**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.**

*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 реакции 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



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.