**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.**

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 катализатораспециальных 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.