# Модуль 8. «Промышленный катализ в технологии основного органического синтеза»

* 1. **Принципы и основы производства катализаторов органического синтеза, способами производства, их составами и свойствами, основами получения синтетических цеолитов, адсорбентов, носителей, методами испытания катализаторов, определения их каталитической активности, селективности, прочности, основами проведения современных инженерных методов расчета оборудования катализаторных установок отрасли; составления материальных и тепловых балансов технологических процессов получения катализаторов.**
  2. **Основные требования к катализаторам при эксплуатации в промышленных условиях. Отравление катализаторов. Регенерация катализаторов. Катализаторы, применяемые в производстве полимеров и полиолефинов. Катализаторы, применяемые в производстве полиэтилена. Производство катализаторов конверсии оксида углерода. Катализаторы конверсии углеводородов с водяным паром. Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола. Катализаторы гидрогенизационных процессов: гидроочистки, гидрокрекинга, риформинга, гидрообессеривания и т. д. Никель-вольфрамовый катализатор гидрирования ароматических углеводородов. Катализаторы процессов дегидрирования. Катализаторы, применяемые для получения низших спиртов. Катализаторы процесса алкилирования. Катализаторы, применяемые в производстве синтетических моющих веществ. Катализаторы галогенирования и нитрования. Катализаторы на основе ионообменных смол.**

*Общие закономерности катализа*

Из перечисленных выше и других многочисленных примеров катализа следует, что катализатор участвует в химической реакции, ускоряя ее, но при этом не расходуется.

*Как же происходят каталитические химические реакции?*

Каждая каталитическая реакция представляет собой последовательность элементарных стадий, в которой реагирующие молекулы АВ и С связываются с катализатором К в комплекс (А..В..С)К. Последний переходит в крайне неустойчивый короткоживущий (около 10-15 с) активированный комплекс (А..В..С)К≠, распад которого приводит к образованию продуктов А и ВС и освобождению катализатора:

АВ + С + К→ (А..В..С)К≠→А + ВС + К

После получения продукта катализатор возвращается в исходное состояние и способен снова участвовать в следующем акте реакции. Следовательно, каталитические реакции являются *многостадийными* и *циклическими.* Как видим, катализатор взаимодействует с исходными реагентами, но сам при этом не входит в состав продукта, т.е. не расходуется.

АB+К → [АB]К,

[АB]К + C → [АBC]К,

[АBC]К → А + BC +К

# Так, каталитический цикл для реакции окисления SO2 можно представить, как это изображено рис. 1.



*Рис. 1.* Каталитический цикл ре-акции окисления SO2: SO2 + O2 = SO3

# Это очень простой каталитический цикл. Для других реакций циклы могут быть значительно сложнее. Так, реакция гидрирования олефинов может быть осуществлена на металлокомплексном катализаторе − хлориде *трис-*трифенилфосфинродия, так называемом комплексе Уилкинсона. Каталитический цикл в этом случае представлен на рис. 2.

# 

# *Рис. 2.* Каталитический цикл реакции гидрирования олефинов на комплексе Уилкинсона.

Следует отметить, что возвращение катализатора в исходное состояние происходит не всегда. Часто происходят его изменения. Так, например, при протекании реакции окисления аммиака на платиновой сетке, используемой в качестве катализатора,

NH3 + O2 → NO + H2O

# наблюдается рекристаллизация платины, т.е. происходит так называемая *каталитическая коррозия*. Гладкая поверхность платины становится шероховатой.

*Почему катализатор ускоряет химическую реакцию?*

# Рассмотрим, как меняется потенциальная энергия системы при осуществлении некаталитической и каталитической реакций. Некаталитическая реакция между молекулами А и ВС произойдет, если они обладают энергией Δ*Е*нк*≠*, достаточной для преодоления активационного барьера, показанного на рис. 2.8 (кривая 1). Каталитическая реакция начинается с самопроизвольного взаимодействия реагентов А и ВС с катализатором, при котором образуется комплекс (А..В..С)К потенциальная энергия системы понижается. Далее идет реакция между молекулами, связанными с катализатором, и энергия Δ*Е*к≠, необходимая для этого, существенно ниже, чем для некаталитической реакции (кривая 2 на рис. 3):

# 

# 

*Рис. 3.* Диаграмма потенциальных энергий для некаталитического (1) и каталитического (2) маршрутов реакции

# A + BC → AB + C

*Основные принципы катализа*

На основании изложенного выше могут быть сформулированы *основные принципы катализа*.

1. Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т. е. проте-кают в направлении убыли потенциальной энергии системы.

2. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции: вблизи положения равновесия один и тот же катализатор ускоряет и прямую и обратную реакцию в равной степени. При этом, как следует из рис.2.8, активированный каталитический комплекс (А..В..С)К≠ для прямой и обратной реакции один и тот же, т.е. соблюдается *принцип микрообратимости*

Например, имеем обратимую реакцию:

С6Н6 + 3Н2 ↔ С6Н12

Платиновый катализатор (Pt/Al2O3 или Pt/C) ускоряет обе реакции: гидрирование бензола идет при температурах более низких (до 230 оС), тогда как для обратной реакции нужны температуры выше 250оС.

Гидрирование гексена С6Н12 + Н2 → С6Н14 идет на металлокомплексном катализаторе – хлориде *трис*трифенилфосфинродия (см. комплекс Уилкинсона на рис. 2) при сравнительно низких температурах. Чтобы провести обратную реакцию дегидрирования нужна температура более высокая (до 700 оС). Комплекс же такой температуры не выдержит.

3. Энергии активации каталитических реакций значительно меньше, чем тех же реакций в отсутствие катализатора. Благодаря этому обеспечивается их ускорение по сравнению с некаталитическими. Снижение энергии актива-ции объясняется тем, что при катализе реакция протекает по другому пути, складывающемуся из стадий с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция (см. рис.3).

*Главные особенности каталитических реакций*

1. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (комплексы, ионы, свободные радикалы), чем исходные вещества. Это взаимодействие не должно быть слишком сильным, так как тогда катализатор попросту прореагирует с исходным веществом и выйдет из строя. Вместе с тем взаимодействие не должно быть и слишком слабым: в этом случае не произойдёт активации исходного вещества. Следовательно, энергия связи между катализатором и реагентом должна иметь некое среднее, оптимальное значение.

2. Активные промежуточные частицы реагируют в дальнейшем таким об-разом, что их превращения приводят в итоге к образованию конечных продуктов и возвращению катализатора к исходному состоянию (его регенерации). Таким образом, каталитические реакции являются циклическими по отношению к катализатору.

# 3. Количество катализатора в системе остается неизменным. Этим катализаторы отличаются от инициаторов химической реакции, которые расходуются в ходе реакции.

# 4. Ускорение реакции в присутствии катализатора достигается за счет то-го, что максимальное значение потенциальной энергии, которое реагирующая система достигает при движении вдоль координаты реакции от начального состояния к конечному, для каталитического маршрута Δ*Ек*≠ ниже, чем для некаталитического Δ*Енк*≠ (см. рис. 3).

*Классификация катализа и катализаторов*

# Химики-технологи подразделяют катализаторы на два типа – гетерогенные и гомогенные в зависимости от *агрегатного состояния* катализатора и реагентов. К гомогенным катализаторам относят те, которые ведут процессы, когда и катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе – жидкой или газовой.

# Химики-исследователи классифицируют катализаторы по их *химической природе*: металлы, оксиды, кислоты и основания, координационные соединения переходных металлов (металлокомплексные катализаторы), ферменты. Кислотно-основные, металлокомплексные и ферментативные катализаторы могут быть как гомогенными, так и гетерогенными.

Катализаторы могут быть классифицированы и по своей *функции*, т. е. по типу той реакции, которую они ускоряют. Так, выделяют:

– катализаторы гидролиза – жидкие и твердые кислоты;

– катализаторы гидрирования (олефинов, альдегидов и др.) – металлы и оксиды переходных металлов (Pt, Pd, Ni и т.д.);

– катализаторы расщепления С–С связи (крекинга) – твердые кислоты (Al2O3/SiO2);

– катализаторы окисления – переходные металлы и их оксиды.

# Если катализатор сочетает в себе несколько функций, его называют *полифункциональным*.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Получить этан из бутана можно в две стадии, причем на разных катализаторах:

СН3–СН2–СН2–СН3 → СН2=СН2 + СН3– СН3 (на Al*2*O*3*/SiO*2*) (1)

СН2=СН2 + H2 → СН3–СН3 (на Pt) (2)

Если же соединить эти два катализатора, то можно провести реакцию в одну стадию:

СН3–СН2–СН2–СН3 + H2 → 2СН3–СН3 на (Pt– Al*2*O*3*/SiO*2*)

2. Получение бутилена из этилового спирта – двухстадийный процесс, каждая стадия осуществляется на специальном катализаторе:

С2Н5ОН → СН2=СН2 + Н2О, (1)

2 СН2=СН2 → СН3–СН2–СН=СН2 (2)

Но на бифункциональном катализаторе Al2O3/SiO2 + NiO/Аl2O3 бутилен получается одностадийно:

# С2Н5ОН → СН3–СН2–СН=СН2

3. Аналогичная картина наблюдается и для окисления пропилена в аце-тон:

СН3–СН=СН2 + Н2О → СН3–СН(ОН)– СН3 (1)

СН3–СН(ОН)– СН3 + 0,5 О2 → СН3–СО– СН3 (2)

На катализаторе NiO+Аl2O3, в котором первый оксид – окисляющий, а второй – гидратирующий, процесс можно осуществить в одну стадию:

# СН3–СН=СН2+ 0,5 О2 → СН3–С(О)– СН3

# Закономерности управления каталитическими процессами

Катализ – это явление изменения скорости химической реакции под воздействием малых количеств веществ – катализаторов, которые, участвуя в процессе, восстанавливают свой состав в конце каталитического цикла.

Катализ является наиболее эффективным и рациональным средством регулирования скорости химической реакции. Более 80% промышленных процессов являются каталитическими.

Катализатор может увеличивать скорость химической реакции  (положительный катализ) или уменьшать  ее (отрицательный катализ). В последнем случае катализатор называют ингибитором. Торможение (ингибирование) нежелательных процессов играет в химической технологии не менее важную роль, чем каталитическое ускорение реакции.

Ускоряющее действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих процесс. Концентрация реагирующих веществ и давление увеличивают общее число столкновений молекул, температура, различные виды облучения увеличивают энергию сталкивающихся молекул. Катализатор снижает энергию активации процесса в результате изменения реакционного пути.

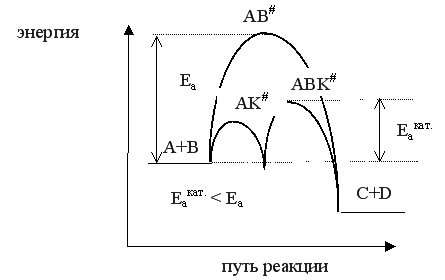
Пусть протекает реакция      аА + вВ → сС + dD.

Чтобы вещества А и В образовали продукты С и D, они должны преодолеть некоторый энергетический барьер. На это затрачивается энергия активации Еа. Молекулы, обладающие этой избыточной энергией. Образуют неустойчивую группировку, называемую активированным комплексом АВ#. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации; если она мала, то в единицу времени большее количество молекул преодолеют энергетический барьер, и скорость реакции будет высокой. Если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Катализатор тем или иным способом изменяет реакционный путь. Например, он взаимодействует с молекулой А, образуя некоторый активированный комплекс АК#. Этот комплекс взаимодействует с молекулой вещества В, образуя новое неустойчивое соединение АВК#, которое, разрушаясь, дает продукты  С и D и катализатор в первоначальном виде.

                  А + К → АК#

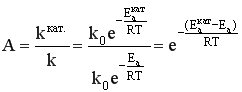
                  АК# + В → АВК#

                  АВК# → С + D + К



Таким образом, процесс разбивается на ряд стадий, каждая из которых требует преодоления меньшего энергетического барьера, чем в случае некаталитической реакции.

Мерой ускоряющего действия катализатора является величина относительной активности катализатора. Относительная активность рассчитывается как отношение константы скорости каталитической реакции к константе скорости некаталитической реакции.



Видно, что даже незначительное уменьшение энергии активации может увеличить скорость реакции в десятки, сотни и более раз. В качестве примера можно привести реакцию окисления сернистого ангидрида, осуществляемую при температуре 693 К в присутствии катализатора V2O5.

          Еа =420000 Дж/моль,        Еакат. = 268000 дж/моль

http://nuru.ru/chem/oht/i/oht2_014.htm

Скорость окисления SO2 в присутствии катализатора V2O5 возрастает в 3 . 1011 раз.

Даже, если реакция из-за своей малой скорости практически совсем не протекает. Использование подходящего катализатора приводит к полному и быстрому химическому превращению. Однако следует помнить, что:

1. Использование катализатора не может вызвать термодинамически невозможную реакцию. Если ∆G > 40 кДж/моль, реакция термодинамически невозможна, катализатор искать бесполезно. Если 0 < ∆G < 40 кДж/моль, и тем более, если ∆G < 0, подходящий катализатор искать можно и нужно.
2. Катализатор не может смещать положение равновесия в обратимых процессах, так как в равной степени ускоряет и прямую и обратную реакции, способствуя более быстрому достижению равновесия.

В зависимости от фазового состояния катализатора и реагентов различают катализ гомогенный и гетерогенный. Оценим преимущества и недостатки этих двух видов катализа.

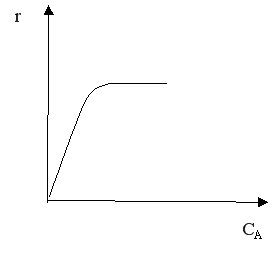
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристика | гомогенный катализ | гетерогенный катализ |
| 1. Вид системы | обычно жидкая среда с растворенным катализа-тором, редко газообразные реагенты и газообразный катализатор | жидкая или газовая среда на твердом катализаторе |
| 2.Изготовление катали-затора | Простое | сложное |
| 3.Воспроизводимость свойств катализатора | Высокая | сравнительно ниже |
| 4.Стоимость катали-затора | сравнительно низкая | высокая |
| 5.Селективность ката-лизатора | Высокая | сравнительно ниже |
| 6.Необходимость учета диффузионных факто-ров | отсутствует | необходимо создать условия для интенсификации массообменных процессов |
| 7.Теплообмен с окружающей средой | легко организуемый | сложно организуемый |
| 8.Выделение катализа-тора из реакционной смеси | Сложное | простое |

Основным недостатком гомогенного катализа является сложность его выделения из реакционной среды. Часть катализатора, а иногда и весь катализатор теряется безвозвратно. Это увеличивает экономические затраты на производство, ухудшает качество продукта, увеличивает количество сточных вод и отходов.

Основными проблемами при использовании гетерогенного катализатора является необходимость решения вопросов, связанных с интенсификацией массо- и теплообменных процессов.

Методы управления гомогенно-каталитическими процессами мало чем отличаются от приемов интенсификации гомогенных некаталитических процессов, хотя участие катализатора в процессе вносит свою специфику.

Например, известно, что согласно закону действующих масс, скорость реакции должна возрастать пропорционально концентрации реагирующих веществ. Однако в гомогенно-каталитическом процессе А → С возможен случай, когда скорость реакции, увеличиваясь по мере увеличения концентрации реагента, достигает некоторой величины и перестает изменяться. Причиной этого является то, что общая скорость процесса



лимитируется стадией разрушения промежуточного комплекса катализатора с реагентом А.                              А + К → АК#

АК# → C + К

Скорость разрушения этого комплекса  зависит от его концентрации, которая, в свою очередь, зависит от концентрации катализатора. Если концентрация катализатора мала, он весь связан в комплекс, и увеличение концентрации реагента А бесполезно.

Таким образом, следует помнить, что катализатор активно участвует в процессе; его концентрация может оказаться эффективным инструментом управления процессом.

*Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам*

К промышленным катализаторам предъявляется целый список серьёзных требований. Чрезвычайно желательно, чтобы они были *твёрдыми* – тогда процесс может быть реализован в непрерывном режиме. Гетерогенные катализаторы должны быть *механически прочными* – иначе под действием потока реагента они превратятся в мелкую пыль и будут унесены из реактора. Для того чтобы производительность реактора была как можно выше, *концентрация активных центров* в единице объёма катализатора должна быть максимально возможной. В противном случае придётся использовать очень большой реактор, что экономически не выгодно. Конечно, надо стремиться к тому, чтобы катализатор был *дешёвым, химически стойким и нетоксичным.*

*Главные свойства катализаторов*

Любой катализатор, в первую очередь, характеризуется тремя основными параметрами: *активностью, селективностью и стабильностью действия.*

*Активность* катализатора – это его производительность, характеризую-щая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Она определяется как приращение скорости реакции (*Wк*), отнесенное к количеству катализатора, по сравнению со скоростью некаталитической реакции (*Wнк*), т.е.: (*Wк /g)* – *Wнк ≈ Wк /g,* так как обычно *Wк << Wнк,* где *g* –может быть массой катализатора (г), его поверхностью (м2), поверхностью активного компонента (м2) или числом активных центров (*Nац*).

Формально активность катализатора (*а*K) можно оценить как соотношение скоростей каталитической и некаталитической реакций в определенных условиях:

*а*К = (*Wк* / *Wнк*)эксп

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов (*сi*) и константы скорости реакции (*k*). Если условия (температура, концентрация реагентов) для обеих реакций одинаковы, то величина соотношения

*а*К = (*Wк* / *Wнк*)эксп

будет определяться только значениями констант скоростей этих реакций. А зависимость константы скорости любой реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

*k* = *k*o e –*Eа/RT,*

где *T* – абсолютная температура, *Eа* – энергия активации, *k*o – коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный множитель), *R* – газовая постоянная.

Катализатор ускоряет достижение равновесия, поскольку *Еа(к) < Еа(нк)* . Поэтому можно было бы оценивать каталитическую активность по измене-нию энергии активации. Если предположить, что при одинаковых условиях проведения реакции значения множителей *ko* близки, то отношение скоростей каталитической и некаталитической реакций можно рассчитать следу-ющим образом:

(*Wк* / *Wнк*)рассч. = [*e* –*Eа(к*)/*R]*] / [*e* –*Eа(нк*)/*RT*] = *e* [*Eа(нк*) – *Eа(к*)] /*RT*

Однако оказывается, что экспериментальные и расчетные данные различаются очень сильно. Это объясняется, прежде всего, тем, что значение множителя *k*o различно для некаталитических и каталитических реакций.

Поэтому первое требование к оценке активности катализатора – это оценка через значение константы скорости *k* – самого надежного показателя активности. Всякие другие способы (например, через количество прореагировавшего за определенное время вещества, по степени превращения) неоднозначны и могут приводить к недоразумениям.

Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров (*Nац*), участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул (*Nмол*), прореагировавших на одном активном центре в единицу времени (*t*):

*а*К *= Nмол / (Nац · t)*

Эту величину называют *абсолютной активностью*, или *TOF* (*turnover frequency*) – «частотой оборотов». Размерность *TOF* – время в «минус первой степени».

В гомогенных процессах катализатор находится в молекулярно-дисперсном состоянии, и его активность прямо пропорциональна его концентрации, поэтому каталитическую активность определяют как число молей превращенного вещества на моле катализатора в единицу времени:

*а*К *= NМоль реагента / (NМоль кат-ра · t)*

В гетерогенном катализе активность катализатора пропорциональна величине работающей поверхности, на которой находятся активные центры. При этом следует учитывать, что в случае непористых катализаторов вели-чины работающей и общей поверхности равны. В случае же пористых ката-лизаторов работает только доступная для реагентов поверхность. Но число активных центров даже на доступной поверхности чаще всего неизвестно.

Однако оказывается, что экспериментальные и расчетные данные различаются очень сильно. Это объясняется, прежде всего, тем, что значение множителя *k*o различно для некаталитических и каталитических реакций.

Поэтому первое требование к оценке активности катализатора – это оценка через значение константы скорости *k* – самого надежного показателя активности. Всякие другие способы (например, через количество прореагировавшего за определенное время вещества, по степени превращения) неоднозначны и могут приводить к недоразумениям.

Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров (*Nац*), участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул (*Nмол*), прореагировавших на одном активном центре в единицу времени (*t*):

*а*К *= Nмол / (Nац · t)*

Эту величину называют *абсолютной активностью*, или *TOF* (*turnover frequency*) – «частотой оборотов». Размерность *TOF* – время в «минус первой степени».

В гомогенных процессах катализатор находится в молекулярно-дисперсном состоянии, и его активность прямо пропорциональна его концентрации, поэтому каталитическую активность определяют как число молей превращенного вещества на моле катализатора в единицу времени:

*а*К *= NМоль реагента / (NМоль кат-ра · t)*

В гетерогенном катализе активность катализатора пропорциональна величине работающей поверхности, на которой находятся активные центры. При этом следует учитывать, что в случае непористых катализаторов величины работающей и общей поверхности равны. В случае же пористых катализаторов работает только доступная для реагентов поверхность. Но число активных центров даже на доступной поверхности чаще всего неизвестно.

Поэтому возникают два различных способа оценки активности: активность на единицу массы и активность на единицу поверхности катализатора. *Весовая активность*, или весовая производительность, катализатора определяется как количество вещества (в молях), реагирующее в единицу времени на единице массы катализатора; ее размерность – [*Моль/г·сек*]. *Удельная ката-литическая активность* определяется как скорость реакции на единице площади поверхности катализатора; ее размерность – [*Моль/м2·сек*].

В качестве характеристики активности катализатора также используется величина *TОN* (*turnover number*) – «число оборотов», определяемая как количество молей продукта, образовавшихся на одном моле катализатора до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора параметр *TОN* равен бесконечности.

Значение каталитической активности используют в технологических расчетах при масштабировании процесса (переходе от лабораторной установки к пилотной, полупромышленной и далее к промышленному реактору), для сравнительной оценки катализаторов при их подборе.

*Селективность.* Хорошо известно, что этиловый спирт может превращаться с образованием различных продуктов даже на одном катализаторе:

**

Из смеси монооксида углерода с водородом можно получить:

СО + Н2 → СН4 + Н2О – метан (Ni)

СО + Н2 → СnH2n – олефины (Ni+ Na2O+Al2O3)

СО + Н2 → СnH2n+2 – алканы (синтез Фишера-Тропша на Fe/Co)

СО + Н2 → CH3OH – метанол (Сu2O/Al2O3)

Характеристика катализатора, отражающая то, что он ускоряет химические превращения реагента в сторону образования определённого продукта из ряда возможных, называется *селективностью.*

Так, например, платина, нанесенная на оксид алюминия (Pt/Al2O3), катализирует реакцию ароматизации *н*-октана с образованием *орто*-, *мета*- и *пара*ксилолов и этилбензола:

*н*-С8Н18 → *о*-С6Н4(СН3)2 + *м*-С6Н4(СН3)2 + *п*-С6Н4(СН3)2 + С6Н5(С2Н5)

а селективность катализатора по ксилолу определяется как процентное со-держание этого вещества в продуктах реакции.

Свойство катализатора направлять химический процесс в сторону образования определенного продукта объясняется следующим.

– Вещества, которые способны превращаться с образованием различных продуктов, могут образовывать на разных активных центрах катализа-тора активированные комплексы различной конфигурации. Разница в конфигурациях активированного комплекса приводит к изменению направления процесса и образованию различных продуктов. Следует от-метить, что из нескольких возможных реакций катализатор ускоряет не обязательно ту, для которой убыль потенциальной энергии максимальна. Селективность гетерогенных катализаторов может достигаться также и за счет их пористой структуры. Например, в случае узкопористых катализаторов, в которых диаметр сквозных пор меньше 1 нм, а активные центры располагаются на поверхности пор, в продуктах каталитического алкилирования толуола метиловым спиртом обнаруживается только *п*-ксилол, т.е. наименее разветвленный изо-мер, который проходит сквозь поры. А более объемные *о*- и *м*-ксилолы не образуются из-за пространственных затруднений при образовании соответствующих активированных комплексов, т.е. наблюдается *селективность по продукту*.

Катализатор отличается высокой *избирательностью* (или *специфичностью*), если в ряду гомологов ускоряет реакцию только одного из них.

Свойство избирательности может быть обусловлено тем, что на катализа-торе именно данное соединение образует активированный комплекс, а для других существуют те или иные ограничения. Например, на катализаторах с системой одинаковых сквозных пор молекулярного размера линейные алканы вступают в каталитическую реакцию: дегидрируются и ароматизируются, тогда как разветвленные не претерпевают превращений, поскольку активные центры для них недоступны.

Наиболее специфичными катализаторами являются ферменты, тогда как у металлических катализаторов специфичность невелика. Более селективны гомогенные катализаторы, которые работают в мягких условиях (ниже 150 оС). С повышением температуры селективность катализаторов снижается, и при высокой температуре селективности уже не будет.

В подавляющем большинстве случаев в присутствии катализатора, помимо основной реакции, протекают еще и побочные, параллельные или последовательные реакции. Доля прореагировавших исходных веществ с образованием целевых продуктов, выраженная в процентах или относительных единицах, характеризует селективность катализатора. Она зависит не только от природы катализатора, но и от параметров каталитического процесса, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения реакции. В нефтепереработке селективность выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например, как «бензин / газ», «бензин / кокс» или «бензин / газ + кокс».

*Стабильность.* Это важнейшее свойство катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальные активность и селективность во времени, т. е. иметь достаточную продолжительность работы с постоянной активностью и общий срок службы. Чем дольше катализатор работает без перезагрузки, тем лучше. Характеристикой стабильности является величина *TОN.*

Эти свойства катализатора – *активность, селективность и стабильность* – самые важные. Они находятся в сложной взаимозависимости от многочисленных факторов, таких как температура, давление, природа и чистота реагентов и т. д.

Период стабильной работы (от момента установления стационарной активности до начала снижения ее) для разных катализаторов может сильно различаться. Так, промышленные железные катализаторы синтеза аммиака сохраняют активность в течение нескольких лет, тогда как алюмосиликатные катализаторы крекинга необходимо регенерировать через несколько секунд. Неограниченное время способны были бы работать лишь идеальные катали-заторы, превращая огромные количества реагентов. На практике этого не наблюдается, даже самые активные катализаторы с течением времени дезактивируются. Специальная обработка катализаторов в определенных условиях, т. е. регенерация, во многих случаях позволяет восстановить их активность.

Причины *дезактивации катализаторов* разнообразны. Прежде всего, со временем может *изменяться природа катализаторов* вследствие разрушения кристаллической структуры, распыления или спекания катализатора, выноса активного компонента из катализатора.

Причиной потери активности часто является *отравление* активных центров из-за:

– наличия примесей в исходном сырье, которые адсорбируются на активных центрах и выводят их из строя;

– протекания побочных реакций – например, зауглероживание (коксование, образование продуктов уплотнения);

– хемосорбции молекул каталитических ядов на поверхности гетерогенных катализаторов.

Устранить эти причины или уменьшить их влияние можно. Так, нужно добиваться возможно более полной очистки сырья, разрабатывать новые более стабильные катализаторы и т.д.

Все типы катализаторов содержат так называемые *активные центры* (*АЦ*) – атомы, ионы или группы атомов, которые непосредственно взаимодействуют с превращающимися молекулами. *АЦ* гетерогенного катализатора – специфические центры на поверхности твердого тела (или макромолекулы), при взаимодействии с которыми молекулы реагирующего вещества активируются и реакция протекает с большей скоростью.

Активные центры могут быть не только частью кристаллической поверхности (например, металла), но и определенным участком макромолекулы (в *ферментативном катализе*). Принято считать, что активный центр комплементарен (т. е. пространственно соответствует) переходному состоянию реагента (в ферментативном катализе реагенты называют субстратами) при превращении его в продукт. Благодаря этому стабилизируется переходное состояние и понижается энергия активации. Многие ферменты обладают высокой субстратной специфичностью, т. е. способностью катализировать пре-вращение только одного или нескольких близких по структуре веществ. Специфичность обуславливается строением участка активного центра, связывающего субстрат.

*В гомогенных каталитических процессах* в качестве катализаторов применяются определённые химические соединения или их смеси; каталитические свойства этих соединений целиком определяются их химическим со-ставом и строением. В идеальном случае все молекулы растворенного катализатора являются активными центрами и образуют с реагентами промежуточные реакционноспособные комплексы. Характер промежуточного химического взаимодействия при этом весьма разнообразен и зависит от типа гомогенного катализа.

*В кислотно-основном гомогенном катализе* активными центрами служат кислоты и основания либо в недиссоциированной форме (*общий* кислот-но-основной катализ), либо в виде ионов Н3О+ и ОН- (*специфический* кислотно-основной катализ).

Активные центры *в гетерогенном кислотном катализе* – поверхностные гидроксильные группы (например, на SiO2, Al2O3·SiO2, MgO, MgSO4 и др.). Эти группы имеют различные кислотные свойства: Al2O3 – достаточно сильная твердая кислота, SiO2 проявляет слабые кислотные свойства, MgSO4 – слабая кислота

*В металлокомплексном гомогенном катализе* активными центрами являются ионы переходных металлов (Pd, Pt, Rh, Ti, Fe и др.), входящие в со-став координационных соединений и способные к образованию комплексов с молекулами реагентов.

Вернемся *к отравлению АЦ*, о котором упоминалось ранее. Уменьшение активности катализатора крекинга может происходить в результате экранирования поверхности, например, углистыми отложениями. Такое отравление, или блокировка поверхности, *неспецифично.* Активность катализатора может быть восстановлена путем окислительной регенерации, если при удалении блокирующего вещества не происходит разрушения структуры катализатора и изменения природы активных центров. Активность катализаторов ароматизации алканов в ходе эксплуатации также постепенно снижается из-за отложения кокса, уменьшения дисперсности платины. Эти причины дезактивации катализатора можно полностью или в значительной степени устранить с помощью окислительной регенерации, т.е. выжигая коксовые отложения в токе воздуха. В ряде случаев для восстановления каталитической активности, особенно в случае оксидных катализаторов, проводят обработку водородом.

Всегда ли можно использовать для удаления углистых отложений окисление их? Так, когда при протекании каталитической реакции на гидриде ZrNiH3 образуется углистая пленка (продукты уплотнения) и пленку выжигают, то сам гидрид при этом окисляется. Восстановить полученную смесь оксидов ZrO2 и NiO водородом до гидрида не удается. При обработке водородом образуется цирконат NiZrO2.

Поэтому регенерацию гидридов осуществляют следующим образом. Сначала промывают катализатор растворителем, при этом углистая пленка, представляющая собой высокомолекулярные органические соединения, растворяется. А затем восстанавливают гидрид, так как он потерял водород во время реакции, в мягких условиях - лучше NaBH4, LiAlH4.

Для полимеризации олефинов используются комплексные галогениды Ti, Cr, но их не регенерируют, это катализаторы одноразового действия.

*Каталитические яды* могут образовывать прочные координационные соединения с металлокомплексными катализаторами или солеподобные соединения с кислотно-основными катализаторами. По характеру действия каталитических ядов различают отравление *обратимое и необратимое*. При обратимом отравлении можно регенерировать катализатор и восстановить его каталитическую активность

При *необратимом (специфическом)* отравлении происходит химическое взаимодействие яда с активными центрами катализатора. Сильными каталитическими ядами являются: молекулы, содержащие атомы со свободными

электронными парами (N, P, As, O, S и др.), соединения металлов; молекулы, содержащие кратные связи (например, оксид углерода, цианистые соединения). Следует отметить, что количество яда, приводящего к отравлению катализатора невелико (0,-1%).

Особенно чувствительны к отравлению катализаторы, содержащие восстановленные металлы или ионы металлов *в низких степенях окисления.* Так, гетерогенные Ni-, Pt- и Pd-катализаторы гидрирования и дегидрирования теряют свою активность под действием следов соединений (H2S, RSH, RSR), а также органических соединений фосфора или мышьяка, имеющих свободную электронную пару, или их гидридов. Установлено, что соединения неметалла, являющиеся каталитическим ядом, накапливаются на поверхности гетерогенного катализатора, активность которого уменьшается почти линейно с повышением количества яда. Действие каталитических ядов очень часто проявляется неодинаково для различных реакций, протекающих на данном катализаторе. Селективное отравление серебряных катализаторов соединениями гало-генов приводит к тому, что полное окисление этилена до СО2 и Н2О подавляется существенно сильнее, чем образование этилендиоксида. Поэтому возникает возможность применения так называемого *селективного отравления* для повышения избирательности действия катализатора.

В этом случае говорят о *модифицировании* катализатора. Иногда одно и то же вещество при одних концентрациях и температурах ведет себя как промотор, а при других – как каталитический яд.

*Промотирование* катализаторов (или *модифицирование*) – введение микродобавок в катализатор, приводящее к улучшению всех их важных свойств (активности, селективности, стабильности) или хотя бы одного из них.

Механизм промотирования твердых катализаторов может быть различным. Добавки могут изменить условия взаимодействия с реагентами в местах контакта основного компонента и промотора. Они могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью, могут влиять на электронное состояние *АЦ*, а также увеличить дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора и т.п.

Прежде чем перейти к рассмотрению влияния промотирования на активность катализаторов, стоит сказать несколько слов о *структурной чувствительности реакций*, которая проявляется при изучении зависимости ката-литической активности от дисперсности*.* Различают:

– *структурно-чувствительные* (или затруднѐнные) реакции – для них удельная активность зависит от структуры активных центров, а активные центры состоят из нескольких атомов;

– *структурно-нечувствительные* (незатруднённые или облегченные) реакции – для них удельная активность не зависит от степени дисперсности катализатора;

Промотирование стабилизирует структуру поверхности и противодействует спеканию частиц металла (т.е. латеральной диффузии атомов металла). Так, промотирование железного катализатора синтеза аммиака различными оксидами позволило значительно увеличить его активность. Оксиды Al2O3, СаО и др., являясь структурными промоторами, предотвращая спекание железа, приводят к увеличению площади удельной поверхности его (до 20 м2/г). Введение 23% масс. Аl2О3 в катализатор синтеза аммиака позволяет создать стабильную геометрическую структуру, не меняющуюся под воздействием реакционной среды в течение длительного времени. Кроме того, установлено, что добавка К2О к катализатору, промотированному Al2O3, увеличивает его активность, тогда как в случае непромотированного катализатора активность не меняется.

*Активация молекул* происходит в результате взаимодействия молекул с катализатором: с поверхностью – в гетерогенном, с молекулами, ионами, комплексами – в гомогенном катализе. Взаимодействие молекул реагента с катализатором должно быть средним, чтобы обеспечить активацию реагирующей связи. Действительно, существует корреляция каталитической активности со стабильностью соответствующих химических соединений.

*Структурные факторы в гетерогенном катализе*

Ранее мы рассмотрели зависимость каталитической активности переходного металла в гидрировании этилена от его положения в периодической системе, т.е. фактически от межатомного расстояния в кристаллической решетке (см. рис. 5.6), а также связь скорости разложения муравьиной кислоты на различных металлах с энергией образования соответствующих формиатов (см. рис. 5.5). Однако никаких объяснений этим фактам не было дано.

В настоящее время нет, обшей теории гетерогенного катализа. Да и, как стало ясно, ее создание вряд ли возможно. Но среди предложенных теорий есть одна, позволяющая на полуколичественном уровне проводить оценку каталитических эффектов и даже предсказывать их для реакций гидро- и дегидрогенизации углеводородов. Это – мультиплетная теория катализа. Ни одна из идей, высказанных в каталитической химии, не была встречена с таким энтузиазмом и ни одна из них не вызвала столь яростные дискуссии, как идея А.А. Баландина о необходимости структурного соответствия между молекулами реагирующих веществ и структурой активных центров. В соответствии с этой гипотезой, получившей впоследствии название «*мультиплетная теория катализа*», активные центры гетерогенных ката-лизаторов имеют сложную структуру. Катализатор будет активен в том случае, когда геометрические параметры активного центра «удобны» для хемосорбции реагента, т.е. когда имеется структурное соответствие между активным центром и молекулой реагента.

основные положения мультиплетной теории катализа и, прежде всего, *принцип структурного соответствия*, суть которого сводится к следующим постулатам.

1. Активные центры представляют собой фрагменты кристаллических решёток и состоят из нескольких атомов, как правило, двоек, троек и шестёрок (мультиплетов).

2. Если два атома реагента хемосорбируются на одном атоме, входящем в состав активного центра, то между ними возникает химическая связь; если на двух атомах – то имеющаяся между ними связь разрывается. (рис.4).

3. При гидрировании двойной связи С=С олефин хемосорбируется на двух атомах металла. При этом наиболее активными для катализа гидр дегидрирования углерод-углеродной связи будут металлы, для которых угол МСС в образующемся комплексе будет близок к тетраэдрическому, т.е. к 109о (рис. 5).



*Рис. 4.* Хемосорбция молекулы этилового спирта на двухатомном *АЦ* (дублете), приводящая к перераспределению связей



*Рис.5.* Сохранение длин связей и валентных углов при образовании мультиплетного комплекса

На основе этих постулатов впервые в истории катализа возникла возможность предсказывать наличие или отсутствие активности у различных металлов. Далее А.А. Баландин постулировал, что реакция

С6Н12 ↔ С6Н6 + 3Н2

происходит на «секстете» атомов (рис.6), при этом углеводородный цикл хемосорбируется плоско.



*Рис. 6.* Схема расположения молекулы циклогексана при дегидрировании на секстете

Соответствующие секстеты имеются на гранях двух типов кристаллических решёток – кубической гранецентрированной (А-1) и гексагональной (А-3) (табл. 6.1).

*Таблица 1.* Металлы, на гранях которых имеются секстеты атомов, и межатомные расстояния в них (нм)

 *Таблица* .2. Предсказание каталитической активности металлов в гидрировании кратных связей на основании структурного фактора мультиплетной теории катализа 

Таким образом, круг каталитически активных металлов ещё более сузился. В табл. 2 выделены металлы, имеющие «удобные» межатомные расстояния. Тем не менее, металлы, имеющие кубическую объемно-центрированную решётку (Fe, Cr, Mo и др.), проявляют активность в реакции дегидрирования циклогексана. Этот факт А.А. Баландин объяснил тем, что на таких металлах реализуется не плоскостная, а рёберная ориентация углеводородного цикла (рис. 7 ).



*Рис. 7.* Реберная ориентация циклогексана на дублете

При дегидрировании углеводородный цикл перекатывается по активному центру, как колесо. Таким образом, циклогексан дегидрируется на дублете атомов последовательно в три стадии:

С6Н12 → С6Н10 → С6Н8 → С6Н6

В соответствии с представлениями мультиплетной теории реакция дегидрирования циклогексана на металлах, имеющих гексагональную и кубическую гранецентрированную решётку, должна происходить в одну стадию с низкой энергией активации, а на металлах с объёмно-центрированной кубической решёткой – постадийно и с существенно более высокой энергией активации. Эти предсказания оправдались. В частности, на платине (ГЦК решетка) циклогексан дегидрируется селективно с энергией активации порядка 20 ккал/моль, тогда как на железе (ОЦК решетка) в продуктах реакции обнаруживаются заметные количества циклогексена, а энергия активации оказывается значительно выше (до 50 ккал/моль).

В пользу теории свидетельствовали многие факты: сбылись предсказания о высокой активности металлов, которые ранее не были изучены (иридий, осмий, рутений, рений); тонкие эксперименты с монокристаллами показали, что в реакции дегидрирования циклогексана грань {111} в 103 раз активнее грани {100} (на которой нет секстетов); английским физико-химиком Биком была получена экспериментальная зависимость каталитической активности металлов в гидрировании олефинов от межатомного расстояния, которое определяется положением металла в периодической таблице (см. рис. 5.6), полностью соответствующая мультиплетной теории; в реакции дегидроциклизации *н*-алканов оказались активны предсказанные теорией металлы.

Однако, другие эксперименты, постановка которых была стимулирована мультиплетной теорией, противоречили принципу структурного соответствия. Так, в соответствии с теорией, аморфные металлы не должны обладать существенной каталитической активностью, тогда как в реальности это не так. Аморфные металлы могут проявлять каталитическую активность в рассмотренных выше реакциях, ведь всегда на поверхности аморфных частиц могут найтись совокупности атомов с нужным расстоянием.

Профессор МГУ О.М.Полторак с сотр. приготовили набор нанесенных платиновых катализаторов, в которых размер частиц изменялся от 0,6 до 5,0 нм. Концентрация секстетов на поверхности частиц платины колебалась от нуля в случае малых частиц до весьма высокой у более крупных кристалликов. Однако это никак не сказалось на величине удельной каталитической активности в модельных реакциях гидрирования ненасыщенных соединений.

К тому же оказалось, что металлоподобные гидриды титана, циркония, хрома не имеют подходящих межатомных расстояний, однако их активность в гидрировании достаточно высока. Экспериментальное выявление детального механизма гетрогенно-каталитических реакций – дело весьма трудное и требует наличия обширного арсенала физических методов исследования. Заметим, что даже в наши дни, когда появилась возможность использовать довольно широкий набор информативных инструментальных методов, точно установлены механизмы только единичных реакций (например, синтез аммиака на железном катализаторе, Герхард Эртль, Нобелевская премия 2007 г.). В середине ХХ столетия таких методов не было, и предлагаемые учёными механизмы были гипотетическими. Химикам ещё только предстоит экспериментально выяснить детальные механизмы ряда гетрогенно-каталитических реакций. С другой стороны, сегодня достаточно ясно, что одна и та же реакция на одном и том же катализаторе может протекать одновременно по нескольким механизмам (каналам). Вклад каждого канала зависит от условий (температура, давление, наличие и природа растворителя, примеси и т.д.) и при их изменении может меняться. Многообразие механизмов подтверждается, например, тем, что монооксид углерода – важное многотоннажное сырьё – хемосорбируется на металлах (Fe, Co), по крайней мере, четырьмя способами, которые были зафиксированы экспериментально с помощью ИК-спектроскопии  Формы адсорбированного оксида углерода*:*

*a –* линейная, *b* – мостиковая, *c –* диссоциативная, *d –* молекулярная. подводя итог вопросу о принципе структурного соответствия, следует резюмировать, что в случае сложных катализаторов, прежде всего ферментов, геометрическое соответствие часто необходимо (принцип «ключ-замок»). Для металлокомплексных катализаторов структурные ограничения связаны со стерическими затруднениями, которые возникают в случае использования объёмистых, в частности хиральных, лигандов. Для относительно простых катализаторов (металлы, оксиды) структурное соответствие по Баландину не является обязательным, хотя учитывающий его механизм, несомненно, является одним из возможных каналов реакции.

последние десятилетия каталитики, понимая, что представления мультиплетой теории – лишь правдоподобная гипотеза, стали использовать сугубо экспериментальный подход. Суть его проста: если по мере уменьшения размера частиц (повышения дисперсности) катализатора его удельная активность остается неизменной, то это означает, что активные центры имеют очень простую структуру, возможно, они одноатомные. Если же при некоторой степени измельчения происходит резкое падение удельной активности, то значит активные центры достаточно сложные, они разрушаются при измельчении частиц катализатора. Реакции, в которых удельная активность не зависит от размера кристаллитов, называются структурно-нечувствительные или "незатрудненные". Напротив, структурно-чувствительные или "затруднённые" реакции – это процессы, в которых удельная каталитическая активность зависит от размера частиц. гетерогенный катализ, как и катализ в целом, сложное многофакторное явление. Попытки описать его с какой-либо одной стороны, чтобы сформулировать способную к предсказаниям теорию каталитического действия, бесплодны.

1930-х г.г. А.А. Баландин сформулировал второй принцип мультиплетной теории – *принцип энергетического соответствия,* который учитывает энергию взаимодействия реагентов с катализатором.

На качественном уровне этот принцип понятен: если катализатор будет сильно взаимодействовать с реагентом, то между ними возникнет прочная химическая связь и катализатор выйдет из строя, как говорят каталитики «отравится». Если реагент будет взаимодействовать с катализатором слабо – на уровне энергии водородной связи, – не произойдёт активации реагента (например, см. рис 5.5). Кристаллы меди и/или золота практически не взаимодействуют с олефинами и, следовательно, не катализируют их превращения. Значит, чтобы катализатор был активен, необходима некая средняя по величине энергия взаимодействия между реагентом и катализатором. И, если мы хотим предсказать активность того или иного катализатора, мы должны уметь рассчитывать энергию связи активного центра с молекулой реагента.

Мультиплетная теория предлагает следующий метод оценки этой энергии. Химическое превращение AB + CD в AС + BD можно представить через мультиплетные комплексы следующим образом (рис.8):



Схема реакции через образование мультиплетного комплекса

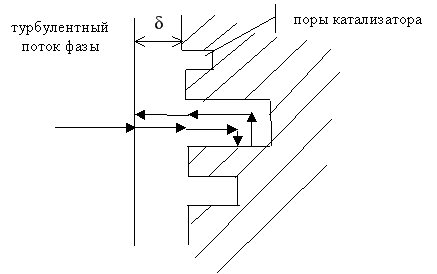
Актированный мультиплетный комплекс можно записать как [АКВКСКDК]. Энергия его образования будет характеризовать адсорбционный потенциал катализатора *q*, компенсирующий разницу в энергии разрыва и образования связей в субстрате и в мультиплетном комплексе



Когда адсорбционный потенциал *q* отрицательный, происходит легкое образование комплекса, но при этом продукты выделяются трудно. Когда же величина *q* положительна, связывание слабое и комплекс образуется трудно. Из принципа энергетического соответствия следует, что как слишком слабое, так и слишком сильное связывание реагирующих атомов с катализатором неэффективно для катализа. Слабое взаимодействие не обеспечит ослабление исходных связей АВ и СD. В катализе ищут компромисс – хорошая активация при плохой сорбции или плохая активация при сильной сорбции.

принцип энергетического соответствия позволяет привлечь термодинамические характеристики к подбору катализаторов. Он может быть распространен (как некоторое приближение) и на другие типы каталитических реакций. Для применения этого принципа необходимо знать, хотя бы в общих чертах, состав и структуру активного комплекса и энергии связей реагирующих атомов в молекуле и с атомами катализатора. по мере развития вычислительной техники возникнет реальная возможность рассчитывать энергии связи между катализатором и субстратом. Для некоторых наиболее простых случаев это делается уже сегодня\*. Методы квантовой химии позволяют оценивать величину этой энергии, но мощности современных компьютеров не хватает для расчёта реальных гетерогенных катализаторов. Напомним также о необходимости знания строения активных центров для продуктивности квантово-химичеких расчетов.

Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов



В общем случае процесс гетерогенного катализа складывается из следующих стадий:

1 – внешняя диффузия молекул реагентов из ядра потока к поверхности катализатора через пограничный слой δ;

2 – внутренняя диффузия молекул в порах катализатора;

3 – активированная адсорбция молекул на поверхности катализатора с образованием поверхностных непрочных химических соединений – активированных комплексов;

4 – перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов «продукт-катализатор» (химическая реакция);

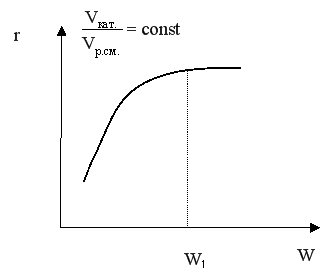
5 – десорбция молекул продуктов с поверхности;

6 – внутренняя диффузия молекул продуктов в порах катализатора;

7 – внешняя диффузия молекул продуктов от поверхности катализатора в ядро потока через пограничный слой.

Стадии 3, 4, 5 являются химическими, 1, 2, 6, 7 – массообменные (диффузионные).

В зависимости от того, какая из этих стадий является лимитирующей, различают три области протекания гетерогенно-каталитического процесса: внешнедиффузионную, внутридиффузионную и кинетическую.

Область протекания определяется экспериментально. 

Если скорость процесса зависит от линейной скорости потока W при постоянном отношении объема катализатора  и объема реакционной смеси, процесс протекает во внешнедиффузионной области, то есть   лимитируется стадией внешней диффузии веществ через пограничный слой.  Эта область является самой неблагоприятной для проведения процесса:

* работает только внешняя поверхность катализатора, которая значительно меньше внутренней;
* при экзотермических реакциях катализатор работает в жестком температурном режиме, так как выделяющееся тепло не успевает отводиться с поверхности катализатора;
* из-за жестких условий на поверхности катализатора селективность процесса низкая.

Для интенсификации процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, используются такие инструменты управления, которые увеличивают скорость массопередачи в пограничном слое: повышение линейной скорости подачи реагентов, увеличение удельной поверхности контакта фаз (например, использование движущегося и «кипящего» слоя катализатора и др.).

В случае внутридиффузионной области лимитирующей является стадия движения молекул внутри пор. Это движение  зависит от размера пор. В широких порах перенос вещества описывается законами молекулярной диффузии. В узких порах увеличивается вероятность ударов молекул о стенки канала, скорость движения  зависит от диаметра этого канала, то есть описывается другими законами.

Во внутридиффузионной области химическая реакция и диффузия протекают одновременно, поэтому эту область можно назвать переходной между кинетической и внешнедиффузионной; на скорость процесса оказывают влияние как кинетические, так и диффузионные факторы.

В зависимости от соотношения скоростей внутренней диффузии и химической реакции внутренняя поверхность пор может использоваться полностью (если скорость химической реакции меньше) или частично (если протекает очень быстрая реакция). Внутридиффузионное торможение можно снять путем увеличения диаметра пор и уменьшения их длины.

Кинетическая область является наиболее благоприятной для ведения гетерогенно-каталитического процесса: работает вся поверхность катализатора, выделяющееся тепло легко отводится, достигается высокая селективность процесса. Скорость процесса равна скорости химической реакции, изменение которой подчиняется в этом случае законам хемосорбции.

Для ускорения процесса, протекающего в кинетической области, используют кинетические факторы.

Требования к гетерогенным катализаторам:

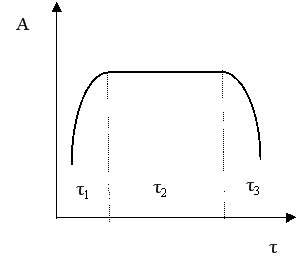
1. высокая каталитическая активность
2. высокая селективность
3. простота получения, обеспечивающая хорошую воспроизводимость свойств катализатора
4. высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию
5. термическая стабильность (при превышении температуры на 50-100 катализатор не должен терять свои свойства)
6. большой срок службы и легкая регенерация
7. небольшая стоимость

Эффективность применения того или иного вещества в качестве катализатора определяется всей совокупностью его химических и физических свойств.

Химические свойства катализатора

Основными характеристиками катализатора, зависящими от его химического состава и свойств. Является каталитическая активвность и селективность.

Каталитическая активность измеряется скоростью превращения реагента, отнесенной к единице объема, поверхности или массы катализатора. Активность катализатора изменяется в процессе работы, и характер этого изменения зависит от природы катализатора и условий его работы. Кривая изменения активности во времени показана на рисунке.



τ1 – период созревания катализатора; в это время под воздействием молекул реагента на поверхности происходят изменения, приводящие к повышению активности катализатора;

τ2 – период постоянной активности (срок службы катализатора);

τ3 – период дезактивации катализатора (потеря активности).

Причины дезактивации катализатора

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вид дезактивации | Сущность процесса | Характеристика | Способы борьбы с потерей активности |
| 1.Старение катализатора | перестройка внутренней структуры катализатора, потеря его физических и механических свойств | необратимый, естественный, равномерный процесс | нет |
| 2.Утомление катализатора          а) спекание                      б)зауглероживание            в)минерализация            г)отравление | потеря активности вследствие неправильной эксплуатации      перегрев катализатора                    отложение на поверхности катализатора высококонденсированных ароматических структур (кокса)  отложение на поверхности катализатора минеральных веществ        блокировка активных центров на поверхности катализатора небольшими количествами  веществ – каталитическими (контактными)ядами | неестественный, неравномерный процесс      необратимый процесс                    обратимый  процесс            обратимый процесс            отравление может быть обратимым и необратимым | 1)Соблюдение температурного режима;  2)организация правильного теплоотвода;  3)ввод структурообразующих добавок при приготовлении катализатора.        1)Профилактические меры:  а)очистка сырья;  б) введение в состав катализатора  специальных добавок, препятствующих отложению;  2)Окислительная регенерация – обжиг катализатора в токе воздуха      1)Использование малочувствительных к каталитическим ядам катализаторов;  2)очистка сырья от каталитических ядов;  3)предкатализ - перевод токсичных примесей сырья в нетоксичные |

В качестве контактных ядов чаще всего выступают соединения элементов 5 и 6 групп (соединения мышьяка, сурьмы, кислорода, серы, селена, теллура), окись углерода СО, синильная кислота и ее соли, тяжелые металлы (медь, свинец, олово, висмут, ртуть, кобальт, никель, железо, марганец), галогены, хлорсодержащие углеводородов и др. Контактные яды часто обнаруживают некоторую специфичность. Так например, О2 является ядом для многих металлических катализаторов, а в случае платинового катализатора он даже увеличивает его активность. Никель, отравленный тиофеном, не гидрирует ароматические углеводороды, но сохраняет свою активность при гидрировании олефинов.

Действие контактных ядов зависит от их концентрации. Иногда для отравления катализатора достаточно очень малого количества яда. Например, присутствие 3 . 10-10 моль/л Н2S в сырье приводит к полной и необратимой дезактивации никелевого катализатора в процессе гидрирования. В других случаях отравление происходит при сравнительно больших концентрациях яда, а в малых количествах он повышает активность катализатора, промотирует его. (Промотирование – повышение активности катализатора путем введения различных добавок).

Отравление катализатора может быть обратимым и необратимым, прогрессирующим (постоянно возрастающим по мере накопления яда) и внезапным, быстрым. Отравление может быть селективным, т.е. включающим лишь часть функций катализатора, или полным.

Наиболее чувствительными к контактным ядам являются металлические катализаторы, особенно металлы 8 группы и металлы подгруппы меди. Из неметаллических катализаторов чувствительными к контактным ядам являются алюмосиликатные катализаторы.

Селективность катализатора –  это способность катализатора ускорять только целевую реакцию. Селективность рассчитывается как отношение скорости образования целевого продукта к величине активности катализатора. В качестве примера использования селективного катализатора можно привести процесс селективного окисления аммиака до оксида азота (II) на платине (см. лекцию № 8).

Использование  высокоселективных  катализаторов позволяет уменьшить непроизводительные затраты сырья на побочные реакции, облегчает разделение реакционной смеси, то есть в целом улучшает экономику процесса.

Физические свойства катализатора

Физические свойства катализатора, такие как  его поверхность, кристалличность, теплопроводность, механическая и термическая стабильность и др., оказывают очень сильное влияние на эффективность его работы, кинетику реакций, гидродинамику потоков.

Скорость гетерогенно-каталитической реакции, как скорость любого гетерогенного процесса, возрастает с увеличением поверхности контакта фаз, в данном случае – с увеличением поверхности катализатора, так как именно на его поверхности протекает реакция. Увеличить поверхность катализатора можно двумя способами:

- раздробить или размельчить катализатор

- увеличить его пористость.

При измельчении катализатора увеличивается его внешняя поверхность. Однако при уменьшении размера гранул катализатора возрастает гидравлическое сопротивление каталитического слоя, а, следовательно, и затраты на транспортировку реагентов через реактор. Кроме того, при высокой степени измельчения катализатора резко увеличивается его унос из реактора. Поэтому размер зерен катализатора должен иметь оптимальную величину. При неподвижном слое катализатора используют гранулы размером 2-5 мм, (редко до 20 мм); в «кипящем» слое катализатора размер гранул меньше 20 микрон. Поверхность гранул катализатора можно увеличить также, усложняя их форму. Однако это сопровождается, обычно, увеличением затрат на производство катализатора. Промышленные катализаторы имеют форму шаров, цилиндров, таблеток, колец Рашига и др.

Создание пористой структуры  катализатора увеличивает внутреннюю поверхность, которая при развитой системе пор может составить более 75% от общей поверхности катализатора. Доступность внутренней поверхности определяется размером пор. Различают:

- макропоры (транспортные)  - d = 1000-2000 А0, f = 0,5-2 м2/г

- средние (переходные)           - d = 15 - 1000 А0, f = 400 м2/г

- микропоры – d соизмерим с размерами молекул, f > 400 м2/г.

Чем меньше размер пор, тем больше внутренняя поверхность. Однако размер пор должен быть таким, чтобы обеспечить наиболее благоприятные условия диффузии молекул реагентов внутри поры. Важное значение имеет также длина поры. Для каждого катализатора экспериментально подбирается оптимальная пористая структура, которая определяется соотношением скорости диффузии и скорости химической реакции.

На эффективность работы катализатора часто оказывает большое влияние его кристалличность. Так например, каталитическая активность γ-Al2O3 в реакциях дегидрирования и дегидратации в десятки раз больше, чем активность α- формы оксида алюминия, которая отличается от γ-формы температурным режимом приготовления.

Вполне очевидно, что срок службы катализатора и его активность в процессе работы очень сильно зависят от его механической прочности, теплопроводности, термостабильности. Поэтому в процессе приготовления катализатора особое внимание уделяют оптимизации этих физических свойств.

Классификация  катализаторов

По механизму действия различают:

* ионные катализаторы, работающие по кислотно-основному механизму, то есть выступающие в роли кислоты или основания Льюиса;
* электронные катализаторы, работающие по окислительно-восстановительному механизму, то есть выступающие в роли окислителя или восстановителя;
* бифункциональные катализаторы.

В качестве ионных катализаторов используют протонные и апротонные кислоты на носителях (Н3РО4 на Al2O3, BF3 на Al2O3, гетерополикислоты, ионообменные смолы), природные и синтетические алюмосиликаты (Al2O3)m(SiO2)n(H2O)p, нейтральные и кислые соли Са3(РО4)2, СаНРО4, МgНРО4, оксиды некоторых металлов Al2O3, W2O3 и др. Кислотно-основной катализ обычно реализуется в реакциях, сопровождающихся гетеролитическим разрывом ковалентной связи. Это процессы гидратации, аминирования, алкилирования, изомеризации и т.д.

В качестве электронных катализаторов используют металлы (платину, серебро, родий, палладий, никель) и некоторые оксиды металлов (MgO, ZnO, Fe2O3, Cr2O3, WO3, MoO3, V2O5). Окислительно-восстановительный катализ наблюдается при гомолитическом разрыве связей в процессах гидрирования, дегидрирования, синтеза аммиака, окиси этилена, серной кислоты и др.

К бифункциональным катализаторам, используемым в процессах риформинга, гидрокрекинга и др., относятся Pt на Al2O3, MoO3 на Al2O3, смесь  ZnO, Al2O3 и  MgO.

По составу различают следующие группы катализаторов:

- смешанные

- модифицированные

- катализаторы на носителях (трегерные).

Смешанные катализаторы представляют собой смесь, состоящую из нескольких компонентов. Каждая отдельная часть смеси выполняет свою функцию. Очень часто при смешении наблюдается явление синергизма: активность смешанного катализатора выше, чем суммарная активность отдельных его компонентов.

Модификация – это способ увеличения активности и селективности катализатора за счет введения в его состав специальных добавок - модификаторов (или промоторов). Количество вводимых добавок очень небольшое, характер действия зависит от природы добавки. Различают:

1) модификаторы, увеличивающие активность катализатора,

2)структурообразующие добавки, изменяющие величину и характер поверхности катализатора,

3)упрочняющие добавки, увеличивающие механическую прочность и термостабильность катализатора,

4)блокирующие добавки, нейтрализующие каталитические яды.

Деление модификаторов на перечисленные группы весьма условно; часто (и это желательно) добавка выполняет несколько функций.

Катализаторы на носителях представляют собой каталитически активное вещество, нанесенное на инертный носитель с сильно развитой поверхностью. Функции носителя сводятся к увеличению поверхности катализатора, предохранению от спекания и разрушения, улучшению теплопроводности, иногда носитель играет роль активатора. В качестве носителей используют пемзу, кизельгур, асбест, синтетические материалы. Очень часто на носитель наносят дорогостоящие металлы: платину, серебро, палладий и др.

По методу приготовления промышленные катализаторы делят на следующие группы:

* природные (силикаты и алюмосиликаты),
* контактные массы, получаемые механическим смешиванием компонентов,
* осажденные, получаемые осаждением катализатора в виде геля из водного раствора соли под воздействием различных осадителей с последующей сушкой его и прокаливанием,
* катализаторы на носителях, получаемые путем пропитки носителя,
* плавленые  в виде проволочных сеток, спиралей и т.д.,
* скелетные (металлические), в частности никель Ренея, который получают выщелачиванием никель-алюминиевого сплава избытком горячей щелочи.

Более 80% катализаторов получают методом осаждения.

Особую группу катализаторов составляют ферменты, которые представляют собой гомогенные биологические катализаторы белковой природы, очень сложные по составу. Основными достоинствами этих катализаторов является их высокая активность (реакции, катализируемые ферментами, протекают при комнатной температуре) и стереоспецифичность, то есть способность реагировать только с одним фрагментом молекулы в реакционной смеси.

В настоящее время в промышленности «*металл /носитель»* – самый распространенный тип катализаторов. Использование носителей для закрепления активной фазы позволяет

– *увеличить дисперсность* активной фазы (чаще всего – металла), что повышает степень использования последней.

– *стабилизировать малые частицы*, т.е. предотвратить спекание их.

– *экономить* активное вещество*.*

Дисперсность *D* (по IUPAC) – это доступность атомов твердого тела, выраженная в процентах. Она определяется как отношение числа поверхностных атомов металла в единице массы катализатора *(М\*)* к общему числу атомов металла в единице массы катализатора *(М)*, т.е. *D= М\*/М.*

Так, например, в ненанесенных Pt катализаторах при размере частиц металла 1 мкм *D* равна 0,001. В нанесенных катализаторах (октаэдрические наночастицы Pt) при размере частиц 1,4 нм *D* = 0.78, а при размере 5,0 нм *D* = 0,30.

Требования, предъявляемые к веществам*,* используемым в качестве носителей активной фазы:

– химическая инертность;

– механическая прочность (устойчивость к гидродинамическим нагрузкам, к истиранию);

– стабильность в условиях реакции (он должен выдерживать перегревы до 100 оС);

– удельная поверхность – обычно желательна большая, но не всегда (гидрирование ацетилена, окисление этилена в этиленоксид);

– пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам;

– высокая теплопроводность (во избежание локальных перегревов катализатора и для обеспечения быстрого подвода или отвода тепла для экзо- и эндотермических реакций);

– доступность и дешевизна.

Носители гетерогенных катализаторов и некоторые характеристики их  Несколько слов о *современных катализаторах (дожигателях), используемых для нейтрализации выхлопных газов* (из которых нужно удалить СО – окислением, NOх – разложением, несгоревшее топливо – дожиганием), поскольку требования к носителям катализатора в этом случае повышены Известно множество катализаторов, которые могут быть использованы для этих целей – Cu, Cr, Ni, Pd, Rh. Но самой стойкой к воздействию сернистых соединений, которые образуются при сгорании содержащихся в бензине соединений серы, оказалась Pt. В дожигателе используют трёхкомпонентный катализатор, в котором Pt и Pd обеспечивают окисление CO и не-сгоревших углеводородов – CnHm, а родий ”борется” с оксидами азота (NOх Катализатор дорогой, на его долю приходится до 60% себестоимости устройства. Химические реакции, идущие в дожигателе:

CnHm+ (п+0,5m) O2 →п CO2+0,5m H2O

NOх +хCO → 0,5 N2+ хCO2 2CO+ O2 → 2CO2

Как правило, носителем в катализаторе служит керамика, обеспечивающая его механическую прочность. Нейтрализатор устанавливается в систему выпуска до глушителя или вместо него. В корпусе из нержавеющей стали располагается блок носителя с многочисленными продольными каналами – порами, на стенки которых нанесена специальная подложка толщиной 20-60 мкм с развитым микрорельефом (шероховатая). Это позволяет максимально увеличить эффективную площадь контакта каталитического покрытия с выхлопными газами – до величин около 20 тыс. м2, причем вес благородных металлов, нанесенных на подложку на этой огромной площади, составляет всего 2-3 г. Керамика сделана достаточно огнеупорной – выдерживает температуру до 800-850 °С. Но все равно при неисправности системы питания и длительной работе на переобогащенной рабочей смеси монолит может не выдержать и оплавиться – и тогда каталитический нейтрализатор выйдет из строя.

Впрочем, все шире в качестве носителей каталитического слоя используют металл. Так, например, в качестве металлического носителя берут алюминиевую фольгу, окисляют ее и получают пленку оксида на металле; затем наносят катализатор, сворачивают в рулон и помещают в глушитель. Это позволяет увеличить площадь рабочей поверхности, получить меньшее противодавление, ускорить разогрев каталитического нейтрализатора до рабочей температуры.

В дожигателях *Metalit* носителем являются тончайшие металлические соты из тонкостенного (толщиной всего 0,04 мм, а не 0,15 мм, как у керамики) листа хромоалюминиевой стали, легированной иттрием для лучшей адгезии каталитического слоя. Это позволяет

– увеличить площадь рабочей поверхности,

– получить меньшее противодавление,

– ускорить разогрев катализатора до рабочей температуры,

– расширить температурный диапазон до 1000-1050 °С.

*Способы увеличения удельной поверхности*

Как можно добиться *высокой величины удельной площади* поверхности? Есть два способа: *диспергирование и порообразование*.

*Диспергирование* - это механическое измельчение твердого тела, но не до пыли. *Порообразование -* это создание системы каналов в массивном носителе, например в катализаторах нейтрализации выхлопных газов Образование внутренних пор происходит при коагуляции частиц в процессе приготовления носителя Опыт работы с гетерогенными катализаторами позволяет сделать следующие заключения:

– более узкие поры приводят к увеличению величины поверхности.

– если размеры пор соизмеримы с размером молекул, могут возникнуть диффузионные осложнения

– развитая система пор ведет к понижению механической прочности гранул носителя.

Следовательно, удельная поверхность и пористая структура носителя должны быть оптимальными. В промышленности преимущественно используются гетерогенные каталитические процессы с твёрдыми катализаторами в виде пористых зёрен с развитой внутренней поверхностью. Каталитические свойства твёрдых катализаторов зависят, кроме состава и строения, от величины их внутренней поверхности и пористой структуры. Необходимыми этапами каталитических процессов на твёрдых катализаторах являются перенос реагирующих веществ, продуктов и тепла между потоком реакционной смеси и наружной поверхностью зёрен катализатора (внешний перенос) и перенос веществ и тепла внутри пористых зёрен катализатора (внутренний перенос). Чаще всего на работу промышленного катализатора оказывает влияние именно внутренний диффузионный перенос веществ. При недостаточной его скорости степень использования (к.п.д.) катализатора уменьшается и общая интенсивность процесса падает. Кроме того, это может приводить к уменьшению выхода неустойчивых промежуточных продуктов, способных к дальнейшим превращениям на поверхности катализатора, которые во многих случаях являются целевыми (например, в процессах неполного окисления углеводородов). Скорость диффузионного переноса внутри зёрен катализатора определяется его пористой структурой. Если реагирующие вещества находятся в газовой фазе, то для медленных реакций целесообразно применять катализатор с максимально развитой внутренней поверхностью и с порами диаметром около 1∙10-7 м, обеспечивающими необходимую скорость встречной диффузии молекул реагирующих веществ и продуктов. Для реакций, протекающих со средней скоростью (2-10 кМоль/ч на 1 м3 катализатора)*,* оптимальный диаметр пор при однороднопористой структуре соответствует длине свободного пробега молекул. При атмосферном давлении он составляет около 1∙10-7 м и по мере повышения давления уменьшается. Во многих случаях наиболее благоприятной оказывается разветвлённая разнороднопористая структура зёрен, когда к крупным *транспортным* порам прилегают мелкие поры, создающие большую внутреннюю поверхность. При атмосферном давлении переход от зёрен с однороднопористой структурой к зурнам с разветвлённой разнороднопористой структурой позволяет повысить активность единицы объёма катализатора в 3-10 раз. Развитие представлений о влиянии пористой структуры на активность и избирательность катализатора, разработка методов исследования удельной каталитической активности и пористой структуры и применение вычислительных машин для математического моделирования сложных процессов создало, как казалось в 50-70-е годы ХХ в, предпосылки для перехода от эмпирических к научно обоснованным методам разработки промышленных катализаторов.

Распределение пор по размеру в образце определяют экспериментально. Это распределение может быть очень широкое, что для катализа может быть неблагоприятно. Часто наиболее благоприятной оказывается разветвлённая разнороднопористая структура зёрен, когда к крупным *транспортным* порам прилегают мелкие поры, создающие большую внутреннюю поверхность. Активность катализатора при этом повышается в 3-10 раз.

*Методы приготовления катализаторов*

Выбор катализатора для того или иного процесса определяется, в основном, технологическими и экономическими соображениями. Однократная загрузка катализатора может стоить миллионы долларов. Для оценки эффективности катализатора необходимо знать его производительность (т.е. активность), селективность, ожидаемый срок службы, стоимость и др. А ведь нужна еще и прибыль!

Средняя норма прибыли должна составлять приблизительно треть от себестоимости продукции, которая определяется затратами на сырье (40-70%), энергозатратами (30-69%), стоимостью аппаратуры и катализатора, трудозатратами. Поэтому понятно, что необходимо создавать катализаторы максимально активные, селективные, стабильные и недорогие.

Однако встает вопрос, можно ли определить предельную цену катализаторов. Такой цены быть не может, поскольку все зависит от его технологических свойств. Так, если очень дорогой катализатор является активным, селективным и стабильным, т. е может эффективно работать длительное время, то он окажется более предпочтительным, чем дешевый, но со значительно более низкими характеристиками.

*Синтез катализаторов*

Существует много традиционных способов приготовления катализаторов, разрабатываются и новые. Для каждого класса катализаторов используются свои методы синтеза.

Вспомним, какие мы рассматривали типы катализаторов:

– металлические (микрогетерогенные и гетерогенные),

– оксидные (гетерогенные),

– кислотно-основные (гомогенные и гетерогенные),

– комплексы переходных металлов (гомогенные и гетерогенные),

– ферменты (гомогенные и гетерогенные).

*Методы приготовления металлических катализаторов*

*Металлические катализаторы* могут быть разные – это массивные металлы, сетки, чернь, наночастицы. Так,

– окисление аммиака в нитрозные газы идет на массивном Pt-Ir катализаторе;

– синтез аммиака – на железном катализаторе, полученном из магнетита;

– гидрирование жиров (тристеарата глицерина) – на никелевом катализаторе.

Выбор метода восстановления металлов из их соединений зависит от природы металла. Для легко восстанавливаемых металлов много мягких видов синтеза. Их проще всего получить из легко разлагаемых солей. Например

Температура разложения ограничивается ТТаммана, которая равна 2/3Тплавл и при которой начинается активная диффузия атомов металла.

Высокодисперсное железо на носителе из оксидов так нельзя получить поскольку оно восстанавливается при температуре, превышающей ТТаммана. Порошок железа спекается и величина Sуд получается очень маленькая, а именно 1-1,5 м2/г. Кроме водорода восстанавливать металлы можно и другими соединениями, такими как: СO, R-CHO, NaBH4, LiAlH4. Таким способом получают черни Pt, Pd:

Для всех трудно восстанавливаемых металлов нельзя получить чистую поверхность – на ней всегда есть оксиды, карбиды, нитриды.

Скелетные металлические катализаторы могут быть получены из бинарных сплавов путем выщелачивания одного из металлов. Например, очень активный Ni–Ренея получают следующим образом: берут сплав Ni+Al, т.е. сплав Ренея (Ni 50%, Al 50%, d = 0,1-1,25 мм) и выщелачивают алюминий обработкой сплава раствором щелочи. Никель получается в виде высокодисперсного черного порошка: частицы *d* = 0,1-1,25 мм, *Sуд* достигает 100 м2/г, размер пор 10 нм. На поверхности никеля содержится много сорбированного водорода, поэтому катализатор.

пирофорен; хранят его под слоем воды или этанола. При применении катализатора следует помнить, что полное испарение жидкости может привести к загоранию его на воздухе.

Этот катализатор применяют в гидрировании растительных масел. Регенерируется он плохо.

Скелетный катализатор никель по Багу получают – из сплава Ni (27%) и Al (73%), причем первоначально удаляют всего 10% Al. После выщелачивания получают катализатор, содержащий 30% Ni и 70% Al. При снижении активности этот катализатор активируют, проводя дополнительное выщелачивание. Оксиды переходных металлов (Cr, Mo, W, V, Ta, Ti, Zr) восстанавливаются водородом в более жестких условиях – нужна Т>1000 оС, т.е. выше ТТаммана и это не подходит. Поэтому используют другие пути. Например, восстановление металлов из их соединений:

– разложение оксалата железа при нагревании

– разложение карбонилов

– а также других соединений, например π-комплекса бисбензолхрома

Для получения таких металлов используют и различные физические методы:

1. Лазерная абляция – в вакууме под воздействием лазерного луча, направленного на поверхность металла, происходит испарение его (к тому же это еще и метод очистка поверхности) и образуется дисперсия металла в газе. Этим способом получают миллиграммовые количества распыленного металла.

2. *Электрический взрыв* – разрушение и распыление металла при прохождении через него импульса тока большой плотности, более 104 А/мм2 (т.е. в результате короткого замыкания или разряда конденсатора высокой ёмкости). Получают порошок с диаметром частиц <0,1 мм, которые имеют сферическую форму (граммовые количества). 3. Электроконденсация – при возникновении вольтовой дуги между двумя электродами, частицы металла конденсируются в жидкость (граммовые количества). Получают золь металла в жидкости (граммовые количества). Если металл реагирует с жидкой фазой, то могут образоваться оксиды (в воде), карбиды (в углеводородах).

4. Металлопаровой синтез (криосинтез). В вакуумированный реактор напускают пары органического соединения (ОС), которые конденсируются на стенках, охлаждаемых жидким азотом. Затем испаряют металл (нагревая проволоку из него электрическим током); при этом летят в основном (98%) одиночные атомы. Пары ОС и испаренные атомы металла соконденсируются на замороженной органической матрице в виде «шубы». Потом охлаждение снимают, замороженный золь тает, и получается жидкий золь. Растворитель удаляют при нагревании. Если металл реагирует с растворителем, могут об-разуваться металлоорганические соединения, например Cr(С6Н6)2. Иногда получают коллоидный раствор металла (например, в гексане). Этим методом получают граммовые количества распыленного металла. *Методы приготовления нанесенных катализаторов*

Для приготовления нанесенных катализаторов используют различные способы:

– осаждение (соосаждение)

– пропитка

– адсорбционное нанесение

– ионный обмен

– смешение

– сплавление и др. с последующей сушкой катализатора, прокаливанием, восстановлением и активацией. Метод пропитки (принудительная адсорбция) заключается в том, что пористый носитель пропитывают раствором легко разлагаемой соли переходного металла с последующей сушкой и прокаливанием.

А как определить необходимый объем раствора? Ведь если будет избыток раствора, то мы не сможем определить точную концентрацию нанесенной соли. Поэтому проводят пропитку по влагоёмкости, т.е. объем раствора должен быть равен или меньше объема пор носителя. Объем пор носителя определяют по количеству воды, которая полностью поглощается носителем.

Так получат нанесенные металлические катализаторы. При этом обычно используют в качестве носителей Al2O3, SiO2, Cакт,, полимеры и др.; активные металлы Pt, Pd, Ni. Следует подчеркнуть, что при таком способе получения катализатора активный металл всегда остается на поверхности носителя

*Метод осаждения* состоит в осаждении гидроксида переходного металла на суспензию носителя в ходе гидролиза соли. В качестве гидролизующих соединений могут использоваться мочевина и аммиачная вода.

*Метод соосаждения*, предусматривает одновременное осаждение соединений переходного металла и материала носителя с последующей сушкой и прокаливанием.

Примеры:

1. Катализатор Ni/Al2O3

Берут двухкомпонентный раствор легко разлагаемых солей Ni(NO3)2 и Al(NO3)3 и осаждают соответствующие гидроксиды, например, раствором щелочи:

Полученный этим способом катализатор будет дороже, чем полученный по описанной выше методике, так как часть металла содержится в объеме катализатора и оказывается недоступной для реагентов.

2. Pt/ Al2O3-хSiO2 (на алюмосиликате)

Берут рассчитанные объемы водных растворов NaAlO2+NaOH (1), [Pt(NH3)4]Cl2 (2) и Na2SiO3·9H2O (3). Растворы 1 и 2 сливают вместе, после чего добавляют раствор 3 и кипятят с обратным холодильником несколько часов

*Метод ионного обмена* заключается в том, что имеющиеся на поверхности алюмосиликатов подвижные протоны обмениваются на другие катионы, например в цеолитах.

*Синтез оксидных и смешанных катализаторов*

*Разложение нитратов* – один из наиболее распространенных способов получения оксидов. Например,

*Золь-гель метод* (гидролитическая поликонденсация) – это метод получения материалов, в том числе и наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в исходном растворе.

Рассмотрим синтез силикагеля

*На первой стадии* получается золь из раствора силиката натрия под действием соляной кислоты, осаждается гидроксид кремния и образуется золь кремниевой кислоты:

Na2SiO3 + 2 HCl = H2SiO3 + 2 NaCl

*Вторая стадия* – это превращение золя H2SiO3 в гель в результате формирования пространственной сетки.

Золь-гель метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологической схемой синтеза. Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты материалов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на еѐ достижение. Становится возможным получение данным методом материалов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз. *Метод молекулярного наслаивания*. Силикагель, кроме того, что он является традиционным носителем, хорош еще и тем, что на нем можно проводить различные реакции для получения катализаторов методом *молекулярного наслаивания*. Этот метод заключается в том, что активная фаза катализатора наносится на поверхность носителя и закрепляется на ней не физически, как мы рассматривали ранее, а при непосредственном его химическом уча-сити формируется слой каталитически активной фазы. Так, на силикагеле путем последовательных реакций ковалентной прививки TiCl4 и гидролиза связей Ti–Cl наращивают слой TiO2.

*Гидротермальный синтез катализаторов.* Алюмосиликатные катализаторы могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Если получать алюмосиликаты соосаждением, то они будут аморфными. Интерес же представляют цеолиты, т.е. кристаллические алюмосиликаты. Оказывается, их можно получить из аморфных, используя *гидротермальные процессы.*

Гидротермальные процессы (от греч. *hydor*-вода и *therme*-тепло) – это, получение кристаллических неорганических веществ (гидротермальный синтез), перекристаллизация или выращивание монокристаллов в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах, т.е. в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах свыше 100 оС и давлениях выше 1 атм. Эти процессы основаны на способности воды и водных растворов растворять при высоких температуре (до 500 оС) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, некоторые оксиды, силикаты, сульфиды и др. Существуют два технологических способа гидротермального синтеза. По первому – исходные реагенты растворяются, взаимодействуют между собой и образуют новые соединения в одной емкости. Если при растворении реагенты не взаимодействуют, применяют второй способ – растворы каждого из реагентов готовят в отдельных аппаратах, а собственно синтез происходит при смешении этих растворов; при этом часто достигается 100%-ное превращение исходных компонентов в конечный кристаллический продукт. Синтез осуществляют в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуру и давление в течение длительного времени. Проведение гидротермального синтеза возможно как при температуре и давлении ниже критической точки для данного растворителя, выше которой исчезают различия между жидкостью и паром, так и в сверхкритических условиях.

Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества.

Гидротермальными методами в промышленности получают большое число соединений, например: SiO2, NaNdSi6O14, CaSiO3, GeO2, NdP5O14, HgS, ZnS, PbS (Преимущества катализаторов, полученных методом гидротермального синтеза, состоит в том, что модифицирование их осуществляется на стадии синтеза, а в качестве модифицирующих элементов используют наноразмерные частицы различных металлов, получаемые методом электрического взрыва проводников и газофазным синтезом. Кроме того, катализаторы не содержат драгоценных и тяжелых металлов, значительно дешевле платиновых катализаторов риформинга. Они не чувствительны к повышенному содержанию серы, не требуют стадии гидроочистки сырья от серы и азотсодержащих соединений, обладают высокой активностью и селективностью в превращении углеводородных смесей и метанола. Метод темплатного синтеза

Метод темплатного синтеза используется для получения мезопористых катализаторов. Суть метода состоит в том, что на стадии формирования геля вводят темплат (шаблон), с помощью которого и формируют пористую структуру.

Формирование исходной формы для получения мезопористого материала происходит вокруг структурированных мицелл темплата, которым служит поверхностно-активное вещество (ПАВ). Так, в растворе при определенной концентрации ПАВ образует сферические мицеллы, при повышении концентрации мицеллы переходят в цилиндрические, которые затем образуют гексагональную или кубическую упаковку.

Затем к раствору с такой концентрацией ПАВ добавляют растворы соединений кремния и алюминия (или только кремния) с последующим их гидролизом и осаждением гидроксидов. Выпавший осадок гидроксида закрепляется на мицеллах определенным образом, образуя пористую структуру, внутренний объем которой заполнен молекулами ПАВ.

После застывания геля для того, чтобы получить материал, обладающий большой удельной поверхностью и большим объемом пор, шаблон убирают. ПАВ (например, цетилтриметиламмоний бромид – бромид ЦТМА) удаляется путём экстракции растворителем или прокаливания на воздухе при температуре 450-550 оС. В итоге получаются необходимые мезопористые структуры.

Природа ПАВ, его концентрация в растворе, соотношение между количеством ПАВ и количеством кремния или алюминия, условия синтеза, влияют на свойства получаемых материалов. Так, от длины цепи углеводородного радикала молекулы ПАВ зависит диаметр образующихся мицелл, и, следовательно, диаметр и объем пор, а также величина удельной поверхности такой структуры. Полученные таким образом мезопористые силикаты и алюмосиликаты обладают высокой термической устойчивостью (выдерживают температуры до 550 оС без значительного разрушения структуры), большим объёмом пор (до 0,7 см3/г) и развитой удельной поверхностью (до 1100 м2/г).

Недостатком таких катализаторов являются высокая стоимость, малая механическая прочность и низкая устойчивость в атмосфере горячего водяного пара. *Метод молекулярного импринтинга*

*Молекулярный импринтинг* (англ. molecular imprinting) – это метод получения «*молекулярных отпечатков*», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-*шаблонов* (*темплатов)*. Он используется для получения высокоселективных сорбентов и катализаторов, структурно настраиваемых на целевой сорбат или реагент на наноуровне. При этом распознавание становится возможным благодаря присутствию в таких материалах участков, способных к *специфическому (комплементарному*) взаимодействию с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие участка молекуле-шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона.

Метод получения катализаторов с молекулярными отпечатками включает три этапа.

На первом этапе смесь функциональных мономеров и молекулярный шаблон смешивают в подходящем растворителе до начала реакции. При этом происходит так называемая предорганизация – образование устойчивого «предполимеризационного» комплекса молекул мономеров и вещества-шаблона, благодаря которому молекулы мономеров определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы шаблона.

На втором этапе происходит реакция, и в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой, содержащий молекулу-шаблон.

На третьем этапе удаляют молекулярный шаблон из полимерной сетки. Для этого полученный полимер обрабатывают растворителем, сушат, измельчают, просеивают до нужного размера частиц и в результате в материале образуются полости (поры) — трехмерные (объемные) отпечатки, которые в идеале способны к специфическим взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В зависимости от типа связи (ковалентная или нековалентная) между молекулами исходного реагента и шаблона различают ковалентный и нековалентный импринтинг.Синтез катализаторов – интенсивно развивающаяся область каталитической химии. Разрабатываются новые подходы и методы получения катализаторов совершенно новые типы катализаторов, а также новые способы осуществления каталитических реакций.

Ранее мы рассмотрели традиционные (классические) методы приготовления катализаторов, и некоторые другие, ставшие уже привычными. Рассмотрим некоторые сравнительно новые направления в катализе в целом.

*Другие актуальные направления развития*

*каталитической химии*

Среди других актуальных направлений развития каталитической химии, связанных со способами осуществления каталитических реакций, следует отметить три сравнительно новых типа катализа: *мембранный, межфазный и бифазный.* Первые два были разработаны во второй половине ХХ в., последний в конце 1990-х годов ХХ в. *Мембранный катализ*

*Мембранный катализ* основан на избирательном переносе через катализатор, как через мембрану, одного из веществ, участвующих в реакции. Мембраной (т.е. мембранным катализатором) может служить либо сам катализатор или какой-либо пористый материал с нанесенным на него каталитически активным веществом. *Монолитные мембранные катализаторы* (ММК) обычно представляют собой металлическую фольгу или тонкостенную трубку. Для реакций с участием водорода ММК служат Pd и его сплавы, с участием Ag. При этом водород или кислород, пропускаемые с одной стороны ММК, проникают через катализатор в атомарной форме, активной для присоединения к молекулам, адсорбированным на противоположной поверхности катализатора. В результате этого увеличивается общая скорость реакций, возрастает селективность катализатора в реакциях образования продуктов неполного гидрирования или окисления. Пористые мембранные катализаторы (ПМК) обычно представляют собой пористые пластины или трубки, у которых поверхностный слой или весь объем каталитически активен. В отличие от монолитных катализаторов, они не обеспечивают подведения атомарного реагента в зону реакции, но позволяют подавать большие количества газообразного реагента или более равномерно распределять его в жидком.

Преимущество мембранного катализа перед обычным обусловлено также избирательным переносом энергии, необходимой для реакции. Если реакция на одной из поверхностей катализатора сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы, то на другой поверхности становится возможной реакция с возрастанием энергии Гиббса. Кроме того, перенос тепла, которое выделяется при экзотермическом присоединении Н2, протекающем на одной поверхности катализатора, облегчает проведение на другой его стороне сопряженной эндотермической реакции дегидрирования без сложных теплообменных устройств. Так, сопряжение дегидрирования нафтенов или олефинов с гидродеалкилированием гомологов бензола на ММК повышает скорости обеих реакций и выходы целевых продуктов по сравнению с теми, которые наблюдаются при раздельном их осуществлении.

Межфазный катализ

Межфазным катализом (МФК) называют ускорение реакций между химическими соединениями, находящимися в различных фазах. Как правило, это реакции между солями, растворенными в воде или присутствующими в твёрдом состоянии, с одной стороны, и веществами, растворенными в органической фазе, − с другой, т.е. процесс, идущий в гетерогенных условиях. В отсутствие катализатора такие реакции обычно протекают медленно и неэффективны или не происходят вообще. Использование перемешивания не дает желаемого эффекта.

МФК позволяет решить проблему избирательной растворимости и реакционной способности реагентов, он делает возможными или ускоряет реакции в малополярных растворителях между ионными соединениями и органическими (не растворимыми в воде) веществами.

В качестве катализаторов (переносчиков) в системах «жидкость – жидкость» используют четвертичные аммониевые, фосфониевые или арсониевые соли, а в системах «жидкость – твердое тело» – макроциклические комплексоны: краун-полиэфиры, криптанды и пр. Наибольшее распространение получили катализаторы межфазного переноса такие как: тетрабутиламмоний иодид (ТБАИ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетрабутиламмоний бисульфат (ТБАБС, "катализатор Брэндстрема"), бензилтриэтиламмоний хлорид (ТЭБАХ, "катализатор Макоши"), триоктилметиламмоний хлорид (ТО-МАХ, "катализатор Старкса").

Основная функция катализатора состоит в переносе анионов реагирующей соли в органическую фазу в форме ионных пар. В апротонных растворителях они фактически не сольватированы и ничем не экранированы (за исключением, может быть, их противоионов) и, следовательно, обладают высокой реакционной способностью.

Из этого ясно, что *МФК* имеет значительные преимущества по сравнению с общепринятыми методами:

− не требуются дорогостоящие безводные или апротонные растворители;

− обеспечиваются более высокие скорости реакций и/или более низкие температуры реакций;

− во многих случаях можно использовать более простое оборудование;

− вместо алкоголятов, амида натрия, гидрида натрия или металлического натрия можно использовать водные растворы гидроксидов щелочных металлов.

Кроме того, имеются еще и особые преимущества, например: возможность осуществления реакций, которые не идут в других условиях; изменение селективности; более высокие выходы в результате подавления побочных реакций. Бифазный катализ

Бифазный катализ – сравнительно новый тип осуществления каталитических реакций, разработанный на рубеже ХХ и ХХI вв.

В большинстве промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Достижения последних лет в химии расплавов смесей органических и неорганических солей, которые принято называть "ионными жидкостями" или «низкотемпературными расплавами солей", могут частично решить упомянутые выше проблемы. Новый класс жидкостей, а именно ионные жидкости, был открыт в конце ХIХ в. Первая публикация вышла в 1888 г. В ней С.Габриэль сообщал о нитрате этаноламмония, который имеет температуру плавления 52.55 °C[. В 1914 г. П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления ниже комнатной: нитрат этиламмония [EtNH3]+ [NO3]., который имеет температуру плавления 12 °C. После этого ионные жидкости на время были забыты и считались лишь лабораторным курьёзом. В 1951 г. Ф. Харли получил ионные жидкости из хлороалюминатов, которые использовал для электроосаждения алюминия. В 1981 г. хлороалюминаты впервые были использованы как растворители и катализаторы одновременно, для проведения реакции Фриделя — Крафтса. В 1990 г. нобелевский лауреат И. Шовен применил ионные жидкости для двухфазового катализа. В этом же году Р. Остерйонг использовал ионные жидкости для полимеризации этилена при участии катализатора Циглера-Натта. Прорыв в исследовании наступил в 1992 г., когда Дж. Вилкес и М. Заворотко сообщили о получении первых ионных жидкостей, устойчивых к воздуху и влаге — солей имидазолия с анионами [BF4]− и MeCO2−.Большинство известных жидкостей являются молекулярными. Это означает, что независимо от того полярные они или неполярные – они состоят из молекул. В отличие от молекулярных жидкостей, независимо от степени диссоциации, ионные жидкости состоят, в основном, из ионов. Свойства и поведение таких жидкостей при использовании их в качестве растворителей или катализаторов (каталитических сред) сильно отличаются от свойств молекулярных жидкостей.

Ионные жидкости, содержащие четвертичный катион аммония или фосфония (например, R4N+, R2C6H5N+ и др.) и анион (Cl-, SO42-, BF4- и др.) – нелетучие и сильнополярные соединения, в жидком состоянии они диссоциированы. Температура плавления их ниже 100 оС, давление пара ~0. Вначале кислые ионные жидкости рассматривали как эффективные катализаторы Фриделя-Крафтса, в то время как расплавы фосфониевых галогенидов успешно использовали для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом кольце. В дальнейшем было показано, что ионные жидкости являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование и др. *Катализ в среде сверхкритических растворителей*

Возможность использования воды в сверхкритическом состоянии была упомянута в описании гидротермального метода синтеза катализаторов. В последние годы получили распространение исследования каталитических реакций в среде сверхкритических растворителей, прежде всего в среде углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии Применение СК-СО2 в качестве растворителя имеет следующие преимущества:

− отлично смешивается с водородом

− физиологически не вызывает опасений, стерилен и бактериостатичен;

− негорюч и не является взрывчатым веществом, следовательно, в технологическом цикле нет необходимости в специальных устройствах против возгорания и взрыва;

− безопасен для окружающей среды, не дает сточных вод и отработанных растворителей, тем самым, исключая обычные дополнительные расходы;

− для производственных целей может быть получен в больших количествах, запасы его в сжиженной форме является показателем уровня техники.

Ожидается, что все это, с одной стороны, может привести к повышению активности и селективности катализаторов, с другой – к сбережению окружающей среды, поскольку в процессе не используются органические растворители и даже вода. Переход к «умным» и полифункциональным катализаторам

«Умные» катализаторы это металлокомплексные катализаторы, в которых металлокомплекс связан с молекулой олигомера.

Преимущество таких катализаторов состоит в том, что их растворимость в реакционной среде меняется с температурой: при температуре реакции – они растворимы, т.е. работают как гомогенные катализаторы, а при снижении температуры растворимость уменьшается и они выпадают в осадок, т.е. приобретают преимущества гетерогенных катализаторов

Наблюдается тенденция перехода от однокомпонентных катализаторов простого состава к сложным многокомпонентным и полифункциональным. Последние имеют на поверхности участки, различающиеся по характеру каталитического действия. На полифункциональных катализаторах в одном аппарате за один проход реакционной смеси осуществляется ряд последовательных химических превращений и часто, особенно в случае неустойчивости промежуточных веществ, достигается лучший выход целевого продукта по сравнению с раздельным проведением процесса с помощью монофункциональных катализаторов. Полифункциональными являются, например, катализатор Лебедева для получения дивинила из этилового спирта, алюмоплатиновый катализатор для производства высокооктановых бензинов и др.

Объём мирового производства катализаторов составляет не менее 200 тыс. т/год; выпускается около 250 основных типов катализаторов, каждый тип включает ряд разновидностей. Между однородными по назначению катализаторами, производимыми в различных странах или разными фирмами, имеются определённые различия, особенно между катализаторами новых процессов. Повсеместно наблюдается концентрация производства катализаторов. Создаются крупные катализаторные фабрики и цехи, позволяющие улучшить качество продукции, механизировать и автоматизировать производство, а сами катализаторы, производившиеся ранее только для потребления внутри предприятий, стали поступать как товарные продукты на внутренние и международные рынки.

ЛИТЕРАТУРА

основная

1. **Боресков Г.К. - Гетерогенный катализ. Москва: Наука,1988.**

дополнительная

1. Боресков Г.К. - В кн.: Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1970, с. 5-15.
2. Некоторые катализаторы и каталитические процессы Института катализа. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975, с. 3-7.
3. Hegedus L.L., Summers J.C., Schlatter J.C., Baron K. - J. Catal., 1979, vol. 56, №3, p. 321-335.
4. Neimark A.V., Kheifez L.J., Fenelonov V.B. - Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1981, vol. 20, p. 439-450.
5. Кациобашвили Я.Р., Кускова Ю.С., Левицкий Э.А., Романовский Б.В. - Хим. пром-ть, 1962, №1, с.26-30.
6. <http://www.univer.omsk.su/omsk-old/Edu/kataliz/index.html>