов подбирают такими, чтобы кубовая жидкость содержала только небольшое количество непрореагировавшей уксусной кислоты (в ней остается также вся серная кислота). Эту жидкость выводят из куба эфиризатора и после нейтрализации сбрасывают в канализацию.

Пары, выходящие с верха реактора 4, содержат примерно 70 % спирта и 20 % эфира. Они направляются на охлаждение и конденсацию вначале в теплообменник 2, где нагревают смесь исходных реагентов, а затем – в конденсатор 3. Конденсат из аппарата 2 и часть конденсата из аппарата 3 возвращают на верхнюю тарелку реактора 4. Остальное его количество попадает в ректификационную колонну 5, предназначенную для отделения азеотропной смеси от водного спирта. Куб колонны 5 обогревается с помощью кипятильника 13. Кубовая жидкость колонны 5 состоит из спирта (большая часть) и воды, которая отводится из колонны и поступает на одну из нижних тарелок эфиризатора 4, чтобы обеспечить достаточное количество спирта в нижней части этой колонны и добиться более полной конверсии уксусной кислоты.

Пары из колонны 5 конденсируются в аппарате 6, откуда часть конденсата идет на орошение, а остальное количество поступает в смеситель 7, где разбавляется примерно равным объемом воды (без этого конденсат не расслоится, так как вода довольно хорошо растворима в смеси эфира со спиртом). Образовавшаяся эмульсия разделяется в сепараторе 8 непрерывного действия на два слоя: верхний – содержащий эфир с растворенным в нем спиртом и

Рис 4.1. Технологическая схема производства этилацетата:

5, 10 – ректификационные колонны; 6, 9 – конденсаторы-дефлегматоры;
7 – смеситель; 8 – сепаратор; 11 – холодильник; 12 – сборник; 13 – киятильники

водой и нижний – водный раствор спирта и эфира. Нижний слой возвращают на одну из средних тарелок колонны 5. Эфир-сырец из сепаратора 8 направляют на очистку от воды и спирта. Очистку проводят в ректификационной колонне 10 путем отгонки низкокипящей тройной азеотропной смеси эфира, спирта и воды. Часть этой смеси после конденсатора 9 идет на орошение колонны 10, а остальное количество возвращается в смеситель 7. Этилацетат отводят из куба колонны 10 и после охлаждения в холодильнике 11 направляют в сборник 12.

Некоторые эфиры получают по технологии, существенно отличающейся от описанной. Так, диметилтерефталат производят из высокоплавкой и малорастворимой терефталевой кислоты и метанола под давлением при 250–270 °С без катализаторов (во избежание осмоления продукта и необходимости его очистки от катализатора). Реактором служит аппарат с мешалкой, из которого смесь эфира, избыточного метанола и воды поступает на разделение с последующей рециркуляцией спирта.

При получении диалкилфталатных пластификаторов из фталевого ангидрида и спиртов C₄–C₈ важную роль играет природа катализатора. Применение кислот делает необходимой нейтрализацию и промывку продукта, ведет к потемнению продукта, что ухудшает его потребительские свойства. Это послужило причиной замены кислот на TiO₂ и Ti(OR)₄. Процесс осуществляют периодически или непрерывно в две стадии. Первую (быструю) реакцию введения одной алкильной группы проводят в реакторе с мешалкой, куда подают спирт и твердый или предварительно расплавленный фталевый ангидрид. Вторая (медленная) стадия этерификации реализована в эфиризаторе типа тарельчатой колонны.

4.2. Производство уксусной кислоты

Уксусная кислота имеет большое народно-хозяйственное значение. Она широко применяется в самых различных отраслях промышленности и в быту. В химической промышленности уксусная кислота используется для получения уксусного ангидрида, винилацетата, ацетата целлюлозы, красителей и душистых веществ. Уксусная кислота широко применяется при крашении и ситцепечатании, в кожевенном производстве, для получения сложных эфиров, используемых в лакокрасочной и пищевой промышленности. К тому же является прекрасным растворителем для многих органических веществ.

Большое практическое значение имеют соли уксусной кислоты – натрия, алюминия, хрома, железа, меди, свинца и др. В виде солей она применяется в текстильной промышленности в качестве протравных веществ, служащих для закрепления красителя на волокне.

В пищевой промышленности уксусная кислота используется для консервирования продуктов. Водные растворы кислоты поступают в продажу в виде столового уксуса (3 % раствор), который широко используется в домашнем консервировании при приготовлении маринадов различной крепости, и уксусной эссенции (70–80 % раствор). В народной медицине уксус используется как неспецифическое жаропонижающее средство (путем протирания кожи раствором воды и уксуса в пропорции 3:1), при головных болях (примочки уксусом), а также при укусах насекомых (компрессы из уксуса). Известно применение спиртового уксуса в косметологии. Некоторые сложные эфиры уксусной кислоты нашли применение в кондитерском производстве. Транспортируют железнодорожным и автомобильным видами транспорта в соответствии с правилами перевозок опасных грузов, действующими на данных видах транспорта. Синтетическую уксусную кислоту хранят в герметичных резервуарах из нержавеющей стали.

При производстве уксусной кислоты окислением ацетальдегида (рис. 4.2) раствор катализатора, приготовленный в аппарате 1 путем растворения ацетата марганца в уксусной кислоте, вместе с охлажденным ацетальдегидом подают в нижнюю часть окислительной колонны 4. Кислород вводят в 3-ю и 4-ю нижние царги колонны. Для разбавления парогазовой смеси (чтобы не допустить накопления надуксусной кислоты) в верхнюю часть колонны непрерывно подают азот. В нижней части колонны температуру поддерживают 60 °С, давление – 3,8–4 атм., в верхней части колонны – соответственно 75 °С и 2,8–3,0 атм. Тщательное регулирование температуры имеет очень большое значение, так как снижение ее приводит к накоплению надуксусной кислоты, а повышение – к усилению протекания побочных реакций, в частности реакции полного окисления ацетальдегида.

Парогазовая смесь из окислительной колонны поступает в конденсатор 5, где при 20–30 °С конденсируются пары уксусной кислоты и воды. Конденсат, в котором растворена большая часть непрореагировавшего ацетальдегида, после отделения от газов в сепараторе 6 возвращается в нижнюю часть окислительной колонны. Газы после отмывки в скруббере 7 от остатков альдегида и кислоты выводят в атмосферу.

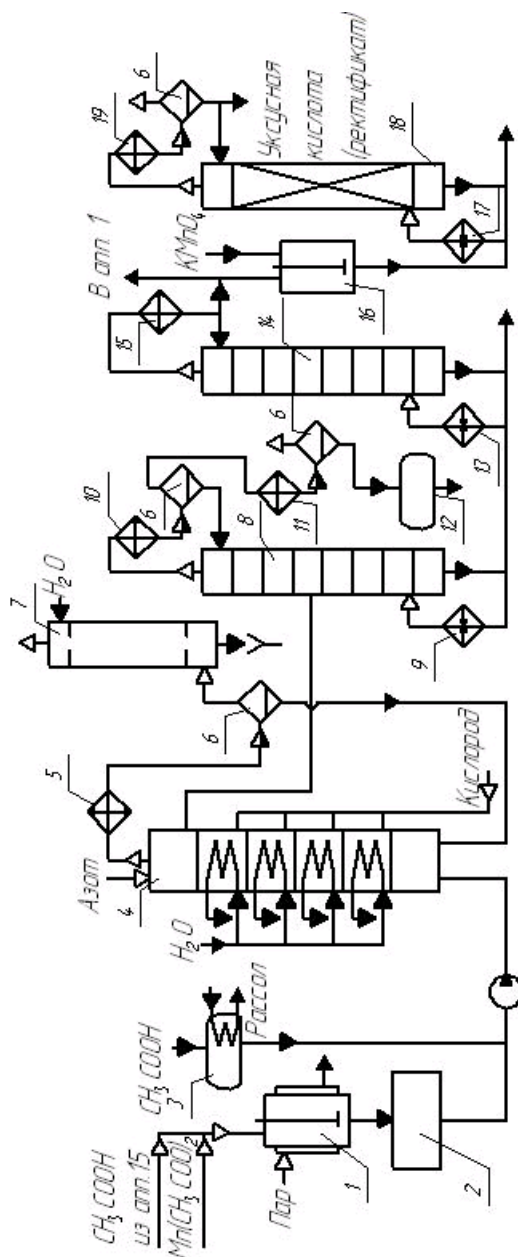


Рис. 4.2. Технологическая схема производства уксусной кислоты:

- 1 – аппарат для приготовления раствора катализатора; 2 – промежуточный бак;
3 – хранилище ацетальдегида; 4 – окислительная колонна; 5, 11 – конденсаторы;
6 – сепараторы; 7 – скруббер; 8, 14 – ректификационные колонны; 9, 13 – кипятильники;
10, 15, 19 – дефлегматоры; 12 – сборник кислоты; 16 – реактор; 17 – испаритель;
18 – насадочная ректификационная колонна

Уксусная кислота (сырец), непрерывно отбираемая из расширенной части окислительной колонны 4, поступает в ректификационную колонну 8, в которой из сырца отгоняются низкокипящие соединения. Освобожденная от низкокипящих примесей уксусная кислота непрерывно поступает в кипятильник 13 ректификационной колонны 14, где при 125 °С она испаряется, отделяясь от катализатора, паральдегида, кротоновой кислоты и продуктов осмоления. Пары уксусной кислоты конденсируются в дефлегматоре 15, откуда часть кислоты возвращается на орошение колонны 14, некоторое количество направляется в аппарат 1 для приготовления катализаторного раствора, а большая часть поступает для очистки от примесей в реактор 16. Здесь уксусную кислоту обрабатывают перманганатом калия для окисления содержащихся в ней примесей. Для отделения образовавшегося ацетата марганца кислоту вновь испаряют при 120–125 °С в испарителе 17, откуда пары ее поступают в насадочную колонну 18. Очищенная кислота (ректификат) является товарным продуктом.

4.3. Производство бутадиена

Бутадиен – один из основных мономеров для получения каучуков и латексов. Сополимеры бутадиена со стиролом используются при изготовлении вододисперсионных красок и обувных клеев. Тройные сополимеры бутадиена, стирола и акрилонитрила представляют собой твердые термопластичные материалы, обладающие большой механической прочностью. Эти материалы находят широкое применение для изготовления деталей, подвергающихся истиранию и ударам. Из бутадиена получают сульфолан (тетраметилсульфон), который является высокоселективным растворителем для экстракции ароматических углеводородов, а также дикарбоновые кислоты C₁₀, используемые для синтеза пластификаторов или в качестве полупродуктов в производстве полиамидных волокон. В процессе одноступенчатого дегидрирования н-бутана с целью получения бутадиена (рис. 4.3) углеводородное сырье подогревают до 590–620 °С в трубчатой печи 1 и направляют в реакторы 2, заполненные насадкой (активный катализатор + инертный материал). Вследствие протекания эндотермической реакции дегидрирования температура реагентов и насадки понижается на 10–30 °С. Поэтому подачу углеводорода прекращают и через насадку пропускают подогретый воздух. При сгорании углеродистых отложений катализатор регенерируется, а температура его повышается

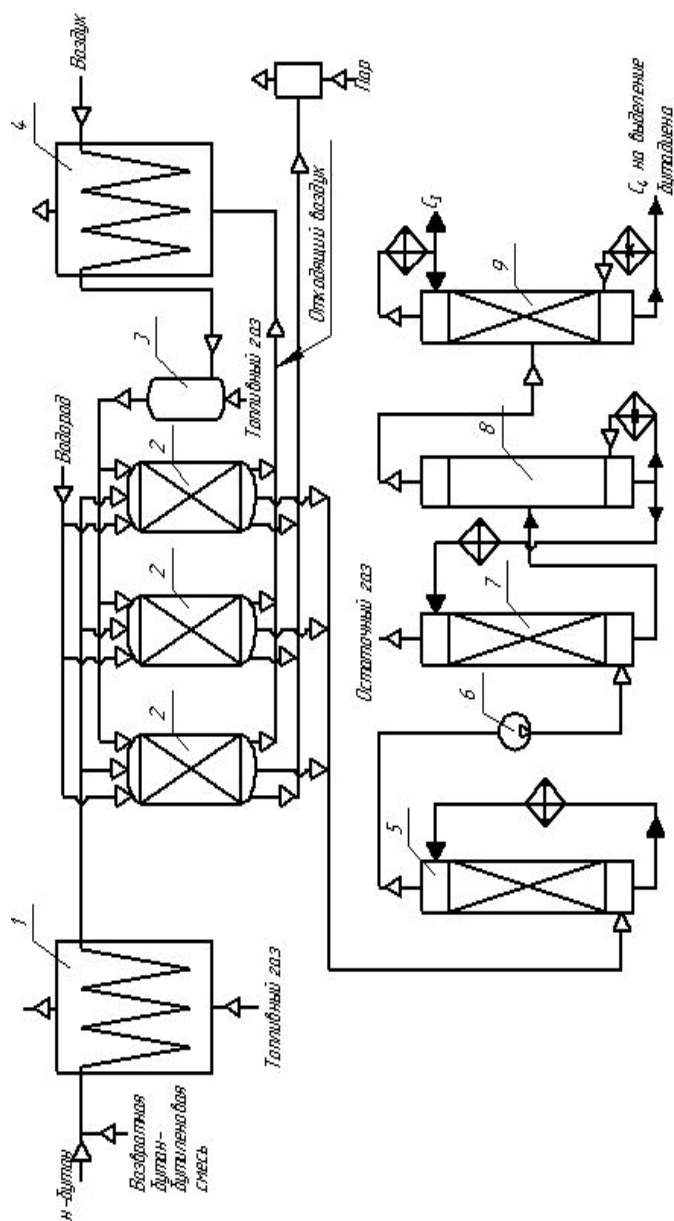


Рис. 4.3. Технологическая схема получения бутадиена:

1 – трубчатая печь; 2 – реакторы; 3 – перегреватель воздуха; 4 – подогреватель воздуха;
5 – скруббер-охладитель; 6 – компрессор; 7 – абсорбер; 8 – десорбер; 9 – ректификационная колонна; 10 – отгонная колонка (депронизатор)

до первоначальной температуры, после чего вновь начинается период дегидрирования.

Между основными операциями (дегидрирование и регенерация) осуществляются еще две переходные: после периода регенерации продукты сгорания и воздух отсасывают инжектором, а после периода дегидрирования (перед выпуском воздуха) реактор продувают водяным паром и азотом с целью вытеснения углеводородов. Для того чтобы процесс в целом протекал непрерывно, устанавливают несколько реакторов с таким расчетом, чтобы одинаковые периоды работы разных реакторов не совпадали по времени.

После реакторов продукты реакции поступают в скруббер 5, где углеводороды C_3 и C_4 поглощаются растворителями, затем раствор поступает в десорбер 8. Непоглощенные газы (главным образом водород), выходящие из верхней части абсорбера 7, используются в качестве топлива. В десорбере 8 углеводороды отгоняют от растворителя, который возвращается на абсорбцию в аппарат 7. Углеводороды поступают на разделение в колонну 9. В ректификационной колонне 9 углеводороды C_3 отделяют от углеводородов C_4 , из последних выделяют бутadiен (на схеме не показано).

4.4. Производство метиламинов

Метиламины используются в производстве растворителей для полимеров, лекарственных препаратов, кормовых добавок, удобрений, красителей:

- *метиламин* – в производстве инсектицидов (севин, шрадан и др.), растворителей (N-метилпирролидон, ДМФА, диметилацетамид), лекарственных веществ (кокаин, промедол, теofilлин, кофеин и др.), ПАВ, а также для получения стерилизаторов почвы (N-метилдитиокарбамат Na), красителей, фотоматериалов (метол);

- *этиламин* – как топливо для жидкостных ракетных двигателей, промежуточный продукт для синтеза других аминов, анионообменных смол, анионоактивных веществ, карбаматов и дитиокарбаматов, симазина, который применяется для борьбы с сорными растениями в посевах кукурузы и виноградарниках;

- *диметиламин* – в производстве ракетного топлива (N,N-диметилгидразин), ускорителей вулканизации и фунгицидов (диметилдитиокарбамат Zn, тетраметилтиурамдисульфид), ингибиторов коррозии, бактерицидов, присадок к смазочным маслам, для обработки шкур в кожевенной промышленности;

– *триметиламин* – в производстве холинхлорида, холина, четвертичных аммониевых солей, ионообменных смол, лекарственных веществ.

Рассмотрим технологическую схему получения метиламинов из метилового спирта и аммиака (рис. 4.4). Если в качестве исходного реагента используется этиловый спирт, то конечным продуктом будет этиламин.

Метиловый спирт испаряют в испарителе 1, его пары смешивают с аммиаком и обратным раствором аминов (аммиак, метиламины). Смесь паров подогревают в подогревателе 2 водяным паром. Реагенты, нагретые до 350 °С, поступают в трубчатый реактор 3, в трубах которого находится дегидратирующий катализатор. Реакцию проводят при температуре 350 °С и давлении 6 атм. В межтрубном пространстве реактора циркулирует высококипящий теплоноситель, регулирующий температуру процесса. Контактные газы по выходе из реактора 3 охлаждаются в конденсаторе 4, в результате чего пары воды, выделившейся при реакции, конденсируются, и аммиак, метиламины растворяются в воде.

Раствор поступает в колонну 5, где при давлении 4 атм. из воды отгоняются непрореагировавший аммиак и метиламины. Вода, полностью освобожденная от аминов, отводится в канализационную систему, сухие пары аммиака и аминов, пройдя конденсатор 6, сжимаются одноступенчатым компрессором 8 до давления 18 атм., конденсируются в конденсаторе 9 и поступают в колонну 10, где разделяются.

Аммиак в смеси с некоторым количеством триметиламина, пройдя конденсатор 6, возвращается в реактор 3. Из нижней части колонны 10 вытекает смесь аминов, которую подают в колонну 11 на экстрактивную ректификацию, протекающую при давлении 12 атм. Растворителем служит вода – кубовая жидкость колонны 12. С верха колонны 11 отбирают чистый триметиламин, из нижней части – 25–35 % водный раствор моно- и диметиламинов. Триметиламин направляют либо на склад, либо в реактор 3 для превращения в монометиламин. В колонне 12 моно- и диметиламины отгоняют от воды, которую направляют в колонну 11. Разделение моно- и диметиламинов осуществляется в колонне 13.

Температура кубов ректификационных колонн 5, 10–13 поддерживается кипятильниками 7. Дистилляты этих колонн конденсируются в конденсаторах 6.

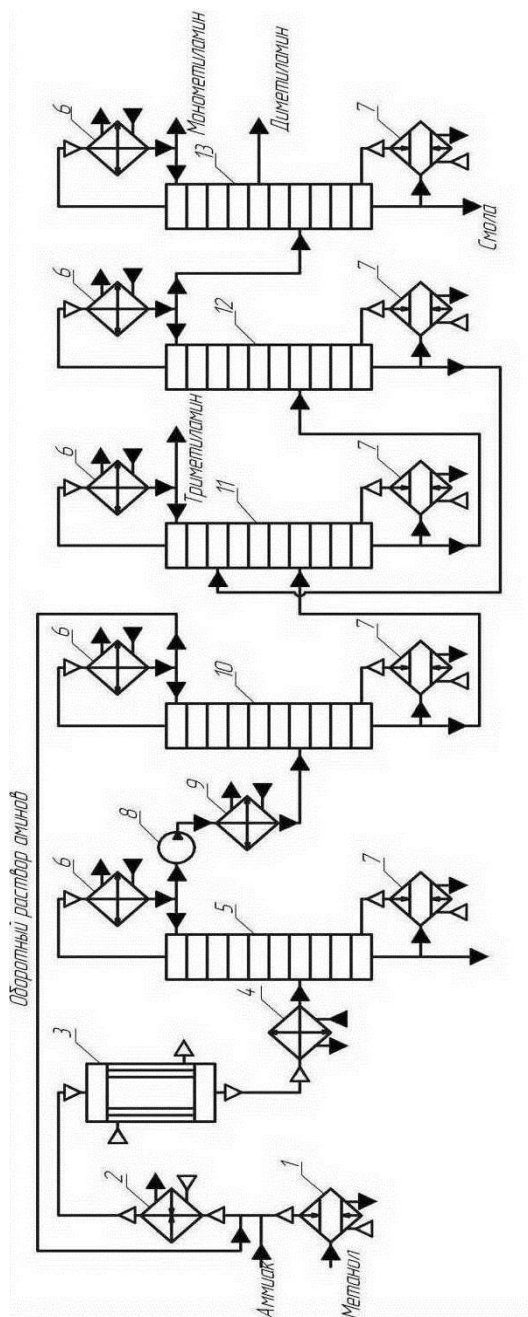


Рис. 4.4. Технологическая схема получения метиламинов:

1 – испаритель; 2 – подогреватель; 3 – реактор; 4, 9 – холодильник-конденсатор;
5-13 – ректификационные колонны; 6 – конденсаторы; 7 – кипятыльники; 8 – компрессор

4.5. Производство этилбензола (изопропилбензола)

Практическое значение этилбензола заключается в дальнейшем его превращении в стирол, являющийся одним из важнейших мономеров для выработки пластических масс и синтетического каучука. Этилбензол используется также в органическом синтезе для получения ацетофенона. Изопропилбензол перерабатывают в α -метилстирол и в особенно больших количествах – в гидропероксид кумола, разложением которого получают фенол и ацетон. Алкилбензолы являются промежуточными продуктами для производства поверхностно-активных и моющих средств.

Производство этилбензола (изопропилбензола) алкилированием бензола газообразным олефином в присутствии $AlCl_3$ осуществляется по схеме, приведенной на рис. 4.5. Свежий бензол вместе с бензолом, возвращенным со стадии разделения, поступает в колонну 3, предназначенную для осушки бензола азеотропной ректификацией. Низкокипящая азеотропная смесь бензола с водой конденсируется в конденсаторе 4 и разделяется в сепараторе 5 на два слоя. Воду с растворенным в ней бензолом отводят, а бензольный слой стекает на верхнюю тарелку колонны 3, создавая орошение. Осушенный бензол из куба колонны 3 в теплообменнике 2 подогревает бензол, идущий на осушку, далее попадает в сборник 8, откуда насосом непрерывно закачивается в алкилатор 9.

Каталитический комплекс готовят в аппарате 6 с мешалкой и рубашкой для обогрева паром. В него загружают полиалкилбензолы (ПАБ) или смесь бензола и полиалкилбензола (примерно в соотношении 1: 1) и хлорид алюминия (1 моль на 2,5–3,0 моль ароматических углеводородов), после чего при нагревании и перемешивании подают хлорпроизводное. Приготовленный комплекс периодически вводят в алкилатор.

Реакция проводится в колонне-алкилаторе 9 с горячим сепаратором 12 (для отделения каталитического комплекса) и обратным конденсатором 10 (для возвращения испарившегося бензола и отвода тепла). Олефин поступает в низ колонны, предварительно проходя расходомер. Бензол из сборника 8 поступает в низ алкилатора, как и конденсат из конденсатора 10. Газы, отходящие после конденсатора 10, содержат значительное количество паров легколетучего бензола. Для улавливания бензола эти газы направляют в абсорбер 13, который орошается полиалкилбензолами, выделенными из реакционной массы

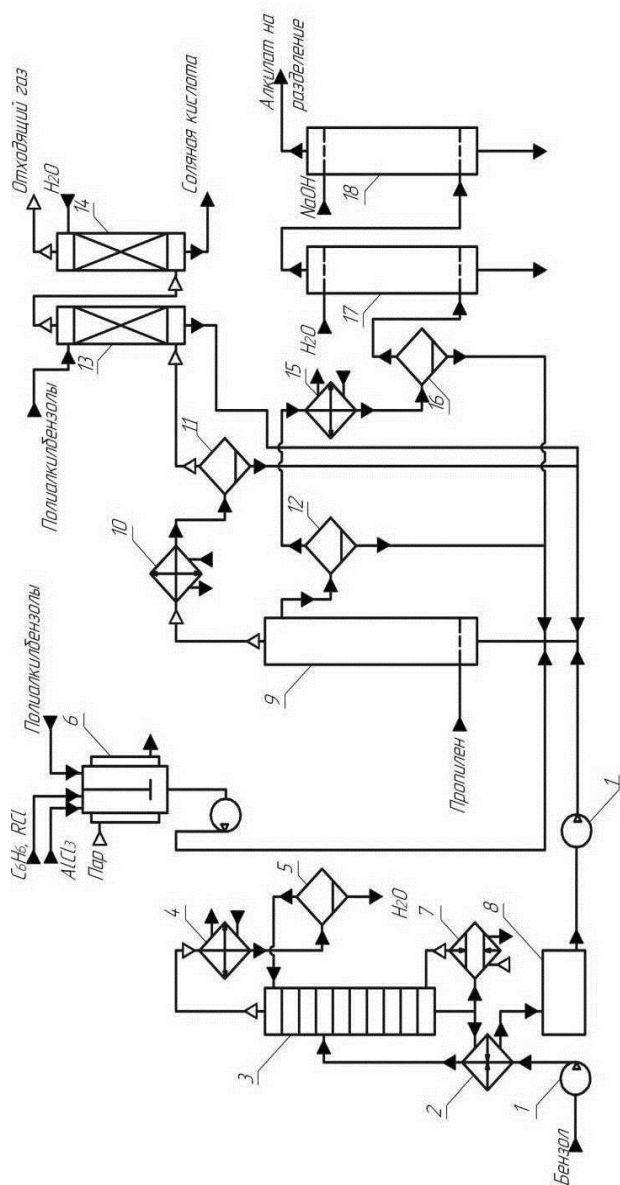


Рис. 4.5. Технологическая схема производства изопропилбензола:

1 – насосы; 2 – теплообменник; 3 – колонна осушки бензола; 4, 10 – конденсаторы;
5, 12, 16 – сепаратор; 6 – аппарат для получения катализатора; 7 – кипяtilьники;
8 – сборник; 9 – абсорбер; 11 – газоотделитель; 13 – абсорбер; 14 – водяной
скруббер; 15 – холодильник; 17, 18 – промывные колонны

на стадии разделения. Собирающийся в нижней части абсорбера раствор бензола в полиалкилбензолах поступает в алкилатор 9 для переалкилирования. Газы после абсорбера 13 промывают водой в скруббере 14 для удаления HCl и выводят в атмосферу или используют в качестве топочного газа.

Углеводородный слой, отбираемый после сепаратора 12, состоит из бензола, моно- и полиалкилбензолов. Вся эта смесь проходит водяной холодильник 15 и дополнительно отстаивается в «холодном» сепараторе 16, откуда каталитический комплекс периодически возвращают в алкилатор 9. Алкилат направляют после этого на очистку от растворенного хлорида водорода и хлорида алюминия. С этой целью смесь промывают в системе противоточных колонн 17 и 18 вначале водой, а затем водной щелочью. Нейтрализованная смесь углеводородов (алкилат) поступает на ректификацию. Продукты реакции разделяют в нескольких непрерывнодействующих ректификационных колоннах (на рис. 4.5 не показаны). В первой отгоняют бензол и воду, растворившуюся в углеводородах на стадии промывки. В следующей колонне в вакууме отгоняют фракцию, содержащую главным образом целевой продукт, но с примесью ближайших гомологов бензола. Ее подвергают затем дополнительной ректификации с выделением технического изопропилбензола. Кубовая жидкость второй колонны содержит полиалкилбензолы с примесью продуктов осмоления, которые образуются под действием $AlCl_3$. Полиалкилбензолы отгоняют в вакууме от смол и используют для абсорбции бензола из отходящих газов и приготовления каталитического комплекса. Через эти промежуточные операции полиалкилбензолы снова возвращают в алкилатор 9, где их подвергают деалкилированию. Выход изопропилбензола с учетом всех потерь достигает 94–95 % при расходе 5–10 кг $AlCl_3$ на 1 т моноалкилбензола.

4.6. Производство винилацетата из ацетилена

Винилацетат – один из важнейших мономеров (исходный продукт для получения полимеров) промышленного органического синтеза. Полимеры и сополимеры на основе винилацетата обладают хорошими адгезионными, оптическими, электроизоляционными, волокнообразующими и другими свойствами, благодаря чему находят широкое использование в быту, технике, строительстве, медицине и т.д. Винилацетат используется для получения поливинилацетата, поливинилового спирта, поливинилацетатей, сополимеров с винилхлоридом,

этиленом, стиролом и другими непредельными соединениями, сополимеров, используемых в производстве эмульсионных красок, покрытий для полов и т.п. Полимеры и сополимеры винилацетата широко применяют для приготовления клеев, лаков, пропиток, плиток для полов и др.

При производстве винилацетата (рис. 4.6) парогазовую смесь исходных веществ подогревают в теплообменнике 1 горячими реакционными газами и подают в реактор 2. Выходящая из него смесь последовательно охлаждается в теплообменнике 1 и системе водяных и рассольных холодильников 3, где конденсируются все жидкие вещества. Непрореагировавший ацетилен возвращают на приготовление исходной смеси, а жидкость направляют на разделение в систему ректификационных колонн 5, где отгоняются легкая фракция, винилацетат, уксусная кислота (возвращаемая на синтез) и этилидендиацетат. Тяжелый остаток идет на сжигание. И в настоящее время этот метод вытесняется синтезом винилацетата путем окислительного сочетания этилена с уксусной кислотой.

4.7. Производство оксида этилена

Оксид этилена является одним из важнейших промежуточных продуктов органического синтеза. Его производят в крупных масштабах и широко применяют для синтеза многих веществ: гликолей, глицерина, этаноламинов, неионогенных поверхностно-активных веществ, высокомолекулярных соединений.

Рассмотрим технологическую схему производства оксида этилена окислением этилена кислородом (рис. 4.7).

Рециркулирующий газ дожимают до рабочего давления (2 МПа), подогревают в теплообменнике 2 за счет горячего реакционного газа и смешивают со свежим этиленом и кислородом. Полученная смесь, поступающая в реактор 1, содержит 20–30 % об. этилена, 7–8 % об. кислорода и 4–5 % об. CO_2 , остальное – инертные примеси (N_2 , Ar и др.) из исходных газов. Окисление осуществляют в трубчатом реакторе 1 с охлаждением промежуточным теплоносителем. В парогенераторе 3 продуцируется пар с давлением 2 МПа. Горячие реакционные газы, содержащие 1,8–2 % об. оксида этилена, охлаждают в теплообменнике 2, холодильнике 4 и подают в абсорбер 5, где поглощают водой весь оксид этилена и часть CO_2 . Газ после абсорбера разделяют на два потока: один идет прямо на рециркуляцию, а другой – в абсорбер 6 на очистку от CO_2 водным карбонатом калия.

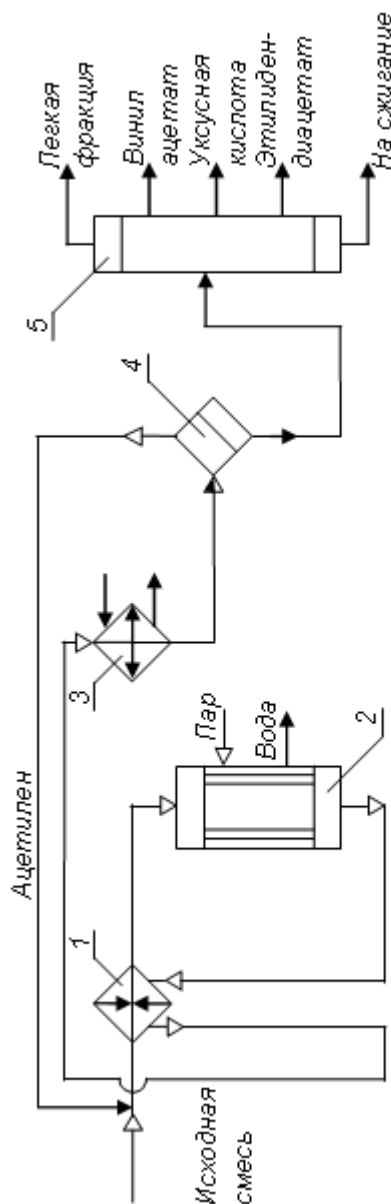


Рис. 4.6. Технологическая схема производства винилацетата:

1 – теплообменник; 2 – реактор; 3 – холодильник-конденсатор; 4 – сепаратор; 5 – блок ректификации

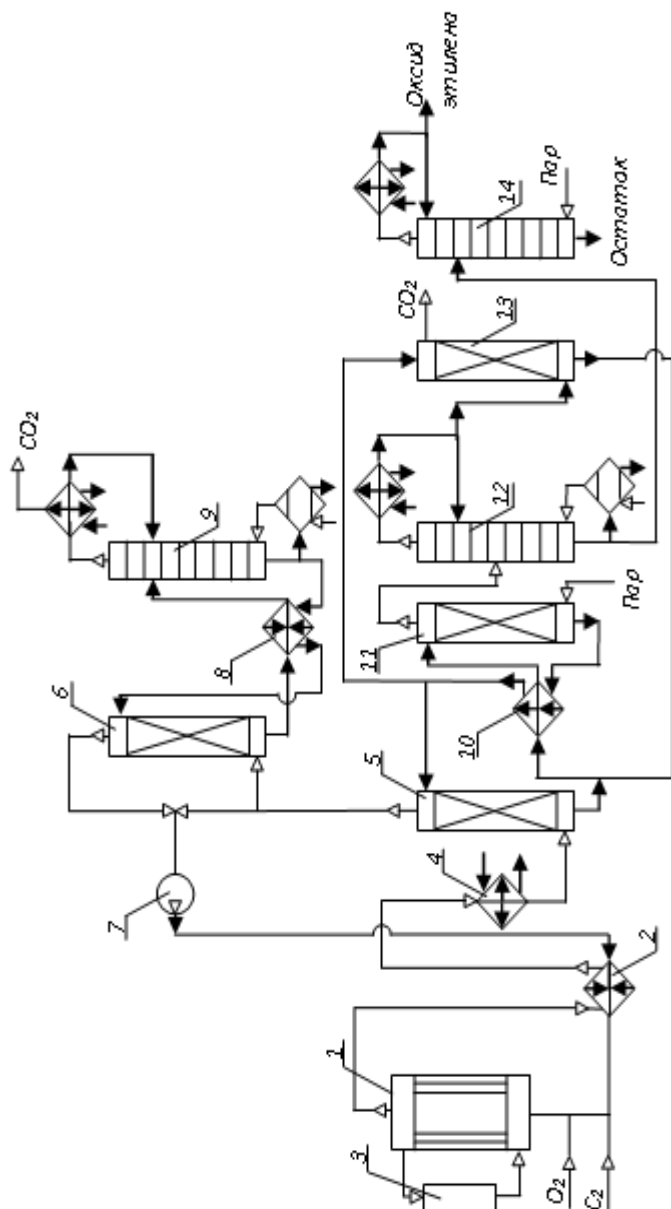


Рис. 4.7. Технологическая схема производства оксида этилена:

1 – реактор; 2, 8, 10 – теплообменники; 3 – парогенератор; 4 – холодильник; 5, 6, 13 – абсорберы;
7 – циркуляционный компрессор; 9 – десорбер; 11 – отпарная колонна; 12, 14 – ректификационные
колонны **ПЕРЕВЕРНУТЬ**

На холоде под давлением карбонат поглощает из газа CO_2 , и этот очищенный газ возвращается в реактор после дожимания компрессором 7 до рабочего давления. Полученный в абсорбере раствор подогревается в теплообменнике 8 обратным потоком абсорбента, дросселируется и направляется в десорбер 9, где при нагревании отгоняется CO_2 . Регенерированный абсорбент насосом возвращается через теплообменник 8 в абсорбер 6.

Водный раствор оксида этилена и CO_2 из куба абсорбера 5 дросселируется до 0,5 МПа и через теплообменник 10 подается в отпарную колонну 11, где отгоняется оксид этилена, CO_2 и часть воды. Основная масса воды остается в кубе и после охлаждения в теплообменнике 10 возвращается в абсорбер 5. Пары из отпарной колонны 11 направляются в ректификационную колонну 12, где отгоняется CO_2 и часть оксида этилена. Оксид поглощается из газа водой в абсорбере 13, возвращая водный раствор в колонну 11. Кубовая жидкость колонны 12 поступает в ректификационную колонну 14, где получают чистый оксид этилена.

Производство оксида этилена этим методом отличается высокой экономичностью и по показателям превосходит способ, основанный на применении воздуха. Осуществлена эффективная система использования тепла, отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду. Нередко это производство комбинируют с получением этиленгликоля в единую энерготехнологическую систему, что еще более повышает экономичность синтеза. Диоксид углерода, получаемый в виде побочного продукта, можно направлять на выработку карбамида или сухого льда.

4.8. Совместное производство уксусной кислоты и уксусного ангидрида

При производстве уксусной кислоты и уксусного ангидрида окислением ацетальдегида (рис. 4.8) раствор катализатора, приготовленный в аппарате 1 путем растворения ацетата марганца и меди в уксусной кислоте, вместе с охлажденным ацетальдегидом подают в нижнюю часть окислительной колонны 2. Кислород вводят в 3-ю и 4-ю нижние царги колонны. Для разбавления парогазовой смеси (чтобы не допустить накопления надуксусной кислоты) в верхнюю часть колонны непрерывно подают азот. В процессе окисления в нижней части колонны поддерживают температуру $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и избыточное давление

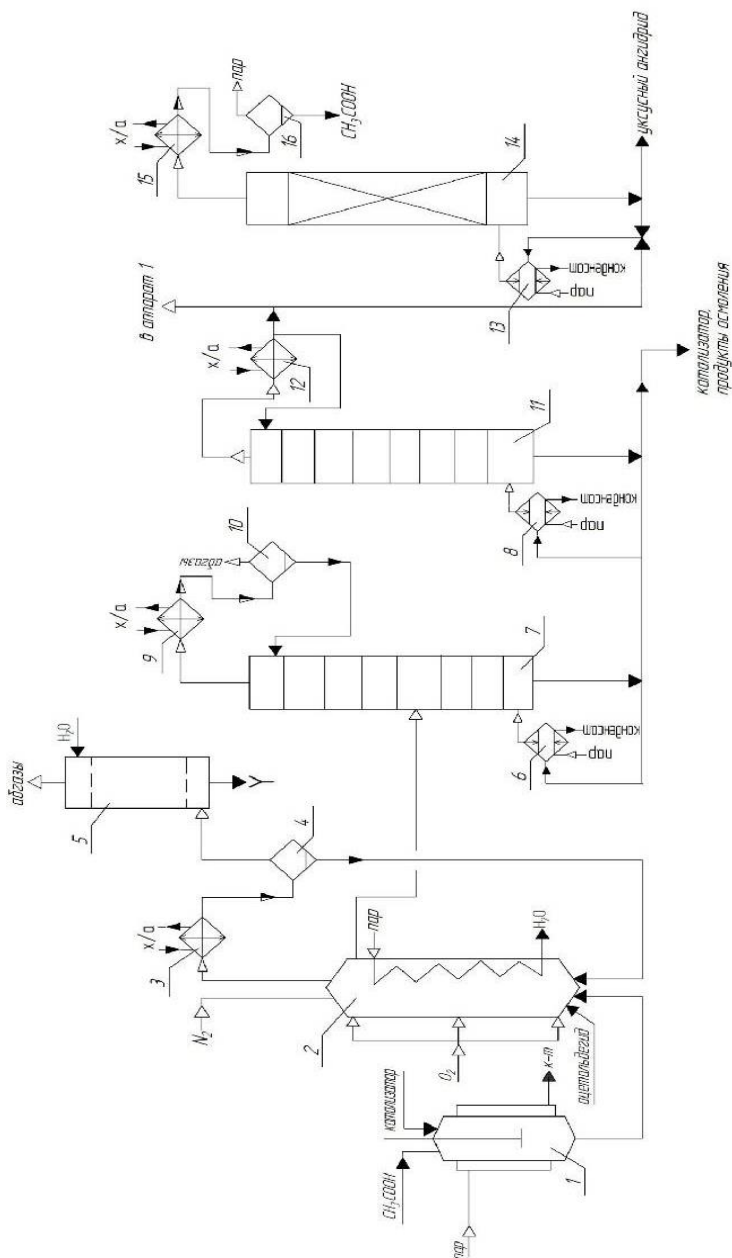


Рис. 4.8. Технологическая схема совместного получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида: 1 – аппарат для приготовления раствора катализатора; 2 – окислительная колонна; 3 – конденсатор; 4, 10, 16 – сепаратор; 5 – скруббер; 6, 8 – кипятильник; 7, 11 – ректификационные колонны; 9, 12, 15 – дефлегматоры; 13 – испаритель; 14 – насадочная ректификационная колонна

3,8–4 атм., в верхней – соответственно 75 °С и 2,8–3 атм. Тщательное регулирование температуры имеет очень большое значение, так как снижение ее приводит к накоплению надуксусной кислоты, а повышение – к усилению протекания побочных реакций, в частности реакции полного окисления ацетальдегида.

Парогазовая смесь из окислительной колонны поступает в конденсатор 3, где при 20–30 °С конденсируются пары уксусной кислоты и воды. Конденсат, в котором растворена большая часть непрореагировавшего ацетальдегида, после отделения от газов в сепараторе 4 возвращается в нижнюю часть окислительной колонны. Газы после отмывки в скруббере 5 от остатков альдегида и кислоты выводят в атмосферу.

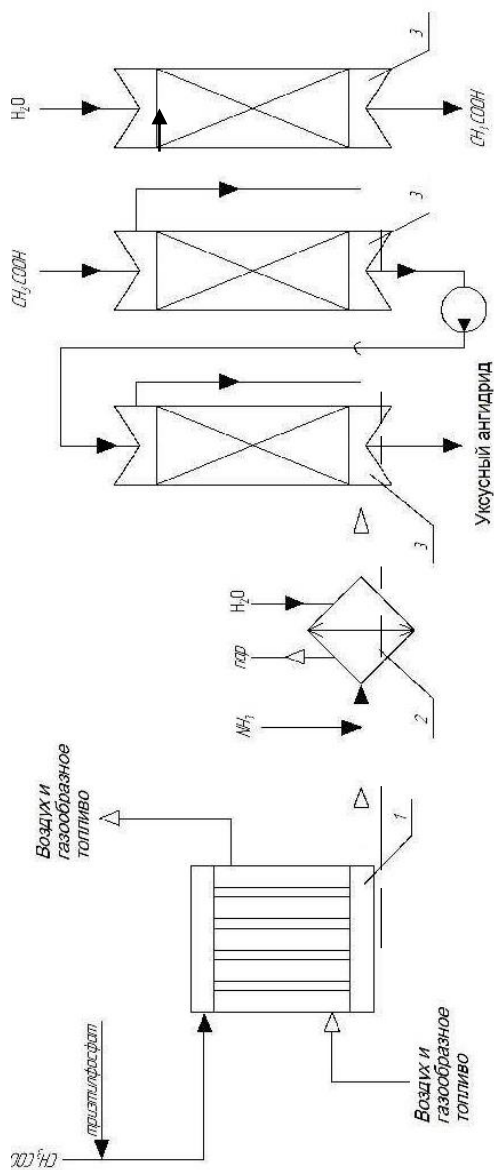
Уксусная кислота и уксусный ангидрид, непрерывно отбираемые из расширенной части окислительной колонны 2, поступают в ректификационную колонну 7. Пары попадают в дефлегматор 9 и через сепаратор возвращаются обратно в колонну 7, снабженную кипятильником 6. Из сырца колонны отгоняются низкокипящие соединения. Освобожденная от низкокипящих примесей уксусная кислота и ангидрид непрерывно поступают в кипятильник 8 ректификационной колонны 11, где при 125 °С смесь испаряется, отделяясь от катализатора, паральдегида, кротоновой кислоты и продуктов осмоления. Пары уксусной кислоты конденсируются в дефлегматоре 12, откуда часть смеси возвращается на орошение колонны 11, некоторое количество направляется в аппарат 1 для приготовления катализаторного раствора.

Для отделения от образовавшегося ацетата марганца и меди смесь кислоты и ангидрида испаряют при 120–125 °С в испарителе 13, откуда ее пары поступают в насадочную колонну 14. С верха колонны выходят пары уксусной кислоты, которые конденсируются в дефлегматоре 15 и разделяются в сепараторе 16. С низа колонны получают уксусный ангидрид.

4.9. Производство уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты

Технология получения уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты приведена на рис. 4.9.

В трубчатый реактор 1 поступают уксусная кислота и катализатор (триэтилфосфат), где они подогреваются до 700–720 °С топочными



Получение уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты

1-трубчатый реактор, 2-Холодильник, 3-Колонные абсорберы

Рис. 4.9. Получение уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты:
1 – трубчатый реактор; 2 – холодильник; 3 – колонные абсорберы

газами. Затем на выходе из реактора 1 к смеси добавляют немного аммиака, и смесь подается в холодильник 2, где ее охлаждают до 0 °С, при этом из нее конденсируются непрореагировавшая уксусная кислота и вода. Отделившиеся газы содержат кетен с примесью метана, двуокиси углерода и др. Концентрированная уксусная кислота поступает в колонну 4, откуда забирается насосом 6 и подается на орошение колонны 3. Кетен поступает из теплообменника 2 в абсорбционную колонну 3, где реагирует с уксусной кислотой с образованием уксусного ангидрида. Непрореагировавшая уксусная кислота из колонны 3 поступает в абсорбционную колонну 4 и смешивается с концентрированной уксусной кислотой. А уксусная кислота, выходящая из колонны 4, подается в колонну 5, где орошается водой.

4.10. Производство полипропилена кислотной полимеризацией пропилена

Технологическая схема производства полипропилена кислотной полимеризацией пропилена приведена на рис. 4.10.

Пропан-пропиленовая фракция поступает в колонну 1 для щелочной очистки, в ходе которой удаляются примеси серы. Затем газовая смесь подается в колонну водной очистки 2, где отмываются остатки щелочи. Далее пропан-пропиленовая фракция поступает в промежуточный сборник 3, где соединяется с недополимеризованным полипропиленом (легкие полимеры) из колонны 6. Смесь подается в реактор 4, представляющий собой колонну со специальными полками, на которых расположен катализатор, далее – в депропанизатор 5, где происходит удаление непрореагировавшего пропана. Дистиллят колонны охлаждается в холодильнике 8 и поступает в сепаратор 9, где конденсат отделяется от пропана и возвращается в колонну в виде флегмы. Часть пропана подается обратно в реактор 4 в пространство между полками для удаления избыточного тепла. Затем очищенная от пропана смесь подается в циркулирующую колонну 6, где удаляются легкие полимеры. После конденсации в холодильнике 10 часть легких полимеров возвращается в реакцию.

Заключительный этап – очистка полипропилена от отходов полимеризации, представляющих собой продукты побочных реакций. Очистка осуществляется в колонне 7. С верха колонны отбирается полипропилен в виде дистиллята, а в кубе остаются отходы полимеризации.

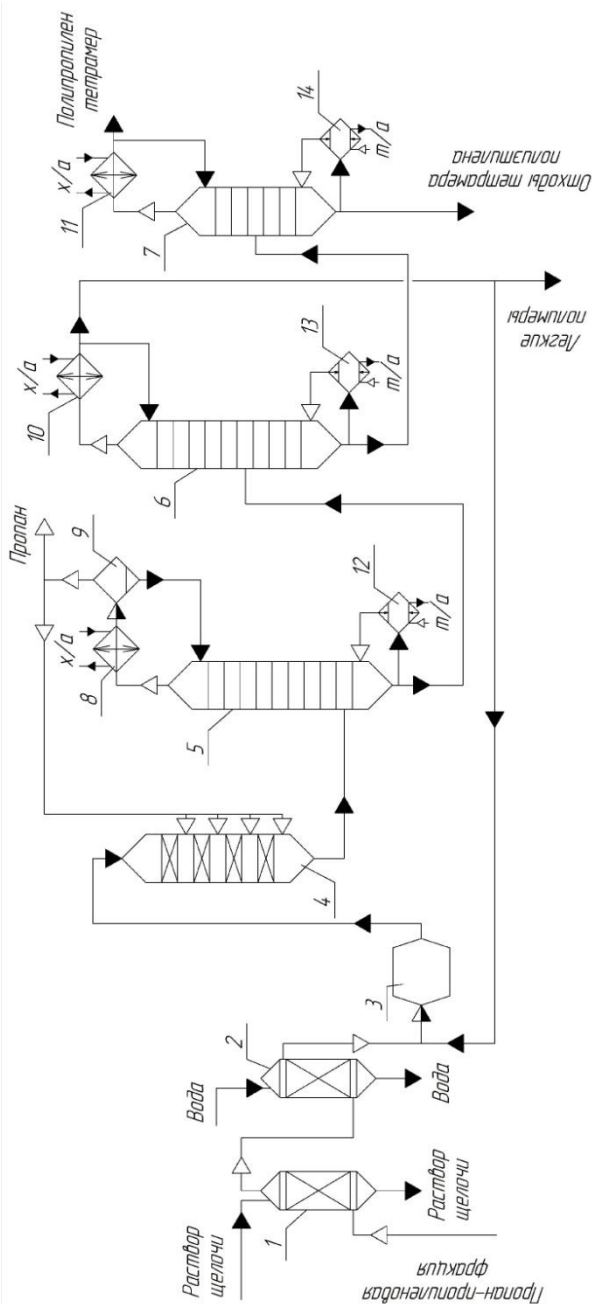


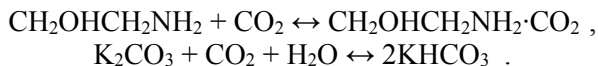
Рис. 4.10. Получение полипропилена кислотной полимеризацией пропилена:

- 1 – колонна для щелочной промывки; 2 – колонна для водной промывки; 3 – сборник;
4 – реактор с катализатором на полках; 5 – деэтановая колонна; 6 – циркуляционная колонна;
7 – колонна очистки; 8, 10, 11 – холодильники; 9 – сепаратор; 12, 13, 14 – каталитики

4.11. Производство синтез-газа каталитической конверсией углеводов

Исходный метан, очищенный от сернистых примесей, сжимают турбокомпрессором 1 до 2–3 МПа и смешивают с необходимым количеством водяного пара и CO_2 (рис. 4.11). Смесь подогревают в теплообменнике 2 до 4000 °С частично охлажденным конвертированным газом и подают в смеситель конвертора 6, куда поступает предварительно приготовленная смесь кислорода с равным объемом водяного пара. Конвертор охлаждается кипящим в рубашке конденсатом, при этом генерируется пар давлением 2–3 МПа, который отделяют в паросборнике 5. Тепло горячего конвертированного газа, выходящего из конвертора при 800–900 °С, используют в котле-утилизаторе 4 для получения пара высокого давления, направляемого затем в линию пара соответствующего давления или используемого для привода турбокомпрессора. Тепло частично охлажденного газа утилизируют для предварительного подогрева смеси в теплообменниках 2 и 3 для нагревания водного конденсата, питающего котел-утилизатор. Окончательное охлаждение газа осуществляют в скруббере 7 водой, циркулирующей через холодильник 8 с помощью насоса 14.

Полученный на этой стадии синтез-газ в зависимости от требований к соотношению CO и H_2 содержит 15–45 % (об.) CO , 40–75 % (об.) H_2 , 8–15 % (об.) CO_2 , 0,5 % (об.) CH_4 и по 0,5–1 % (об.) N_2 и Ar . Этот газ очищают от CO_2 , для чего применяют абсорбцию водой под давлением, хемосорбцию водным раствором моноэтаноламина или карбоната калия. При нагревании и снижении давления происходят обратные превращения и выделяется CO_2 , а раствор регенерируется:



Конвертированный газ поступает в абсорбер 9, где поглощается диоксид углерода, а очищенный газ направляют затем потребителю. Насыщенный абсорбент подогревается в теплообменнике 10 горячим регенерированным раствором и поступает в десорбер 11, с низа которого абсорбент насосом 15 направляют через теплообменник 10 вновь на поглощение CO_2 в абсорбер 9. Диоксид углерода с верха десорбера 11 компримируют до соответствующего давления и возвращают на конверсию, смешивая перед теплообменником 2 с природным газом и водяным паром.

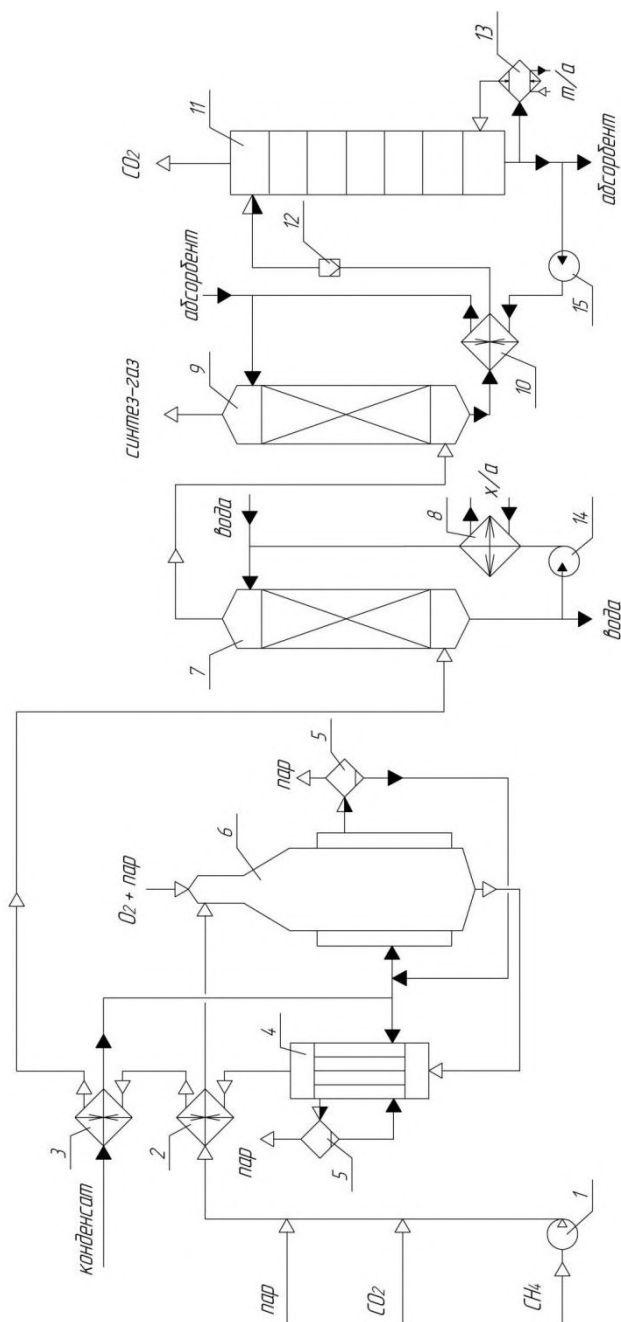


Рис. 4.11. Получение синтез-газа каталитической конверсией углеводородов:

1 – турбокомпрессор; 2, 3, 10 – теплообменники; 4 – котел-утилизатор;
5 – паросборник; 6 – конвертор; 7 – скруббер; 8, 10 – холодильники; 9 – абсорбер;
11 – десорбер; 12 – дроссельный вентиль; 13 – кипяильник; 14, 15 – насосы

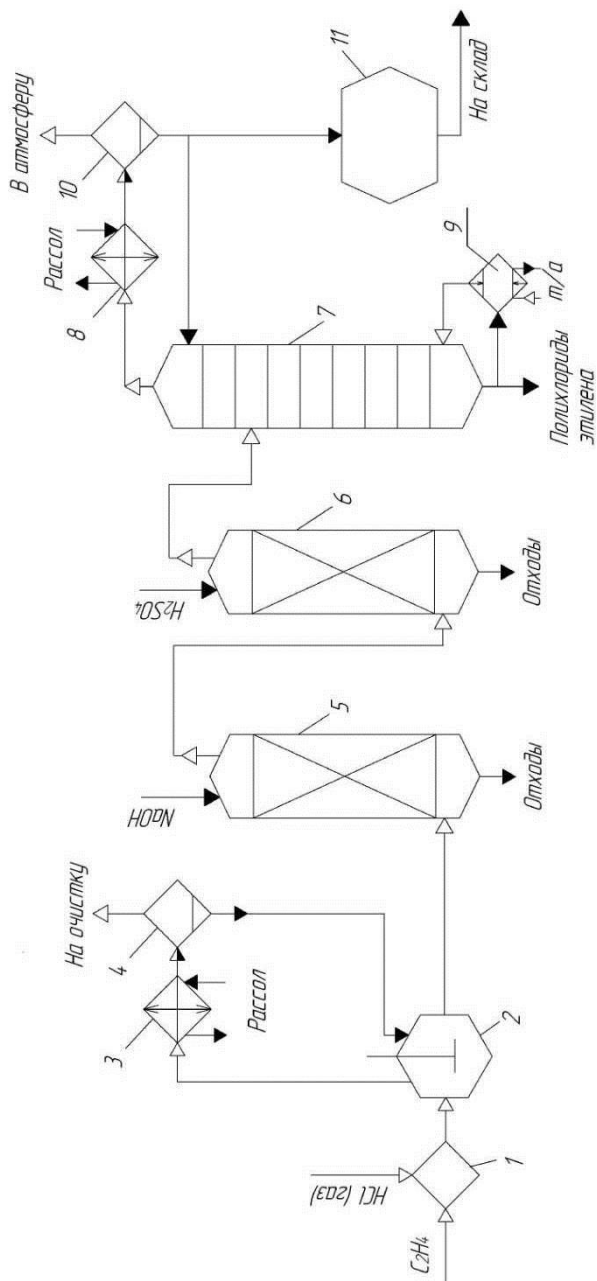


Рис. 4.12. Производство хлористого этила:

1 – смеситель хлористого водорода и этилена; 2 – реактор; 3, 8 – конденсаторы; 4, 10 – сепаратор; 5 – нейтрализатор; 6 – колонна осушки; 7 – ректификационная колонна; 9 – кляпильник; 11 – сборник товарного хлористого этила

4.12. Производство хлористого этила

Хлористый этил в промышленном масштабе получают методом гидрохлорирования этилена в присутствии катализатора – хлористого алюминия (рис. 4.12).

Процесс получения хлористого этила состоит из следующих основных стадий: синтез хлористого этила, нейтрализация и сушка хлористого этил-сырца, ректификация осушенного продукта.

Исходные газы – этилен и хлористый водород – смешиваются в смесителе 1. Полученная газовая смесь поступает в реактор гидрохлорирования 2, заполненный хлористым этилом. Процесс гидрохлорирования проводится в присутствии катализатора – хлористого алюминия. В реакторе поддерживается температура – 2 °С. Не вступившие в реакцию хлористый водород и этилен с примесью парообразного хлористого этила (абгазы) на выходе из реактора гидрохлорирования поступают в конденсатор 3, охлаждаемый рассолом. Затем в сепараторе 4 происходит отделение газа от жидкости, отсюда сконденсированный хлористый этил возвращается в реактор, а смесь хлористого водорода и этилена в виде паров направляется на очистку.

Образующийся хлористый этил-сырец непрерывно поступает в куб нейтрализатора 5, орошаемого сверху раствором едкого натра. Пары хлористого этила из нейтрализатора 5 направляются на осушку в колонну 6, орошаемую 92,5–97,5 % серной кислотой, а затем – в верхнюю часть ректификационной колонны 7, где хлористый этил отделяется от полихлоридов этилена. Температура в кубе колонны поддерживается в пределах 30–80 °С. Пары хлористого этила из колонны ректификации направляются в конденсатор 8, полученная смесь – в сепаратор 10, в котором инертные газы сбрасываются в атмосферу. Полученный конденсат частично возвращается в колонну ректификации в качестве флегмы, а основная его часть собирается в сборнике готового продукта 11.

4.13. Производство хлорбензола

Технологическая схема производства хлорбензола приведена на рис. 4.13. В промышленности хлорбензол получают непрерывным хлорированием бензола по способу Беркмана, который включает четыре стадии: непрерывное хлорирование бензола, промывку

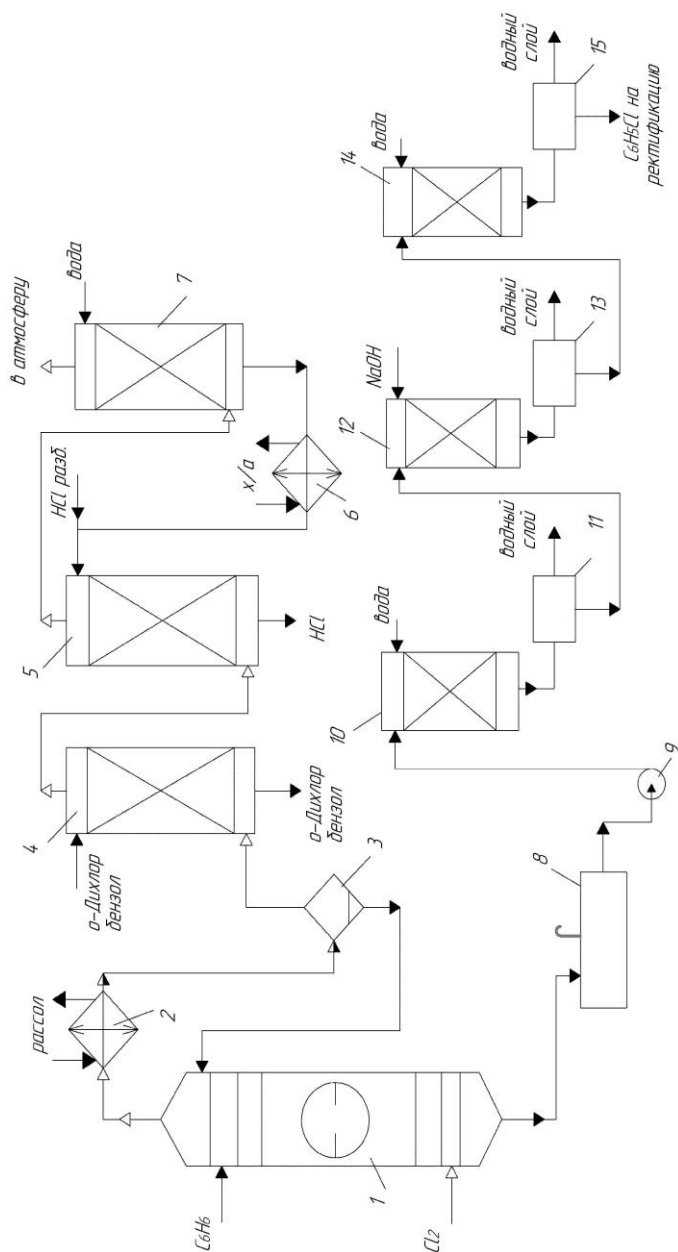


Рис. 4.13. Производство хлорбензола:

1 – реактор; 2, 6 – графитовые холодильники; 3 – газосепаратор; 4, 5, 7 – абсорберы;
8 – емкость; 9 – насос; 10, 12, 14 – промывные колонны; 11, 13, 15 – сепараторы

хлорированного продукта, ректификацию продуктов хлорирования, нейтрализацию отходящих газов кислотного характера. Непрерывное хлорирование бензола осуществляется в колонном реакторе 1, выполненном из углеродистой стали. Реактор футерован диабазовой плиткой и заполнен стальными кольцами.

Поступающий на хлорирование бензол предварительно подвергают азеотропной осушке. Процесс проводят при температуре кипения реакционной массы (80–85 °С). Катализатором является хлорид трехвалентного железа, образующийся в ходе хлорирования при медленном растворении стальной насадки. Мольное соотношение бензола и хлора поддерживают 3,5:1,1, а содержание хлорбензола составляет примерно 40 %.

Выделяющееся тепло расходуется на испарение бензола и хлорбензола. Образующиеся пары вместе с хлороводородом отводят из верхней части реактора и охлаждают в графитовом теплообменнике 2 до температуры ниже 0 °С. Сконденсировавшийся бензол возвращают в реактор, а хлороводород, содержащий минимальное количество бензола, направляют в абсорбер 4 для окончательного улавливания бензола. В качестве абсорбента используют о-дихлорбензол – побочный продукт хлорирования.

Очищенный от бензола газ поступает в абсорбер 5, орошаемый разбавленной (3–5 %) соляной кислотой. Там поглощается основная масса хлороводорода и образуется 30 % товарная соляная кислота. Газ вместе с парами соляной кислоты с верха абсорбера 5 направляют в абсорбер 7, орошаемый водой. Здесь происходит окончательное поглощение хлороводорода, а полученную 3–5 % соляную кислоту подают на орошение абсорбера 5. Очищенный газ выводят в атмосферу.

Жидкие продукты из реактора непрерывно поступают на стадию отмывки от хлорида железа и хлороводорода. Для этого из емкости 8 в систему противоточных колонн подают реакционную массу, где ее промывают сначала водой в аппарате 10, а затем – разбавленным раствором щелочи в аппарате 12 и снова водой в аппарате 14. Промытые продукты собирают в емкость 15 и передают на установку непрерывного выделения хлорбензола, состоящую из двух насадочных стальных ректификационных колонн. Первая колонна служит для отгонки воды и бензола. Бензол после отстаивания и отделения влаги вместе с исходным бензолом отправляют на стадию азеотропной осушки. Вторая колонна предназначена для выделения товарного хлорбензола.

4.14. Производство хлористого метила

Хлор и метан подаются в реактор термического хлорирования 1 (рис. 4.14). Сюда же поступает некоторое количество хлорметана и дихлорметана. Затем реакционная масса направляется в закалочную колонну 2, где орошается и охлаждается, чтобы избежать полимеризации из-за высокой температуры. После дополнительного охлаждения в холодильнике 13 парожидкостная смесь поступает в сепаратор 3, где происходит отделение конденсата, который возвращается в закалочную колонну. После этого смесь направляется в колонну 4 в предварительно нагретом состоянии для выделения HCl . Хлористый водород, проходя через холодильник, подается в реактор гидрохлорирования 5, куда подается также CH_3OH . В реакторе происходит синтез хлористого метила. Избыток хлористого водорода в смеси необходим для подавления побочной реакции образования диметилового эфира, имеющего температуру кипения 23°C , близкую к температуре кипения хлористого метила, вследствие чего нельзя отделить отгонкой или ректификацией.

Реактор представляет собой трубчатый аппарат, трубы которого заполнены катализатором — хлористым цинком, нанесенным на носитель. В реакторе поддерживается температура $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Продукты реакции поступают в закалочную колонну 6, где идет конденсация соляной кислоты и метилового спирта. Далее очистка продукта от хлористого водорода происходит в скруббере 7, орошаемом $3\text{--}5\%$ NaOH . Очистка и осушка от диметилового эфира осуществляется в осушителе 8. Предварительно серную кислоту очищают от сернистого ангидрида. Куб из колонны 4 поступает на колонну выделения хлорметана 9, где сверху отбирается CH_3Cl . Куб колонны 9 отправляется на выделение CH_2Cl_2 в колонну 10. Далее кубовый остаток колонны 10 поступает в колонну 11 для выделения CHCl_3 . Кубовая жидкость, представляющая собой смесь CCl_4 и тяжелого остатка, поступает в колонну 12, где происходит отделение тяжелого остатка от CCl_4 . Процесс практически безотходный.

4.15. Производство изопропилового спирта

Технологическая схема производства изопропилового спирта приведена на рис. 4.15. Углеводородная смесь (в основном C_3H_6) и вода направляются в реактор 1, содержащий сульфокатионитный

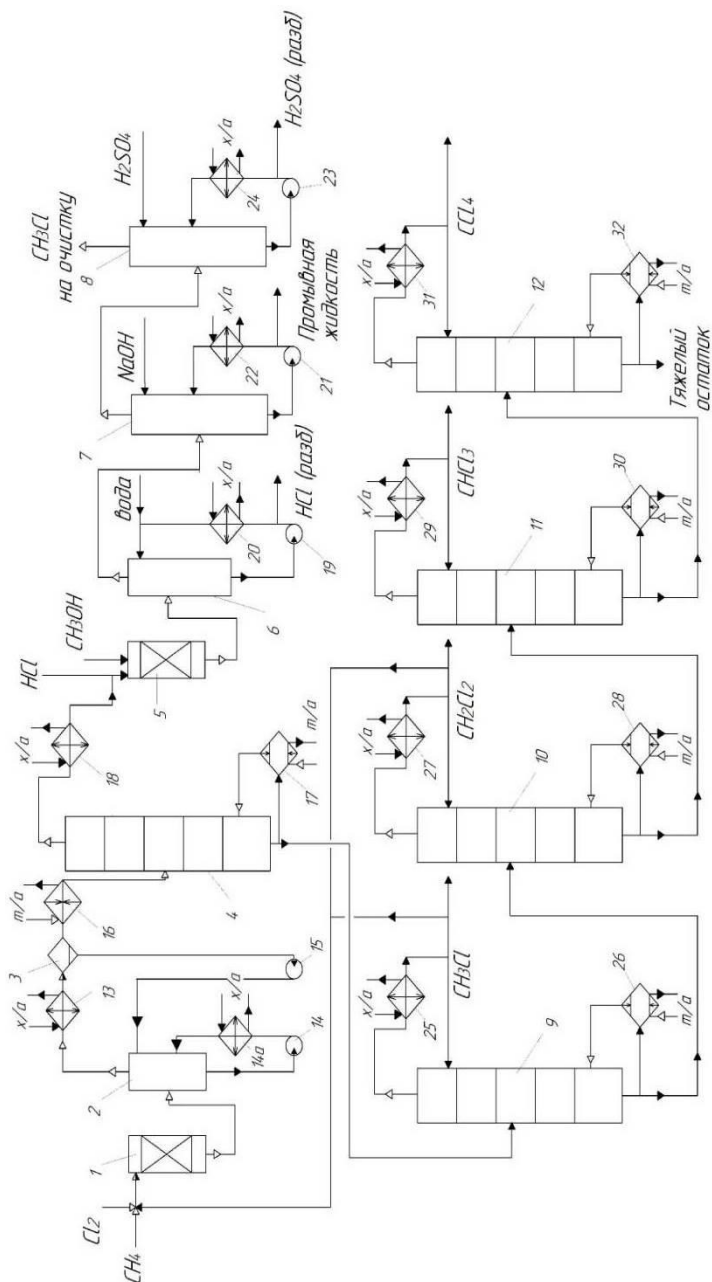


Рис. 4.14. Производство хлористого метила:

1 – реактор; 2, 6 – закалочные колонны; 3 – сепаратор;

4 – колонна выделения HCl ; 5 – реактор гидрохлорирования; 7 – скруббер; 8 – осушитель

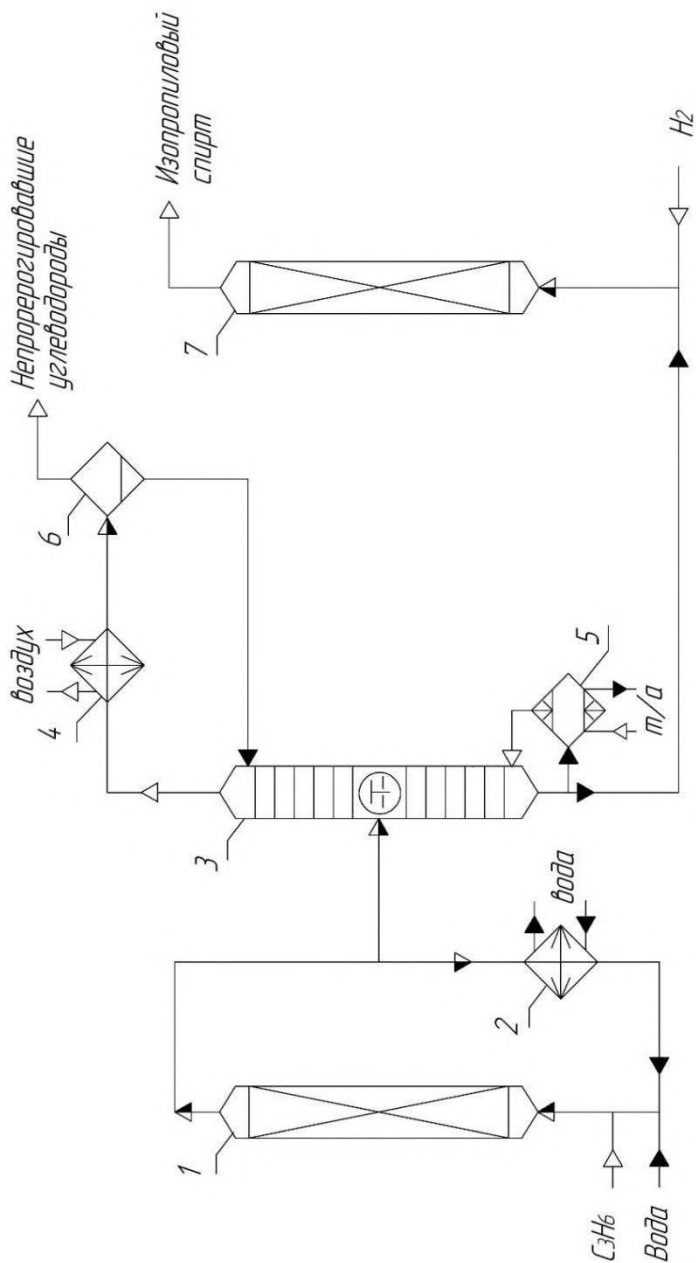


Рис. 4.15. Производство изопропилового спирта:

1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – ректификационная колонна; 4 – холодильник;
5 – сепаратор; 6 – сепаратор; 7 – реактор гидрирования

катализатор. Часть выводимого реакционного потока охлаждают в холодильнике 2 и направляют на вход в реактор, а остальную часть – в ректификационную колонну 3, из которой в качестве дистиллята выводят поток, содержащий непрореагировавшие углеводороды. Дистиллят охлаждают в воздушном холодильнике 4, после чего в сепараторе 6 происходит отделение непрореагировавших углеводородов от конденсата, который возвращается в колонну в качестве флегмы. Из куба колонны выводят поток, содержащий преимущественно димеры, тримеры, а также примесь *трет*-алканолов. Кубовый продукт колонны с целью снижения ненасыщенности углеводородов направляют в реактор гидрирования 7, добавляя в него предварительно технический водород. Из реактора 7 выводят изопропиловый спирт. Для поддержания заданной температуры в колонне 3 организована горячая струя, подвод тепла осуществляется через кипятильник 5.

4.16. Окисление циклогексана со ступенчатой водной промывкой

По этой схеме окисление проводят в вертикальных реакторах барботажного типа, снабженных циркуляционной трубой (кратность циркуляции 20–50), при температуре 135–145 °С и давлении 25–30 атм. Суммарное время пребывания циклогексана в зоне реакции один час. В качестве катализатора применяют нафтенат кобальта (рис. 4.16).

Циклогексан из сборника 17 через подогреватель 1 подают насосом 18 снизу в первый реактор окисления 2. Одновременно снизу поступают воздух и раствор катализатора. Температуру в реакторе поддерживают постоянной за счет введения холодного воздуха и подогретого циклогексана. Горячая реакционная смесь вместе с отработанными газами выходит из реактора 2 сверху, смешивается с водой (1 % от массы циклогексана), охлаждается в холодильнике-конденсаторе 3 до 90 °С и попадает в разделительный сосуд 4, где отделяется водный слой с растворенными в нем кислотами. Смесь продуктов окисления, освобожденная в значительной степени от кислых компонентов, проходит последовательно через остальные два реактора 2. В каждый реактор вводят воздух и раствор катализатора, а реакционную смесь после каждого реактора промывают водой для удаления кислот. Отработанные газы из разделительных сосудов 4 проходят через холодильник 5 и сепаратор 6. Сконденсированный циклогексан из сепаратора 6 подают в сборник 17 и оттуда возвращают на окисление, а газы

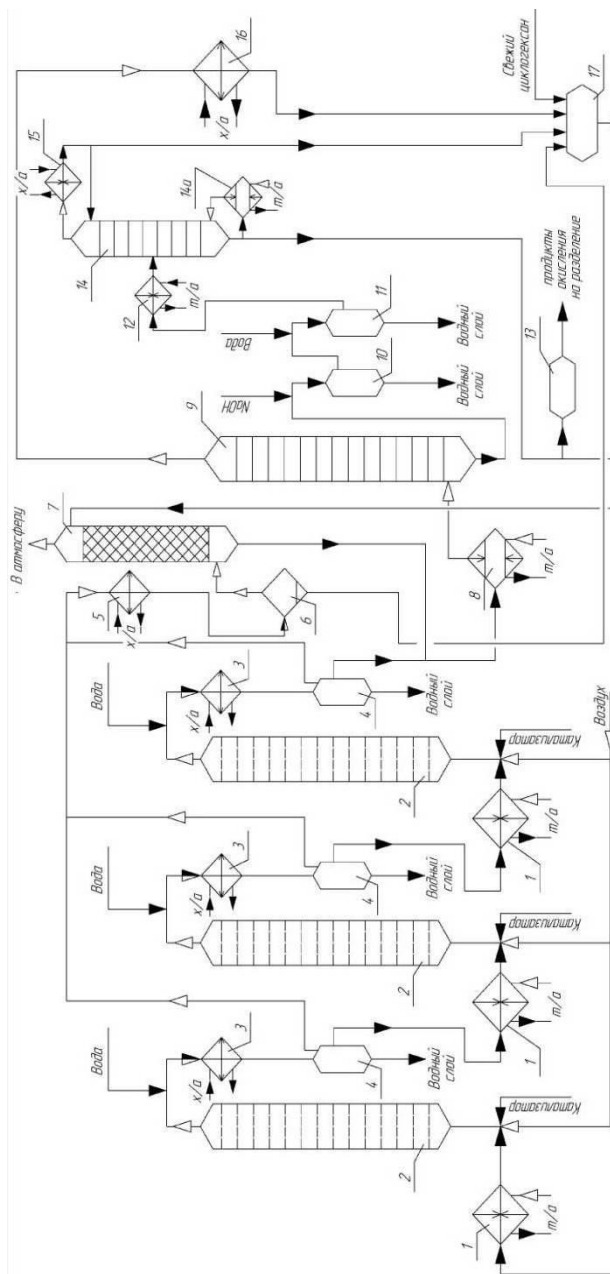


Рис. 4.16. Окисление циклогексана со ступенчатой водной промывкой:

1, 12 – подогреватели; 2 – реакторы окисления; 3, 5, 15, 16 – холодильники-конденсаторы;
4, 10, 11 – разделительные сосуды; 6 – сепаратор; 7 – абсорбер; 8 – испаритель; 9, 14 – ректифи-
кационные колонны; 13 – сборник продуктов окисления; 17 – сборник; 18, 19 – насосы

промывают в десорбере 7 сырой смесью продуктов окисления для извлечения остатков циклогексана, а затем выбрасывают в атмосферу.

Органический слой после разделительного сосуда 4 и абсорбент из абсорбера 7 после дросселирования смешивают и через испаритель 8 подают в ректификационную колонну 9. Здесь отгоняют большую часть непрореагировавшего циклогексана. Температура в нижней части колонны равна 100 °С. Отогнанный в колонне 9 циклогексан конденсируют в конденсаторе 16 и через сборник 17 возвращают в цикл. Кубовую жидкость колонны 9 обрабатывают 10 % раствором щелочи для нейтрализации кислот и омыления сложных эфиров, промывают водой и через разделительные сосуды 10 и 11 подают в подогреватель 12 и затем в ректификационную колонну 14, где отгоняют оставшийся циклогексан при температуре в нижней части колонны около 160 °С. Циклогексан конденсируют в холодильнике 15 и отводят в сборник 17.

Кубовый остаток колонны 14, содержащий до 40 % циклогексанола, 35 % циклогексанона, 25 % высококипящих фракций, поступает в сборник 13, откуда направляется на фракционное разделение под вакуумом. Поскольку в ректификационную колонну 9 поступает смесь, содержащая некоторое количество кислот, то она должна быть изготовлена из нержавеющей стали. Если она изготовлена из нелегированной стали, предусматривается предварительная обработка органического слоя щелочью для нейтрализации кислот и омыления эфиров.

4.17. Каталитический крекинг

Промышленные установки каталитического крекинга имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В отечественной нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: типа 43-102 с циркулирующим шариковым катализатором; типа 43-103, 1А/1М и ГК-3 с кипящим слоем микросферического катализатора и типа Г-43-107 с лифт-реактором. Основное развитие в перспективе получают комбинированные установки КК Г-43-107 и их модификации. В их состав, кроме собственно установки КК, входят блок ГО сырья производительностью 2 млн т/год и блок газотракционирования, стабилизации бензина и производства МТБЭ. Технологическая схема секций крекинга и ректификации установки Г-43-107 представлена на рис. 4.17.

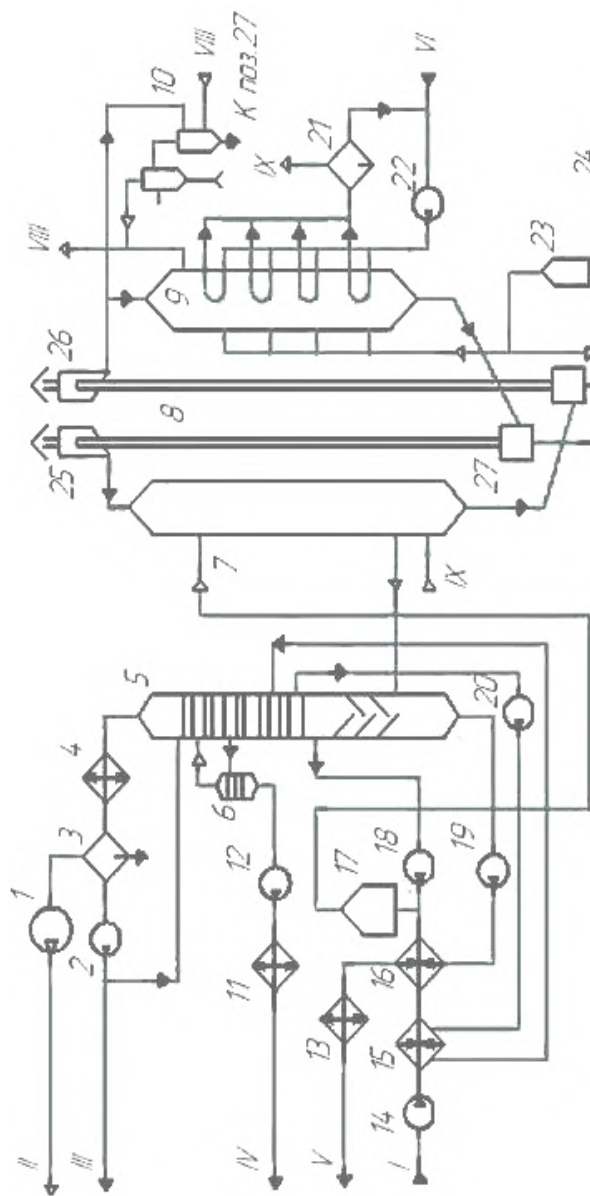


Рис. 4.17. Принципиальная технологическая схема установки КК:

1 – компрессор; 2, 12, 14, 18 – 20, 22 – насосы; 3, 10 – сепараторы; 4, 11, 13 – холодильники; 5, 6 – колонны; 7 – реактор; 8 – пневмоподъемники; 9 – регенератор; 15, 16 – теплообменники; 17, 23 – печи; 21 – паросборник; 24 – воздухоподогреватель; 25, 26 – бункеры; 27, 28 – дозаторы пневмоподъемников; I – сырьё, II – углеводородный газ, III – бензин, IV – фракция 195 – 350 °C, V – фракция выше 350 °C, VI – вода, VII – пар, VIII – пар, IX – дымовые газы, XX – пар водной

Сырье (вакуумный газойль – продукт вакуумной перегонки мазута по топливной схеме) насосом 14 через теплообменники 15, 16 подают в трубчатую печь 17. Здесь сырье нагревается и испаряется и с температурой 520 – 550 °С направляется в реактор 7, где контактирует в режиме прямотока с медленно движущимся сверху вниз слоем катализатора. В нижнюю часть реактора подают острый водяной пар для удаления из катализатора остатков нефтепродуктов.

Продукты крекинга в парообразном состоянии выводятся из реактора и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны 5. Эти пары загрязнены взвешенными частицами кокса и катализаторной пыли. Поэтому в нижней части колонны 5 установлены специальные каскадные тарелки, имеющие угол наклона в сторону движения жидкой фазы. С верха колонны 5 выводятся пары бензина, водяные пары и жирный газ, которые поступают в холодильник 4 и сепаратор 3. Часть бензина после конденсации и отделения от жирных газов и воды в сепараторе 3 возвращается в виде флегмы (рефлюкса) обратно в колонну. Шариковый катализатор из бункера 25 самотеком непрерывно поступает в верхнюю часть реактора, равномерно распределяется по его сечению и плотным слоем последовательно проходит реакционную зону, зону сепарации и зону отпарки. После этого закоксованный катализатор пневмотранспортом с помощью горячих топочных газов поднимается вверх и поступает в регенератор 9. Здесь катализатор движется плотным слоем сверху вниз, а сбоку подается горячий воздух, разбавленный топочными газами, для выжигания кокса. С целью исключения перегрева и спекания катализатора внутри регенератора имеются водоохлаждаемые змеевики. Регенерированный катализатор с помощью пневмотранспорта возвращается в реактор. Разрушенные частицы катализатора отделяются от отработанных топочных газов в сепараторе 10 и утилизируются.

4.18. Каталитический риформинг со стационарным слоем катализатора

Установки этого типа в настоящее время получили наибольшее распространение в процессах каталитического риформинга (КР) бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение года и более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех реакторах. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем катализатора составляет 20–40 сут в

год, включая цикл регенерации и ремонт оборудования. Сырье установок подвергается предварительной глубокой гидроочистке (ГО) от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов – гидратации алкенов.

Установки КР всех типов включают следующие блоки: ГО сырья, очистки водородсодержащего газа, реакторный, сепарации газа и стабилизации катализата. Принципиальная технологическая схема установки КР (без блока ГО сырья) со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 4.18.

Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в теплообменниках (ТО), затем в секции печи П-1 и подают в реактор Р-1. На установке имеется 3–4 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в ТО и холодильнике до 20–40 °С и направляют в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ) от катализата. Часть ВСГ после осушки выводят на блок предварительной ГО бензина и передают другим потребителям водорода.

Нестабильный катализат из С-1 подают в сепаратор низкого давления С-2, где от него отделяют легкие углеводороды. Выделившийся в сепараторе С-2 газовую и жидкую фазы направляют в колонну стабилизации К-1. Тепло в нижнюю часть К-1 подводят циркуляцией и подогревом в ТО части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник С-3, откуда частично возвращают в К-2 на орошение, а избыток выводят с установки.

Основными реакционными аппаратами установок (или секций) КР с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора. На установках раннего поколения применялись реакторы 234 аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси. На современных высокопроизводительных установках используются реакторы только с радиальным движением потоков от периферии к центру. Радиальные реакторы обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с аксиальными.

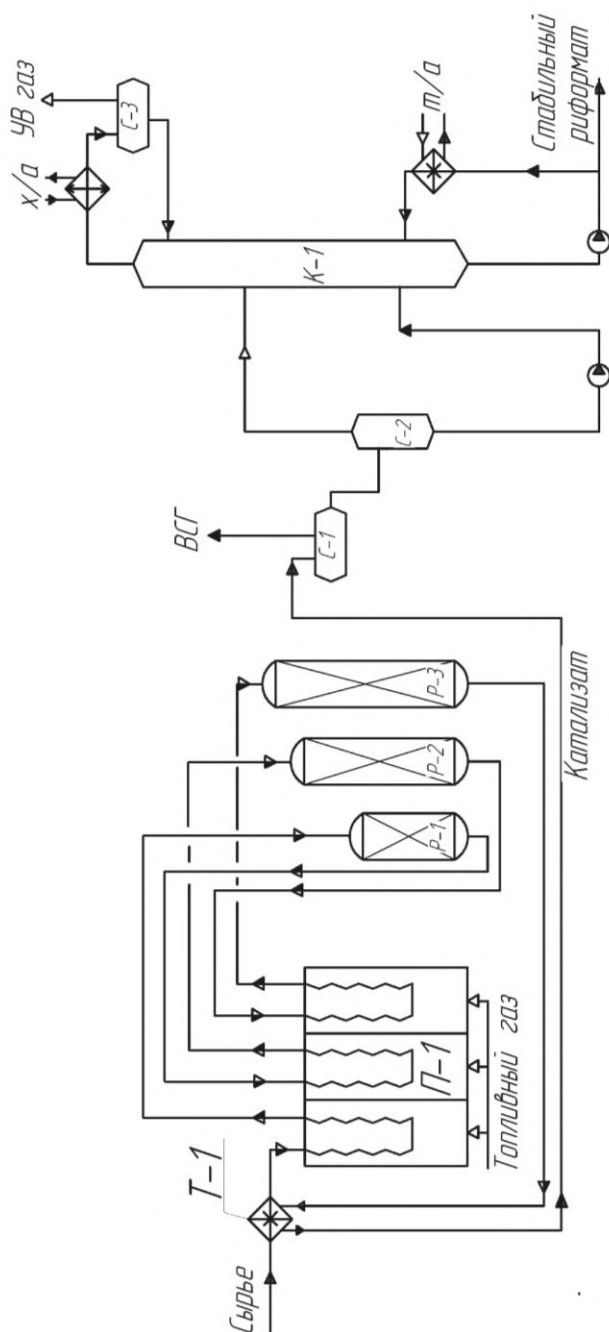


Рис. 4.18. Принципиальная технологическая схема установки КР со стационарным слоем катализатора: Т-1 – подогреватель, П-1 – многосекционная печь, Р-1– Р-3 реакторы риформинга, С-1 и С-2 сепараторы, К-1 – колонна стабилизации, С-3 – сепаратор

5. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

5.1. Микрогетерогенный катализ

В настоящее время бурно развивается химия катализа наночастицами или коллоидными растворами наноразмерных частиц металлов. Это связано как с высокой удельной поверхностью частиц, что приближает катализ к гомогенному типу, так и с наличием на поверхности наночастиц значительно большей доли атомов металла, чем в обычном гетерогенном катализаторе. Вводится даже термин «нанокатализ», который рассматривается как своеобразный «мост» между гетерогенным и гомогенным катализом. Кроме этого, из-за малого размера частиц значительная часть атомов находится вне границ плоской поверхности и имеет большую каталитическую активность. Особенно высока активность атомов, расположенных на вершинах и гранях нанокристалла (рис. 5.1).

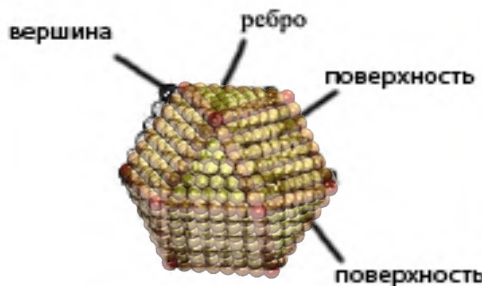


Рис. 5.1. Типы атомов на поверхности кристаллической наночастицы

Уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже некоторого предела приводит к значительному изменению их свойств, таких как температура плавления, теплоемкость, электропроводность, появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства. Пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, для большинства материалов варьируется от 1 до 100 нм (рис. 5.2 и 5.3).

По этим причинам масса (объем) наноразмерного катализатора, требуемого для проведения реакции, значительно (иногда в тысячи раз) меньше по сравнению с тем же катализатором в обычном состоянии.

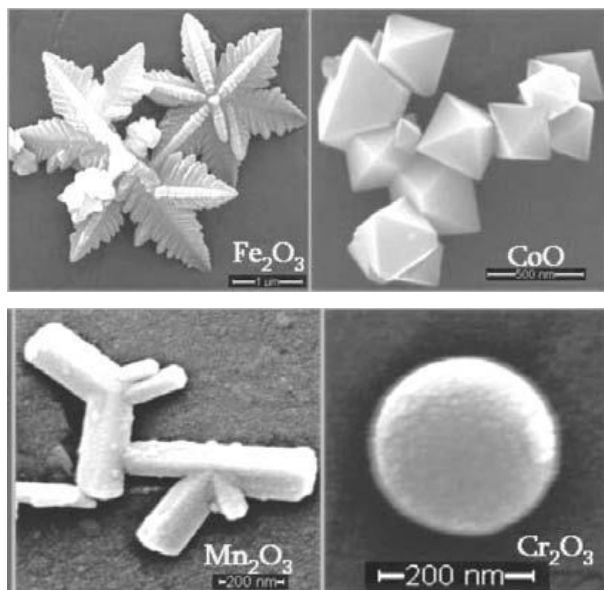


Рис. 5.2. Наночастицы оксидов металлов различной морфологии

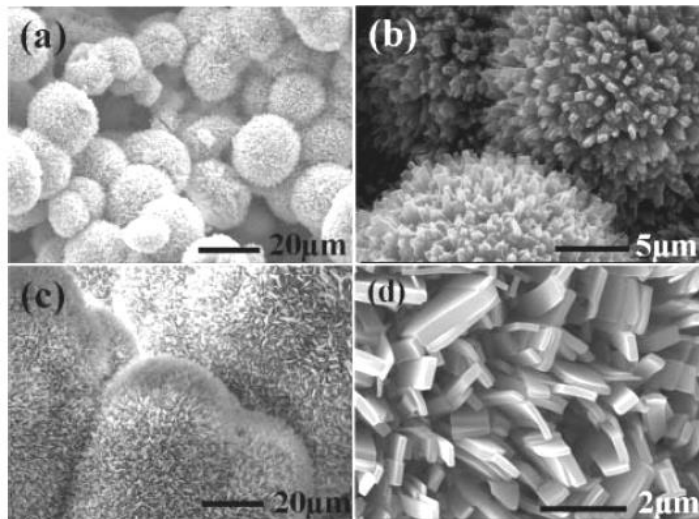


Рис. 5.3. Изображения наночастиц платины различной формы, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии

Это дает возможность экономии дорогостоящих или редких компонентов, применяемых для приготовления катализаторов. Кроме того, особые свойства наночастиц усиливают и модифицируют каталитическую активность, приводящую к появлению возможности катализировать реакции, которые не катализируют аналогичные макроразмерные материалы.





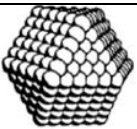
Термин «наночастица», или «наноразмерная частица», прочно вошел в научный лексикон около 20 лет назад, однако критерий наноразмерности до сих пор является предметом многих научных дискуссий. Согласно международной конвенции IUPAC, предельный (максимальный) размер наночастиц соответствует 100 нм, хотя эта величина является чисто условной и необходима только для формальной классификации. Последнее время определение наночастиц связывают не с их размером, а с проявлением у них новых свойств, отличных от свойств объемной фазы. Действительно, при переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один–два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства. С увеличением удельной поверхностной энергии изменяются его поверхностное натяжение, температура плавления и температуры структурных переходов, может измениться сама структура вещества, его электронные характеристики, т. е. весь спектр физико-химических свойств становится иным. Поэтому критерием принадлежности частицы того или иного вещества к классу наночастиц правильнее считать сопоставление ее размера с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы). Различают два типа наночастиц: нанокластеры, или нанокристаллы, и собственно наночастицы. К первому типу относят частицы упорядоченного строения (часто центросимметричные) размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов, ко второму – собственно наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из 103–108 атомов.

В табл. 5.1 представлено соотношение размера нанокластера (кубооктаэдра) и доли атомов на его поверхности.

Типы наноразмерных катализаторов. По строению наночастицы металлов подразделяются на простые частицы, состоящие из одного элемента, частицы типа «ядро–оболочка», в том числе многослойные, частицы типа «Янус», состоящие из двух наночастиц разных металлов, сплавленных вместе, агрегатов частиц и наносплавов с хаотичным или упорядоченным чередованием атомов двух или более металлов (рис. 5.4).

Таблица 5.1

Соотношение размера нанокластера (кубооктаэдра) и доли атомов на его поверхности

Нанокластер и число атомных слоев вокруг центрального атома кластера (число атомных слоев)					
	1	2	3	4	5
Число атомов в нанокластере металла	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Доля атомов на поверхности нанокластера, %	92%	76%	63%	52%	45%

Как правило, наночастицы металлов и их соединений нестабильны и со временем образуют агрегаты с уменьшенной удельной поверхностью и пониженной реакционной способностью, поэтому часто используют их стабилизацию в растворах. Принцип стабилизации состоит в недопущении сближения наночастиц и их агрегирования. Подразделяют три основных типа подобной стабилизации: электростатическую, стерическую и электростерическую (рис. 5.5). В первом случае сближение частиц избегают с помощью одноименности их зарядов, во втором используют нанесение на поверхность наночастицы полимеров или дендримеров, в третьем случае используются оба способа стабилизации.

Однако следует отметить, что изоляция частиц катализатора друг от друга часто приводит к снижению каталитической активности вследствие экранирования поверхности катализатора от реагирующих веществ.

По способу применения наночастицы катализатора могут быть подразделены на несколько типов:

- наночастицы в виде порошков или коллоидных растворов, стабилизированных или нестабилизированных;
- наночастицы, нанесенные на твердый носитель (на поверхность или в поры) с целью простоты их отделения от реакционной

массы или возможности проведения процесса в проточном реакторе в газовой фазе;

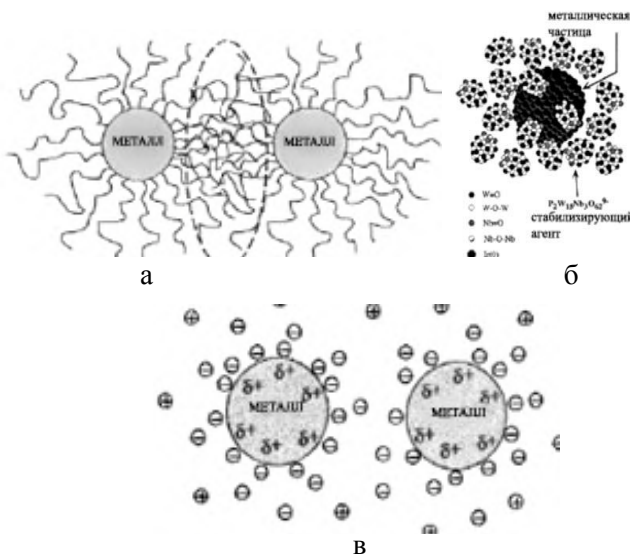
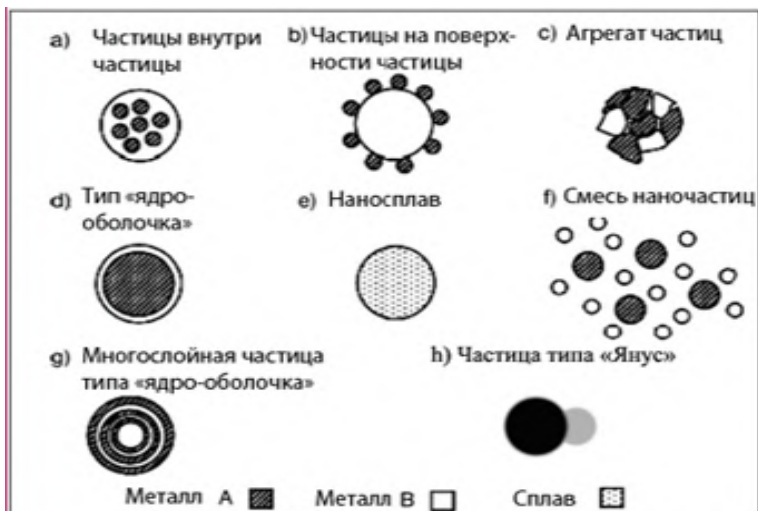


Рис. 5.5. Типы стабилизации наночастиц в растворе:
а – электростатическая; б – стерическая; в – электростерическая

– наночастицы катализатора, нанесенные на наночастицы носителя (например, ферромагнитного), позволяющего легко отделять катализатор от реакционной смеси или удерживать его в реакционном объеме с помощью электромагнитного поля. К этому же типу можно отнести гомогенные катализаторы, нанесенные на наноразмерные ферромагнитные носители, что позволяет легко отделять и рециклировать, например, труднодоступные и дорогостоящие металлокомплексные катализаторы (рис. 5.6).

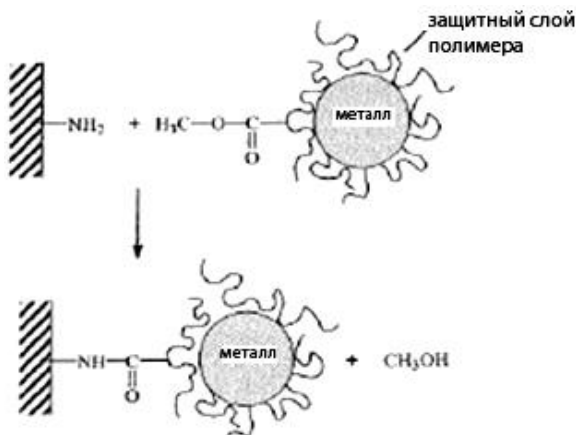
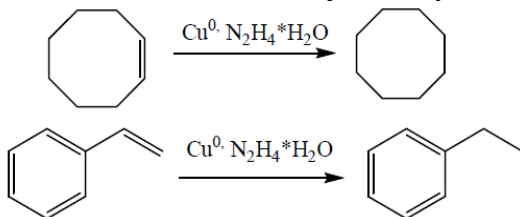


Рис. 5.6. Способ иммобилизации наночастицы металла на поверхности макрообъекта

Гидрирование алкенов и алкинов. Существует множество работ по разработке методов гидрирования органических субстратов в присутствии наночастиц металлов. Например, наночастицы меди, иммобилизованные на наночастицах алмаза, проявляют высокую активность в гидрировании циклооктена и производных стирола гидразин-гидратом в циклооктан и соответствующие арилалканы:

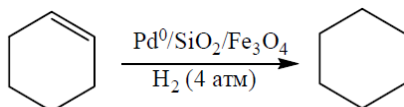


Конверсия и селективность восстановления обычно достигают 99 %. Использование летучих соединений металлов для введения

наночастиц внутри мезопористых носителей – это также перспективный метод создания катализаторов. В последнее время сверхкритический CO_2 активно используется как растворитель для проведения ряда химических процессов. Он нетоксичен, негорюч, легко отделяется от продуктов реакции простым сбросом давления, в большинстве случаев CO_2 инертен к исходным реагентам и продуктам реакции. Все это делает сверхкритический CO_2 удобным растворителем для проведения каталитических реакций. Более того, можно использовать микроэмульсию воды в CO_2 для синтеза наночастиц и их последующего использования в качестве катализаторов в ряде реакций. Например, наночастицы Pd в перфторкарбоксилатных мицеллах в сверхкритическом CO_2 обладают исключительно высокой селективностью в реакции гидрирования цитраля: гидрируется только двойная связь в 2,3-положении, и не затрагивается другая двойная связь и альдегидная группа.

Для гидрирования олефинов и аренов использовались и наночастицы двуокиси рутения размером 2–3 нм, полученные восстановлением RuCl_3 боргидридом натрия в ионной жидкости. Гидрирование осуществлялось в двухфазной системе алкен (арен) – ионная жидкость при 75 °С и давлении водорода 4 атм., конверсия гексена-1, циклогексена, 2,3-диметил-2-бутена достигала 99 %, бензола, толуола и п-ксилола – 64–97 %. Продуктами реакции являлись соответствующие алканы и циклоалканы.

Наночастицы палладия, иммобилизованные на покрытых оксидом кремния наночастицах магнетита, использованы для гидрирования циклогексена при 75 °С и давлении водорода 6 атм.:

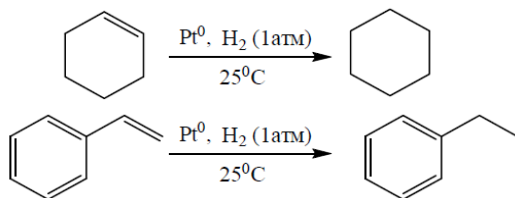


Катализатор показал хорошую активность и рециклируемость.

Гидрирование циклогексена и стирола изучалось и в присутствии наночастиц палладия размером 2–8 нм, нанесенных на наноразмерные чешуйки монтмориллонита. Для процесса использован водород при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве подложки для наночастиц палладия использовался и гидроксид алюминия. Наночастицы палладия, нанесенные на полистирол-полиэтиленгликолевый сополимер, катализируют не только гидрирование алкенов, но и восстановительное дегалогенирование галогенаренов.

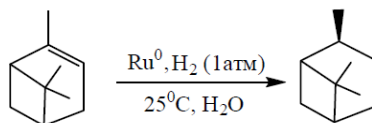
В качестве алкенов, использованных как субстраты в реакции гидрирования, были взяты производные стирола, индена и коричной кислоты. Процесс протекал в водной среде при перемешивании реакционной массы при 25 °С и атмосферном давлении водорода в течение 24 ч, выходы алкилбензолов составляли 97–99 %. Гидродегалогенирование производных хлорбензола, хлорнафталина и хлорпиридина осуществлялось с использованием формиата аммония в водном изопропанолe при 25 °С в течение 2 часов. Выходы продуктов дегалогенирования составляли 85–99 %.

Использование полиэтилениминовых дендримеров для стабилизации наночастиц палладия также позволило проводить гидрирование алкенов в двухфазной (водно-органической) среде. Способ оказался хемоселективным для преимущественного гидрирования наименее замещенных кратных связей. Так, селективно восстановлены 3-метилциклогекс-1-ен в присутствии 1-метилциклогекс-1-ена и октен-1 в присутствии 2-метилгепт-2-ена. Гидрирование алкенов (гексен-1, октен-1, стирол) изучалось и на наночастицах платины при давлении 1 атм. и 25 °С:



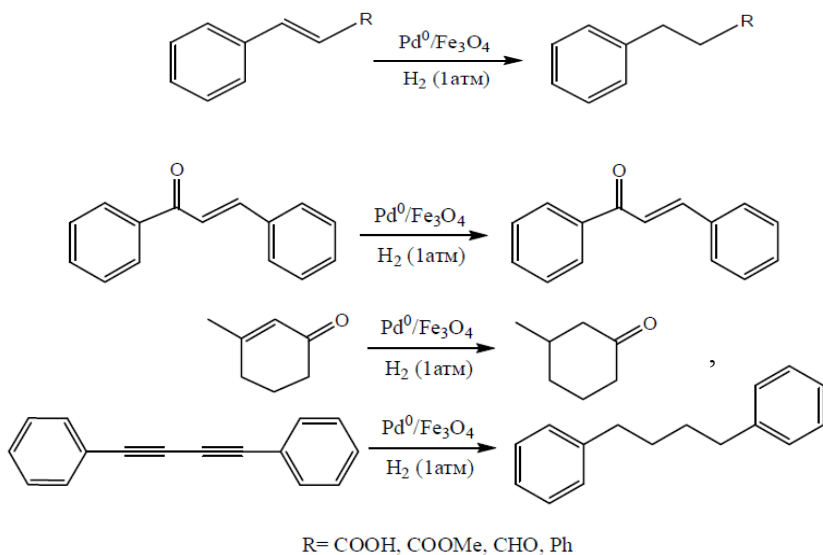
Выходы продуктов гидрирования составляли 88–100 %, при этом в случае линейных 1-олефинов в реакционной массе обнаружено до 10 % неконвертированных продуктов их изомеризации – алкенов с ненасыщенной связью в положениях 2 или 3.

Наночастицы рутения, нанесенные на метилированные циклодекстрины, показали высокую каталитическую активность при гидрировании олефинов и ароматических углеводородов. Например, гидрирование α- и β-пиненов протекает при 20 °С и давлении водорода 1 атм:



Интересна высокая степень стереоселективности процесса: образование цис-пинана происходит с диастереоизомерным избытком 96 %.

Гидрирование стирила и циклогексена, а также производных алилового спирта, акриловой кислоты проведено на наночастицах палладия, нанесенных на оксид кремния. Данный катализатор использован и для восстановления ряда нитроаренов. Палладиевые наночастицы, нанесенные на ферромагнитный носитель (Fe_3O_4 , обработанный аминами), успешно катализируют не только реакции гидрирования олефинов, в том числе содержащих функциональные группы, но и алкинов и органических азидов. Выходы продуктов после выделения составили 85–99 % при полной конверсии субстратов. Интересно, что в условиях реакции (давление водорода 1 атм., продолжительность 0,25–1 ч) карбонильные и карбоксильные группы не затрагивались:



Катализатор после реакции легко рециклировался с использованием магнита (рис. 5.7).

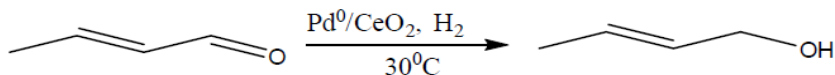


Рис. 5.7. Отделение ферромагнитных наночастиц катализатора с помощью магнита

Дегидратация замещенных бензиловых спиртов до производных стирола на кислотном катализаторе и их последующее гидрирование до алкиларенов исследовано на наночастицах палладия. Реакция протекала при давлении водорода 25 атм. в течение 4 ч с конверсией спиртов 100 % и выходом продуктов гидрирования до 97 %.

Влияние стабилизирующих агентов на каталитическую активность наночастиц родия при гидрировании циклогексена показало, что важнейшим фактором является характер взаимодействия стабилизатора с поверхностью частицы. Наихудший результат показало применение 1-октадекалтиола (ковалентная связь). Промежуточную активность проявили частицы, стабилизированные поливиниловым спиртом (хемосорбция). Лучший результат получен в случае применения тетраоктиламмоний бромида (электростатическое взаимодействие с поверхностными атомами). Таким образом, для повышения каталитической активности следует применять стабилизаторы наночастиц, проявляющие как можно более слабое химическое взаимодействие с материалом частиц катализатора.

Наноразмерные катализаторы не всегда проявляют селективность гидрирования именно ненасыщенных связей, не затрагивая функциональные группы. Известно о селективном гидрировании кротонowego альдегида в кротилловый спирт наночастицами палладия размером 2–3 нм, нанесенными на оксид церия при 30 °C:

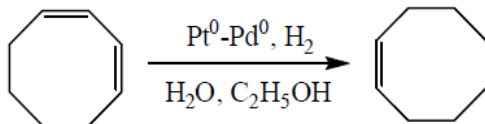


При степени конверсии ниже 10 % селективность по кротиловому спирту достигала 80 %. Исследовано влияние допирования катионами металлов на активность и селективность данного катализатора. Наименьший выход наблюдался при допировании ионом Zn^{2+} , наилучший при допировании Nb^{5+} .

Гидрирование 1-гексена и цис-циклооктена протекает при 20 °C в атмосферном давлении водорода на наночастицах платины, стабилизированных цинкорганическими соединениями. Получены кинетические кривые гидрирования 1-гексена, полная конверсия которого достигалась за 10 ч.

Наночастицы золота размером не более 30 нм, иммобилизованные на угле или оксидах металлов, также способны катализировать реакцию гидрирования олефинов при 100 °C в автоклаве. Показано, что в этом случае гидрирование сопровождается аллильной перегруппировкой исходного олефина, причем выход продуктов изомеризации, как правило, вдвое выше, чем продуктов гидрирования. Общий выход продуктов не превышал 73 %.

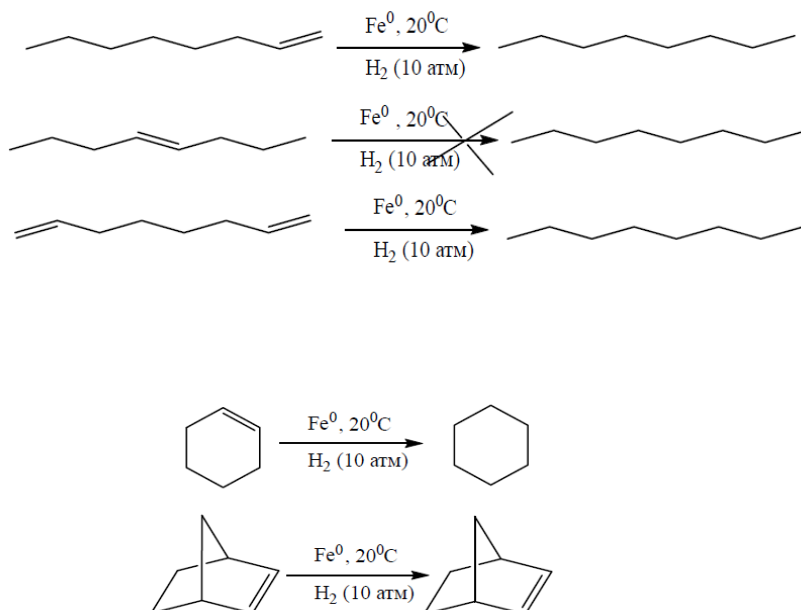
Стабилизированные дендримерами биметаллические частицы Pt-Pd, Pd-Rh, Ag-Pd размером 2–2,5 нм использовались для гидрирования 1,3-циклооктадиена в циклооктен водородом. Реакция протекала в водно-этанольной смеси, селективность по циклооктену составляла 99 %:



Обнаружен синергетический эффект при использовании биметаллических частиц по сравнению со смесью соответствующих монометаллических частиц, причем максимум активности наблюдается при соотношениях металлов: для Pt-Pd – 1:4, для Pd-Rh – 2:3.

Гидрирование олефинов и некоторых карбонильных соединений изучалось и на железных-железнокислотных наночастицах типа ядро-оболочка. Процесс осуществлялся при давлении водорода 40 атм. и 80 °C в этаноле в течение 24 ч. Степень конверсии стирола, 1-децена, 1-децина, 2-норборнена составляла 44–100 %. Показано, что карбонильные группы в указанных условиях не восстанавливаются.

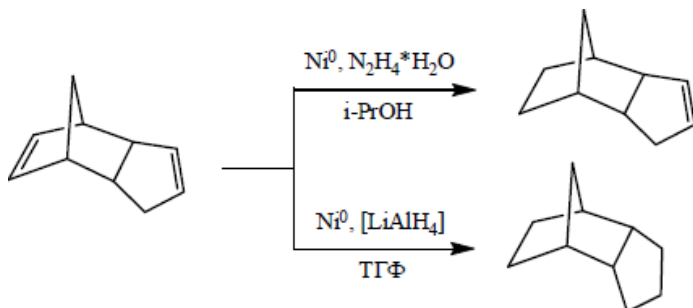
При разложении $\{\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2\}$ в среде водорода синтезированы наночастицы железа размером 2 нм. Обнаружена их высокая каталитическая активность при гидрировании алкенов и алкинов различного строения, при этом активность в отношении гидрирования карбонильных групп также оказалась крайне низкой. В качестве исходных алкенов использованы 1-октен, стирол, циклогексен и другие. Гидрирование проводилось при комнатной температуре, давлении водорода 10 атм., 2,4 моль. % катализатора, в течение 20 ч:



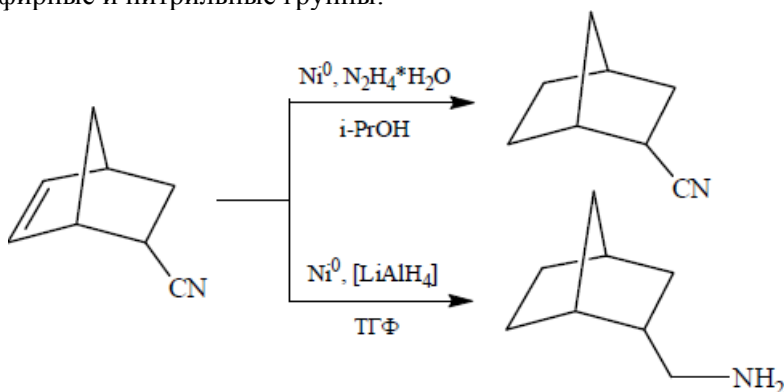
Конверсия алкенов приближалась к количественной, выходы алканов составляли 87–99 %. Отмечается, что в отличие от 1-октена (выход н-октана 99 %) транс-4-октен вовсе не вступает в реакцию в данных условиях, что, возможно, связано с пространственной конфигурацией транс-алкена.

Для гидрирования алкенов используют наночастицы кобальта и никеля, в качестве восстановителей – гидрид алюминия и гидразин-гидрат. Синтез катализатора и гидрирование субстратов протекало в одном реакционном объеме. Обнаружено различие в селективности гидрирования олефинов и их производных в зависимости от типа вос-

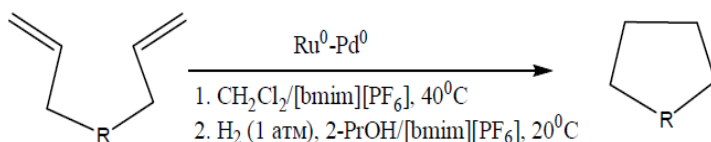
становителей. Например, дициклопентадиен исчерпывающе гидрируется гидридом алюминия, в то время как гидразингидратом восстанавливается только напряженная связь норборненового фрагмента молекулы:



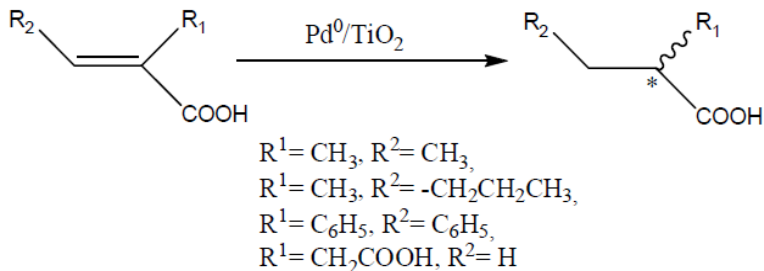
Большинство функциональных групп также не затрагивается при использовании гидразингидрата, AlH_3 же восстанавливает сложнэфирные и нитрильные группы:



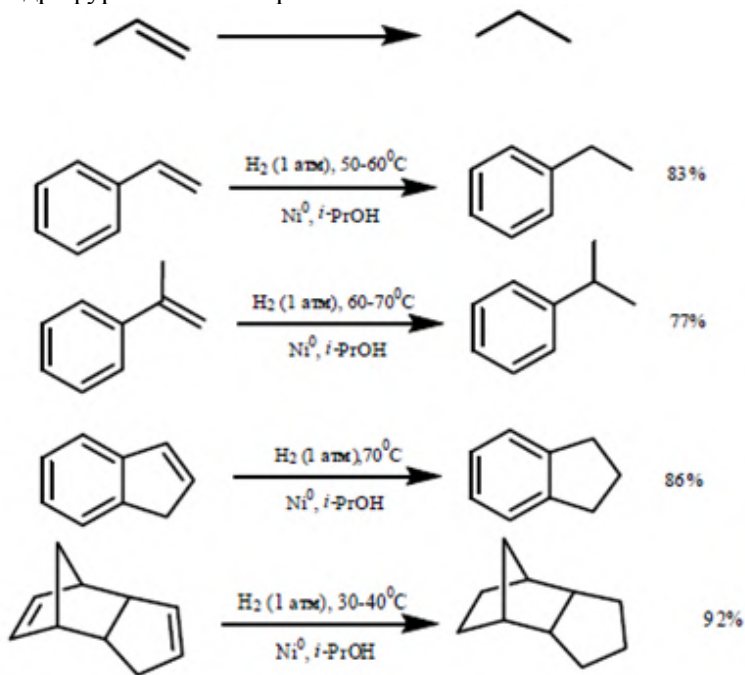
Известен тандемный процесс метатезиса–гидрирования олефинов на наночастицах рутения и палладия на углеродных нанотрубках в присутствии ионной жидкости:

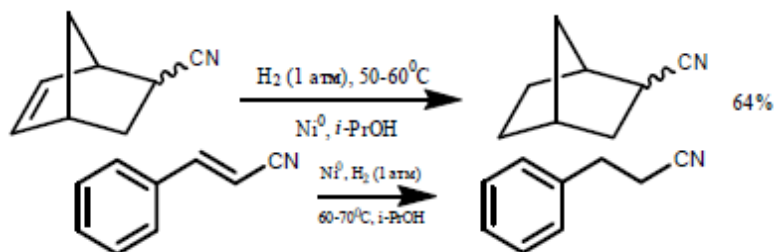


Показано, что выход конечных продуктов составляет 71–97 % при общем времени обеих стадий 1,5–26 ч при 20–40 °С и давлении водорода 1 атм. Энантиоселективное гидрирование ненасыщенных карбоновых кислот осуществлено на наночастицах палладия, нанесенных на покрытые диоксидом титана углеродные нанотрубки:

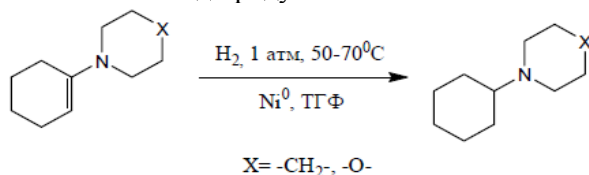


Обнаружено, что наночастицы никеля, железа и кобальта катализируют реакцию гидрирования олефинов и газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре 50–70 °С. Реакции проводились при барботировании избытка водорода через раствор олефина в тетрагидрофуране или изопропанол в течение 3–6 ч:





Во всех случаях наблюдалась высокая селективность гидрирования кратных С–С-связей; функциональные группы и ароматические кольца не затрагивались. Найдено, что металлы группы железа более активны в реакции гидрирования олефинов по сравнению с марганцем, хромом и медью. Разработанный способ был применен и для гидрирования енаминов. Выход продуктов составлял 65–75 %:



Имеются сведения и о дегидрировании пропана при 500°C на иммобилизованных наночастицах Ir_4Sn_2 . Конверсия пропана достигала 20 % при селективности по пропену 88–95 %.

Кинетические исследования процессов гидрирования на наночастицах палладия показали, что константы скорости реакции при значительном избытке водорода могут быть рассчитаны исходя из уравнения первого порядка по гидрируемому субстрату:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k [C_A] \quad (5.1)$$

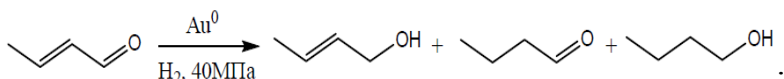
Энергия активации адсорбции водорода на поверхности наночастицы мала, и стадия адсорбции протекает быстро. Реакция гидрирования является необратимой, процесс дегидрирования продукта наблюдается при температурах выше 150°C .

Наночастицы палладия размером 15 нм, нанесенные на поверхность стали, использованы для гидрирования 1,3-бутадиена. Наибольшее содержание (до 60 %) среди продуктов гидрирования при комнатной температуре и соотношении 1,3-бутадиен: водород 1:1 характерно

для транс-2-бутена; при соотношении 1,3-бутадиен : водород 1:2 основным продуктом является н-бутан. Восстановление водородом диацетилацетоната палладия, растворенного в ионной жидкости, приводит к получению стабильных наночастиц палладия размером около 5 нм. Данный катализатор использован для гидрирования 1,3-бутадиена в бутены и бутан. Установлены условия селективного (до 72 %) гидрирования 1,3-бутадиена в 1-бутен – 40 °С и давление водорода 4 атм.

Гидрирование олефинов и некоторых карбонильных соединений изучалось и на железных-железноксидных наночастицах типа «ядро-оболочка». Процесс осуществлялся при давлении водорода 40 атм. и температуре 80 °С в этаноле в течение 24 ч. Степени конверсии стирола, 1-децена, 1-децина, 2-норборнена составляли 44–100 %. Наименьшие степени конверсии характерны для катализа наночастицами, иммобилизованными на угле или в присутствии значительного количества воды в реакционной массе. В случае использования коллоидных частиц катализатора в безводной среде степень превращения олефинов близка к количественной. Выявлено также, что карбонильные группы в указанных условиях не восстанавливаются.

Известно, что гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений протекает и на наночастицах золота в квазигомогенных или гетерогенных условиях. Реакция протекала при 60 °С и давлении водорода 4 МПа при интенсивном перемешивании:

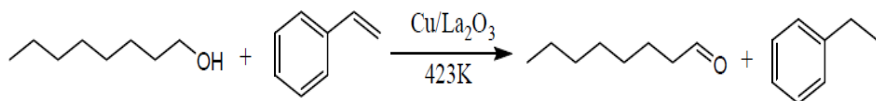


Обнаружена сильная зависимость степени конверсии и селективности гидрирования от добавок и промоторов катализатора. Так, использование Zn^{2+} позволяет достичь селективности по ненасыщенному спирту 81 % при конверсии непредельного альдегида 90 %, а добавка Co^{2+} приводит к селективности только 66 % при конверсии 93 %. Представлены примеры гидрирования 12 α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с конверсией 90–93 % и селективностью от 37 до 95 % в зависимости от строения субстрата.

Для процесса гидрирования замещенных кратных связей ненасыщенных спиртов также обнаружена сильная зависимость селективности от размера наночастиц палладия. Чем выше размер частиц, тем выше селективность гидрирования дизамещенных ненасыщенных свя-

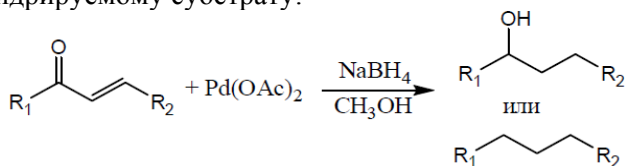
зей по сравнению с монозамещенными, и, наоборот, при наименьших размерах частиц легче гидрируются монозамещенные двойные связи. Авторы объясняют данные факты различием геометрии наночастиц разных размеров, так как реакция гидрирования протекает на специфически расположенных атомах, число которых может различаться для частиц различных размеров и форм. Большие наночастицы содержат большее количество «террас» атомов с высоким координационным числом, в то время как маленькие содержат относительно высокое число поверхностных атомов с низким координационным числом (концевых или угловых атомов).

Известно дегидрирование алканолов наночастицами меди размером 30 нм, нанесенными на оксид лантана (III). В качестве акцептора водорода использовался стирол, перекрестное гидрирование–дегидрирование осуществлялось в стальном автоклаве при температуре 365–423 К в течение 0,5–24 ч:



Конверсия алканолов из ряда 1-гексанол, 1-октанол, 1-деканол, бензиловый спирт, циклогексанол изменялась в пределах 12–99 % в зависимости от температуры и времени реакции, при этом протекало гидрирование стирола в этилбензол.

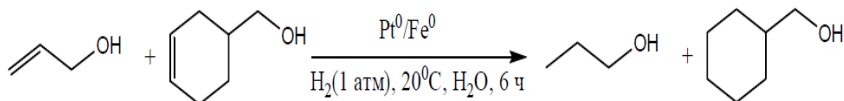
Наночастицы палладия, полученные *in situ* восстановлением ацетата палладия боргидридом натрия в метаноле, катализируют гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений в насыщенные спирты. Использовано эквимольное соотношение боргидрида натрия к гидрируемому субстрату:



Интересно, что селективность гидрирования очень сильно зависит от количества катализатора: при использовании 0,001 эквивалента ацетата палладия по отношению к коричному альдегиду наблюдается образование 86 % коричневого спирта и 10 % гидрокоричного спирта; при использовании 0,05 эквивалента ацетата палладия происходит гидрирование до гидрокоричного спирта с выходом 98 %. В работе

приводятся примеры гидрирования ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.

При катализе наночастицами размером 2,5 нм, состоящими из железного ядра и платиновой оболочки, стабилизированными циклодекстринами, при 20 °С и атмосферном давлении водорода протекает гидрирование ненасыщенных спиртов:



Выход насыщенных спиртов в оптимальных условиях достигал 90 %. Отличительной особенностью данного катализатора является возможность его рециклирования с использованием его ферромагнитных свойств. Также успешно протекает и восстановление 4-нитрофенола в 4-аминофенол.

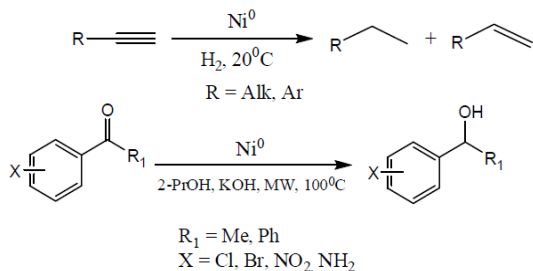
При гидрировании ацетилена и этилена в этан серебряно-палладиевыми наночастицами, нанесенными на алюминиевую фольгу, обнаружено снижение каталитической активности при увеличении доли атомов серебра в частицах, что сопровождается повышением селективности гидрирования ацетилена в этилен. Гидрирование ацетилена в присутствии этилена изучалось и на наночастицах золота размерами 3,7–6,7 нм при общем давлении 3 атм. и соотношении водород–ацетилен 2–70:1. При температурах ниже 200 °С катализатор показал высокую селективность в отношении образования этилена (до 100 %, конверсия ацетилена 80–90 %), при 220 °С и выше в продуктах реакции повышается доля этана, при температурах выше 270 °С протекает гидрогенолиз с образованием метана (5–10 %). Наблюдались синергетический и размерный эффекты золотосодержащих нанокомпозитов при гидрировании алкинов.

Селективное гидрирование ацетилена в этилен протекает и на наночастицах самого палладия, иммобилизованного на модифицированном силикатном носителе. Отмечается отличие использованных частиц палладия размером 1–2 нм от частиц размерами 2–4 нм на иных носителях тем, что высокая (около 70 %) селективность по этилену наблюдается при конверсии ацетилена 100 % независимо от повышения температуры или парциального давления водорода. Неожиданно эффективным и селективным катализатором гидрирования ацетилена в этилен оказались и наночастицы золота размером менее 3 нм.

Известен метод гидрирования пропина водородом при давлении 1 атм. и температуре 25 °С на наночастицах палладия, нанесенных на частицы полиакриловой кислоты. Наночастицы размером в несколько нанометров получены восстановлением ацетата палладия боргидридом натрия или алюмогидрида лития. В экспериментах достигнута конверсия пропина 55–83 % при селективности гидрирования в пропилен до 92 %.

Исследовано селективное гидрирование фенилацетилена в стирол в газовой фазе при 150 °С, где в качестве катализатора использованы наночастицы золота размером 2–10 нм, нанесенные на γ -оксид алюминия. Найдено, что снижение размера частиц увеличивает селективность реакции: соотношение стирол–этилбензол возрастает с 2 до 30 при снижении размеров частиц катализатора от 8 до 2,5 нм.

Наночастицы никеля, нанесенные на наноферрит, использованы в качестве катализатора для гидрирования алкинов и кетонов. Гидрирование проводилось в автоклаве при давлении водорода 10–15 атм и комнатной температуре в течение 48 ч или с использованием изопропанола в качестве донора водорода при 100 °С при микроволновом излучении в течение 45 мин:

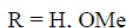
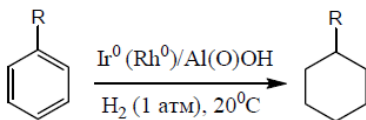


Интересно влияние растворителя на гидрирование производных ацетилена. Так, в метаноле соотношение селективностей олефин: алкан составляет 20:80, а в метиленхлориде – 90:10. Данный способ может использоваться для селективного получения как алкенов, так и насыщенных углеводородов. Выходы олефинов составляли 72–82 %, алканов – до 98 %, спиртов – от 5 до 98 %.

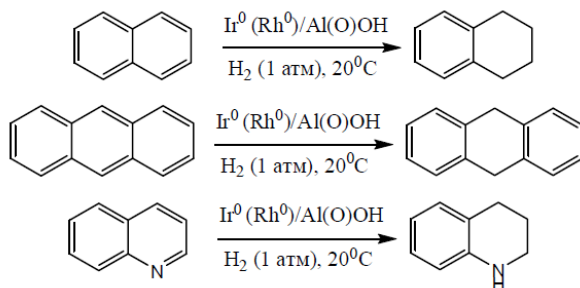
При селективном гидрировании ацетилена в этилен используют биметаллические частицы из палладиевого ядра и серебрянной оболочки. Гидрирование различных алкинов на наночастицах никеля, нанесенных на наномagnetит (Fe₃O₄), показало, что замена растворителя на дихлорметан приводит к изменению направления реакции: при тех же условиях гидрирования, но за 48 ч образуются олефины с выходом 70–80 %. Показано, что нитроарены в подобных условиях не

гидрируются. Для этого же катализатора изучено гидрирование ряда производных ацетофенона в соответствующие спирты с использованием в качестве источника водорода изопропанола. Реакции восстановления проводились в присутствии КОН при микроволновом облучении при 100 °С в течение 45 мин. Выходы спиртов составляли 5–98 %.

Гидрирование ароматических углеводородов. Поистине уникальные каталитические свойства проявляют наночастицы рутения, родия и иридия в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. Например, нанесенные на нановолокна оксигидроксида алюминия наночастицы иридия и родия размером 2–4 нм позволяют гидрировать бензол и анизол в циклогексан и метоксициклогексан с количественным выходом при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода:



При этом количество катализатора составляло 10^{-4} – 10^{-2} моль/моль субстрата. Изучалось гидрирование и других ароматических углеводородов и их производных. В частности, исчерпывающе гидрируются 2-фенилэтанол, фенол, этилбензоат, о-ксилол и о-крезол; основными продуктами при гидрировании нафталина, антрацена и хинолина являются соответственно тетралин, 9,10-дигидроантрацен и 1,2,3,4-тетрагидрохиолин:

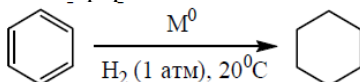


Выходы составили 90–95 %. Показано, что увеличение продолжительности гидрирования с 3 до 10 ч позволяет при гидрировании нафталина получать вместо тетралина декалин. Обнаружено, что повышение температуры до 75 °С и давления водорода до 4 атм. приво-

дит к увеличению срока службы катализатора и его активности. При данных условиях наночастицы родия и иридия пригодны также для восстановления кетонов в спирты.

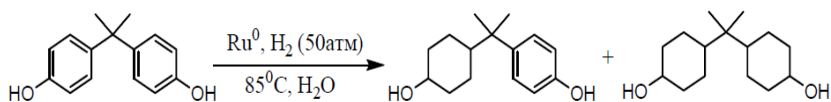
Наночастицы рутения, иммобилизованные на силикагеле SBA-15 в присутствии ионной жидкости, приготовленной из 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и молочной кислоты, также катализируют количественное гидрирование бензола в циклогексан при 20 °С и атмосферном давлении водорода. Показана эффективность катализа гидрирования аренов и с использованием стабилизированных коллоидных растворов наночастиц рутения.

Известно гидрирование ароматических углеводородов на наночастицах платины, родия, палладия и золота, нанесенных на углеродные нанотрубки, при атмосферном давлении водорода:



Причем скорость реакции имеет нулевой порядок по бензолу, первый порядок по водороду и катализатору. Биметаллические наночастицы $\text{Pd} - \text{Rh}$ показали наивысшую активность при гидрировании бензола и толуола, наночастицы палладия и золота – незначительную.

Исследована возможность применения нанокатализа для гидрирования фенола в циклогексанон. 4,4'-Изопропилиден-бисфенол (дифенилолпропан) гидрируется в водной среде с образованием полностью или частично гидрированных продуктов при катализе наночастицами рутения размером 3,4 нм на мезопорном носителе при давлении водорода 50 атм и температуре 5–85 °С:



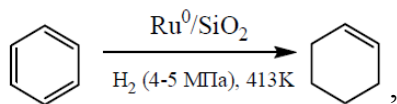
Конверсия дифенилолпропана приближалась к количественной, соотношение продуктов гидрирования составило 73 и 22 %. Показана высокая эффективность использованного катализатора по сравнению с промышленно используемым катализатором «рутений на угле».

Гидрирование бензола изучалось и на наночастицах платины различной формы. Обнаружена зависимость селективности реакции от формы частиц: на кубических частицах протекало образование только циклогексана, в то время как на кубооктаэдрах платины образыва-

лась смесь циклогексана и циклогексена. Найдено, что энергия активации образования циклогексана в первом случае составила $10,9 \pm 0,4$ ккал/моль, а при образовании циклогексена и циклогексана во втором случае – $8,3 \pm 0,2$ и $12,2 \pm 0,4$ ккал/моль соответственно.

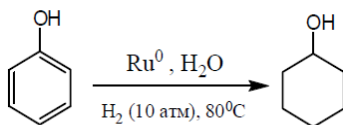
Исчерпывающее гидрирование ароматических углеводородов при атмосферном давлении водорода и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ проведено с использованием в качестве катализатора нанонитей платины, в качестве сокатализатора – хлорида алюминия. Высокая конверсия и селективность наблюдалась при гидрировании фенола, этилбензола, стирола, бензофенона и ряда других аренов. При гидрировании нитробензола и анилина вместо ожидаемого циклогексиламина с выходом 95 % получен дициклогексиламин. Интересно, что из 2-фенилпиридина был получен 2-циклогексилпиридин, т.е. пиридиновое кольцо гидрированию в условиях реакции не подвергается.

Исследована реакция гидрирования антрацена в 9,10-дигидроантрацен при катализе наночастицами серебра и золота в водных мицеллярных растворах при комнатной температуре. Синтез наночастиц размером около 4 нм и процесс гидрирования антрацена проводились с использованием боргидрида натрия. Сведения о гидрировании аренов на наночастицах родия представлены на примере бензола, толуола, анизола, а также антрацена, трифенилена и дифенила. С другой стороны, известны примеры селективного гидрирования бензола в циклогексен. Например, коллоидный рутениевый катализатор (4 нм), нанесенный на силикагель при давлении 4–6 МПа и температуре 413 К, катализирует реакцию



причем селективность по циклогексену составляла от 80–90 % при небольших степенях конверсии до 40–50 % при 80–90 % конверсии бензола.

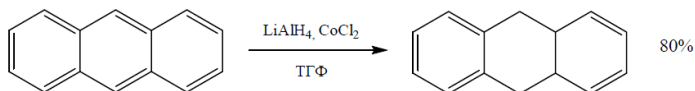
Цепочечные наночастицы рутения диаметром 1–3 нм и длиной до 280 нм проявили высокую каталитическую активность при гидрировании фенола в циклогексанол водородом при давлении 1 МПа и температуре 353 К в водной среде:



Способ позиционируется как метод очистки вод от токсичного фенола, однако широкий интервал изученных концентраций фенола делает перспективным его дальнейшее изучение для промышленного использования.

Для гидрирования бензола в циклогексан использовались и менее дорогие материалы. В частности, показано, что аморфные наночастицы Ni–Co–W–B, полученные восстановлением боргидридом натрия смеси солей кобальта, никеля и вольфрамата натрия, катализируют жидкофазное гидрирование бензола в среде этанола при давлении водорода 40 атм. и 100 °С в стальном автоклаве при перемешивании.

Применение в качестве восстановителя гидрида алюминия позволило использовать наночастицы кобальта, никеля и хрома для селективного гидрирования антрацена, 2-метилхинолина и 1-аминонафталина:



Синтез наночастиц катализатора и гидрирование субстратов протекали одновременно. Метод позволяет получить 9,10-дигидроантрацен с высоким выходом и селективностью.

Для гидрирования хинолина в 1,2,3,4-тетрагидрохинолин применялись наночастицы рутения на поливинилпиридине. Синтез проходил при температуре 100–120 °С и давлении водорода 30–40 атм. Предполагается гетеролитический механизм активации водорода, так как на активность катализатора сильно влияет полярность растворителя. Пиридин гидрирован на кубических наночастицах платины при давлении 1 атм. (соотношение пиридин:водород:аргон 1:10:65) и температуре 27 °С. Успешно проведено гидрирование производных фурана на наноклстерах рутения размерами около 1 нм, иммобилизованных на мезопорном носителе. Реакция проводилась при комнатной температуре в водной среде при давлении водорода 5 атм. Конверсия субстратов составляла 87–100 %, селективность по гидрированию фуранового цикла – 5–13 %.

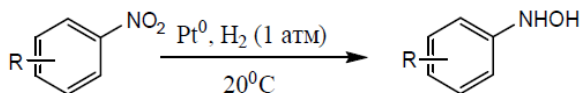
Интересен эффект зависимости селективности от размера наночастиц катализатора, рассмотренный на примере гидрирования пирро-

ла в присутствии частиц платины размерами от 0,8 до 5 нм. Найдено, что селективность по продуктам раскрытия цикла выше при использовании частиц больших размеров. Так, селективность по н-бутиламину при размере наночастиц больше 2 нм приближается к 100 %, в случае наименьших размеров частиц катализатора образуется пирролидин. Зависимость селективности от размера частиц и температуры авторы связывают с особенностями отравления более крупных частиц катализатора н-бутиламином, что требует дальнейших исследований.

Наночастицы платины размером 2–2,5 нм образуются в ионных жидкостях из комплекса $Pt_2(dba)_3$ при температуре 75 °С и давлении водорода 4 атм. В этих же условиях данный катализатор был использован для гидрирования олефинов (гексен-1, циклогексен, 2,2-диметилбутен, 1,3-циклогексадиен) и бензола с конверсией субстратов 46–100 %. Реакции проводились как в ионной жидкости, так и без растворителя. Как правило, полная конверсия олефинов наблюдалась за 15 мин, бензола и толуола – за 9–12 ч.

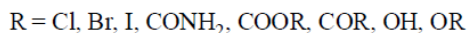
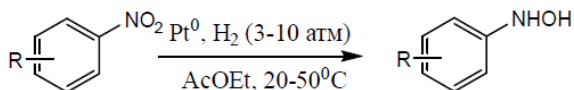
Восстановление нитроаренов. Восстановление нитрогруппы нитробензола и его производных – широко используемая промышленная реакция. Последние исследования в области использования высокоселективных нанодисперсных катализаторов данной реакции могут представлять значительный практический интерес.

Сообщается о селективном гидрировании нитроаренов до арил-гидроксиламинов при катализе наночастицами платины, нанесенными на углерод, при температуре 20 °С и атмосферном давлении водорода:

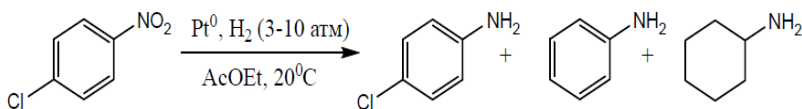


Селективность в зависимости от строения субстрата колеблется от 50 до 98 %.

Изучено гидрирование нитробензола и его гомологов в присутствии наночастиц платины или палладия, нанесенных на углеродные нановолокна, успешно протекающее при давлении водорода 3–10 атм. при температуре, близкой к комнатной:

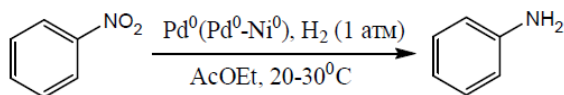


с выходом производных анилина 65–99 %. Показано, что присутствие атомов галогена в качестве заместителей у ароматического кольца в ряде случаев приводит к побочной реакции гидродегалогенирования:

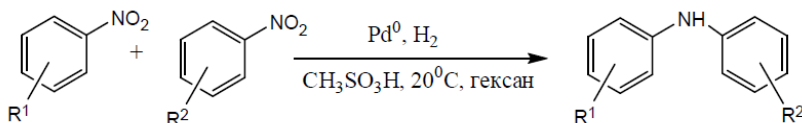


Наночастицы платины, стабилизированные в виде коллоидного раствора, также катализируют реакцию восстановления нитробензола и его гомологов в анилин в водной среде при температуре 20°C и атмосферном давлении водорода с выходом 72–91 %.

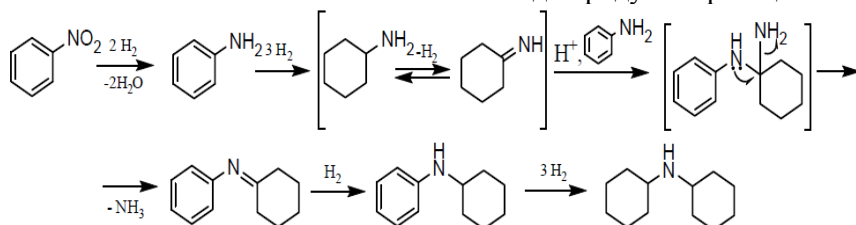
Для восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол использовались наночастицы палладия. Также описано восстановление нитробензола в анилин при давлении водорода 1 атм. при комнатной температуре при катализе наночастицами палладия, нанесенными на модифицированные тио- или аминосиликатами наночастицы оксида железа, вследствие чего нанокompозитный катализатор приобретает ферромагнитные свойства и легко отделяется от реакционной смеси и рециклируется. Восстановление протекало за относительно небольшое время с конверсией 100 % за первый проход и 89 % – за четырнадцатый проход. Количественная конверсия нитробензола в анилин при температуре 27°C и атмосферном давлении водорода наблюдалась и в случае использования в качестве катализатора наночастиц никеля, покрытых слоем палладия:



Активность катализатора оказалась в 10 раз выше, чем у обычного коллоидного палладия, и в 2,5 раза выше, чем у 5 % палладия на угле. Обнаружена возможность одностадийного гидрирования нитробензола в циклогексиланилин и дициклогексиламин. Реакция катализируется комбинацией нанесенных на уголь наночастиц палладия и кислот, протекает при комнатной температуре и давлении водорода 10 атм.:



Изучен механизм процесса, протекающего через стадии гидрирования нитробензола до циклогексиламина, сопровождающегося обратимым дегидрированием до циклогексилимина, алкилирования имида анилином в присутствии кислотного катализатора, элиминирования аммиака и восстановления кетимина до продуктов реакции:

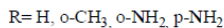
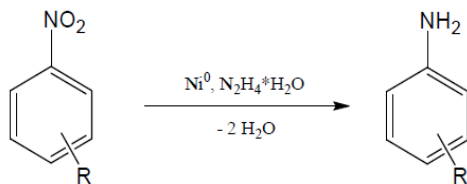


В качестве исходных реагентов использовались также производные нитробензола, β -нитростиролы совместно с нитробензолом. Проводились интрамолекулярные процессы гидрирования–конденсации. Выходы продуктов составляли от 50 до 96 %.

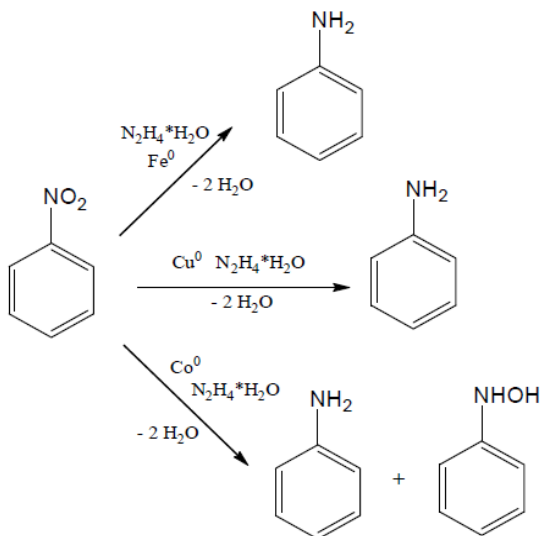
Исследовано селективное гидрирование окислов азота в избытке кислорода углеводородами (пропаном) на наночастицах меди, кобальта и серебра.

Эффект влияния модификации наночастиц никеля органическими добавками на их каталитическую активность изучался на примере реакции гидрирования 4-нитрофенола в 4-аминофенол. Наночастицы никеля синтезировались восстановлением оксалата никеля гидразингидратом в присутствии разных органических модификаторов (лимонной кислоты, D-сорбита и др.). Показано, что от данных модификаторов сильно зависит не только размер образующихся частиц (изменяющийся от 9 до 339 нм), но и структура их поверхности. Гидрирование осуществлялось в стальном автоклаве при давления водорода 0,8 МПа и температуре 100°C . Показана обратная пропорциональность каталитической способности частиц никеля в зависимости от их размера. Тем не менее частицы всех форм и размеров (60–300 нм) показали большую активность в реакции гидрирования 4-нитрофенола, чем никель Ренея. Наноккомпозит из частиц Fe_2O_3 размером 3,5 нм в матрице полимера также использован для восстановления нитробензола в анилин с использованием в качестве восстановителя гидразингидрата.

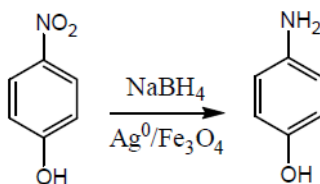
Для восстановления нитробензола, 4-нитрофенола, 2-нитротолуола, 2- и 4-нитроанилинов гидразингидратом применялись также наночастицы никеля, кобальта, железа и меди:



Использование никеля и железа приводит к практически количественному выходу анилина, при использовании меди выход анилина составил 92 % при высокой селективности процесса. Обнаружено, что применение наночастиц кобальта приводит к образованию наряду с анилином фенилгидроксиламина, легко отделяемого от основного продукта:



Гидрирование 4-нитрофенола изучено также при использовании наночастиц Fe_2O_3 с нанесенным на них слоем серебра. Восстановление нитрогруппы проводилось с использованием боргидрида натрия:

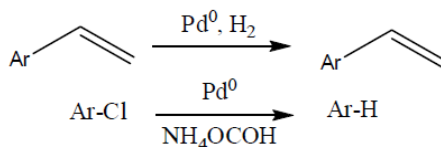


Наночастицы катализатора легко отделялись от катализатора с помощью магнита и использовались повторно несколько раз.

Исследовано восстановление 2-, 3-, 4-нитрофенола и 4-нитроанилина боргидридом натрия на наночастицах золота. Нанопластины меди также применялись при катализе восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия. Наночастицы золота использованы для гидрирования нитроаренов, где в качестве восстановителя применен комплекс амин–боран. Обнаружено, что восстановлению подвергается только нитрогруппа, карбонильная группа в других положениях ароматического ядра не затрагивается. Наночастицы золота на магнитном носителе катализируют восстановление нитробензола с применением гидридсиланов. Выходы анилина составляли 30–96 % в зависимости от применяемого гидридсилана. Так, в случае полиметилгидросилоксана достигнута степень конверсии 38 % за 360 ч. Оптимизация процесса (комнатная температура, этанол в качестве растворителя, восстановитель – тетраметилдисилоксан, время – от 10 мин до 24 ч) привела к повышению выхода производных анилина до 91–99 %. Восстановлению подвергались также алифатические нитропроизводные (1-нитрогексан и нитроциклогексан) с выходами аминов 84–85 %. Карбонильная группа производных нитроаренов при восстановлении также не затрагивается.

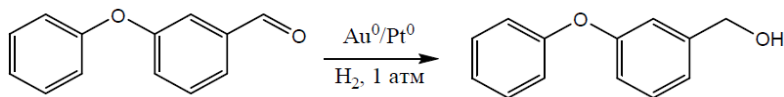
Наночастицы платины дают возможность восстановления нитробензола в анилин при температуре 25 °С и атмосферном давлении водорода. Конверсия сырья и селективность процесса приближаются к 100 % при времени реакции 200–220 мин. Гидрирование нитробензола изучалось также с использованием наночастиц никеля, нанесенных на углерод. Выход анилина достигал 99 % при его высокой чистоте. Наночастицы платины, стабилизированные полимерной ионной жидкостью, применялись для восстановления хлорсодержащих производных нитробензола до соответствующих хлоранилинов. При этом использовался водород при 10 атм., реакцию проводили в стальном автоклаве при 90 °С. Не обнаружено протекания гидрогенолиза связи углерод-галоген, селективность составляла 98–100 %.

С другой стороны, известны примеры гидродегалогенирования хлораренов. В частности, имеются сведения о дегалогенировании ряда замещенных хлорированных производных бензола, нафталина, пиридина при использовании формиата аммония в присутствии стабилизированных полимером наночастиц палладия. Реакции протекали при температуре 25 °С за 2 ч в среде водного изопропанола:



Этот же катализатор успешно использован для гидрирования ряда производных стирола и коричной кислоты до соответствующих замещенных арилалканов с выходами 81–99 %. Реакция проводилась с использованием водорода при давлении 1 атм и температуре 25 °С в течение 24 ч.

Гидрирование карбонильных соединений. Стабилизированные дендримерами наночастицы Au/Pt типа ядро–оболочка использованы в качестве катализатора гидрирования 3-феноксибензальдегида в 3-феноксифениловый спирт и производных нитробензола в производные анилина. Гидрирование осуществлялось при давлении водорода 1 атм в течение 3,5–8 ч конверсией субстратов 49–100 %



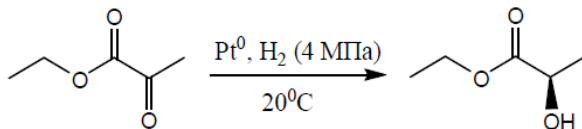
Получены кинетические кривые процессов гидрирования нитроаренов и 3-феноксибензальдегида.

Показано превосходство данного катализатора для гидрирования производных нитробензола по сравнению с монометаллическими наночастицами платины. Катализ гидрирования производных бензальдегида описан и для стабилизированных дендримерами наночастиц платины.

Бензальдегид и его производные гидрируются водородом на наночастицах платины, палладия и рутения, нанесенных на полисилоксановые дендримеры. Частицы металлов получены восстановлением их неорганических производных боргидридом натрия, размер наночастиц составлял 1,3–1,6 нм. Обнаружена зависимость конверсии субстрата от его строения и типа катализатора. Например, для гидрирования незамещенного бензальдегида наилучший результат показали наночастицы палладия (конверсия 98,5 %, 3,5 ч, 40 °С, 1 атм. H₂), а для гидрирования 3-феноксибензальдегида – наночастицы платины (98,7 % за 16 ч и прочих равных условиях). Для 3-метоксибензальдегида применяемые катализаторы проявили невысокую активность (13–22 % конверсии субстрата за 16 ч), в случае 4-метокси-

бензальдегида наилучший результат показали частицы палладия (90 % за 16 ч). Это связывается авторами особенностями хемосорбции фениловых эфиров на поверхности стабилизированных наночастиц металлов.

Установлено, что наночастицы платины могут быть использованы для селективного гидрирования карбонильной группы в этиловом эфире пировиноградной кислоты:



При этом сложноэфирная группа не затрагивается, образуется эфир молочной кислоты со значительной (до 62 %) степенью энантиомерного избытка (R)-(+)-изомера.

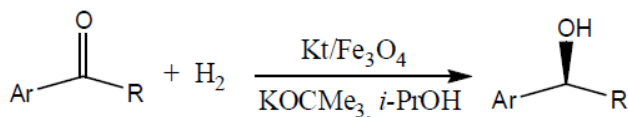
Наночастицы Ru, стабилизированные в матрице сверхсшитого полистирола, являются эффективным катализатором гидрирования D-глюкозы до D-сорбита. Сверхсшитый полистирол играет важную роль как в качестве наноструктурированной матрицы для контроля за ростом частиц, так и в качестве носителя для каталитически активных частиц. При этом полимер способен набухать в любых растворителях, что должно обеспечивать доступ к каталитическим центрам практически для всех реакционных сред. Применение данного катализатора обеспечило высокую конверсию субстрата при селективности процесса 99,8 %. Процесс гидрирования D-глюкозы проводился при парциальном давлении водорода 4 МПа в ходе изучения температурной зависимости было установлено, что процесс возможно проводить при температуре 373 К со 100 % конверсией субстрата за счет увеличения продолжительности реакции. Гидрирование глюкозы в сорбит изучалось и для наночастиц рутения, нанесенных на углеродные нанотрубки.

Гидрирование целлобиозы при катализе нанокластерами рутения размером около 2,5 нм при различных pH в автоклаве при давлении 40 атм. приводит к образованию сорбита. Максимальная селективность по сорбиту при 100 % конверсии исходного вещества наблюдалась при водородном показателе среды pH = 2. Использование наночастиц палладия при той же кислотности среды приводит к образованию исключительно глюкозы. Гидрирование ксилоты в ксилит осуществлено на высокодисперсных частицах платины, нанесенных на углеродные нанотрубки. Процесс протекал в автоклаве при давлении

водорода 10–55 атм. и температуре 120 °С при перемешивании. Для данного процесса использованы также наночастицы рутения на цеолите.

Исследована возможность рециклирования наночастиц палладия, используемых в качестве катализатора гидрирования бензальацетона, трифенилэтилена и нитробензола. В экспериментах в качестве среды использована эмульсия сверхкритического CO₂ в воде, поэтому применено высокое давление (200 атм.) и температуре 50 °С. Конверсия исходных веществ составляла 96–100 %.

Хиральные металлокомплексные катализаторы, нанесенные на наночастицы магнетита (Fe₃O₄), использованы для стереоселективного гидрирования ароматических кетонов:

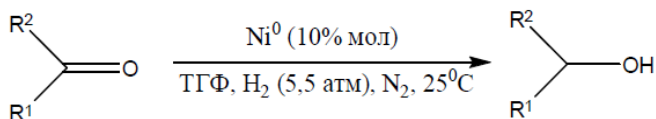


Процесс осуществляется при давлении водорода (около 80 атм.), и время гидрирования составляло 20 ч, конверсия кетонов – более 99 %, энантиомерный избыток полученных оптически активных спиртов достигал 98 %, катализатор рециклировался несколько раз за счет ферромагнитных свойств наноразмерного носителя.

Наночастицы палладия, нанесенные на бентонит, использованы для гидрирования бензальдегида до бензилового спирта. Катализатор показал хорошую активность и селективность, что позволило авторам изучить кинетику данного процесса гидрирования. Так, конверсия бензальдегида и селективность по бензиловому спирту при температуре 100 °С и давлении водорода 5 атм. достигала 90 %. Установлено, что гидрирование протекает по закону Ленгмюра–Хиншельвуда и имеет псевдопервый порядок по бензальдегиду.

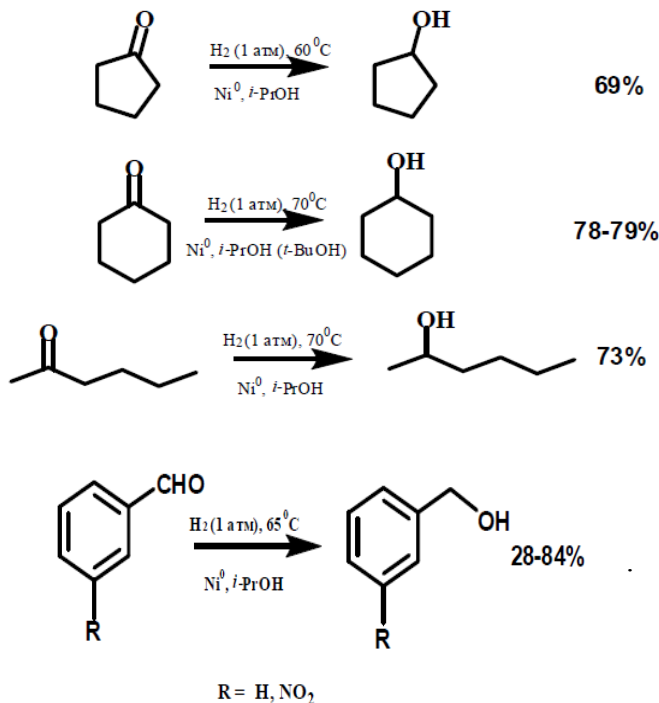
Гидрирование ацетона в *изо*-пропанол со 100 % конверсией успешно проведено на нанокластерах иридия. Гидрирование осуществлялось при температуре 22 °С и давлении водорода 3 атм. Интересным является возможность получения данных нанокластеров размером 18±5 Å восстановлением комплекса [(1,5-COD)IrCl]₂ в условиях реакции гидрирования ацетона, т.е. *in situ*.

Наночастицы никеля, нанесенные на мезопорный силикат MCM-41, катализируют реакцию восстановления кетонов в спирты при использовании в качестве восстановителей формиата аммония или водорода под давлением 5,5 атм.:



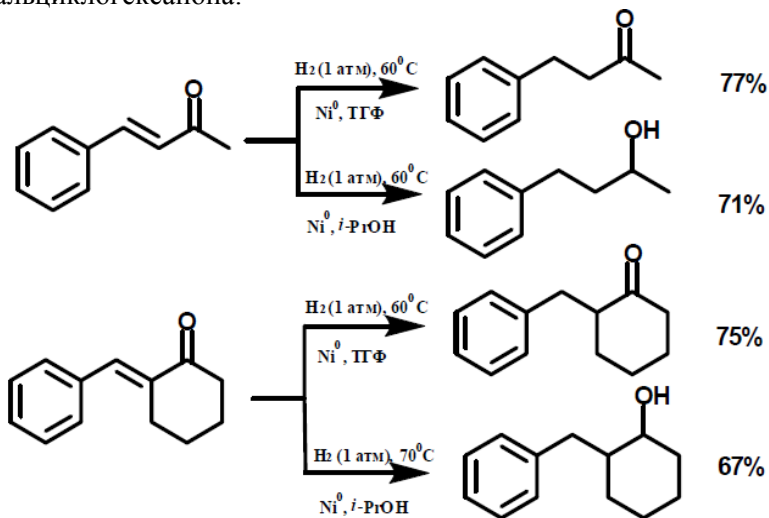
Выходы спиртов составляли 65–93 %. Интересно, что при гидрировании димедона (1,3-дикетона) гидрированию селективно подвергается только одна карбонильная группа.

Коллоидные растворы наночастиц никеля, полученные по реакции восстановления хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропанол, также способны катализировать реакцию гидрирования альдегидов и кетонс с образованием спиртов. Гидрирование проводилось при простом барботаже водорода через коллоидный раствор катализатора в изопропанол или третбутанол и гидрируемом кетоне за 6–8 ч при температуре 60–80 °C:

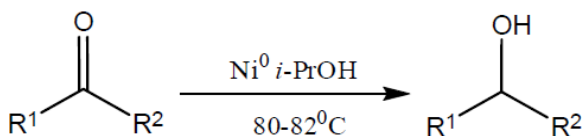


Обнаружена зависимость строения карбонильных соединений от выходов продуктов реакции. Так, незамещенный бензальдегид гидри-

руется в бензиловый спирт с высоким выходом и полной конверсией, в то время как 3-нитробензальдегид в аналогичных условиях образует 3-нитробензиловый спирт с выходом менее 30 % вследствие невысокой конверсии. Интересно различие хемоселективности применения указанных каталитических систем на примере бензальацетона и 2-бензальциклогексанона:

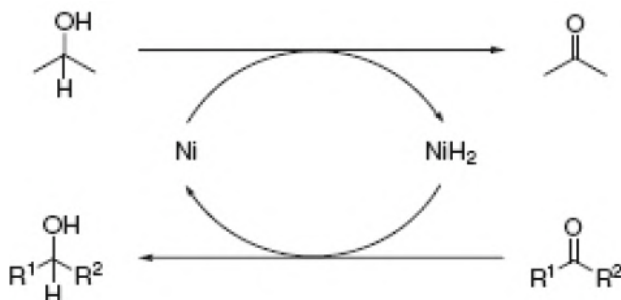


Ряд работ посвящен гидрированию карбонильных соединений в спирты с использованием реакции переноса водорода, когда донором водорода являются низшие первичные или вторичные спирты. В частности, описано восстановление кетонов с использованием изопропанола в присутствии наночастиц никеля, полученных восстановлением хлорида никеля литием:



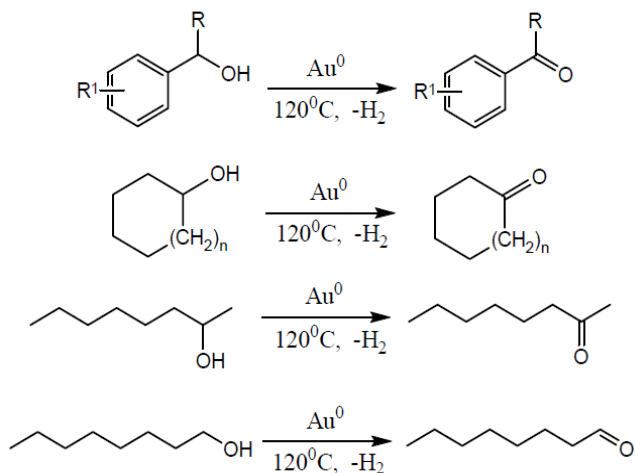
Метод применим в условиях лаборатории или при малотоннажном синтезе, однако использование в качестве гидрирующих агентов низших спиртов серьезно ограничивает его масштабирование по сравнению с методами, использующими водород. Механизм реакции состоит в первоначальном дегидрировании спирта (донора водорода) с ад-

сорбцией H_2 на поверхности катализатора, после чего происходит гидрирование карбонильной группы альдегида или кетона:



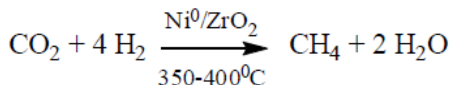
Реакция обратима, равновесие сдвигается за счет избытка изопропанола и отгонки легколетучего ацетона.

Дегидрирование спиртов в отсутствие окислителей с образованием карбонильных соединений как изолированная реакция исследовалось также при катализе наночастицами золота размером менее 5 нм. Установлены условия получения ряда альдегидов и кетонов с конверсией исходных спиртов до 100 % и селективностью по карбонильным соединениям больше 99 %:



Изучена реакция восстановления (метанирования) углекислого газа с использованием полученных с помощью ультразвука наночастиц никеля размером 10 нм, нанесенных на мезопорный диоксид циркония, промотированный оксидами редкоземельных металлов. Обна-

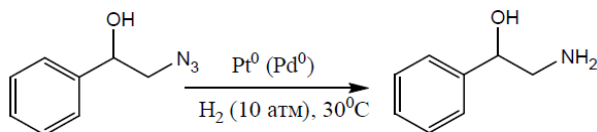
ружено, что превращение CO_2 в метан начинается при температуре 200–250 °С, а при 350–400 °С конверсия превышает 80 % при селективности по метану около 100 %:



Значительный практический интерес представляет возможность гидрирования оксидов углерода до алифатических спиртов. В качестве катализаторов использован ряд металлов (Co, Cu, Zr, Pd), нанесенных на углеродные нанотрубки. В зависимости от состава катализатора достигался выход смеси спиртов $\text{C}_1\text{--C}_9$ (селективность 80 %, конверсия CO 13–35 %), или только метанола (селективность 92–99,6 %, конверсия CO_2 5–8 %). Условия гидрирования – давление 3 МПа (H_2), температура 523 К.

Наночастицы железа могут применяться в качестве реагента для превращения углекислого газа в низшие карбоновые кислоты. Например, описан способ получения смеси муравьиной и уксусной кислот из воды и углекислого газа в гидротермальных условиях в присутствии наночастиц железа, которые в ходе взаимодействия превращаются в гидроксид железа (II). При температуре 200 °С и давлении 1,4 МПа выходы кислот составляют, соответственно, 8,5 и 3 ммоль/л за 72 ч.

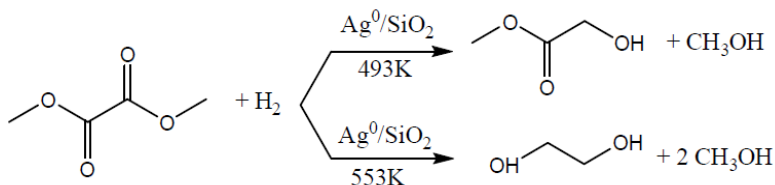
Гидрирование азидов, сложных эфиров и нитрилов. Гидрированием 2-азидобензойной кислоты в присутствии наночастиц палладия, нанесенных на наноферрит, получена антраниловая кислота. Получены оптически чистые аминокислоты гидрированием соответствующих азидоспиртов водородом на наночастицах платины или палладия с добавками ферментов при температуре 30 °С и давлении водорода 10 атм.:



Реакция протекает с высокой конверсией, селективностью 85–99 % и оптической чистотой более 99 %.

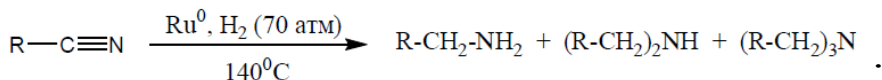
Наночастицы меди, нанесенные на мезопористый носитель SBA-15, применялись для гидрирования диметилосалата в этиленгликоль. Реакция проводилась при температуре 200 °С и давлении 2,5 МПа.

Наночастицы серебра, нанесенные на силикагель, также катализируют реакцию гидрирования диметилосалата в этиленгликоль или метиловый эфир гликолевой кислоты в зависимости от применяемых условий:



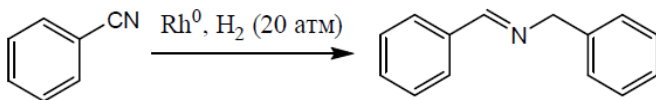
Найдено, что при температуре 220 °С и давлении водорода 2,5 МПа с селективностью 92 % образуется метилгликолят, при 280 °С и том же давлении – этиленгликоль с селективностью 96 %. Конверсия диметилосалата в обоих случаях 100 %. Кроме диметилосалата в качестве субстратов применялись также диметилмалеат и диметилглутарат.

Реакция гидрирования нитрилов в амины с использованием катализа наночастицами рутения протекает при 140 °С в течение 3 сут при давлении водорода около 70 атм.



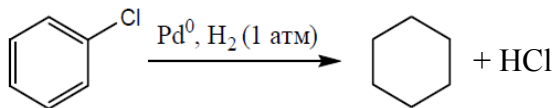
Селективность по триалкиламинам составляла 60–100 %.

Интересно, что гидрирование бензонитрила до имина – бензилденанилина происходит селективно (100 %) при давлении водорода 20 атм в течение 1 ч:



Степень конверсии нитрила составила 83 %. В качестве катализатора использовались наночастицы родия, иммобилизованные в матрице полимера. Факт сохранения имина наряду с протеканием гидрирования менее реакционноспособного нитрила является следствием специфики катализа иммобилизованного в полимерной матрице катализатора.

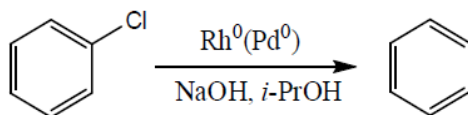
Реакции гидрогенолиза. Палладиевые наночастицы, стабилизированные поли-N-винилпирролидоном (PVP), катализируют процесс гидрирования хлорбензола в циклогексан при нормальных условиях:



с почти 100 % селективностью в циклогексан и 100 % степенью конверсии.

Стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы платины также катализируют реакцию гидрирования хлорбензола в циклогексан с гидрогенолизом связи углерод-хлор. Реакция проводилась при атмосферном давлении водорода и температурой $25^\circ C$. Изученная кинетика реакции показала первый порядок по хлорбензолу. Для полученного уравнения $\ln(C_0/C) = kt$ константа скорости составила $0,5026 \text{ ч}^{-1}$, селективность и степень конверсии хлорбензола также достигала 100 %.

Изучено фотокаталическое восстановительное дехлорирование хлорбензола в бензол в присутствии гидроксида натрия с применением в качестве катализатора наночастиц родия или палладия, нанесенных на наночастицы двуокиси титана. В качестве источника водорода использовался изопропиловый спирт, превращавшийся в ходе реакции в ацетон:



Нестабилизированные наночастицы фосфида никеля размером 10 нм были использованы в качестве катализатора гидрообессеривания. Исследование активности катализатора проводилось для гидрогенолиза тиюфена при атмосферном давлении водорода (30-кратный избыток) и температуре $375^\circ C$. Показана большая активность нанодисперсного катализатора по сравнению с промышленными образцами.

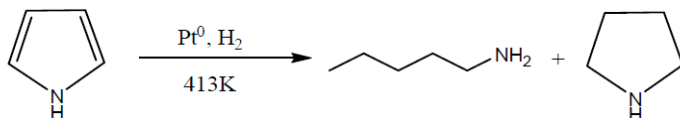
Реакция десульфуризации была также изучена на примере гидрогенолиза бензотиофена на иммобилизованных наночастицах карбида молибдена, также исследована реакция денитрования на примере индола. Исследования показали обнадеживающий результат, так как

процессы десульфуризации и денитрования протекали при температуре 390 °С; катализатор не подвергался отравлению и сохранял активность в течение 10 дней эксперимента. Катализатор может работать при меньшем избытке водорода, если следует избежать гидрирования ароматических соединений.

Гидродесульфуризация тиофена и 4,6-диметилдibenзотиофена исследовалась и при использовании наночастиц вольфрамата никеля, полученных в гидротермальных условиях. Данный катализатор также показал лучшие результаты по сравнению с промышленными аналогами. В качестве катализатора гидрогенолиза ряда дитиолоанов применялись наночастицы бориды никеля, полученные *in situ* из гексагидрата хлорида никеля и избытка боргидрида натрия, который выступал также в качестве гидрирующего агента. Реакция протекала при комнатной температуре в смеси метанол–ТГФ в течение 15–35 мин, выход продуктов десульфуризации составлял 75–94 %.

Гидрогенолиз гваякола осуществлен на наночастицах карбидов вольфрама или молибдена при давлении водорода 55 атм. и температуры 300–375 °С. Помимо фенола (селективность около 70 %) образуется некоторое количество крезолы.

Интересная работа проведена в области исследования влияния размера наночастиц платины на селективность гидрирования пиррола (конверсия 10-12 %, температура 413 К, парциальное давление водорода 0,52 атм.):

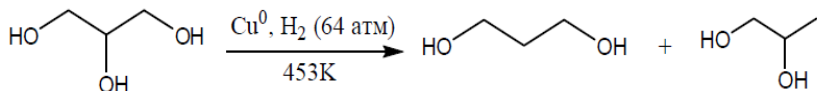


Установлено, что при размере 1 нм селективность по н-бутиламину составляет 70 %, по пирролидину – около 30 %, по бутану и аммиаку – близка к 0. Повышение размеров наночастиц до 3 нм и выше увеличивает селективность по н-бутиламину до 90 %, по бутану и аммиаку – до 10 %, при этом содержание пирролидина в продуктах реакции становится исчезающе малым. Таким образом, основным направлением реакции гидрирования пиррола является гидрогенолиз связи C-N.

Раскрытие циклопентанового кольца осуществлено на частицах платины размером 1–15 нм, нанесенных на оксид алюминия при давлении водорода 3,5–20 атм. и температуре 250–290 °С в проточном реакторе. Гидрогенолиз протекает исключительно с образованием н-

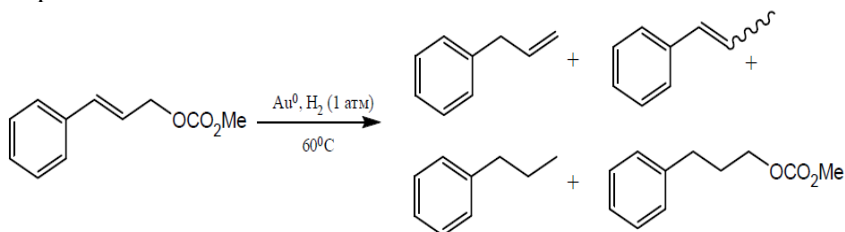
пентана (селективность больше 97 %), доля продуктов изомеризации ничтожно мала.

Обнаружено, что наночастицы меди при температуре 453 К и начальном давлении водорода 6,4 МПа катализируют селективный гидрогенолиз глицерина в пропандиолы:



Наночастицы карбида молибдена использованы в качестве катализатора процесса получения компонентов дизельного топлива (углеводородов C₁₅-C₁₈) гидрогенолизом растительных масел. Исследования показали, что наночастицы карбида молибдена могут служить равноценной заменой драгоценным металлам для катализа указанного процесса.

Наночастицы золота на подложке являются эффективным катализатором гидрогенолиза эфиров коричных кислот. Реакцию проводили в среде толуола при температуре 60 °С и атмосферном давлении водорода в течение 16–48 ч:



Интересно, что гидрогенолиз идет практически исключительно с аллильной перегруппировкой, конверсия субстратов достигает 100 %, селективность по аллилбензолу – 90 %.

Изучена реакция гидрогенолиза алканов в присутствии наночастиц рутения на наноразмерном силикагеле. Обнаружена возможность получения метана из этана и пропана при температуре 250 °С и атмосферном давлении водорода.

5.2. Бифазный катализ

Идея была предложена еще в начале 70-х годов. Первым примером крупномасштабного бифазного катализа стал процесс гидроформилирования пропилена до бутанала, предложенный фирмами RuhrChemie-RhonePoulenc в 1984 г. Суть бифазного катализа состоит в следующем. В реактор загружаются раствор реагента и катализатор в растворе. После окончания реакции, которая проходит в гомогенной фазе, катализатор должен оставаться в одной фазе, а продукт реакции и исходные вещества – в другой, в результате чего облегчается отделение металлокомплекса и его повторное использование. Причем разделение можно производить в обычной емкости простым разделением фаз, что существенно улучшает разделение катализатора и снижает стоимость самого процесса разделения.

С точки зрения «зеленой химии» особый интерес представляет выбор фазы для катализатора – альтернативной реакционной среды, в которой можно растворять катализатор, затем отделять вместе с катализатором от продуктов реакции и использовать повторно. Бифазный катализ предполагает минимизацию применения вспомогательных веществ и ориентирован прежде всего на экологически приемлемые растворители. Снижение энергозатрат и капитальных вложений, а также возможность использования катализатора с растворителем способствует к снижению себестоимости процесса. Основная проблема в бифазном катализе – это подбор растворителя и катализатора. Катализатор и растворитель подбираются таким образом, чтобы катализатор сначала растворялся бы в субстратах, а затем, после реакции, не растворялся бы в продуктах. Это, в свою очередь, зависит от природы продуктов реакции и субстратов, а также от природы самого катализатора. Механизм самой реакции в случае бифазного катализа не меняется.

Бифазный металлокомплексный катализ с использованием воды. Применение воды как растворителя наиболее оправдано с экологической точки зрения. В качестве реакционной среды вода обладает рядом преимуществ. Высокая полярность позволяет легко отделять водную фазу от большинства продуктов и неполярных органических растворителей. Вода – доступный, негорючий и нетоксичный растворитель, не обладает ни цветом, ни запахом, поэтому легко распознать ее загрязнение. К преимуществам воды следует отнести высокую растворимость в ней многих газов, возможность образования мицелл и

эмульсий, высокие значения диэлектрической проницаемости, теплопроводности, теплоемкости и теплоты испарения. Так как традиционные металлоорганические соединения малорастворимы в воде, то основной задачей при разработке водорастворимых металлокомплексных катализаторов является подбор лиганда, обеспечивающего растворимость в водной фазе. В структуру каталитического комплекса вводят хорошо зарекомендовавшие себя с точки зрения активности и селективности полярные группы, резко увеличивающие растворимость в воде и препятствующие переходу комплекса в органическую фазу после проведения реакции. К таким группам относятся прежде всего ионогенные карбоксильные, фосфонатные, сульфо-четвертичные аммонийные и гидроксильные группы.

Наиболее изучена реакция гидроформилирования пропилена на родиевом катализаторе на основе натриевой соли три(3-сульфофенил)фосфина (TPPTS1), реализованная в промышленности (600 тыс т бутанала в год). Этот процесс имеет ряд существенных преимуществ по отношению к гидроформилированию на традиционных родий- или кобальтсодержащих катализаторах (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Сравнение процессов гидроформилирования различных компаний

Характеристики процесса	RuhrChemie	Shell	UCC	RuhrChemie/Rhone-Poulenc
Катализатор	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$
Давление, МПа	20–30	4–8	1,5–2,0	4–6
Температура, °C	140–180	160–200	85–115	110–130
Конверсия пропилена, %	—	—	85–89	85–99
Селективность: н-бутаналь/изо-бутаналь	80/20	88/12	92/8	94/6
Затраты на выделение катализатора	Высокие	Высокие	Высокие	Низкие

Хотя процесс протекает при высоких значениях давления и температуры, селективность по нормальному альдегиду выше, и существует возможность простого отделения и повторного использования катализатора. Как следствие, данный процесс характеризуется суще-

ственно более низким (почти на 10 % по сравнению с процессом UCC и на 40 % по сравнению с процессом RuhrChemie) общим уровнем затрат, более эффективным использованием сырья и энергии. Е-фактор – показатель уровня отходов в процессе (массовое отношение выбросов к полезному продукту) оказывается ниже 0,04, что свидетельствует о высокой эффективности технологии с экологической точки зрения.

Растворимость комплекса в воде позволяет не только легко отделять и повторно использовать катализатор, но и достигать существенно большей селективности по целевому продукту. Следует отметить и недостаток воды как растворителя: для неполярных субстратов в двухфазной системе с водорастворимыми комплексами металлов скорости реакции невысоки, что определяется прежде всего их низкой растворимостью, и необходимы специальные подходы, позволяющие облегчить проведение реакций. К последним можно отнести использование в качестве компонентов каталитической системы поверхностно-активных веществ или растворимых полимеров. В этом случае реакция протекает в мицеллах ПАВ или полимерных агрегатах в водном растворе, что резко увеличивает ее скорость, но также увеличивает стоимость процесса.

Особый интерес с точки зрения последующего отделения и использования катализатора представляют лиганды с аминогруппами. В этом случае растворимость комплекса в водной фазе может регулироваться изменением кислотности среды. В нейтральной среде катализатор хорошо растворим в неполярном органическом растворителе или субстрате. После проведения реакции при добавлении кислоты, благодаря квартернизации лиганда, катализатор практически полностью переходит в водную фазу и легко отделяется от продуктов реакции. Для перевода его в органическую фазу и повторного использования достаточно изменить pH среды до нейтрального значения (рис. 5.8).

Бифазный катализ с использованием ионных жидкостей. Что же такое ионная жидкость? Все мы знаем, что такое поваренная соль. Это твердое кристаллическое вещество, но если нагреть его до температуры 801 °C, то оно плавится и переходит в жидкое состояние. Самая низкая точка плавления у эвтектической смеси $\text{LiCl} \cdot \text{AlCl}_3$ (+144 °C), тем не менее это выше температуры кипения воды. Если заменить ионы натрия в поваренной соли на более объемные органические катионы (ионы алкиламмония или алкилимдазолия), а ионы хлора на объемные органические и неорганические анионы, то получится соль, которая плавится при комнатной температуре. Это и есть ионная

жидкость. Выбор комнатной температуры достаточно условен, потому что к ионным жидкостям причисляют соли, которые плавятся до температуры кипения воды, т.е. до 100 °C.

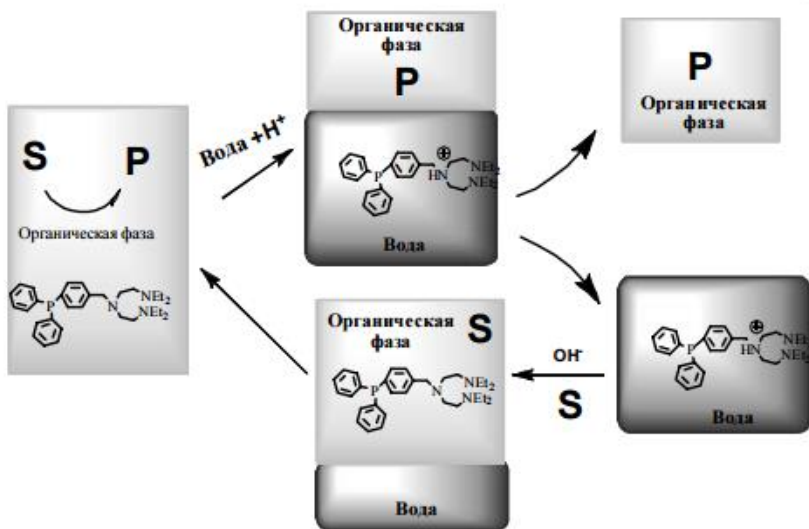


Рис. 5.8. Бифазный катализ с использованием лиганд с аминогруппами

В частности, соли, которые плавятся при комнатной температуре, называются RTIL или Room-Temperature Ionic Liquids. Основное отличие этих систем от обычных растворов в том, что они состоят не из молекул, а из ионов. Соответственно необычны свойства и поведение таких жидкостей. Они стабильны, обладают низкой летучестью и легко модифицируются путем варьирования строения аниона или катиона. Например, на рис. 5.9 представлена растворимость гексена-1 в ионной жидкости на основе имидазолия в зависимости от строения катиона. Из рисунка видно, что при увеличении углеродной цепи имидазолия растворимость также увеличивается, как при изменении молекулы аниона. Ионные жидкости, благодаря высокой полярности, могут быть использованы для растворения полярных комплексов. В этом случае выделение неполярных продуктов реакции осуществляют простым делением фаз.

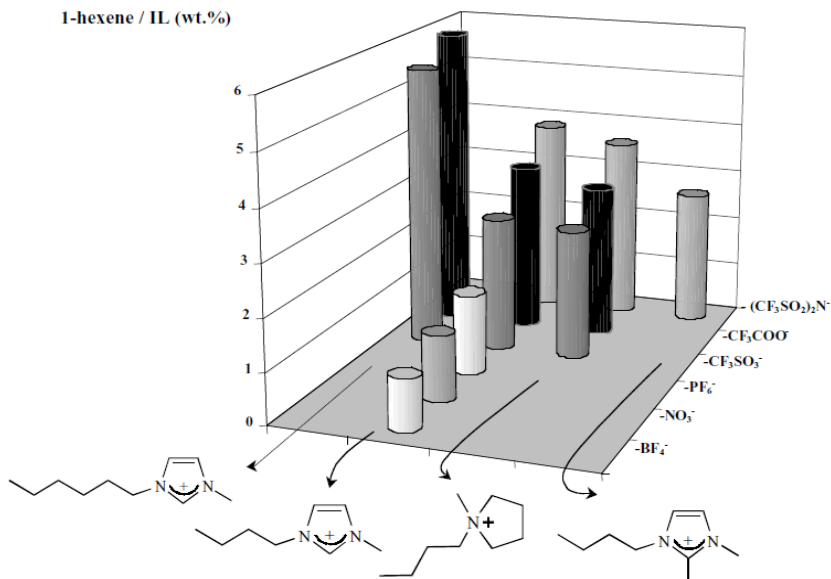
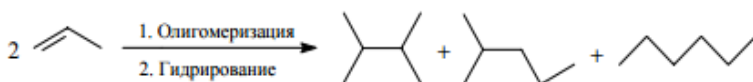


Рис. 5.9. Растворимость гексена-1 и ионной жидкости (в % мас. от строения)

В настоящее время Французским институтом нефти предложен процесс димеризации пропилена до изомерных гексенов (Difasol процесс), катализируемый комплексами никеля в хлоралюминатных ионных жидкостях на основе имидазола:



Никельсодержащий катионный катализатор генерируется непосредственно в ионной жидкости, а хлоралюминатные анионы выступают в качестве сокатализаторов. Затраты на инвестиции существенно ниже, чем для традиционно используемого гомогенного процесса. Катализатор легко отделяется от неполярных продуктов реакции.

Технологическая схема бифазного (жидкость–жидкость) катализа можно представлена на рис. 5.10. Реакционная масса подается в реактор с мешалкой, где происходит реакция. После реактора масса поступает в емкость для осаждения и далее в первую колонну для фракционирования.

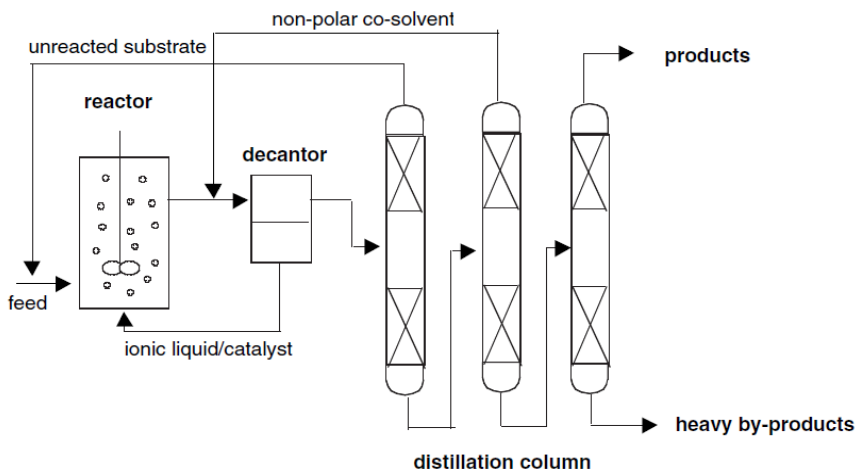


Рис. 5.10. Технологическая схема бифазного (жидкость–жидкость) катализа

Непрореагировавшие субстраты отбираются с верха или с низа колонны (зависит от давления насыщенных паров) и смешиваются с потоком, который идет в реактор. Продукт после первой колонны направляется на вторую, где отгоняется соразтворитель, а затем на третью колонну для окончательного разделения. Для увеличения скорости реакции применяют аппарат с мешалками.

Известный исследователь в области катализа В.А. Ксенофонов провел опыт изомеризации н-гептана с помощью ионной жидкости триметиламмонийгидрохлорида (AlCl_3). Ионная жидкость выступала в качестве катализатора. Результаты опыта приведены в виде диаграммы на рис. 5.11. Температура реакции 20°C , время 5 ч, соотношение субстрат: катализатор 2:1. Как видно из диаграммы, при скорости перемешивания выше 300 об./мин реакция начинает протекать в кинетической области. Также он провел исследования с добавками. Результаты представлены в виде диаграммы (рис. 5.12). Ионная жидкость – N-н-пентилпиридиний хлорид- AlCl_3 в присутствии добавок (5 % вес.). Температура реакции 20°C , время 5 ч, соотношение субстрат : катализатор 2:1, скорость перемешивания 500 об./мин. Показано, что наиболее эффективной добавкой к субстрату, повышающей активность и селективность процесса изомеризации н-гептана в ионной жидкости, является адамантан. В его присутствии в два раза увеличивается конверсия н-гептана, а селективность образования изогептанов достигает 95 %.

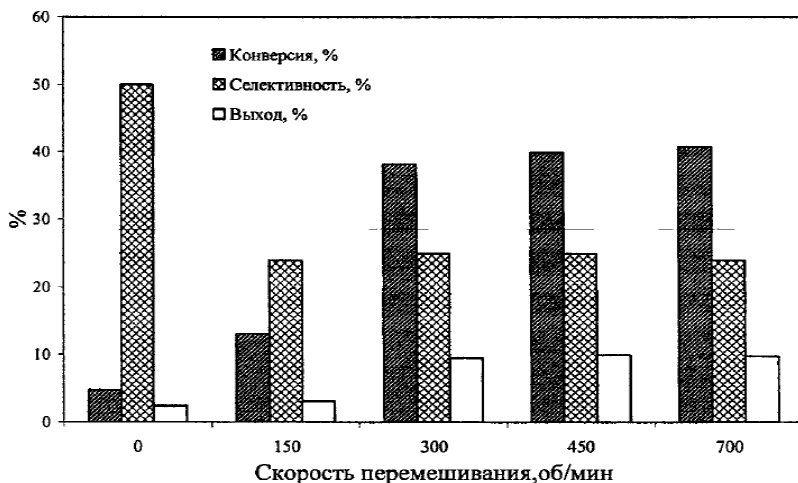


Рис. 5.11. Изомеризация *n*-гептана в ионной жидкости

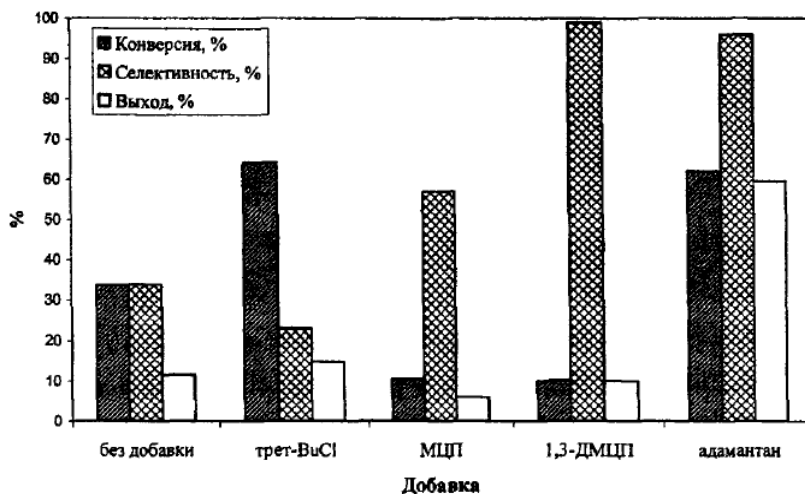


Рис. 5.12. Изомеризация *n*-гептана в ионной жидкости в присутствии добавок

Такое влияние адамантана на изомеризацию *n*-гептана на гетерогенных катализаторах известно и объясняется увеличением скорости переноса гидрид-иона в его присутствии. В свою очередь, добавки циклоалканов, в частности, МЦП и 1,3-ДМЦП, повышают селективность

процесса изомеризации, однако конверсия н-гептана в их присутствии снижается. Это можно объяснить протеканием конкурирующей реакции обратимой изомеризации циклоалканов, которые, как нами было показано, протекают в присутствии ионных жидкостей. В отличие от добавок адамантана и циклоалканов, в присутствии трет-BuCl конверсия н-гептана повышается в основном за счет усиления процесса крекинга, при этом селективность образования изогептанов заметно снижается.

Бифазный катализ с использованием сверхкритического диоксида углерода. Использование сверхкритического диоксида углерода (рис. 5.13) для бифазного катализа объясняется как уменьшением диффузионных ограничений в растворителе, так и упрощением отделения продуктов реакции от катализатора.

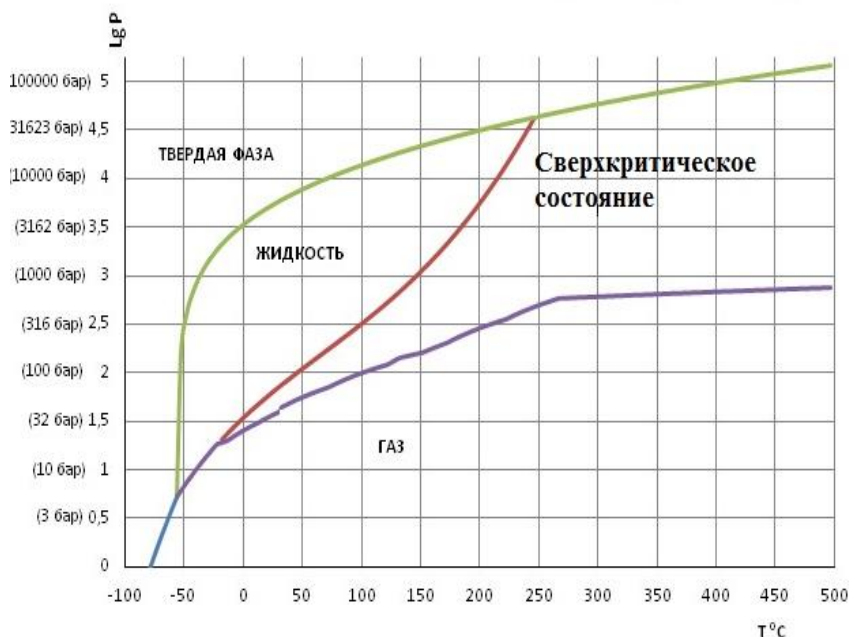


Рис. 5.13. Диаграмма фазового состояния диоксида углерода

В этом случае процесс может быть реализован в двух вариантах (рис. 5.14):

- проведение реакции в двухфазных условиях с экстракцией продуктов в сверхкритический диоксид углерода;

– проведение реакции в гомогенной системе с растворимым в сверхкритическом CO_2 и нерастворимым в продуктах реакции катализаторами.

Первый вариант предполагает применение соразтворителя, такого как ионные жидкости или жидкие олигоэтиленгликоли. Во втором случае необходима, как правило, специальная модификация лигандов перфторированными группами для увеличения растворимости катализатора в сверхкритическом диоксиде углерода.

Бифазный катализ с использованием перфторированных растворителей. Широкие возможности для выделения металлокомплексных катализаторов открывают фторированные растворители, такие как *n*-перфторгексан, *n*-перфтороктан, перфторметилциклогексан.

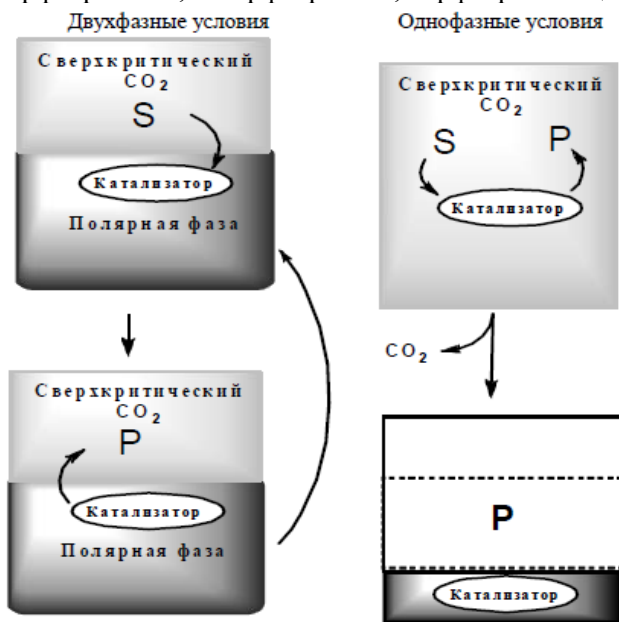


Рис. 5.14. Возможные схемы использования сверхкритического CO_2 в металлокомплексном катализе

Эти вещества, имея низкую полярность, не смешиваются даже с неполярными органическими растворителями, такими как углеводороды. Они химически инертны и с трудом окисляются, обладают низкой токсичностью, негорючи, хорошо растворяют газы. Существенным преимуществом перфторированных растворителей является темпера-

турно-зависимая растворимость в них неполярных углеводородов. Это позволяет проводить реакцию с металлокомплексными катализаторами, растворимыми во фторированной фазе, при повышенных температурах в гомогенных условиях, а при охлаждении легко отделять фазу с катализатором от продуктов реакции. Для синтеза катализаторов используется, как и в случае сверхкритического диоксида углерода, введение фторированных фрагментов в структуру лиганда или фторсодержащих противоионов в комплексе (например $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3]_3\text{CH}_3\text{N}^+$ для гетерополиоксидов). В табл. 5.3 представлены преимущества и недостатки разных методов бифазного катализа.

Таблица 5.3

Преимущества и недостатки разных методов проведения бифазного катализа

Каталитическая фаза	Фаза продукта	Преимущество	Недостатки
Вода и соразтворитель	Органическая фаза	Легкое отделение продуктов реакции и восстановление катализатора	Низкая скорость реакции для исходных реагентов, которые плохо смешиваются с водой
		Низкая себестоимость	Ограничение скорости в диффузионном промежутке
		Низкая токсичность	Восстановление отработавшей воды
Полярный растворитель	Органическая фаза	Присутствие эффекта растворителя	Использование летучего органического растворителя
			Смешиваемость двух фаз
Фторированные растворители	Органическая фаза	Возможность регулирования смешиваемости температурой	Высокая себестоимость растворителя
			Загрязнение продукта

Окончание табл. 5.3

Катали- тическая фаза	Фаза про- дукта	Преимущество	Недостатки
Вода	Сверхкри- тический диоксид углерода	Не нужен органиче- ский растворитель	Низкая сольватирую- щая способность CO ₂
		Высокая смешива- емость CO ₂ с реак- ционным газом	Большие капитальные и операционные затра- ты
Ионная жид- кость	Органиче- ская жид- кость	Настраиваемые ха- рактеристики ион- ных жидкостей	Высокая стоимость ионной жидкости
		Присутствие эф- фекта растворителя	Необходимость утили- зации отработанной ионной жидкости
Ионная жид- кость	Сверхкри- тический диоксид углерода	Не нужен органиче- ский растворитель	Высокая стоимость ионной жидкости
		Настраиваемые ха- рактеристики ион- ных жидкостей	Большие капитальные и операционные затра- ты
		Снижается вязкость	

С учетом данных преимуществ и недостатков в промышленности осуществляются проекты, представленные в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Бифазный катализ в промышленности

Процесс	Фирма	Активный металл (ка- тализатор)	Растворитель
Олигомеризация эти- лена (SHOP)	Shell	Ni	1,4- Бутандиол
Гидроформилирование пропилена и бутилена	RuhrChemie/ Rhône-Poulenc	Rh	Вода
Гидрирование непре- дельных альдегидов	Rhône-Poulenc	Ru	Вода

Окончание табл. 5.4

Процесс	Фирма	Активный металл (катализатор)	Растворитель
Теломеризация бутадиена	Kuraray	Pd	Вода/ сульфолан
Димеризация пропилена	IFP	Ni	Ионные жидкости
Олигомеризация этилена (Linear-1TM)	UOP	Ni	Сульфолан

Работы в области бифазного катализа обозначили новое направление в химии гомогенных металлокомплексных катализаторов, которое соответствует требованиям «зеленой химии». Разнообразие возможных подходов при разработке новых двухфазных каталитических систем создает широкие возможности для их практического использования. Все более ужесточающиеся требования к нефтехимическим процессам в области охраны окружающей среды, а также конкуренция на рынке (стоимость продукции, в которой основную долю занимают себестоимость реагентов и себестоимость производства) служат несомненным стимулом для дальнейших исследований в этой области.

5.3. Катализ в сверхкритических растворителях

Сверхкритическое состояние – состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазами. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритической жидкостью. В общем виде это представлено на рис. 5.15. Расположение линий, разграничивающих области газообразного, жидкого и твердого состояний, а также положение тройной точки, где сходятся эти три области, для каждого вещества свои. *Сверхкритическая область* начинается в критической точке (Кр), в которой при определенных условиях (температура, давление и химические свойства) стирается фазовая граница между газом и жидкостью. То есть рабочая среда в критическом состоянии – это как бы и не газ, и не жидкость, а некая гомогенная смесь. Любое вещество при температуре и давлении выше своей критической точки будет нахо-

даться в сверхкритическом состоянии, когда, строго говоря, уже не существует ни жидкой, ни газообразной фазы.

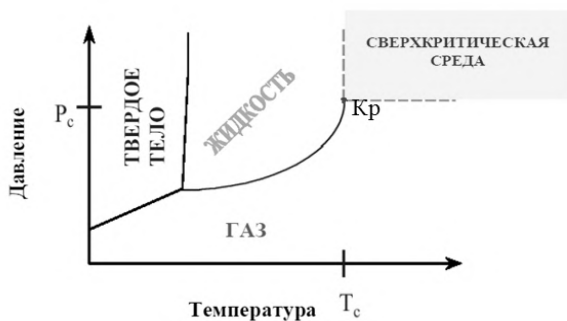


Рис. 5.15. Сверхкритическое состояние

Например, поместим жидкий углекислый газ в толстостенную стеклянную трубку и нагреем его выше критической точки ($T = 31^{\circ}\text{C}$, $P = 7 \text{ МПа}$). Жидкость начнет закипать, и в какой-то момент граница между жидкостью и газом исчезнет, тем самым углекислый газ перейдет в сверхкритическое состояние (рис. 5.16).

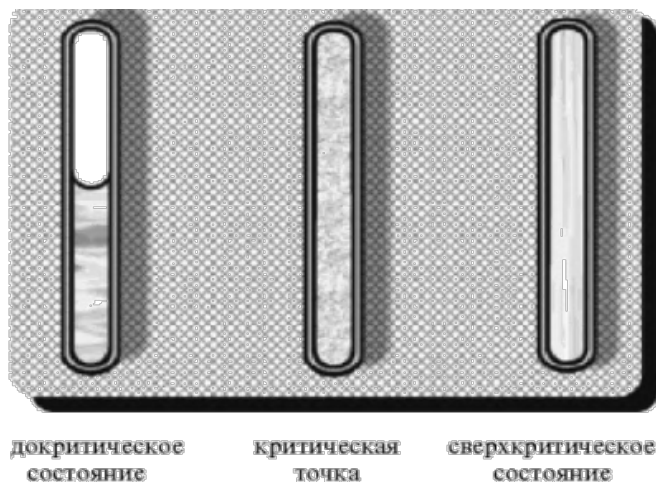


Рис. 5.16. Сверхкритическое состояние углекислого газа

Сверхкритические вещества – сверхкритические флюиды – форма агрегатного состояния вещества, в которое способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры и давления. Сейчас используется специальный термин – сверхкритический флюид (от английского слова fluid, то есть «способный течь»). В современной литературе принято сокращенное обозначение сверхкритических флюидов – СКФ. Сверхкритические флюиды представляют собой нечто среднее между жидкостью и газом. Они могут сжиматься, как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и в то же время способны растворять твердые вещества, что газам несвойственно.

Из рис. 5.15 видно, что область существования жидкой фазы расположена слева от линии критической температуры. Таким образом, для сжижения какого-либо газа необходимо его вначале охладить до температуры ниже критической. У таких газов, как CO_2 или Cl_2 критическая температура выше комнатной температуры, поэтому их можно сжижать при комнатной температуре, только повышая давление. У азота критическая температура много ниже комнатной (минус $239,9^\circ\text{C}$), поэтому если сжимать азот, находящийся при нормальных условиях, то можно достичь в конечном итоге сверхкритической области, но жидкий азот при этом образоваться не может. Необходимо вначале охладить азот ниже критической температуры и затем, повышая давление, достичь области, где возможно существование жидкости. Аналогичная ситуация для водорода, кислорода (критические температуры соответственно $-118,4^\circ\text{C}$, -147°C), поэтому перед сжижением их вначале охлаждают до температуры ниже критической и лишь затем повышают давление.

Сверхкритическое состояние возможно для большинства жидких и газообразных веществ, нужно лишь, чтобы вещество не разлагалось при критической температуре. Вещества, для которых такое состояние наиболее легко достижимо (т.е. нужны сравнительно невысокие температура и давление), показаны на диаграмме рис.5.17. процесс изменения основных свойств этих веществ представлен в табл. 5.5.

Сейчас 90 % всех СКФ-технологий ориентированы на сверхкритический CO_2 . Помимо диоксида углерода начинают постепенно входить в практику другие вещества.

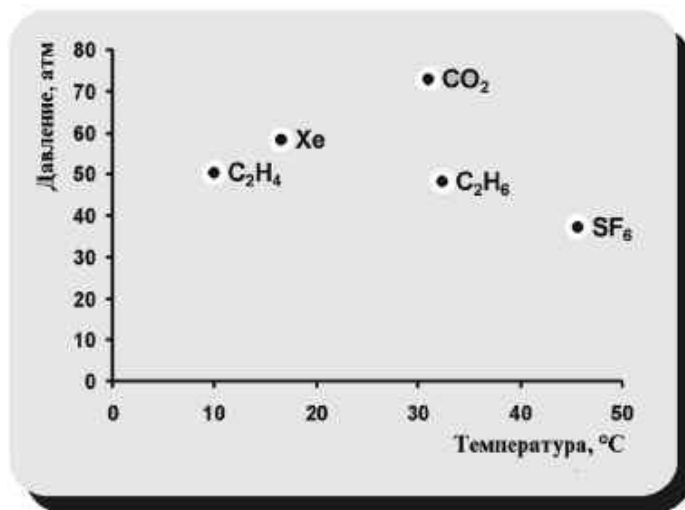


Рис. 5.17. Сверхкритическое состояние веществ

Таблица 5.5

Основные свойства веществ

Раствори- тель	Критические параметры			Тройная точка		Н.У
	Темпера- тура Т, °C	Давление Р, МПа	Плотность Р, кг/м ³	Т, °C	Р, МПа	Р, кг/м ³
Диоксид уг- лерода	31,3	7,29	468	-56,6	0,52	1,98
Аммиак	123,3	11,13	235	132,25	0,006	686
Вода	374,4	22,65	322	0	0,0061	998,2
Этан	32,4	4,83	203	-187,35	1,13e-6	1,342
Пропан	96,8	4,20	217	-187,7	1,89e-9	1,83
Этилен	6,4	5,04	215	103,94	0,00012	1,178
Ксенон	16,5	5,84	1100	-112,36	0,081	5.894

Сверхкритический ксенон ($T_{кр} = 16,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 58 \text{ атм.}$) представляет собой абсолютно инертный растворитель, и потому химики используют его как реакционную среду для получения нестабильных соединений (чаще всего металлоорганических), для которых CO_2 является потенциальным реагентом. Широкого применения этого флюида не ожидается, поскольку ксенон – дорогой газ.

Наиболее популярными СКФ являются *углекислый газ, пропан и вода*. Углекислый газ наиболее востребован благодаря своей физиологической совместимости, нетоксичности, дешевизне, он не вызывает воспалительных процессов, легко доступен, имеет удобные параметры критического состояния ($T_{кр} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 7,38\text{ МПа}$) и не оказывает пагубного влияния на окружающую среду. Обычно углекислый газ используется для процессов получения продукции малого объема и высокой ценности, тогда как пропан – в процессе получения продукции в больших объемах и низкой ценности. Вода используется для получения высокополярных субстанций, которые нельзя получить углекислотной и пропановой экстракцией. В сравнении с указанными веществами критическая точка для *воды* достигается с большим трудом, поскольку параметры критической точки очень велики: $T_{кр} = 374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{кр} = 21,4\text{ МПа}$.

Ряд физических свойств сверхкритических флюидов представляют собой нечто промежуточное между жидкостью и газом. Они могут сжиматься, как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и в то же время способны растворять твердые вещества, что газам несвойственно. Растворяющая способность флюида увеличивается с увеличением плотности. Поскольку плотность возрастает при увеличении давления, то, меняя давление, можно влиять на растворяющую способность флюида. В случае с температурой зависимость свойств флюида несколько более сложная – при постоянной плотности растворяющая способность флюида также возрастает, однако вблизи критической точки незначительное увеличение температуры может привести к резкому падению плотности и соответственно к резкому падению растворяющей способности. Сверхкритические флюиды неограниченно смешиваются друг с другом, поэтому при достижении критической точки смеси система всегда будет однофазной. Сверхкритический этанол (при температуре выше $234\text{ }^{\circ}\text{C}$) очень легко растворяет некоторые неорганические соли (CoCl_2 , KBr , KI). Дioxid углерода, закись азота, этилен и некоторые другие газы в состоянии СКФ приобретают способность растворять многие органические вещества – камфару, стеариновую кислоту, парафин и нафталин. Свойства сверхкритического CO_2 как растворителя можно регулировать – при повышении давления его растворяющая способность резко увеличивается.

Сверхкритические растворители в процессах химической технологии. Изомеризация олефинов и легких алканов. Изомеризация двойной связи, цис- и трансизомеризация α -олефинов в присутствии

металлсодержащей Al_2O_3 . При изомеризации гексена-1 на гетерогенно-каталитическую реакцию влияет давление, поскольку критические данные гексена-1 (23 °С, 31,1 атм.) практически идентичны критическим значениям продуктов. Это позволяет провести реакцию в сверхкритическом состоянии при любой конверсии гексена. При давлениях до 30 атм. в жидкой и газовых фазах соотношение цис- и трансизомеров лежит в пределах 1,2– 1,3, в то же время повышение давления при температурах ниже 230 °С в жидкой фазе приводит к преимущественному образованию термодинамически более стабильного трансизомера, а при $T > T_{кр}$ и $P > P_{кр}$ наблюдается преимущественное образование цисизомера из-за стерических затруднений на поверхности контакта и кинетического эффекта увеличения его десорбции сверхкритической средой.

Изомеризацию гексена при 220–250 °С в сверхкритическом растворителе CO_2 на Pt/ γ - Al_2O_3 -системах в течение многих лет проводит группа Subramaniam. Деактивация катализатора в реакции изомеризации гексена в сверхкритическом CO_2 происходит в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. В субкритических условиях отравление катализатора происходит в результате отложения высокомолекулярных олигомеров, которые при разложении в порах катализатора приводят к его закоксовыванию. Стабильная активность каталитической системы объясняется высокой растворяющей способностью сверхкритического CO_2 , предотвращающей отложение кокса в порах катализатора. Присутствие 130 ppm пероксидов в гексене приводит к полной деактивации катализатора в течение 10 ч в субкритических условиях (281 °С, 1 атм.). Когда пероксиды удаляются ловушкой, превращение гексена стабильно на уровне 45 %. Конверсия увеличивается до 65 % в сверхкритических условиях (281 °С, 70 атм.) и остается постоянной в течение 42 ч. Отложений кокса не наблюдается, объем пор использованного катализатора не уменьшается. Следует отметить, что присутствие пероксидов в гексене в сверхкритических условиях ускоряет отложение продуктов уплотнения и приводит к заметной деактивации катализатора.

Таким образом, реакционная смесь гексена и CO_2 с близкими к критическим параметрами обеспечивает оптимальную комбинацию растворяющей способности и теплопроводящих свойств среды вследствие схожести физических характеристик с жидкой фазой, с одной стороны, и улучшенных диффузионных свойств сверхкритической среды, аналогичных газовой фазе, – с другой. Это приводит к увеличе-

нию скорости изомеризации олефинов с одновременной минимизацией скорости дезактивации катализатора.

Скелетная изомеризация алканов. Это один из основных методов получения высокооктановых моторных топлив. В промышленности применяют высокоэффективные бифункциональные катализаторы изомеризации – платину на хлорированном оксиде алюминия. Для стабильной работы каталитической системы необходимо присутствие в исходной смеси реагентов водорода и хлорирующего агента.

Принципиально новый подход к увеличению срока жизни катализатора только с кислотной функцией был использован при проведении данной реакции в сверхкритических реагентах в отсутствие водорода в реагентах и благородных металлов на катализаторе. Значительное увеличение времени жизни катализаторов в изомеризации н-бутана ($T_{кр} = 152,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 37,5\text{ атм.}$) наблюдается при проведении реакции изомеризации на железо-марганцевом катализаторе, нанесенном на сульфатированный цирконий SO_4/ZrO_2 в сверхкритических условиях ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 атм.).

Реакция изомеризации сверхкритического н-бутана происходит в проточном реакторе на сульфатированном цирконии SO_4/ZnO_2 , на нанесенных на оксид титана гетерополикислотах кеггеновской структуры $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPWO), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiWO) и на цеолите H-морденит в области температур $150\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при давлениях $60\text{--}140\text{ атм.}$

Превращения в газовой фазе и сверхкритическом н-бутане показывают, что в сверхкритическом субстрате дезактивации катализатора не происходит. Катализатор $\text{HSiWO}/\text{TiO}_2$ в газовой фазе, сверхкритических условиях и повторно в газообразном бутане приводят к полной его регенерации.

Окисление. Уникальные свойства СКЖ обуславливают их применение и в гетерогенно-каталитических реакциях окисления. Большое внимание уделяется окислительным процессам в сверхкритической воде ($T_{кр} = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 221\text{ атм.}$). Окисление кислородом или воздухом органических соединений в сверхкритической воде обеспечивает высокую растворимость окислителя и органики, вследствие чего окисление гомогенизированной реакционной смеси протекает без каких-либо ограничений межфазного массопереноса с полным окислением органических соединений до диоксида углерода и воды. Технология окисления в сверхкритической воде этого своеобразного «экологического дожигателя» развивалась прежде всего в связи с существованием проблем утилизации сточных вод органических производств. Преимущества полного окисления в сверхкритической воде (по срав-

нению с паровоздушным окислением в газовой фазе) заключаются в увеличении скорости окисления гомогенной фазы при полном смешении неполярных органических примесей в воде.

Парциальному окислению в сверхкритической среде уделено меньшее внимание. Группой исследователей был изучен процесс окисления метана в автоклаве в присутствии катализатора Cr_2O_3 . В результате работы был отмечен ингибирующий эффект сверхкритической воды на скорость окисления в сравнении с газофазной каталитической реакцией, но выход метанола при этом будет на порядок выше. Преобладающим направлением реакции было полное окисление метана.

В сверхкритической воде проводится селективное окисление в проточном режиме *n*-ксилола кислородом, генерированным термическим разложением водных растворов пероксида водорода. При температуре 400 °C и давлении 240–280 атм. в присутствии катализатора MnBr_2 *n*-ксилол с высоким выходом (до 95 %) превращается в терефталевую кислоту, при этом образуются незначительные количества бензойной кислоты.

Традиционным растворителем в реакциях парциального окисления углеводородов является сверхкритический CO_2 . Превращение толуола в бензальдегид кислородом воздуха изучено на металлоксидных и кислых катализаторах. Наиболее активным и селективным оказался катализатор $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в процессе реакции происходит частичное окисление металлической фазы контакта Co^{II} в Co^{III} . Реакция проводится в проточном реакторе с использованием смеси реагентов 1,5 % (мас.) толуола и 6,5 % (мас.) воздуха в сверхкритическом CO_2 при давлении 80 атм. и в интервале температур 20–220 °C. В этих условиях толуол окисляется с малыми скоростями и малой степенью превращения в бензальдегид, бензиловый спирт, крезолы.

Изобутан ($T_{\text{кр}} = 134$ °C, $P_{\text{кр}} = 35$ атм.) в сверхкритическом состоянии при температуре 153 °C и давлениях 44–54 атм. окисляется на катализаторах эпоксидирования олефинов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и Pd-содержащем угле. Выход третбутилового спирта не превышает 5 %. Вследствие того, что реакция в незначительной степени протекала и в отсутствие катализатора, образуется промежуточный продукт – третбутилгидропероксид, который гомолитически разлагается на третбутоксирадикал и гидроксирадикал. Переход из условий жидкофазной реакции в сверхкритические способствует росту конверсии изобутана и се-

лективности по целевому продукту – третбутанолу (наряду с ним образуются также изобутилен, ацетон, метанол, метан и CO_2).

Гидрирование и дегидрирование. Жидкофазное гидрирование органических соединений сопряжено с рядом трудностей, в частности с крайне низкой растворимостью водорода в жидком субстрате и связанными с этим диффузионными ограничениями практически всех процессов. В то же время концентрация водорода в сверхкритическом растворе на порядок выше, чем в традиционном растворителе. Следовательно, количество адсорбированного на поверхности катализатора реакционного газа может быть увеличено в несколько раз, что приводит к резкому увеличению скорости реакции и эффективности использования катализатора.

СКЖ (CO_2 , этан, пропан, спирты) успешно используют в качестве растворителей в процессах гидрирования природных жиров и масел, получения продуктов для фармацевтической и тонкой химии, асимметрического синтеза и синтеза Фишера-Тропша.

Проблема гидрирования жиров и растительных масел связана с тем, что природные объекты с несколькими двойными связями находятся в цисформах, а при гидрировании одной двойной связи происходит изомеризация в трансконфигурацию. Этой цистранс-перегруппировке способствует низкая концентрация водорода на поверхности катализатора, что является недостатком классического автоклавного процесса. Улучшение растворимости водорода и его транспортировка на поверхность Pd-катализатора происходят при гидрировании в *сверхкритическом пропане* в проточном реакторе. Скорость насыщения водородом метилового эфира жирной кислоты в 400 раз превышает скорость жидкофазного процесса. При этом значительно возрастает и отношение цис/трансизомеров. Однако в процессе гидрирования активность катализатора заметно снижается.

Жиры и масла, жирные кислоты и их эфиры гидрируются также в сверхкритическом CO_2 . Активность катализатора в сверхкритическом диоксиде углерода в 6 раз выше активности Pd/C в проточном газофазном режиме, и наблюдается увеличение времени жизни катализатора.

Таким образом, гидрирование в сверхкритическом CO_2 способствует увеличению конверсии, а в сверхкритическом пропане – производительности катализатора, хотя возрастает выход побочных продуктов – n-алканов C_{16} – C_{18} .

Дегидрирование серии алканов нормального строения C_{10} – C_{14} в соответствующие моноолефины нормального строения проводят при температуре 400– 450 °С при объемной скорости подачи жидкого сырья 32 ч⁻¹ и давлениях 17– 44 атм. в сверхкритических растворителях на Pt-Sn/γ- Al_2O_3 -катализаторе. Конверсия смеси алканов в 2– 3 раза возрастает при переходе из субкритической в сверхкритическую область, селективность и конверсия остаются постоянными в течение 100 ч реакции. Кроме того, в сверхкритических условиях по сравнению с газовой фазой образование диолефинов и ароматических соединений практически не наблюдается. Добавление водорода в систему приводит к уменьшению конверсии алканов, что объясняется изменением плотности сверхкритической среды.

Алкилирование и олигомеризация:

1) Алкилирование в суб-, около- и сверхкритических режимах в автоклаве проводится на серии катализаторов на основе модифицированной *вольфрамовофосфорной гетерополикислоты*. При переходе из жидкой фазы (313 К, 0,7– 0,9 МПа) в сверхкритическую (418 К, 4,2– 4,8 МПа) в C_5^+ -алкилате увеличивается количество продуктов крекинга C_5 – C_7 и C_9^+ -фракции. В сверхкритических условиях выход продуктов олигомеризации бутиленов C_8 уменьшается с ростом отношения $iso-C_4/C_4$ от 20 до 60 с 8 до 2,3 % соответственно. Кроме того, увеличение давления от 3,9– 4,0 МПа до 7,7– 9,0 МПа в сверхкритическом режиме при 418 К приводит, с одной стороны, к увеличению конверсии с 77 % до полного превращения бутиленов, а с другой – к уменьшению выходов C_5 – C_8 и олефинов C_8 . У калиевых солей кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ при увеличении содержания калия наблюдается уменьшение плотности брэнстедовских кислотных центров, что приводит к стабилизации каталитической активности в реакции алкилирования изобутана бутиленами.

2) Алкилирование изобутана бутиленами и сопряженную с ним реакцию олигомеризации бутиленов в сверхкритических растворителях проводят при 140–165 °С и давлениях 40– 90 атм. на различных твердо-кислотных катализаторах. Проведение реакции в сверхкритических условиях приводит к значительному увеличению времени жизни катализатора. При этом конверсия бутиленов на WO_3/TiO_2 в газовой фазе при давлениях 2 и 20 атм. быстро уменьшается. Перевод реакции в сверхкритический режим (45 атм.) приводит к регенерации катализатора и стабилизации его активности на продолжительное время и на высоком уровне.

3) Алкилирование проводят также в среде сверхкритического CO_2 , поскольку его критические характеристики значительно отличаются от изобутана и бутиленов. Это обстоятельство позволяет провести процесс при температурах ниже критических температур реагентов. Низкая реакционная температура обеспечивает преобладание скорости алкилирования над олигомеризацией, приводящей к дезактивации катализатора.

Применение сверхкритических растворителей. Использование сверхкритических флюидов в качестве экологически чистых, эффективных растворителей является в настоящее время быстро развивающимся направлением в разработке принципиально новых технологий как в крупных промышленно развитых странах мира (США, Великобритании, Германии, Франции, Японии), так и в развивающихся странах (Сингапуре, Южной Корее и др.). Изучением флюидной тематики только в США занято 3 специализированных научных центра, не считая отдельных исследовательских групп при университетах и крупных фирмах. Следует подчеркнуть, что практически все национальные лаборатории США имеют подразделения, прекрасно оснащенные современным сверхкритическим оборудованием, активно используемым в различных исследованиях.

Широкое развитие технологий с применением сверхкритических растворителей связано с использованием их *уникальных свойств*:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- растворяющая способность сверхкритических флюидов очень чувствительна к изменению давления или температуры;
- быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии;
- сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее сверхкритическим флюидам проникать в пористые среды более легко, по сравнению с жидкостями;
- простота разделения сверхкритических флюидов и растворенных в них веществ понижением давления.

Сегодня основными направлениями использования сверхкритических технологий являются:

Фармацевтическая промышленность – лидирующая отрасль по использованию новых технологий для выделения биологически активных веществ из растительного и синтетического сырья, при сохранении неизменного состава. Это обусловлено тем, что сверхкритическая двуокись углерода как инертный нетоксичный растворитель полностью удовлетворяет современным санитарно-гигиеническим требованиям к процессам получения лекарственных препаратов.

Химическая промышленность:

- замена токсичных органических растворителей в различных технологических процессах;
- синтез полимеров в сверхкритических растворителях;
- получение полимерных материалов с контролируемой пористостью;
- регенерация дорогих сорбентов и катализаторов (в том числе микропористых);
- импрегнация полимерных материалов в среде сверхкритического растворителя с целью улучшения их эксплуатационных свойств (модификация поверхности, повышение износостойчивости при трении, модуле упругости при изгибе, модуле упругости при сжатии) с целью использования в самолетостроении и ракетостроении;
- импрегнация полимеров специальными средствами с целью создания негорючих покрытий.

Электронная промышленность. Метод распыления сверхкритических растворов двуокиси углерода (RESS-процесс) является перспективным способом получения микрочастиц и наночастиц и нанесения тонкослойных покрытий. Использование этой технологии позволило получить пористые углеродные материалы, углеродные наночастицы, а также алюминировать пористый кремний для повышения его гидротермической стабильности. Обработанные сверхкритической двуокисью углерода металлические поверхности приобретают особую чистоту, что крайне важно для использования их в электронике, приборостроении, космической технике и оборонной промышленности.

Радиохимия. Многие радиоактивные элементы в сверхкритической среде легко образуют комплексные соединения. Образующийся комплекс в отличие от исходного соединения радиоактивного элемента растворим во флюиде и может быть легко выделен из матрицы. Таким способом извлекают остатки радиоактивных элементов из отработанных руд, проводят дезактивацию почвы, зараженной радиоактивными отходами.

Аналитическая химия. Преимущества сверхкритических технологий широко используются для извлечения остаточных количеств физиологически активных компонентов из различных матриц, в том числе почвы, глины, песка, ткани и т.д. Высокая эффективность технологии была продемонстрирована в процессе подготовки проб для последующего анализа:

- при извлечении из почвы полихлорированных бифенилов, дибензо-п-диоксинов, полициклических ароматических углеводородов, хлорпирифоса, 3,5,6-трихлор-2-пиридинола, фунгицидов, триазиновых гербицидов и органических соединений фосфора;

- при извлечении из почвы и воды фенольных соединений — феноксиуксусной и феноксибензойной кислот и ароматических полициклических и хлорированных углеводородов;

- при экстракции из песка следовых количеств метилртути и алкилсвинцовых соединений;

- при анализе наркотических анальгетиков и транквилизаторов (бензодиазепинов, кокаина и др.) в физиологических жидкостях.

Аналитические методы, разработанные на основе сверхкритических флюидов, применяются в криминалистике и судебной экспертизе, например, при анализе следов взрывчатых веществ в почве и криминальных лекарств.

Пищевая и косметическая промышленность. В пищевой и косметической промышленности новая технология позволяет извлекать без деструкции из растительного сырья различные вкусовые и ароматические компоненты, добавляемые в получаемую продукцию.

Преимущества катализа в сверхкритических растворителях. К преимуществам можно отнести следующие:

- продукты не содержат примесей органических растворителей и других химических реагентов, так как сверхкритический флюид заменяет органические растворители и позволяет полностью избавиться от любых технологических добавок. К примеру, отмывка кофеина из кофе. Ввели в реактор с партией кофе жидкую уголекислоту, нагрели выше критической точки, дали пройти экстракции, слили, сбросили давление;

- производство в СКР не потребляет воду для технологического процесса, не дает промышленных стоков, не требует водоподготовки и организации очистных сооружений;

– производство в СКР не дает никаких вредных выбросов в атмосферу, напротив, связывание CO_2 в технологическом процессе при массовом развитии таких производств будет уменьшать содержание CO_2 в атмосфере, внося свою лепту в уменьшение парникового эффекта;

– оборудование дешево в эксплуатации, так как флюид движется по замкнутому контуру с минимальными потерями и не требует дополнительной регенерации;

– CO_2 и H_2O – дешевые, доступные, относительно инертные и нетоксичные реагенты.

5.4. Современные катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки

Самыми распространенными каталитическими процессами нефтепереработки являются:

– *крекинг*, основная цель которого сводится к получению моторных топлив, а также химического сырья в результате распада тяжелых углеводородов;

– *риформинг* – процесс, под которым в общем случае понимают переработку бензиновых и лигроиновых фракций нефти с получением высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов;

– *гидроочистка* – процесс селективного гидрирования содержащихся в нефтепродуктах органических сернистых, азотистых и кислородных соединений, которые, присоединяя водород, образуют соответственно, сероводород, аммиак и воду и в таком виде удаляются из очищаемого продукта.

Обзор катализаторов:

– *катализаторы крекинга* – микросферические цеолитсодержащие алюмосиликаты, в том числе с добавками окислов редкоземельных элементов;

– *при гидроочистке, гидрообессеривании* – алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые соединения с добавками цеолитов и алюмосиликатов;

– *катализаторы гидрогенизационных процессов, гидрокрекинга* – модифицированный цеолит с гидрирующим металлом [металлы Pt-группы или оксиды никеля (кобальта), вольфрама (молибдена) и связующим (Al_2O_3)];

– *при риформинге* – платина (0,2–0,6 %) на окиси алюминия с добавками хлора, фтора и редких металлов.

Катализаторы процессов нефтепереработки ускоряют каталитический крекинг, гидрообессеривание, гидрокрекинг, гидродеароматизацию, риформинг и др.

Процесс каталитического крекинга нефтяных фракций является одним из наиболее крупнотоннажных процессов нефтепереработки. Сущность процесса каталитического крекинга основана на расщеплении высокомолекулярных углеводородных соединений на более мелкие молекулы с перераспределением освобождающегося по месту разрыва связи «углерод-углерод» водорода в присутствии микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Этот процесс актуален еще и потому, что, являясь вторичным, существенно влияет на глубину переработки нефти и позволяет получить суммарный выход светлых нефтепродуктов до 85– 87 % за счет выработки компонентов высокооктанового бензина, дизельного топлива, бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, а так же сухого газа (фр. C₁– C₂), используемого в качестве топлива для нужд НПЗ.

За длительный период своего развития, каталитический крекинг значительно совершенствовался как в отношении способа контакта сырья и катализатора (в стационарном слое, в движущемся слое шарикового катализатора, в «кипящем» слое микросферического катализатора), так и в отношении применяемых катализаторов (таблетированные катализаторы на основе природных глин, шариковые синтетические алюмосиликаты, микросферические алюмосиликаты, в том числе и цеолитсодержащие).

Достигнутый прогресс обеспечил вовлечение в переработку все более тяжелого сырья. За последние годы увеличивается число установок, использующих в качестве сырья нефтяные остатки: мазуты, деасфальтизаты и их смеси с вакуумными дистиллятами (наиболее распространенный вариант в настоящее время – вакуумные газойли).

Для обеспечения максимального выхода целевых продуктов и минимального количества побочных, а также для достижения высоких технико-экономических показателей процесса катализатор крекинга должен иметь следующие основные свойства:

– высокую активность, определяющую большую глубину превращения исходного сырья при прочих равных условиях;

- высокую избирательность, которая оценивается способностью катализатора ускорять реакции в требуемом направлении, снижать скорость побочных реакций;

- стабильность. Стабильность активности, избирательности и механических свойств катализатора в процессе эксплуатации особенно важна в системах с кипящим слоем катализатора. Катализатор должен быть стойким к истиранию, растрескиванию и давлению вышележащих слоев, а также не должен изнашивать аппаратуру;

- высокую степень регенерации, характеризующуюся способностью быстро и многократно восстанавливать свою активность и избирательность при окислительной регенерации без нарушения поровой структуры и разрушения частиц.

В настоящее время широко используются следующие виды катализаторов:

- шариковый цеолитсодержащий катализатор с редкоземельными элементами и платиной (производитель – «Салаватнефтеоргсинтез»);

- микросферический алюмосиликатный цеолитсодержащий катализатор с редкоземельными элементами (Омский НПЗ).

Процесс каталитического риформирования широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилола). Важнейшим продуктом процесса каталитического риформинга является также водород, который может быть использован на нефтеперерабатывающих предприятиях в процессах гидроочистки и других процессах гидрирования.

В основе каталитического риформинга лежит превращение нефтяной фракции с интервалами температур кипения 85– 180 °С в высокооктановый компонент моторного топлива. В начале 50-х годов было обнаружено, что платина, осажденная на оксид алюминия, является великолепным катализатором риформинга. Первые установки модернизированного процесса, названного платформинг (из-за использования платиновых катализаторов), работали при давлении 2– 3 МПа. Затем начался процесс непрерывного совершенствования катализаторов и технологии риформирования прямогонных бензинов.

Развитие этого процесса переработки нефти шло по следующим основным направлениям: улучшение стабильности работы катализатора, увеличение степени превращения исходного сырья, увеличение селективности процесса, прежде всего за счет увеличения образования

ароматических углеводов, улучшение и оптимизация технологических параметров процесса, прежде всего в плане снижения давления процесса. В результате появились полиметаллические катализаторы. В них к платине добавляют рений, кадмий, галлий.

В настоящее время в качестве катализаторов этого процесса применяют в основном металлические платину и рутений, нанесенные на предварительно хлорированный носитель – оксид алюминия. По существующим представлениям о протекании этого процесса диспергированный на поверхности носителя металл (платина) является катализатором реакций гидрирования–дегидрирования, а носитель (галоидированный оксид алюминия) – катализатором кислотно-основного типа (изомеризации, крекинга, циклизации). Формы платины в катализаторе являются различными, и от их процентного присутствия зависит селективность процесса.

Безусловным лидером в области разработки современных катализаторов для процессов каталитического риформинга (ПР– 50 и ПР– 51) является Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Технология производства катализаторов, разработанная в этом институте, была реализована в промышленном масштабе в ЗАО «Промышленные катализаторы» (Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Эти катализаторы (ПР– 50 и ПР– 51) в настоящее время с успехом эксплуатируются на установках платформинга ОАО «Рязанская НПК», ООО «Киришинефтеоргсинтез».

Отечественные катализаторы каталитического риформинга ничуть не уступают зарубежным аналогам, а в ряде технологических показателей даже превосходят их. Важным преимуществом катализаторов серии ПР является снижение содержания бензола в бензине с одновременным ростом концентрации ароматических углеводов C_8 и C_9 , имеющих большее, чем бензол, октановое число. Это имеет существенное значение при получении товарных бензинов, в которых следует минимизировать содержание бензола и оптимизировать долю других ароматических углеводов.

Основным путем повышения эффективности процесса каталитического риформинга является снижение давления в реакторном блоке и разработка новых методов синтеза катализаторов этого процесса.

Современные требования к процессу синтеза катализаторов:

– возможность регулировать состав и строение поверхностных соединений платины в соответствии с существующими представлениями о строении активных центров поверхности катализатора;

- возможность регулировать оптимальное распределение активного компонента в пористой структуре катализатора;
- возможность оптимизировать химический состав носителя и его пористой структуры.

Сравнение катализатора ПР– 51 с зарубежными аналогами:

Показатель	ПР– 51	Аналог
Выход бензин / водород, % по массе	86-88/2,0–2,2	82-85/1,6– 2,0
Концентрация водорода в циркулирующем газе, % об.	83– 86	73– 80
Среднеинтегральная температура, °С	472	480
Суммарный перепад температур, °С	120– 140	80– 100
Выход ароматических углеводородов, % по массе	63,0	64,9

Несколько лет назад в Институте катализа СО РАН разработаны две новые марки катализаторов риформинга ПР–61 и ПР–71. Сравнение активности катализаторов ПР–61 и ПР– 71 с базовым катализатором ПР– 51 позволило сделать следующие основные выводы:

- катализатор ПР– 61 имеет практически одинаковую активность с базовым катализатором, но отличается большей селективностью риформинга;
- на катализаторе ПР– 61 выход риформинг-бензина на 2–3 % (по массе) выше, чем на ПР– 51;
- на катализаторе ПР-61 достигается большая селективность ароматизации парафиновых углеводородов (58–60 % против 49– 51 % на ПР– 51);
- ПР-71 обладает большей активностью по сравнению с ПР– 61 и ПР– 51;
- с использованием катализатора ПР-71 октановые числа риформата на уровне 95– 96 достигаются при температуре 46 °С, а октановые числа 98– 100 – при 47 °С, что на 6– 7 °С меньше, чем для катализаторов ПР–51 и ПР– 61;
- селективность процесса в присутствии ПР–71 занимает промежуточное положение между ПР– 51 и ПР– 61;
- основным достоинством катализатора ПР-71 является его повышенная активность при большей селективности в сравнении с ПР– 61 и ПР– 51.

Гидрогенизационные процессы – термокаталитическое преобразование нефтяного сырья под действием водорода. В зависимости от глубины и назначения воздействия водорода различают следующие разновидности гидрогенизационных процессов: *гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг*.

На *катализаторы гидроочистки* (гидроочистка бензина, дизельных и реактивных топлив) приходится около 40 % мирового рынка катализаторов для нефтепереработки. В ближайшие годы следует ожидать прогрессирующего ухудшения качества нефти, поэтому в переработку будет поступать все больше тяжелой и сернистой нефти. В связи с этим, а также из-за возрастания спроса на высококачественные топлива, обусловленного ужесточением экологических требований, возрастает роль каталитических процессов гидроочистки. А следовательно, будет возрастать и спрос на катализаторы гидроочистки. В дизельных и бензиновых фракциях присутствие соединений, содержащих серу, азот и кислород, крайне нежелательно, поскольку ведет к ухудшению работы дизельных двигателей и двигателей внутреннего сгорания, вызывая образование нагаров и так называемых лаковых пленок. Содержание этих соединений нежелательно и с экологической точки зрения.

Гидроочистке подвергаются не только товарные целевые фракции, но и сырьевые компоненты для других установок, в которых недопустимо или нежелательно присутствие сернистых, азотосодержащих, кислородосодержащих соединений и тяжелых металлов. При гидроочистке обычно применяются катализаторы: алюмокобальтмолибденовый АКМ (9–15 % MoO_3 , 2–4 % CoO) или алюмоникельмолибденовый АНМ (до 12 % NiO , до 4 % CoO), носитель – Al_2O_3 , иногда с добавками цеолитов, алюмосиликатов и др. Установки гидроочистки бензина в основном работают на катализаторе АКМ. Используются также катализаторы АНМ, ГО, ГKB и их смеси. На подавляющем большинстве установок гидроочистки дизельного топлива используются смеси катализаторов АКМ (АНМС) с катализаторами ГКД и ГС. Вакуумный газойль как сырье каталитического крекинга подвергается *гидрообессериванию* с использованием катализатора ГО.

Гидрокрекинг – процесс, направленный на получение высококачественных керосиновых и дизельных дистиллятов, а также вакуумного газойля путем крекинга углеводородов исходного сырья в присутствии водорода. Одновременно с крекингом происходит очистка продуктов от серы, насыщение олефинов и ароматических соединений,

что обуславливает высокие эксплуатационные и экологические характеристики получаемых топлив.

В России до последнего времени процесс гидрокрекинга практически не использовался. Гидрокрекинг дистиллятов был представлен импортной установкой мощностью 1 млн т в год, действующей на «Уфанефтехиме». С 1987 г. эта установка переведена на работу по двухстадийной технологии, разработанной во ВНИИНП, с использованием отечественных катализаторов НМГ– 90 и ГК– 8. В 2000-х годах введены мощности на заводах в Перми (2004), Рязани (2005), Ярославле (2005) и Уфе (2005), на ряде заводов установки гидроочистки реконструированы под процесс легкого гидрокрекинга. Ведется строительство установки в ООО «Киришинефтеоргсинтез». Уже началось строительство установки гидрокрекинга в ОАО «Саратовский НПЗ». Планируется – на заводах ОАО «Роснефть» («Комсомольский НПЗ», АНХК, «Туапсинский НПЗ»). Всего в ближайшие годы планируется построить девять установок.

Обзор катализаторов процессов нефтехимии:

- *окисление этилена в окись этилена* – серебро, пористое металлическое или на инертных носителях;
- *окисление нафталина во фталевый ангидрид* – пятиокись ванадия, плавная или на носителях;
- *синтез-газ, водород* – никель, окисные железохромовые, цинк-хромовые катализаторы;
- *синтез аммиака* – металлическое железо, промотированное окислами алюминия, кальция, калия и др.;
- *синтез метанола из окиси углерода* – окисные цинк-хромовые катализаторы и катализаторы, содержащие медь;
- *производство мономеров для синтетического каучука* – основные алюмохромовые и железохромовые, кальций-никель-фосфатные катализаторы, часто используемые в псевдооживленном слое; платиновые и платинорениевые катализаторы на основе оксида алюминия;
- *синтез винилхлорида из ацетилена* – хлорная ртуть (сулема) на активированном угле.

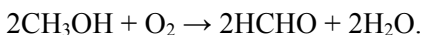
Селективное окисление углеводородов, т. е. окисление с преимущественным образованием определенного продукта, – один из основных способов получения ценных химических соединений из углеводородного сырья. Селективность, или избирательность, процесса окисления часто является необходимым условием для его реализации

в промышленности. Одна из функций катализатора как раз и состоит в увеличении такой избирательности. При отсутствии катализатора окисление углеводородов характеризуется широким набором продуктов окисления и достаточно высокими температурами проведения реакции. Процессы каталитического окисления используются для получения окисей олефинов, альдегидов, кетонов, хинонов и кислот. Основные промышленные реакции: получение формальдегида, фталевого ангидрида, акрилонитрила и окиси этилена.

Эпоксидирование – процесс получения окисей олефинов путем присоединения атома кислорода по двойной связи олефина. В России и за рубежом *оксид этилена* производят прямым газофазным окислением этилена воздухом или кислородом в присутствии катализатора. Практически единственным промышленным катализатором является *серебряный катализатор*, применяемый в различных модификациях. Состав катализатора играет большую роль, его непрерывно совершенствуют путем подбора носителей и промотеров. В качестве носителей на ряде российских предприятий используется пемза, а на Дзержинском заводе окиси этилена и гликолей применяется катализатор на пористом корундовом носителе.

Одной из наиболее распространенных технологий производства *фталевого ангидрида* является процесс немецких компаний Wacker-Chemie и Lurgi, называемый процессом фон Хайдена. Исходным продуктом является о-ксилол, который окисляется кислородом воздуха в трубчатом реакторе, реакторные трубы наполнены *окисным ванадий-титановым катализатором* и охлаждаются циркулирующим соляным расплавом. Кроме того, фталевый ангидрид получается окислением нафталина коксохимического производства (*катализатор – соли ванадия*).

Основной способ получения *формальдегида* – окисление метанола:



В промышленности процесс осуществляют:

– в паровой фазе при 680–720 °С на *серебряном катализаторе*, конверсия метанола составляет 97–98 %. Это хорошо освоенный технологический процесс, и 80 % формальдегида получается именно по этому методу;

– в избытке воздуха на *катализаторе из оксидов железа-молибдена-вольфрама* при 250– 400 °С. Конверсия метанола – 98–99 %. По этому способу формальдегид производится компаниями

Alder – Luciani и Perstorp Formox (в РФ данная технология реализована только в ОАО «Тольяттиазот»).

Существует также промышленный способ получения формальдегида окислением метана:

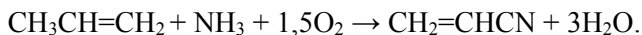


Процесс проводят при температуре 450 °С и давлении 1– 2 МПа, в качестве катализатора применяется *фосфат алюминия* AlPO_4 .

Рассмотрим сравнительные данные параметров традиционной технологии производства формальдегида окислением метанола, использующей серебряный катализатор, и более прогрессивной с применением железомолибденового оксидного катализатора:

Параметры производства	Ag (кат.)	Fe-Mo (кат.)
Срок службы катализатора	до 6 мес	до 3 лет
Температура реакции, °С	650	340
Выход формалина из 1 т метанола, т	1,84	2,35

Одностадийный синтез акрилонитрила основан на каталитическом окислении пропилена и аммиака. Реакция протекает по следующей схеме:



Синтез акрилонитрила проводится при 450–485 °С (давление на выходе из реактора не более 0,2–0,3 МПа) в присутствии различных катализаторов. Для реакции окислительного аммонолиза пропилена запатентовано множество катализаторов. Почти все промышленные катализаторы относятся к двум основным группам: на основе молибдата висмута и на основе окиси сурьмы. Максимальной активностью обладают катализаторы с атомным отношением $\text{Bi}:\text{Mo}$, близким к единице (например, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$). Введение фосфора (в виде солей поликислот) приводит к стабилизации активности висмутмолибденовых катализаторов при их длительной эксплуатации. Процесс может протекать 2–4 с в стационарном (неподвижном) и 10–20 с в подвижном (псевдоожигенном) слое катализатора.

Гидрирование углеводов. Гидрирование – это процесс превращения органических соединений под действием молекулярного водорода. Реакции гидрирования экзотермичны. Для смещения равновесия вправо необходимо использование невысоких температур, но в этом случае и скорость его достижения будет невелика. Увеличение скорости возможно путем использования гетерогенных катализаторов.

Наиболее часто применяемые катализаторы гидрирования – это металлы переменной валентности, их сульфиды и оксиды.

Основными технологическими процессами с участием водорода (без нефтепереработки) являются: получение капролактама, анилина, получение спиртов и гидрогенизация жиров.

Капролактамы получают из бензола, фенола или толуола. Наибольшее распространение получил метод синтеза капролактама из бензола. Технологическая схема включает:

- гидрирование бензола в циклогексан в присутствии $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или никель - хромового катализатора при 250–350 °С и 130–220 °С, соответственно;

- жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанол при 140–160 °С, $P = 0,9\text{--}1,1$ МПа в присутствии нафтената или стеарата Со;

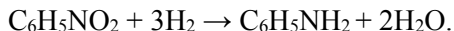
- получающийся в результате окисления циклогексанол превращают в циклогексанон путем дегидрирования на цинк-хромовых (360–400 °С), цинк-железных (400 °С) или медь-магниевого (260–300 °С) смешанных катализаторах;

- превращение в оксим проводят действием избытка водного раствора сульфата гидроксиламина в присутствии щелочи или NH_3 при 0–100 °С;

- завершающая стадия синтеза капролактама – обработка циклогексаноксима олеумом или концентрированной H_2SO_4 при 60–120 °С (перегруппировка Бекмана). Выход капролактама в расчете на бензол 66–68 %.

Метод синтеза капролактама из фенола включает гидрирование фенола в циклогексанол в газовой фазе над катализатором $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 120–140 °С, $P = 1\text{--}1,5$ МПа; дегидрирование полученного продукта в циклогексанон и дальнейшую обработку, как в методе синтеза из бензола. Выход капролактама в расчете на фенол 86–88 %.

Основной способ производства анилина – каталитическое восстановление нитробензола водородом в газовой (паровой) или жидкой фазе:



В условиях парового процесса анилин испаряется, смешивается с избытком водорода и пропускается через контактный аппарат, заполненный твердым катализатором. Процесс восстановления идет на поверхности катализатора до полного превращения нитросоединения в анилин. Преимущество метода в том, что катализатор не увлекается

реакционными газами. *Катализаторами* этого процесса являются *активные сплавы никеля, алюминия, вольфрама, медь, нанесенная на оксид кремния.*

Наиболее подходящим катализатором для восстановления нитробензола в анилин считается медь, так как ее действие распространяется только на нитрогруппу, не затрагивая ароматического ядра. В присутствии медного катализатора превращение нитробензола в анилин начинается при 230 °С, в интервале температур 300–400 °С реакция проходит быстро. При избытке водорода выход анилина достигает 98 %, причем в получаемом продукте содержатся лишь следы азобензола. Водород может быть заменен водяным газом (смесь СО и Н₂), при этом оксид углерода также играет роль восстановителя, превращаясь в диоксид.

Медь, полученная восстановлением гидроксида меди (II), более активна как катализатор восстановления, чем полученная из нитрата меди (II). Медь, нанесенная на асбест, более активна, чем нанесенная на пемзу или приготовленная без носителя. Однако медь, нанесенная на асбест, скорее теряет активность. В промышленности катализатором служит карбонат меди, нанесенный в виде суспензии в растворе силиката натрия на пемзу с восстановленным водородом. Катализатор хорошо работает около года, но за этот период дважды подвергается регенерации. Расход меди – 1 кг на 1000 кг анилина.

Хорошие результаты дает никелевый катализатор, комбинированный с оксидом ванадия. Восстановление на этом катализаторе проводится в интервале температур 240–300 °С и дает выход анилина до 99 %.

Каталитическое восстановление водородом нитрогруппы (NO₂) в аминогруппу (NH₂) в жидкой фазе имеет не меньшее значение, чем парофазное восстановление. Так как один из ингредиентов реакции (водород) газообразен, то для увеличения его концентрации в системе процесс ведут под давлением водорода в автоклавах. В условиях периодического жидкофазного процесса нитробензол, смешанный с твердым катализатором, обрабатывают под давлением водородом до прекращения поглощения последнего. После отстаивания образовавшегося анилина от катализатора его сифонируют и очищают. Через несколько циклов катализатор отфильтровывают и регенерируют. Гидрирование проводят при энергичном перемешивании реакционной массы для равномерного распределения катализатора по всему объему.

Катализаторами жидкофазного гидрирования в промышленности являются металлический никель, в лабораторной практике – платина и палладий. Никелевые катализаторы получают восстановлением водородом окислов никеля, образующихся при прокаливании нитрата, карбоната или оксалата Ni. Активный и стойкий никелевый катализатор может быть получен нагреванием формиата никеля в смеси парафина и парафинового масла до 250 °С с последующей промывкой спиртом и петролейным эфиром.

Очень широкое применение как катализатор гидрирования получил скелетный никелевый катализатор, так называемый никель Ренея. Его получают, обрабатывая никелево-алюминиевый сплав едкой щелочью при нагревании до полного выщелачивания алюминия. Остающийся при этом мелко раздробленный никель обладает очень большой поверхностью и весьма активен. Катализатор сохраняют под водой или под спиртом – сухой катализатор пирофорен. Применение скелетного никелевого катализатора позволяет получать из нитросоединений амины при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Гидрированием альдегидов на цинк-хромовом, никель-хромовом, кобальтсодержащем катализаторах получают спирты. На первой стадии (в реакции оксосинтеза) образуются альдегиды нормального и изостроения. Так, из пропилена образуются н-масляный и изомасляный альдегиды, после гидрирования из них получают н-бутиловый и изобутиловый спирты. Соотношение продуктов нормального и изостроения колеблется от 1,5:1 до 3,5:1. Соотношение это можно повысить путем изменения условий реакции и модификации катализаторов.

Наибольшим спросом в промышленности пользуется нормальный бутанол (н-бутанол), применяемый в производстве пластификаторов, в лесохимической и лакокрасочной промышленности. Более ограниченное применение в России имеет изобутанол, основным потребителем которого является лакокрасочная промышленность, кроме того, он используется в качестве присадки к маслам.

Растущая потребность в твердых жирах большей частью удовлетворяется за счет гидрогенизации жидких жиров (получение саломаса). В качестве катализатора для ускорения процесса насыщения в промышленности применяют никелевые и медно-никелевые соли в виде высокодисперсных порошков, увеличивающих поверхность соприкосновения жира с водородом. Процесс насыщения жира водородом

дом происходит при температуре 190–220 °С. Характер реакции присоединения водорода в присутствии катализаторов обуславливает ее обратимость, т. е. наряду с процессом гидрогенизации может возникнуть обратный процесс – дегидрогенизация. Реакция присоединения водорода протекает в гетерогенной среде, где реагирующие вещества находятся в трех агрегатных состояниях (жидкое – масло, твердое – катализатор и газообразное – водород). Насыщение идет в местах одновременного столкновения этих трех веществ. Реакция может идти в обратную сторону, если в местах контакта жира и катализатора не будет водорода. При таких условиях возникает дегидрогенизация.

Основные отечественные предприятия-производители и зарубежные компании-поставщики катализаторов. Основные предприятия-производители катализаторов в РФ: ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» (г. Новокуйбышевск, Самарская обл.), «Газпромнефть-Омский нефтеперерабатывающий завод» (г. Омск), ООО «Салаватский катализаторный завод» (ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Республика Башкортостан), ООО «Техметалл-2002» (ЗАО «Уралтехногенмет», г. Кировград, Свердловская обл.), ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск), ЗАО «Катализатор» (г. Дорогобуж, Смоленская обл.), ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (г. Ангарск, Иркутская обл.), ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань), ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (г. Новокуйбышевск, Самарская обл.), ЗАО «Редкинский катализаторный завод» (г. Редкино, Тверская обл.), ЗАО «Нижегородские сорбенты» (г. Нижний Новгород), ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (г. Екатеринбург), ЗАО «Самарский завод катализаторов» (пос. Новосемейкино, Самарская обл.), ОАО «Елизаветинский опытный завод» (г. Екатеринбург), ООО «Щелковский катализаторный завод» (г. Щелково, Московская обл.), ООО «НИАП-Катализатор» (г. Новомосковск, Тульская обл.), ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак, Башкортостан), ОАО НИИ «Ярсинтез» (г. Ярославль), ООО «Томскнефтехим» (г. Томск), ОАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань, Татарстан), ЗАО «Алтайлюминофор» (Алтайский край), ОАО ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, Московская обл.), ОАО «Уральский электрохимический комбинат» (г. Новоуральск, Свердловская обл.), ООО «РосЭко, каталитические нейтрализаторы» (г. Тольятти, Самарская обл.).

Основные зарубежные компании-поставщики катализаторов в Россию: Haldor Topsoe (Дания), W.R. Grace&Co (США), BASFCatalysts (Германия), EngelhardTechnologies (США), BASFCatalysts (Германия), EngelhardTechnologies (США), Süd-Chemie (Германия), ООО «Зюд-Кеми Алвиго Кетелистс Украина» («ЗКАК Украина», г. Северодонецк, Луганская обл., Украина).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ деятельности нефтедобывающего комплекса ТЭК России в 2006 г.: проблемы и перспективы / Т.А. Алекперов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 4. – С. 114–117.
2. Аналитический доклад «Условия и перспективы развития нефтегазохимии в РФ» [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.insor-russia.ru/files/Oil_gas.pdf.
3. Антонов, М.Л. Матрица факторов как инструмент оперативного планирования деятельности нефтеперерабатывающего предприятия // Наукоедение. – 2013. – № 6 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/151EVN613.pdf>.
4. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С.А. Ахметов [и др.] – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
5. Бабалов, Э. Крылья компаний. Нефтехимические сектора нефтяных и газовых компаний: мировой опыт и специфика / Э. Бабалов, О. Брагинский // Химия и бизнес. – 2006 – № 1. – С. 22.
6. Байков, Н.М. Перспективы развития топливно-энергетического комплекса в мире на период до 2030 г. / Н.М. Байков // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 11. – С. 134–137.
7. Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 256 с.
8. Байрамов, В.М., Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
9. Ароматизация н-бутана в газовой фазе и в сверхкритических условия / В.И. Богдан [и др.] – 2008. – № 19. – Т. 4. – С.122–128.
10. Бойко, Е.В. Химия нефти и топлив: учебное пособие / Е.В. Бойко. – Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2007. – 60 с.
11. Ван-дер-Ваальс, И.Д. Термические равновесия материальных систем по лекциям И.Д. Ван-дер-Ваальса / И.Д. Ван-дер Ваальс, Ф. Констамм. – М.: ОНТИ, Глав. ред. хим. лит-ры, 1936.
12. Вебер, В. Межфазный катализ в органическом синтезе / В. Вебер, Г. Гокель. – М.: Мир, 1980. – 327 с.
13. Вечкасова, М.В., Современное состояние российской нефтегазохимии: результаты SWOT-анализа / М.В. Дебердиева, Ж.В. Штербова // Нефть и газ Западной Сибири: материалы международной научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения Косухина Анатолия Николаевича. – Тюмень, 2015. – С. 25–28.

14. Галиев, Р.Г. Некоторые проблемы нефтепереработки в России. Новые технологии и катализаторы нефтепереработки / Р.Г. Галиев [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://runeft.ru/library/-pererabotka/nekotorye_problemy_neftepererabotki_v_rossii_novye_tekhnologii_i_katalizatory_neftepererabotki.htm.

15. Горбач, Л.А. Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России в контексте комплексного использования углеводородного сырья // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 17. – С. 293–294.

16. Дебердиева, Е.М. Адаптация целевых задач нефтеперерабатывающих заводов к изменяющимся условиям внутренней и внешней среды / Е.М. Дебердиева, С.Н. Зольникова // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 3. – С. 162–167.

17. Дебердиева, Е.М. Интерактивное планирование деятельности предприятия / Е.М. Дебердинва, С.Н. Зольникова, А.Р. Фатыхов // Инновации в управлении региональным и отраслевым развитием: материалы заоч. всерос. науч.-практ. конф. с международ. участием. – Тюмень, 2014. – С. 111–114.

18. Дебердиева, Е.М. Конкурентоспособность отечественных полимеров: проблемы и потенциал развития / Е.М. Дебердиева, М.В. Вечасова // Теория и практика общественного развития. – 2015. – № 19. – С. 54–56.

19. Дебердиева, Е.М. Роль нефтегазохимической промышленности Тюменской области в функционировании и развитии Западно-Сибирского кластера / Е.М. Дебердиева, М.В. Вечасова // Общество: политика, экономика, право. – 2016. – № 2. – С. 79–82.

20. Дебердиева, Е.М., Корпоративная стратегия развития нефтегазовой компании / Е.М. Дебердиева, О.В. Ленкова; отв. ред. А.Г. Коржубаев. – Новосибирск: ИЭОПП СО РАН, 2011. – 168 с.

21. Денисов, Е.Т. Химическая кинетика / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М.: Химия. 2000. – 565 с.

22. Доклад министра экологии и природных ресурсов Республики Татарстан Петрова Б.Г. «Республика Татарстан: состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы, актуальные проблемы недропользования» в Кабинете Министров Республики Татарстан 1 марта 2005 года. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://tatarstan.ru/?node_id=1185&full=1383.

23. Захарьевский, М.С. Кинетика и катализ для институтов / М.С. Захарьевский. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. – 314 с.

24. Землянская, И.А. Проблемы и перспективы российской нефтеперерабатывающей отрасли / И.А. Землянская // Вести Волгоградского государственного университета. – 2009. – № 1 (14). – С. 111–115.

25. Золотухин, В.А. Технология бесконтактного гидрокрекинга углеводородов для глубокой переработки нефти и нефтяных остатков / В.А. Золотухин // Нефть, газ, промышленность. – 2014. – № 1 (51). – С. 26–36.

26. Золотухина, Т.В. Организационно-экономическое обеспечение модернизации предприятий нефтеперерабатывающей промышленности: дис. ... канд. экон. наук / Т.В. Золотухина. – Нижний Новгород, 2014. – С. 72.

27. Зольникова, С.Н. Планирование производственной программы нефтеперерабатывающего предприятия с помощью метода динамического программирования / С.Н. Зольникова, М.С. Батурина // Математические методы и модели в управлении, экономике и социологии: сб. науч. трудов. – Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ, 2014. – Вып. 8. – С. 128–133.

28. Иванов, В. Химический комплекс России: перспективы развития [Электронный ресурс] / В. Иванов. – Режим доступа: http://www.ruseconomy.ru/nomer22_200611/ec25.html, свободный. – Проверено 06.05.2011.

29. Иоффе, И.И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И.И. Иоффе, Л.М. Письмен. – Л.: Химия, 1972. – 460 с.

30. Караханов, Э. А. Двухфазный катализ в нефтехимических процессах / А.Л. Максимов // Рос. хим. журнал (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – № 4. – С. 132–133.

31. Карпов, О.Н., Синтез некоторых сложных эфиров монокарбоновых кислот на катионите КУ-2 / О.Н. Карпов, Р.М. Быстрова, Л.Г. Федосюк. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://chem21.info/info/1687113/>.

32. Катализ в промышленности / под ред. Б. Лич. – М.: Мир, 1986. – Т. 2. – 291 с.

33. Катализаторы и каталитические процессы / под ред. В.Д. Соколовского. – Новосибирск.: СО АН СССР, 1977. – 189 с.

34. Металлоорганическая химия переходных металлов / Дж. Коллмен [и др.]. – М.: Мир, 1989. – 396 с.

35. Коновалова, Г.И. Модель единой системы оперативного управления производством различных типов / Г.И. Коновалова // Менеджмент в России и за рубежом. – 2013. – № 5. – С. 51–58.

36. Коттон, Ф.А. Кратные связи металл–металл / Ф.А. Коттон, Р. Уолтон. – М.: Мир, 1985. – 535 с.
37. Ксефонов, В.А. Каталитические свойства ионных жидкостей в изомеризации ионных жидкостей: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.А. Ксефонов. – М., 2003. – С. 7–10
38. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Альянс, 2013. – 592 с.
39. Лебедев, Н.Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1975. – 478.
40. Ленкова, О.В. Теория принятия стратегических решений: учебное пособие / О.В. Ленкова, И.В. Осинская, А.В. Шалахметова. – Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ, 2011. – 224 с.
41. Межфазный катализ: Химия, катализаторы и применение / ред. Ч.М. Старкса. – М.: Химия, 1991. – 157 с.
42. Муслимов, Р.Х. Повышение роли методов увеличения нефтеотдачи в обеспечении воспроизводства запасов нефти / Р.Х. Муслимов // Георесурсы. – 2007. – № 3 (22). – С. 2–7.
43. Селективное гидрирование фенилацетилена в стирол на наночастицах золота / С. А. Николаев [и др.] // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – Вып. 2. – С. 305–309.
44. Основные концептуальные положения развития нефтегазового комплекса России // Энергетическая политика. – 1999. – Вып. № 6 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.konoplyanik.ru>.
45. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 590 с.
46. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Падченков. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
47. Письменко, В.Т. Элементы химической термодинамики и кинетики / В.Т. Письменко. – Ульяновск.: Изд-во УлГТУ, 2008. – 118 с.
48. Поляков, М. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии / М. Поляков, В.Н. Баграташвили // Российский химический журнал. – 1999. – № 2. – Т. 43. – С.17–43.
49. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления / Ю. В. Попов [и др.] // Известия ВолгГТУ. – 2014 – № 7 (134). – С. 5–44.
50. Пояснительная записка к дорожной карте «Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки». – М.: ГК «Роснанотех», 2010. – С. 6.

51. Приказ Минэнерго России от 31.03.2015 №210 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.minenergo.gov.ru>.
52. Программа развития топливно-энергетического комплекса Республики Татарстан до 2020 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gazetart.su>.
53. Развитие кластера нефтепереработки и нефтехимии: Целевая программа. – Strategy Partners Group, 13 февраля 2013 г. – С. 18–21.
54. Рейхсфельд, В.О. Лабораторный практикум по технологии основного органического нефтехимического синтеза / В.О. Рейхсфельд. – Л.: Химия, 1966. – 316 с.
55. Селективное гидрирование с использованием нанокатализаторов / С. В. Леванова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – № 5. – С. 830–833.
56. Смирнова, А.В. Сравнительный анализ работы российского и мирового нефтегазохимического комплекса / А.В. Смирнова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 18. – С. 236–239.
57. Стародубова, А.А. Перспективы развития рынка нефтехимической продукции Российской Федерации в условиях ВТО / А.А.Стародубова, А.Н. Дырдонова, Е.С. Андреева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №11. – С. 208 – 212.
58. Столяров, А. В. Проблемы экономической оценки нефтяного потенциала // Нефть, газ и бизнес. – 2010. – № 1. – С. 19–21.
59. Стратегия химической промышленности России на период до 2030 года. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.nsopb.ru>.
60. Тамман, Г. Руководство по гетерогенным равновесиям / Г.Тамман. – Л.: ОНТИ, 1935. – С. 166–177.
61. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. – М.: Химия. 1973. – 323 с.
62. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – М.: Химия, 2003. – 536 с.
63. Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы / Ч.Томас. – М.: Мир, 1973. – 385 с.
64. Фрейгин, В.И. Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефте- и газохимии и РФ // В.И. Фрейгин, О.Б. Брагинский. – М.: Экон-Информ, 2011. – 806 с.

65. Хазова, Т.Н. Нефтегазохимия: упущенные возможности или рывок в будущее. [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <http://http://www.alliance-analytics.ru>.
66. Юкельсон, И.И. Технология основного органического нефтехимического синтеза / И.И. Юкельсон. – М.: Химия, 1968. – 876 с.
67. Яновская, Л.А., Органический синтез в двухфазных системах / Л.А. Яновская, С.С. Юфит. – М.: Химия, 1982. – 184 с.
68. Anastas, P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. – Oxford.: Oxford Univ. Press, 1998.
69. Sárkány, A. Acetylene Hydrogenation on SiO₂ Supported Gold Nanoparticles / A. Sárkány // React. Kinet. Catal. Lett. – V. 96. – № 1. – 2009. – P. 43–54.
70. Cornils, B. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds / B. Cornils, W. A. Herrmann. – V. 1, 2. – 2-nd ed. – VCH, Weinheim, 2002.
71. Bogdan V.I., Fudeev V. V., Kuzunsky V. B. 13 Int. Congress on Catalysis, Paris, France, 2004.
72. Bogdan V. I., Klimenko T. A., Kustov L. M., Kazansky V. B. Appl. Catal., 2003. – V. 267. – № 1-2, P. 175–179.
73. Bogdan V. I., Klimenko T. A., Kustov L. M., Kazansky V. B. Eu-ropacat VI, Insbruck, Austria, 2003.
74. Buhling A. [et.al.]. Organometallics. – 1997, V. 16, P. 3027.
75. Chin, patent 98104545.6, 1998.
76. Clark, M. C., Subrumaniam B. Chem. Eng. Sci. – 1996. – V. 51. – P. 2369–2377.
77. Clurk, M. C., Subrumunium B. Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37. – P. 1243.
78. A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell’Anna [et.al.]. // Molecules. – V. 15. – 2010. – P. 3311–3318.
79. Doolley KM., Knopf F.C. Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. –V. 26. – P. 1910–1916.
80. Environ. Sci. Technol. – V. 43. – 2009. – P. 2519–2524.
81. European Patent 0532153A2, 1992.
82. Surfactant-free hydrothermal synthesis of sub-10 nm γ -Fe₂O₃–polymer porous composites with high catalytic activity for reduction of nitroarenes / Gu Xianmo [et.al.] // Chem. Commun. – V. 49. – 2013. – P. 10088–10090.

83. Guo Xiuying, Yin Anyuan, Wei-LinDai, Fan Kangnian. One Pot Synthesis of Ultra-High Copper Contented Cu/SBA-15 Material as Excellent Catalyst in the Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol // *Catal. Lett.* – V. 132. – № 1–2. – 2009. – P. 22–27.
84. Hamley P.A. PoliakoffM. *Green Chem.* –2002. – V. 4. – P. 235–238.
85. Mayers, R.A. *Handbook of petrochemicals production process* / Ed. R.A. Mayers. McGraw-Hill, 2005.
86. Harrod M., conf. on Supercritical Fluids and their Applications, Capri, Napoli, Italy, 1997. – P. 319–326.
87. Harrod, M. Moller P. 3th Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering. – Zurich, Switzerland, 1996. – P. 43–48.
88. Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon / I. S. Park [et.al.] // *Adv. Synth. Catal.* – V. 349. – 2007. – P. 2039–2047.
89. Wasserscheid, P. *Ionic Liquids in Synthesis*. Ed. by P. Wasserscheid, T. Welton 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – P. 258–263.
90. Manhongliu, Meifenghan, William W. Yu. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst.
91. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over colloidal ruthenium catalyst stabilized by silica / J. Ning // *Catalysis Letters.* – V. 109. – № 3-4. – 2006. – P. 175–180.
92. Polshettiwar, V. Nanoparticlesupported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol / V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma // *Green Chem.* – V. 11. – № 1. – 2009. – P. 127–131.
93. Roucoux, A. Stabilized NobleMetal Nanoparticles: An Unavoidable Family of Catalysts for Arene Derivative Hydrogenation / A. Roucoux // *Top Organomet Chem.* – V. 16. – 2005. – P. 261–279.
94. Saim, S. Subramaniam B. In: *Supercritical Fluid Science and Tecnology* / S. Saim, D.M. Ginosar // Eds. K.P. Johnston, J.M.L. Penninger. Washington DC: American Chemical Society, – 1989.
95. Saim S., Subramaniam B. *Chem. Eng. Sci.* – 1988. – V. 43.
96. Saim S., Subramaniam B. *J. Catal.*, 1991. – V. 131. – P. 445–456.
97. Nanoscale Pt (0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions /

C. W. Scheeren [et.al.] // Inorganic Chemistry. – V. 42. – № 15. – 2003. – P. 4738–4742.

98. Schrittwieser, J. H. One-pot combination of enzyme and Pd nanoparticle catalysis for the synthesis of enantiomerically pure 1,2-amino alcohols / J. H. Schrittwieser [et.al.] // Green Chemistry. – V. 13. – 2010. – P. 45–53.

99. Subramaniam B., McCoy B.J. Ind. Eng. Chem. Res. – 1994. – V. 33. – P. 504–508.

100. Subramaniam B., McHugh M.A. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1986. – V. 25. – P. 1–12.

101. Synthesis of copper submicro/nanoplates with high stability and their recyclable superior catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction / S. Yang // J. Mater. Chem. A. – V. 1. – 2013. – P. 12361–12370.

102. Wang, K. Unusual Catalytic Performance for Selective Acetylene Hydrogenation over Pd Nanoparticles Fabricated on N,O-containing Organic Groups Modified Silica / K. Wang // Catalysis Letters. – V. 132. – 2009. – P. 127.

103. Ware K.J. Richardson A.H. Hydrocarbon Process. – 1972. – V. 11. – P. 161.

104. Wei W., Sun Y., Zhong B. Chem. Commun. – 1999. – V. 24. – P. 2499.

Редактор Л. Г. Шевчук

Подписано в печать 25.04.2019

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

18,37 усл. печ. л.

19,75 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68