

**HETEROGENEOUS
CATALYSIS IN
PRACTICE**

Charles N. Satterfield

Professor of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology

McGraw-Hill Book Company
New York St. Louis San Francisco Auckland Bogotá Hamburg
Johannesburg London Madrid Mexico Montreal New Delhi
Panama Paris São Paulo Singapore Sydney Tokyo Toronto

Ч. СЕТТЕРФИЛД

**ПРАКТИЧЕСКИЙ
КУРС ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛИЗА**

Перевод с английского
доктора хим. наук *А. Л. Клячко*,
доктора хим. наук *В. А. Швеца*

Москва «Мир» 1984

ББК 24.5
С45
УДК 542.971.3

Сеттерфилд Ч.

С45 Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ.— М.: Мир, 1984. — 520 с., ил.

В книге известного ученого США в лаконичной форме изложены обширные данные о гетерогенном катализе, основных типах катализаторов, имеющих промышленное значение, крупнотоннажных каталитических процессах. Ценным приложением являются 75 задач, в которых читателю предоставляется возможность дать свою интерпретацию результатов определенного экспериментального исследования, оценить степень значимости катализаторов, эффектов и т. д.

Для химиков широкого профиля — работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, студентов химико-технологических вузов.

С 1805000000-268
041(01)-84 106-84, ч. 1

ББК 24.5
547

Редакция литературы по химии

Чарльз Сеттерфилд

ПРАКТИЧЕСКИЙ КУРС ГЕТЕРОГЕНННОГО КАТАЛИЗА

Ст. научный редактор Р. И. Краснова. Мл. научный редактор Н. С. Ермилова.
Художник Е. Самойлов. Художественный редактор М. И. Кузьмина.
Технический редактор И. И. Борисова. Корректор М. А. Смирнова.

ИБ № 3481

Сдано в набор 16.07.83. Подписано к печати 19.08.84. Формат 60 × 90 д. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. 16,25 бум. л. Мел. печ. л. 32,50. Уч.-изд. л. 31,05. Усл. кр. отг. 32,58. Ил. № 3,288. Тираж 3300 экз. Зак. № 352. Цена 7 р. 40 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». 129820, Москва, И-110. ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград. Пролетарий переулок, 6.

© 1980 by McGraw-Hill, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ

Как известно, каталитические реакции лежат в основе современных процессов переработки нефтяного сырья и играют важную роль в синтезе большого числа органических и неорганических продуктов. Возрастающая потребность в моторных топливах и в углеводородном сырье при необходимости строгой экономии энергии и сырья и борьбы с экологическими нарушениями ставит перед химиками новые задачи на ближайшие годы, решение которых невозможно без внедрения новых эффективных и селективных катализаторов.

Работа над усовершенствованием технологических процессов под силу только химикам высокой квалификации. Современный катализ и каталитические процессы изучаются комплексно, во взаимосвязи с многими другими науками, и специалисты, в особенности молодежь, должны уметь не только четко ориентироваться в закономерностях каталитических превращений различных соединений, но и знать возможности физических методов исследования. Поэтому воспитание кадров каталитиков невозможно без выпуска литературы, отражающей новейшие достижения теории и практики катализа. Трудности создания хорошего учебника по катализу очевидны, поскольку требуется систематизировать огромный фактический материал и отобрать из многочисленных работ только то, что имеет прямое отношение к исследованию промышленных катализаторов.

Книга «Практический курс гетерогенного катализа» написана профессором Массачусетского технологического института Чарльзом Сеттерфилдом, известным специалистом в области макрокинетике гетерогенных каталитических реакций. В нашей стране в 1976 г. была выпущена монография Сеттерфилда*, получившая положительную оценку советских читателей. В предисловии к данной книге автор пишет, что она была задумана им как вводный курс, который должен подготовить молодого специалиста к самостоятельной работе в области катализа. Нельзя не согласиться с мнением автора, что ценность любого вводного курса тем выше, чем меньше его объем.

* Сеттерфилд Ч. Массопередача в гетерогенном катализе. Пер. с англ.— М.: Химия, 1976.

Сеттерфилду удалось кратко, часто почти конспективно, охватить практически все аспекты современного катализа, не прибегая к излишнему упрощению излагаемого материала. В книге ясно показана последовательность протеканий реакций и в доступной форме продемонстрировано аппаратное оформление промышленных процессов. Тщательно подобранный иллюстративный материал дает конкретное представление о реальных масштабах каталитических процессов. Фундаментальные сведения, необходимые для усвоения основ катализа, удачно сочетаются с результатами новейших исследований, опубликованными в периодической литературе.

Мы надеемся, что книга окажется полезной как для опытных химиков, так и для молодых исследователей, делающих в катализе первые шаги.

Х. М. Миначев

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В последние годы в связи с расширением использования катализа в различных промышленных процессах началось интенсивное изучение твердых катализаторов и ускоряемых ими процессов. Соответствующие работы ведутся отдельными исследователями и группами ученых, объединяющих специалистов самых различных областей химии, физики твердого тела и физики поверхности, металлургии и химической технологии.

Те, кто только приступают к изучению катализа, могут на первых порах растеряться, что, в сущности, и неумудрено, поскольку им придется иметь дело с огромным количеством, по-видимому, важных, но чисто эмпирических данных, перемешанных с, вероятно, тоже важными теориями. В принципе такое положение дел вполне объяснимо, поскольку практикам гетерогенного катализа приходится регулировать скорости и направление химических реакций, механизм которых известен лишь в самых общих чертах, а катализаторами служат сложные твердые вещества, очень мало изученные и содержащие различные элементы периодической системы. Поэтому знакомство с катализом полезно начать с общего обзора, который поможет составить общее представление о предмете. Предлагаемая вниманию читателей книга и задумана как такой обзор. Предназначена она химикам, химикам-технологам и всем тем, кто хотел бы ознакомиться с гетерогенным катализом. Слово «практический», вынесенное в название книги, предупреждает читателя, что основное внимание в ней уделяется катализаторам и реакциям, применяемым в крупнотоннажных промышленных процессах при давлении, температуре и времени контакта, используемых на практике. Теории как таковые в этом обзоре не отвергаются, однако уделяемое им внимание соответствует тому, насколько успешно они выдержали испытание временем и насколько велико их практическое значение.

Ценность любого вводного пособия до некоторой степени обратно пропорциональна его объему, поэтому мы пытались изложить лишь самую суть, стараясь, однако, избежать излишнего упрощения. Хочется надеяться, что это нам удалось. В книге не рассматриваются реакции полимеризации, фотокатализ и

электрокатализ ввиду их весьма специфичной природы. Опыт показывает, что очень часто методика лабораторного исследования промышленных катализаторов недостаточно отработана. Поэтому в гл. II содержится ряд рекомендаций по постановке экспериментов и интерпретации полученных результатов. Приложение А поможет ориентироваться в обширнейшей литературе, посвященной катализу. В приложении Б приведены задачи, с помощью которых читатель, будь то студент, ученый или инженер, сможет проверить свои знания. Большинство задач основано на экспериментальных данных или описывает ситуации, встречающиеся на практике. Задачи расположены в таком порядке, чтобы их содержание хотя бы приблизительно соответствовало расположению материала в книге, поскольку точного соответствия добиться практически невозможно.

Автор чувствует себя в долгу перед бесчисленным множеством помощников и приносит всем сердечную благодарность. Эта книга выросла из заметок, которые я начал делать 15 лет назад для использования в курсе катализа, предназначенном для студентов, изучающих химическую технологию. Расширенный и исправленный вариант был позже использован при чтении подробных курсов промышленной химии, и я воспользовался многочисленными советами и замечаниями как студентов-новичков, так и опытных практиков. Среди тех, кто помогал мне своими советами и замечаниями, были Георг Хафф, мл., Вильям Линн, Джон Лонгвелл, Вильям Маногью, Мишель Серно, Джон Зинфельд, Притиндер Вирк, Джеймс Вей и Джеймс Вейхер. Я также благодарен Крейгу Абернети за тщательную перепечатку рукописи. Особую признательность я хочу выразить моей жене Эни за постоянную помощь в работе.

Ч. Н. Сеттерфилд

ВВЕДЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Представление о катализе как о методе регулирования скорости и направления химических реакций вошло в науку и технику с тех пор, как Берцелиус в 1835 г. обобщил многочисленные, на первый взгляд противоречивые наблюдения над химическими превращениями, приписав их действию «каталитической силы», и ввел термин *катализ* для обозначения «разложения тел» под действием этой силы. Приблизительно в то же время Митчерлих ввел термин *контактное действие* для аналогичных явлений. С тех пор представления о сущности катализа и механизме каталитического действия непрерывно совершенствовались, чему способствовало огромное значение катализа для развития промышленности. Чтобы представить себе это значение, достаточно ознакомиться с разнообразием каталитических процессов, используемых в современных химической и нефтеперерабатывающей промышленности. В большинстве из этих процессов используются твердые катализаторы, и понимание катализа представляет существенный интерес для химиков и технологов как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Для практики катализ — это прежде всего технология, связанная с такими областями науки, как органическая химия, химия поверхности, химическая кинетика, термодинамика, физика твердого тела и физическая металлургия. Единой теории катализа не существует, и часто одному и тому же факту можно найти несколько объяснений, причем не обязательно взаимодействующих.

Основная предпосылка для понимания катализа состоит в том, что при протекании каталитической реакции происходит адсорбция (почти всегда хемосорбция) одного или нескольких реактантов на поверхности, перераспределение связей и десорбция продуктов. Все теории катализа можно разделить на три группы:

1. *Геометрические теории* придают особое значение соответствию между геометрической конфигурацией активных атомов на поверхности катализатора и расположением атомов в той части реагирующей молекулы, которая при адсорбции взаимодействует с катализатором. Эту часть молекулы иногда назы-

вают *индексной группой*. Полезность такого подхода ограничена в связи с тем, что изменить геометрическое расположение атомов на поверхности катализатора, не меняя при этом какие-либо другие его свойства, очень трудно. Изучение скоростей реакций на различных кристаллических гранях металлов показало, что скорости действительно зависят от геометрии расположения атомов. Введение дефектов путем холодной прокатки металлических пластинок, дробления или радиоактивной бомбардировки, как выяснилось, может значительно изменить скорость реакции, если температура реакции достаточно низкая и быстрый отжиг дефектов или перестройка структуры в более стабильную конфигурацию исключены.

Геометрический подход позволил установить следующий важный факт: селективность в случае конкурирующих реакций может существенно меняться в зависимости от числа и расположения центров. Это привело к развитию представлений об «ансамблях», или специфических группировках атомов на поверхности катализатора, и о *структурной чувствительности* реакций, скорости которых зависят от размера частиц катализатора, возможности образования сплавов и других факторов (гл. 6).

2. *Электронные теории* исходят из того, что при хемосорбции искажается или смещается электронное облако, и пытаются объяснить активность электронными свойствами катализатора, которые можно выразить через электронную структуру твердого тела или через строение орбиталей отдельных атомов. В электронной теории катализа Волькенштейна [1] постулируется, что скорость реакции регулируется всей массой имеющихся в катализаторе нелокализованных носителей заряда — электронов или дырок. При этом хемосорбция связана с электронными свойствами катализатора, например с легкостью удаления электрона из решетки или его введения в решетку, которые можно предсказать для металлов и полупроводников, исходя из зонной теории.

Этот подход был очень популярен в 50-х годах, однако теперь его считают слишком общим и чаще всего недостаточным или вообще неприменимым. Позже значительно больше внимания стали уделять свойствам отдельных атомов в твердом теле и влиянию на их электронные свойства ближайшего окружения. Во многих случаях трудно разграничить влияние геометрических факторов и локальных электронных эффектов, относительное значение которых, по-видимому, может меняться в широких пределах.

3. Описанные выше две группы теории основаны преимущественно на физическом подходе: катализатор рассматривается как практически не изменяющееся вещество, способное превра-

щать реагент в продукт. Однако существует и другой подход — *химический*. В этом случае катализатор рассматривается как участник реакции, который образует с реагентом нестабильный поверхностный переходный комплекс. Этот комплекс разлагается с образованием конечных продуктов, а катализатор возвращается в свое исходное состояние. Предполагается, что скорости этих процессов и образующиеся структуры подчиняются обычным законам химии. Если энергия образования нестабильного промежуточного соединения мала, сродство между катализатором и реагентами должно быть слабым и общая скорость лимитируется скоростью образования промежуточного соединения. Если же энергия образования промежуточного соединения высока, соединение это стабильно и скорость реакции лимитируется скоростью его распада.

В результате можно предположить, что максимальная скорость наблюдается при не слишком прочной и не слишком слабой связи между адсорбированным комплексом и поверхностью катализатора. Эта концепция, несомненно, полезна, но использование ее ограничено, поскольку энергетика процессов обычно неизвестна, промежуточных соединений часто образуется несколько и чаще приходится иметь дело с селективностью, а не с активностью как таковой.

С течением времени влияние перечисленных групп теорий сильно менялось. В 1918 г. Сабатье [2] обобщил результаты проведенных им основополагающих работ в книге «Катализ в органической химии», где подчеркнул значение химического подхода. В последующие десятилетия под влиянием *мультиплетной теории* Баландина [3] внимание привлекли геометрические теории, хотя объяснить причины изменения каталитической активности*, оперируя только геометрическими факторами, по-видимому, не представляется возможным. В 50-е годы свойства катализаторов начали рассматривать главным образом в свете представлений химии твердых тел, что было связано с бурным развитием теории полупроводников и электроники, а также с доступностью сверхчистых веществ, в которые можно вводить контролируемые количества известных добавок. Однако толкование каталитических явлений на основе представлений электронных теорий обычно было неоднозначным, и в последние годы вновь стал доминировать химический подход, тем более что благодаря быстрому развитию различных физико-химических методов исследования природа и поведение хемосорбированных частиц к тому времени были изучены более глубоко.

* Следует отметить, что мультиплетная теория катализа рассматривает не только геометрические, но и энергетические факторы. — *Прим. перев.*

Желательно, чтобы каталитическую активность можно было бы связать с определенными специфическими свойствами поверхности катализатора, поскольку в этом случае могут оказаться полезными как физический, так и химический подходы, которые, несомненно, взаимосвязаны. Однако для успешного поиска новых, более эффективных катализаторов и понимания механизма их действия следует отдать предпочтение химическому подходу, который позволяет использовать для объяснения каталитического поведения обширные знания, накопленные при изучении химических реакций. В то же время пока не получен ответ на основной вопрос: каким образом структура поверхности твердого катализатора вызывает адсорбцию реагентов, перераспределение связей и десорбцию продуктов? «Хорошего» катализатора как такового не существует. Вещество может быть или не быть хорошим катализатором только по отношению к определенной реакции.

Каталитические процессы, представляющие практический интерес, протекают главным образом при температурах от 20 до 500°C*. При температурах ниже комнатной большинство наиболее важных каталитических реакций идет слишком медленно, кроме того, поддерживать такую температуру можно только при помощи принудительного охлаждения, а это значительно удорожает технологию. При температурах выше приблизительно 500°C трудно добиться селективности, если только получаемый продукт не отличается чрезвычайной стабильностью.

Химик-технолог должен представлять себе логическую схему теории и возможные области ее применения, с тем чтобы не тратить напрасно время на заведомо бесплодные поиски. Инженер-технолог интересуется главным образом *действием* катализатора, т. е. как изменятся скорость и направление реакции при изменении состава катализатора или состава сырья, изменении давления, температуры, степени рециркуляции и длительности реакции. Он (или она) должен знать, как вводить катализатор в реакцию, какие яды могут попасть на катализатор из других частей системы и как защищать от них катализатор. Промышленные катализаторы обычно имеют сложный состав и обладают высокой активностью, они должны быть механически

* Наиболее важные исключения — реакция конверсии орто-параводорода, осуществляемая в промышленном масштабе при криогенных температурах, а также реакции окисления аммиака до оксидов азота, синтеза синильной кислоты в процессе Андрусова, частичного окисления метанола в формальдегид на серебряном катализаторе и конверсии природного газа и нефти с паром, которые осуществляются при высоких температурах. Катализаторы дожигания монооксида углерода и углеводородов и восстановления оксидов азота в выхлопных газах автомобильных двигателей также должны быть стабильными и эффективными при высоких температурах.

прочными и сохранять высокую активность, селективность и стабильность достаточно длительное время. При осуществлении промышленного процесса важное значение имеют экономические показатели. Часто несколько катализаторов дают почти одинаковые результаты, и окончательный выбор зависит от общего экономического баланса процесса, в который включаются такие факторы, как стоимость катализатора, частота и сложность его регенерации и замены.

Химика, занимающегося исследовательской работой, интересует прежде всего механизм действия катализатора. Пытаясь постичь суть процесса, он стремится упростить изучаемые системы и часто пользуется катализаторами наиболее простого состава, например чистыми металлами и соединениями или пленками чистых металлов, даже если они сравнительно мало активны и не могут быть использованы на практике. Механическая прочность и стабильность катализатора при этом не имеют большого значения. Используемые реагенты обычно отличаются высокой степенью чистоты, и их выбор определяется удобством проведения опытов или какими-то особенностями реакции. Обычно изучают реакции простых маленьких молекул. Многие важные фундаментальные исследования, позволившие выяснить особенности поведения катализаторов, проводились с целью изучения структуры поверхности катализаторов или природы и свойств адсорбированных частиц, а не самих реакций.

Каждая теория базируется на определенной модели, и в каталитике такая модель обычно весьма далека от действительности. Теоретическую основу модели можно использовать для упорядочения и сопоставления фактов или правильного выбора направления дальнейших исследований, однако, пытаясь предсказать поведение катализаторов при изменении условий реакции, пользоваться теориями катализа можно лишь очень осторожно. Химик-технолог не должен забывать об этом и не должен слишком доверять теоретическим предположениям при проверке экспериментально установленных фактов.

1.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Первым важным промышленным процессом с использованием гетерогенного катализатора был процесс окисления SO_2 до SO_3 в присутствии платины. Полученный таким образом SO_3 превращали затем в серную кислоту, растворяя в водном растворе этой кислоты. Описанный процесс был внедрен приблизительно в 1875 г. вместо камерного способа получения H_2SO_4 , в котором та же последовательность реакций осуществлялась с помощью гомогенного катализатора (оксидов азота), по-види-

тому, через стадию образования нитрозилсерной кислоты HNO_2SO_4 . Со временем платину вытеснил другой, менее чувствительный к ядам катализатор, содержащий оксид ванадия и сульфат калия на кремнеземном носителе. Почти такой же катализатор применяется для окисления диоксида серы и в настоящее время.

В неорганической химии начали применяться и другие каталитические процессы. Примерно в 1903 г. Оствальд разработал получивший широкую известность процесс окисления аммиака на платиновой сетке с целью получения оксидов азота и последующего их превращения в азотную кислоту. В период с 1908 по 1914 г. был освоен развитый Бошем процесс синтеза аммиака из элементов на катализаторе, предложенном Маттишем. Примерно в 1923 г. был разработан промышленный метод синтеза метанола из монооксида углерода и водорода, а в 30-х годах — метод синтеза углеводов по Фишеру—Троншу. Приблизительно в 1890 г. в Германии был освоен процесс каталитического парциального окисления метанола в формальдегид, в 20-х годах — окисления нафталина во фталевый ангидрид и в 1928 г. — бензола в малеиновый ангидрид. Парциальное окисление этилена в этиленоксид осуществлено фирмой «Юнион карбайд» в 1937 г.

Первым каталитическим процессом, нашедшим применение в производстве жидкого топлива из нефти, был каталитический крекинг, разработанный в 1937 г. Сначала катализатором служила глина, обработанная кислотой, позднее ее сменили синтетические алюмосиликатные катализаторы, которые относительно недавно заменили на катализаторы, содержащие кристаллический цеолит в алюмосиликатной матрице. Почти накануне второй мировой войны в США и Германии был освоен процесс дегидроциклизации парафинов на алюмомолибденовом катализаторе с целью повышения октанового числа бензина, получивший название реформинга. В начале 50-х годов в качестве катализатора реформинга начали применять платину на оксиде алюминия. Каталитический гидрокрекинг в начале 40-х годов был внедрен в производство лишь в Англии и Германии; потом его признали экономически невыгодным, но позднее, после разработки новых типов катализаторов, его вновь начали использовать. Масштабы применения процессов гидрообессеривания и гидроочистки за последние два десятилетия значительно увеличились, и в настоящее время это один из важнейших процессов нефтепереработки. В табл. 1.1 представлены катализаторы, используемые в наиболее важных промышленных гетерогенных каталитических процессах, и указаны соответствующие типы реакторов.

Таблица 1.1. Некоторые гетерогенные промышленные катализаторы

Реакция	Катализатор и тип реактора (процесс непрерывный, если не указано обратное)
<i>Дегидрирование</i>	
$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_6$ (бутан \rightarrow бутены + бутадиен)	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ (циклический процесс в неподвижном слое) Fe_2O_3 , промотированный $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3$ и K_2CO_3 или $\text{Ca}_9\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ (неподвижный слой, непрерывный процесс в присутствии пара) Fe_2O_3 , промотированный $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3$ и K_2CO_3 (неподвижный слой) Ni на носителе (неподвижный слой)
Бутены $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_6$ (бутадиен)	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ (этилбензол \rightarrow стирол)	ZnO
CH_4 или другие углеводороды + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (конверсия с паром)	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$ (изопропанол \rightarrow ацетон + водород)	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	
<i>Гидрирование</i>	
Пищевые жиры и масла	Ni Ренея или Ni на носителе (проточный или статический жидкофазный реактор)
Гидрирование различных органических реактивов	
$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	Pd на C или другом носителе; можно также использовать другие металлы на носителях (проточный или статический жидкофазный реактор) Ni или благородные металлы на носителях (неподвижный слой) Fe, промотированное Al_2O_3 , K_2O , CaO и MgO (неподвижный слой, адiabатический режим) Pd на Al_2O_3 или сульфид Ni на носителе (неподвижный слой, адiabатический режим)
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ (селективное гидрирование примеси) C_2H_2 в C_2H_4 , полученном при пиролизе	
<i>Окисление</i>	
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4$ на SiO_2 (неподвижный слой, адiabатический режим) 90% Pt + 10% Rh (проволочная сетка), окислительная среда 90% Pt + 10% Rh (проволочная сетка), восстановительная среда Нанесенный V_2O_5 (трубчатый реактор с неподвижным слоем)
$2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{воздух} \rightarrow \text{HCN}$ (процесс Андрусова)	Нанесенный V_2O_5 (трубчатый реактор с неподвижным слоем) Нанесенное Ag Ag или $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$
C_{10}H_8 или $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ (нафталин или <i>o</i> -ксилол + воздух \rightarrow фталевый ангидрид)	
$m\text{-C}_6\text{H}_8$ или $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ (бутен или бензол + воздух \rightarrow малеиновый ангидрид)	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_2\text{O}$ (оксид этилена)	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ или H_2O	

Реакция	Катализатор и тип реактора (процесс непрерывный, если не указано обратное)
$C_3H_6 + O_2 \rightarrow CH_2=CH-CHO$ (акролеин) или $C_3H_6 + O_2 \rightarrow CH_2=CH-COOH$ (акриловая кислота)	Cu_2O или смешанный полиметаллический оксид
$C_3H_6 + NH_3 + 3/2 O_2 \rightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$	Сложные молибдаты металлов или смешанный полиметаллический оксид (кипящий слой)
Полное дожигание CO и углеводородов в выхлопных газах автомобилей	Pt или Pt-Pd, таблетки или монолитный носитель
$C_2H_4 + 1/2 O_2 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOCH=CH_2$ (винилацетат)	Pd на кислотостойком носителе (трубчатый реактор с неподвижным слоем, реакция в парах)
$C_4H_8 + 1/2 O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$	Промотированные ферритовые шпидели
Кислотный катализ	
Каталитический крекинг	Цеолит в $SiO_2-Al_2O_3$ -матрице (кипящий слой)
Гидрокрекинг	Металл (например, Pd) на цеолите (неподвижный слой, адиабатический режим)
Изомеризация	Цеолиты, металл на Al_2O_3 , обработанном кислотой (неподвижный слой)
Каталитический риформинг	Pt, Pt-Re или Pt-Ir на Al_2O_3 , обработанном кислотой (неподвижный или движущийся слой, адиабатический режим)
Полимеризация	H_3PO_4 на глинне (неподвижный слой)
Гидратация, например, пропилена в изопропиловый спирт	Неорганические кислоты или кислотная ионообменная смола (неподвижный слой)
Реакции синтез-газа	
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	ZnO, промотированный Cr_2O_3 , или Cu_2O-ZnO , промотированный Cr_2O_3 или Al_2O_3 (неподвижный слой, адиабатический режим или трубчатый реактор с неподвижным слоем)
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (метанирование)	Напесенный Ni (неподвижный слой)
$CO + H_2 \rightarrow$ парафины (синтез Фишера-Тропша)	Fe с промоторами (кипящий слой)
Другие реакции	
Оксихлорирование ($C_2H_4 + 2HCl + 1/2 O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$)	$CuCl_2/Al_2O_3$, промотор KCl
Гидрообессеривание	Co-Mo/ Al_2O_3 или Ni-Mo/ Al_2O_3 (неподвижный слой, адиабатический режим)
$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$ (процесс Клауса)	Al_2O_3 (неподвижный слой)
$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$ (конверсия водяного газа)	Fe_3O_4 , промотированный Cr_2O_3 (неподвижный слой, адиабатический режим); для второй низкотемпературной стадии Cu-ZnO на Al_2O_3 или SiO_2

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.3.1. КАТАЛИЗАТОР

По сути своей катализатор — это *вещество, малые количества которого вызывают большие изменения*. По мере углубления представлений о механизме катализа определение катализатора и катализа уточнялись, но даже в настоящее время единых, всеми принимаемых определений пока не существует. Исследователи расходятся во мнениях; например, теоретики и практики, исследователи, имеющие дело с гомогенным и гетерогенным катализом, с реакциями полимеризации и с ферментами, подходят к этим определениям несколько по-разному. В свете того, о чем мы будем говорить далее в этой книге, вполне приемлемым представляется следующее определение катализатора: *катализатор — это вещество, которое увеличивает скорость реакции, но само при этом не расходуется в заметных количествах*.

В соответствии с химической теорией катализа реакция представляет собой циклический процесс: активный центр катализатора образует комплекс с реагентами, при разложении которого десорбируются продукты, а активный центр возвращается в исходное состояние. Может показаться, что в ходе каталитической реакции катализатор не меняется, но это впечатление ошибочно. Катализатор принимает самое непосредственное участие в реакции, структура и состав катализатора при этом могут подвергаться значительным изменениям. Чисто металлический катализатор часто во время реакции меняет кристаллическую структуру или шероховатость поверхности. В оксидных катализаторах в зависимости от температуры и состава реагирующей смеси часто может меняться соотношение металла и кислорода. Однако в указанных случаях отсутствует стехиометрическое соотношение между изменением состава катализатора и стехиометрией катализируемой реакции. Многие так называемые катализаторы полимеризации, или инициаторы, не подходят под данное выше определение катализатора. Например, при использовании органических пероксидов для иницирования полимеризации соотношение между количествами расходуемой перекиси и реагирующего мономера нестехиометрическое, однако перекись полностью вступает в реакцию; и поэтому ее нельзя считать истинным катализатором.

В приведенном выше определении катализатор рассматривается как *вещество*, поэтому ускорение реакции при помощи процесса, ускоряющего перенос энергии, нельзя считать катализом. К таким способам ускорения реакций относятся: возбуждение тепловой энергией (повышением температуры), бомбардировка реагентов заряженными частицами или частицами с высокой

энергией, возбуждение электрическим разрядом или фотохимическим облучением. Например, реакция водорода и кислорода ускоряется при облучении смеси газов ультрафиолетовым светом; если в эту смесь ввести небольшое количество паров ртути и облучать ртутной лампой, то скорость реакции увеличивается особенно сильно в результате переноса энергии к реагирующим газам от атомов ртути, которые в свою очередь активируются облучением. В качестве второго примера можно привести увеличение скорости термического разложения паров при низких давлениях при добавлении инертного газа, который при столкновениях сообщает разлагающимся молекулам энергию активации. Подобные методы ускорения реакций основаны на правильном понимании механизмов гомогенных газовых реакций и к катализу отношения не имеют.

Одно и то же вещество может в одних условиях выступать в роли катализатора, а в других — в роли реагента. Например, окисление *o*-ксилола воздухом до фталевого ангидрида катализируется V_2O_5 . В отсутствие воздуха *o*-ксилол может окисляться при контакте с V_2O_5 , который в этом случае является реагентом и стехиометрически восстанавливается до низших оксидов. Многие катализаторы окисления способны легко переходить из одного состояния окисления в другое. Таким образом, изучение химических реакций некоторых веществ может пролить свет на природу их каталитической активности.

Катализатор *не может* изменить состояние равновесия, определяемое термодинамикой; его роль ограничивается только ускорением достижения равновесия. К этому вопросу мы еще вернемся.

1.3.2. АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

Активность катализатора определяется скоростью, с которой под его воздействием реакция приближается к химическому равновесию. Скорость можно выразить несколькими способами (разд. 3.2). Эффективность промышленного реактора часто выражают через удельную производительность, т. е. количество продукта, образующегося в единицу времени в расчете на единицу объема реактора.

1.3.3. СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

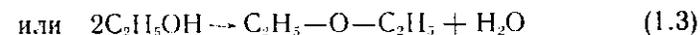
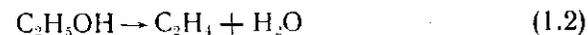
В обычных условиях свободная энергия многих химических соединений является промежуточной между свободными энергиями реагентов и продуктов, образующихся по достижении полного химического равновесия. *Селективностью* катализатора называют величину, которая показывает, в какой степени он уско-

ряет реакцию образования одного или нескольких необходимых промежуточных продуктов вместо ускорения реакции, приводящей к состоянию с наиболее низкой свободной энергией. Обычно селективность зависит не только от природы катализатора, но и от давления, температуры, состава реакционной смеси и степени превращения, поэтому ее всегда следует относить к определенным условиям проведения реакции. Селективность определяется в первую очередь *свойствами* катализатора, но зависит и от условий термодинамического равновесия. Например, образование какого-то нежелательного продукта можно практически избежать, если создать такие условия, при которых равновесная концентрация этого продукта незначительна (см. разд. 1.4).

В качестве примера селективности, определяемой свойствами катализатора, часто приводят реакции разложения этанола. Над медью протекает реакция дегидрирования:



а над оксидом алюминия — реакция дегидратации:



В этом случае селективность объясняется следующим: медь поглощает водород, тогда как оксид алюминия сорбирует воду.

И активность, и селективность катализатора являются важными его характеристиками. Если в процессе реакции могут образовываться различные продукты, селективность обычно более важна, чем высокая активность. Последнюю можно увеличить, повышая температуру; правда, при этом часто сокращается время жизни катализатора или увеличивается скорость нежелательных термических реакций. Кроме того, с повышением температуры понижается максимально достижимая степень превращения, если реакция экзотермическая и превращение ограничено термодинамическим равновесием. Если термодинамика реакции допускает образование нескольких продуктов, то повышение температуры может как повысить, так и понизить селективность в зависимости от кинетики реакции и в зависимости от того, какой из продуктов является целевым. Так, для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ при целевом продукте В оптимальна какая-то средняя температура и максимальная селективность достигается при наименьшей конверсии. Для целевого продукта С повышение температуры увеличивает селективность, так как способствует более полному протеканию реакции.

Селективность обычно определяют долей (в процентах) реагента, превратившегося в целевой продукт. Эта доля зависит от общей конверсии и от условий проведения реакции. Выходом

химики-технологи называют количество целевого продукта, образующееся в результате всей суммы операций, проводимых в реакторе, и отнесенное к количеству поступающего сырья (реагента). В пределах этих операций часть реагентов после разделения может быть возвращена в реактор. Выход часто выражают в массовых процентах, и поэтому он может превышать 100 %, как, например, при парциальном окислении, когда кислород с высокой селективностью входит в состав молекулы продукта. В нефтеперерабатывающей промышленности принято измерять не массу, а объем продуктов, и поэтому, если плотность продуктов меньше плотности реагентов, выход также может превышать 100 %.

1.3.4. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР

Отрицательным катализатором называют вещество, снижающее скорость реакции. Обычно такие катализаторы применяют только в реакциях, протекающих при участии свободных радикалов. Они взаимодействуют со свободными радикалами, дезактивируя их или удаляя из реакции. Примером такого катализатора может служить тетраэтилсвинец, используемый для улучшения антидетонационных свойств бензина в двигателях внутреннего сгорания. После сжатия бензино-воздушная смесь в цилиндре двигателя может самопроизвольно воспламениться, прежде чем ее зажжет искра от свечи, что приведет к неожиданному и неконтролируемому повышению давления, т. е. к детонации. Продукты разложения тетраэтилсвинца, по-видимому, какие-то высокодисперсные оксиды или оксигалогениды, препятствуют самовоспламенению. На ранней стадии развития реакции окисления углеводородов должны образовываться органические пероксиды, которые затем превращаются в свободные радикалы и инициируют быстро разветвляющуюся реакцию. Возможно, соединения свинца разрушают эти перекиси.

Механизм действия отрицательного катализатора отличается от механизма действия большинства положительных катализаторов, и катализаторы первого типа правильнее было бы называть ингибиторами. В качестве еще одного примера можно привести ингибирование окисления фенолами и аминами. Эти соединения содержат подвижные атомы водорода, которые присоединяются к активным свободным радикалам, уменьшают их активность и тем самым замедляют реакцию.

1.3.5. ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Иногда катализатор может порождать свободные радикалы, которые вызывают цепную реакцию в объеме реагирующей

фазы. Такой механизм ускорения надежно установлен для различных жидкофазных реакций, для которых обнаружены и идентифицированы свободные радикалы. Подобное явление иногда постулируют и для газофазных реакций, особенно для реакций окисления при высоких температурах. Однако надежных экспериментальных доказательств того, что подобные процессы играют заметную роль в какой-либо реакции, представляющей практический интерес, пока мало. Тем не менее установлено, что в реакции водорода и кислорода гомогенно-гетерогенный катализ наблюдается при низких давлениях, т. е. при большом среднем свободном пробеге молекул.

При давлениях 1 атм и выше гомогенно-гетерогенный катализ возможен, по-видимому, только при таком сочетании давления, температуры и состава газа, при котором скорость гомогенной реакции достаточно высока. Каталитическая реакция в этом случае инициирует начало гомогенной реакции.

Сказанное выше относится к классической форме гомогенно-гетерогенного катализа, однако каталитическая и гомогенная реакции могут взаимодействовать друг с другом различными способами, так что общий результат не является простой суммой двух реакций. С поверхности в газовую фазу могут десорбироваться не только свободные радикалы, но и молекулы промежуточного соединения, которые могут или вновь адсорбироваться, или вступить в реакцию на поверхности, или прореагировать каким-либо другим способом в газовой фазе. Общее поведение такой системы может определяться не только долей свободного объема в слое катализатора и объемом за слоем, но также геометрическими и другими факторами. Во многих реакциях каталитического окисления выходящий из реактора газ следует быстро охлаждать, чтобы избежать дальнейшего окисления или разложения полученных продуктов. Однако роль гомогенно-гетерогенного катализа при осуществлении подобных реакций в промышленных масштабах не ясна.

В процессе некоторых реакций, например при получении синтез-газа путем конверсии метана и других углеводородов с водяным паром, катализатор постепенно дезактивируется, так как на нем осаждаются углерод. Скорость этого процесса определяется соотношением между гетерогенной реакцией превращения углеводорода и гомогенными реакциями, приводящими к образованию углеродистых отложений. В ходе гидроочистки нефтепродуктов одновременно с каталитическими реакциями происходят термические реакции, приводящие к плохо контролируемым превращениям.

1.3.6. ЦЕНТРЫ

В тех условиях, при которых протекают реакции, все твердые катализаторы неоднородны, т. е. различные места поверхности различаются по своим физическим и химическим свойствам. Даже в чистом металле атомы, находящиеся на дефектах решетки, на ребрах и вершинах кристаллитов, ведут себя несколько иначе, чем атомы, расположенные на плоской поверхности. Неоднородность поверхности катализаторов можно обнаружить и до некоторой степени охарактеризовать различными методами. В этих целях можно использовать зависимость от степени заполнения дифференциальной теплоты адсорбции или энергии активации адсорбции, определяемой методом термодесорбции. На изобарах адсорбции могут наблюдаться несколько максимумов (рис. 2.2), что указывает на существование нескольких типов хемосорбции. В некоторых случаях катализатор можно эффективно отравить, адсорбируя на нем такое количество вещества, которое заведомо меньше монослоя. В результате указанной обработки в реакции будет участвовать лишь часть поверхности катализатора.

Основываясь на этих и других подобных фактах, Тэйлор [4] предположил, что реакция происходит только на особых местах поверхности катализатора, так называемых *центрах* или *активных центрах*. Центры, активные в одной реакции, могут не проявлять активности в другой. Обычно центры трудно идентифицировать и точно соотносить с определенными элементами структуры. Центрами могут служить группы или кластеры соседних атомов, расположенные на поверхности катализатора, или же частицы, адсорбированные на поверхности. Во время реакции катализатор часто подвергается перестройке, вызывающей изменение природы и общей величины поверхности. При этом может меняться число и природа активных центров. Скорость некоторых реакций на металлах не зависит от размера, формы и других физических характеристик кристаллитов металла и пропорциональна общему числу атомов металла, доступных для реагента. (Обычно на 1 см^2 поверхности металла приходится 10^{15} атомов.) Такие реакции называются *структурно-нечувствительными* в отличие от *структурно-чувствительных* реакций, скорость которых зависит от структуры поверхности. Структурно-чувствительные реакции называют также *затрудненными*, а структурно-нечувствительные — *незатрудненными*. Концентрация активных центров в кислотных катализаторах значительно меньше, чем в металлах, и обычно составляет 10^{11} центров на 1 см^2 поверхности.

1.3.7. ЧИСЛО ОБОРОТОВ

Число оборотов, или *частоту оборотов*, определяют числом молекул, превращающихся на одном центре за единицу времени. Эта характеристика очень полезна в качестве точной меры действительной каталитической активности, но ее использование весьма ограничено в связи со сложностью определения реального числа активных центров. Обычно число активных центров определить на металлах легче, чем на неметаллических катализаторах. В первом случае с этой целью измеряют свободную поверхность металла по селективной хемосорбции. Концентрацию активных центров в кислотных катализаторах измеряют методом отравления или по адсорбции оснований. Однако результаты таких измерений могут быть неоднозначными и могут приводить к завышенным величинам, поскольку часть центров может оказаться активной для сорбции, но не участвовать в реакции. Как и скорость реакции, число оборотов зависит от давления, температуры и состава реагирующей смеси.

1.3.8. ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ

Некоторые реакции происходят с образованием и последующим превращением ряда промежуточных соединений. При этом последовательные стадии реакции могут ускоряться центрами разного типа. Центры, на которых должны протекать такие последовательные реакции, должны находиться в непосредственной близости друг к другу, обычно на одних и тех же частицах катализатора. В некоторых случаях промежуточное соединение может десорбироваться с центров одного типа в объем и затем адсорбироваться на центрах другого типа. При этом реакция может эффективно ускоряться механической смесью разных частиц, каждая из которых имеет центры только одного типа. Однако для других реакций такой катализатор может оказаться малоактивным. Например, *n*-парафины изомеризуются в изопарафины на платиновом катализаторе, нанесенном на кислотный носитель. *n*-Парафин сначала дегидрируется в *n*-олефин, который изомеризуется в изоолефин и гидрируется в изопарафин. Стадии гидрирования и дегидрирования происходят на платине, тогда как для изомеризации требуются кислотные центры (разд. 9.5).

Бифункциональный катализатор имеет активные центры двух типов. Некоторые индивидуальные соединения также могут осуществлять полифункциональный катализ. Например, такие соединения, как Cr_2O_3 , MoO_2 и WS_2 , обладают как кислотной, так и гидрирующе-дегидрирующей активностью.

1.3.9. ОБОЗНАЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ СТРУКТУРА

Большинство катализаторов являются сложными системами, и в их названиях указывают только активные элементы и носитель, не уточняя, в каком виде эти элементы находятся в катализаторе после его приготовления или во время протекания реакции. Чаще всего это связано с тем, что состояние катализатора в условиях реакции просто неизвестно. Например, широко используемый катализатор гидрообессеривания известен как катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Косая черта отделяет активные элементы Co и Mo от носителя Al_2O_3 . Катализатор обычно поставляется в виде оксида металла, и перед использованием его превращают в сульфид. Истинная структура катализатора очень сложная.

В ряде случаев катализатор получает название соединения, хотя само это соединение не обладает активностью. Например, промышленный катализатор синтеза метанола состоит из смешанных оксидов цинка и хрома. Иногда его называют хромитом цинка, хотя настоящий хромит цинка в виде кристаллической фазы отличается сравнительно низкой активностью и в катализаторе выполняет главным образом роль тектурного промотора, препятствующего спеканию (разд. 4.6.1). Структура этого катализатора также весьма сложна.

Совет Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) принял рекомендованный набор символов и терминов для гетерогенного катализа, опубликованный в 26-м томе «Advances in Catalysis» [5]. Уточнение определений рассматривается также Комитетом по катализаторам (D32) Американского общества по испытанию материалов (ASTM).

Следует иметь в виду, что катализаторы подчиняются всем обычным законам химии. Окружающая среда существенно влияет на химическую и физическую структуру катализатора, и это обстоятельство часто используют для того, чтобы поддерживать катализатор в определенном состоянии. Для реакции каталитического риформинга требуется катализатор с кислотным носителем, но его кислотность постепенно уменьшается в результате коксообразования или адсорбции примесей из сырья. Кислотность можно восстановить, добавляя к сырью небольшие концентрации алкилгалогенидов. В реакторе они разлагаются с образованием соответствующих кислот, которые адсорбируются на носителе и образуют кислотные центры. CoMo -катализатор гидрирования часто более активен в сульфидной форме, чем в металлической. Если в сырье соединений серы не содержится, то для сохранения сульфидной структуры катализатора к реагентам можно добавлять небольшие количества H_2S . Селективность

оксидного катализатора парциального окисления часто связана с определенным химическим соединением или определенной кристаллической фазой. Это соединение или фаза может необратимо превращаться в различные неактивные формы, если реагирующая смесь приобретает слишком сильную окислительную или восстановительную способность.

1.3.10. ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Под влиянием различных воздействий катализатор может терять активность или селективность. В первом приближении объяснить это можно следующими причинами: 1) отравлением; 2) блокировкой; 3) уменьшением площади активной поверхности в результате спекания или миграции; 4) удалением активной фазы.

Каталитическими ядами называют примеси, присутствующие в сырье и понижающие активность катализатора. В сложной реакции отравление может воздействовать на одну стадию сильнее, чем на другую, и, следовательно, преднамеренным отравлением катализатора можно повышать его селективность по отношению к определенной реакции. Яд адсорбируется на активных центрах катализатора, и если эта адсорбция не слишком прочна, то постепенно десорбируется после прекращения подачи яда в сырье. Если же яд прочно адсорбируется на катализаторе, то его действие наблюдается и после прекращения его подачи. Удаление яда с поверхности может происходить в результате его взаимодействия с реагентами. Например, металлический катализатор гидрирования отравляют соединениями серы, которые десорбируются, превращаясь в H_2S при взаимодействии с H_2 . Реакции, продукты которых прочно адсорбируются на катализаторе, называют *самоотравляющимися* или *самоингибирующимися* (см. также разд. 3.6).

Блокировкой называют обычно физическое покрытие поверхности пылью, мелким порошком или углеродистыми отложениями (коксом). В последнем случае активность катализатора можно восстановить выжиганием кокса.

Спекание — это необратимый физический процесс, приводящий к уменьшению каталитически активной поверхности. При спекании может происходить рост кристаллитов металла на носителе (разд. 6.4) или уменьшение удельной поверхности нанесенного катализатора.

Активная фаза катализатора может превращаться в менее активную или менее селективную форму, как это происходит со сложными оксидами металлов, используемыми в реакциях парциального окисления. Кристаллы сложного оксида могут разлагаться, образуя другие соединения, причем иногда летучие,

так что активный элемент при этом удаляется. Некоторые аморфные катализаторы могут кристаллизоваться, или соединения, активные в одной кристаллической форме, могут превращаться в другую, менее активную кристаллическую форму. Активность или селективность нанесенного металлического катализатора может уменьшаться в результате образования сплава с металлическими примесями или из-за взаимодействия с носителем. Например, катализатор никель/оксид алюминия, т. е. никель на оксиде алюминия, может превращаться в алюминат никеля.

Далее мы рассмотрим причины дезактивации катализаторов на конкретных примерах. Спекание металлических катализаторов на носителях рассматривается в разд. 6.4. Механизм блокирования поверхности обсуждается в разд. 6.5 и в гл. 7 на примере образования углеродистых отложений. Преднамеренное отравление катализатора с целью повышения селективности за счет уменьшения активности используется при добавлении хлор-органических соединений к этилену в промышленном процессе получения этиленоксида (разд. 8.3).

В добавление к сказанному следует отметить, что активность катализатора может уменьшаться в результате постепенного разрушения носителя путем дробления, истирания и под химическим воздействием окружающей среды, а также под действием других, мало изученных факторов. Иногда яд понижает селективность, так как сам является катализатором нежелательной побочной реакции. Например, следы соединений металлов в сырье могут приводить к отложению металла, который катализирует нежелательные реакции гидрирования-дегидрирования.

1.4. ТЕРМОДИНАМИКА И ЭНЕРГЕТИКА

Гетерогенный катализатор увеличивает скорость приближения к равновесию, но не может сдвинуть само это равновесие. Это легко показать на примере простой обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$. Изменение стандартной свободной энергии такой реакции равно $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln (a_B/a_A)$, где a_B и a_A — активности продукта и реагента соответственно. Присутствие твердого катализатора не может изменить ΔG° и, следовательно, отношение a_B/a_A . (Однако если реагенты и продукты растворены в гомогенном катализаторе, например в минеральной кислоте, которая изменяет их структуру, то соотношения активностей и состав смеси при достижении равновесия также могут изменяться).

В равновесных условиях в реакционной среде могут одновременно находиться различные продукты, а чаще всего необходимо получить всего лишь один из них. Селективность катали-

затора можно отождествить с его способностью направлять реакцию по одному пути практически до равновесия, не воздействуя или очень слабо воздействуя на другие направления реакции и таким образом предотвращая возможность образования большинства стабильных продуктов. Селективность действия катализатора тесно связана с его характеристиками, определяемыми с помощью хемосорбции. В условиях синтеза CH_3OH из H_2 и CO такие продукты, как парафины, олефины и высшие спирты, термодинамически более стабильны, чем метанол, однако на катализаторе ZnO/Cr_2O_3 они почти не образуются. В то же время в синтезе Фишера—Тропша на Fe- или Co-катализаторе из CO и H_2 легко образуются парафины и олефины, которые нежелательны в синтезе метанола (разд. 10.2). Поскольку в термодинамическом отношении эти продукты предпочтительны, а Fe- или Co-катализаторы достаточно активны, реакцию можно проводить при более низких давлениях и температурах, чем синтез метанола (например, 1—20 атм (0,1—2 МПа), 150—300 °C). При этом CH_3OH образуется в незначительных количествах, так как в таких, более мягких условиях его равновесный выход невелик.

Несколько термодинамически возможных реакций можно расположить в определенной последовательности в порядке возрастания легкости их протекания, связанной со структурными или кинетическими факторами. Рассмотрение такой последовательности может помочь при выборе подходящего катализатора. Например, при изомеризации бутена-2 на кислотном катализаторе возможны различные превращения. Обычно легче всего происходит *цис-транс*-изомеризация, труднее — миграция двойной связи и еще труднее — изомеризация углеродного скелета. На мягко действующем кислотном катализаторе можно достичь равновесия между *цис* и *транс*-изомерами, а другие превращения на этом катализаторе не происходят. Для скелетной изомеризации необходима сильная кислотность, и в этих условиях, по-видимому, все более легко протекающие реакции практически достигнут равновесия (разд. 7.5).

На практике иногда удается получить выход выше термодинамически возможного, удаляя продукт химическим или физическим путем. Если проводится реакция дегидрирования, можно уменьшать концентрацию водорода в продуктах, превращая его в воду добавлением кислорода. В других случаях продукт можно удалять в динамических условиях с помощью адсорбции или абсорбции его в другой фазе.

Согласно принципу микроскопической обратимости, если каталитическая реакция происходит в одну стадию, то катализатор, ускоряющий прямую реакцию, должен также ускорять и обратную. Это можно показать, на примере реакции $A \rightleftharpoons B$. Константа

равновесия K равна k_1/k_2 . Поскольку величина K не зависит от присутствия катализатора, катализатор, увеличивающий k_1 , должен также увеличивать k_2 . Этот вывод можно распространить и на многостадийную реакцию, в которой одна из стадий лимитирующая, а остальные находятся в равновесии. В этом случае катализатор, ускоряющий лимитирующую стадию в прямом направлении, должен ускорять ее и в обратном.

Использование этого важного обобщения связано с двумя серьезными осложнениями. Во-первых, условия проведения прямой и обратной реакций (давление, температура и состав) должны существенно различаться, поскольку они должны лежать по разные стороны от условий равновесия. Такое изменение условий проведения реакции может оказывать значительное влияние на катализатор. Например, повышение температуры может привести к быстрому снижению активности во времени в результате роста кристаллов. Увеличение давления может вызвать изменение относительных количеств адсорбированных на катализаторе частиц, изменяя таким образом, активность и селективность катализатора. Далее, вклад побочных реакций при приближении к равновесию может сильно различаться в зависимости от направления реакции. Никелевый катализатор обычно высокоактивен в реакциях гидрирования органических соединений, однако для дегидрирования он часто неэффективен, поскольку из-за побочных реакций на поверхности катализатора образуется углерод, из-за чего катализатор быстро теряет активность.

Принцип микроскопической обратности можно использовать прежде всего при предварительном подборе катализаторов и в тех случаях, когда не образуются побочные продукты. Например, активный катализатор синтеза аммиака активен также и при его разложении.

1.4.1. ПУТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Рассмотрим газофазную реакцию, которая может протекать как гомогенно, так и на гетерогенном катализаторе. Реакция осуществляется одновременно по обоим направлениям, но, чтобы каталитическую реакцию можно было наблюдать, она должна идти значительно быстрее гомогенной. Посмотрим, каким образом это достигается.

Скорость элементарной стадии гомогенной реакции пропорциональна константе скорости k , которая изменяется с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса $k = A e^{-E/RT}$, где E — энергия активации и R — газовая постоянная. Предэкспоненциальный множитель A , согласно теории соударений, определяется для бимолекулярных реакций как число соударений мо-

лекул, а для мономолекулярных реакций как частотный фактор или как вероятность реакции для активированной молекулы.

Способность катализатора ускорять реакцию можно в общем случае объяснить тем, что он понижает энергию активации реакции. Однако даже для простейшей одностадийной реакции превращения A в B действительное положение значительно сложнее, чем следует из этого простого утверждения. Каталитическая реакция включает по крайней мере три процесса: адсорбцию, образование и разложение активированного комплекса и десорбцию продуктов. Каждый из этих процессов характеризуется своей энергией активации. Скорость каждого из них зависит от удельной поверхности катализатора (точнее, от числа активных центров) и от концентрации на поверхности различных адсорбированных частиц. Гомогенная реакция в простейшем случае имеет одну энергию активации, и ее скорость зависит от концентрации в газовой фазе.

Чтобы реакция в заметной степени протекала каталитически, различные факторы, определяющие общую скорость гетерогенной реакции, должны в сумме перевешивать те факторы, которые определяют скорость гомогенной реакции. Обычно ускорение реакции на катализаторе в первую очередь обусловлено тем, что энергия активации образования промежуточного комплекса на поверхности значительно меньше, чем для гомогенной реакции. Поскольку энергия активации входит в показатель степени кинетического уравнения, небольшие изменения энергии активации сильно влияют на скорость.

Скорость каталитической реакции пропорциональна активной удельной поверхности, тогда как скорость гомогенной реакции пропорциональна объему газа. Следовательно, максимальное соотношение скоростей каталитической и гомогенной реакций достигается при заполнении реактора таблетками пористого катализатора с большой удельной поверхностью. Обычно в промышленности используют катализаторы с удельной поверхностью 100 м²/г и больше. Исходя из теории абсолютных скоростей реакций, можно показать, что наблюдаемая скорость каталитической реакции вполне может быть больше скорости соответствующей гомогенной реакции даже в том случае, когда энергия активации лимитирующей стадии каталитической реакции не меньше, чем энергия активации гомогенной реакции, хотя обычно этого не наблюдается [6].

На рис. 1.1 показано, как меняется энергия на различных стадиях простой экзотермической реакции. $E_{гом}$, $E_{адс}$, $E_{кат}$ и $E_{дес}$ — это энергии активации гомогенной реакции, адсорбции реагентов на катализаторе, образования активированного комплекса и десорбции продукта соответственно; $\lambda_{адс}$ и $\lambda_{дес}$ — экзотермическая теплота адсорбции и эндотермическая теплота

десорбции; ΔH — общее изменение энергии в реакции, которое, конечно, одинаково для обоих путей реакций.

Основываясь на экспериментальных данных по кинетике реакции, можно рассчитать *кажущуюся энергию активации*. Она определяется по наклону построенной в координатах уравнения Аррениуса зависимости логарифма наблюдаемой константы скорости от обратной абсолютной температуры. Зная кажущуюся энергию активации, можно рассчитать истинную энергию акти-

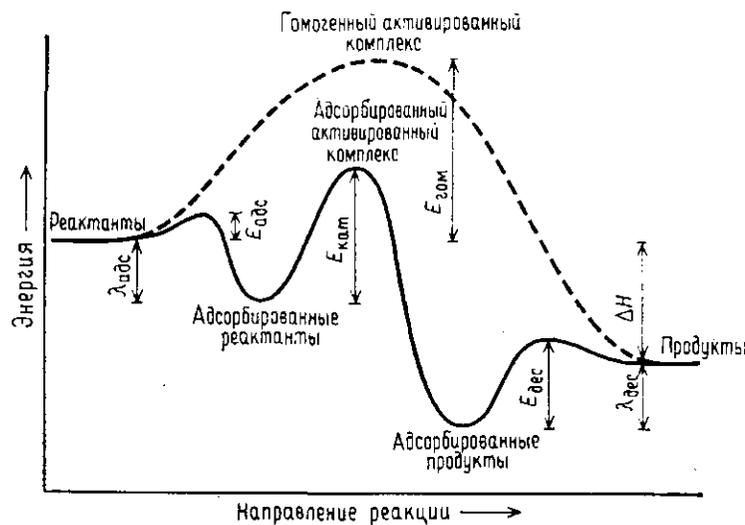


Рис. 1.1. Изменение энергии на элементарных стадиях реакции.

вации поверхностной реакции, но для этого необходимо знать (или предположить) механизм такой реакции, выявить лимитирующую стадию и определить теплоты адсорбции и десорбции, как это подробно описано в гл. 3. Имеющиеся данные показывают, что прямолинейная зависимость $\lg k$ от $1/T$ не обязательно должна нарушаться выше какой-то определенной температуры. Кажущаяся, или эффективная, энергия активации каталитической реакции обычно бывает ниже, чем энергия активации той же реакции, протекающей гомогенно, которая также определяется из аррениусовской зависимости. Следует, однако, подчеркнуть, что такое соотношение между энергиями активации не является обязательным и не основано на каких-либо фундаментальных принципах. Тем не менее оно обычно соблюдается, и из этого следует, что с повышением температуры выше определенного значения скорость гомогенной реакции становится больше скорости каталитической реакции.

Для некоторых эндотермических реакций значительный рав-

новесный выход достигается только при очень высоких температурах, когда уже никакой катализатор не может существенно увеличить скорость реакции. Например, в дегидрировании этана в этилен при атмосферном давлении равновесный выход достигает 50 % только при 725°C. Гетерогенные катализаторы незначительно увеличивают скорость реакции, поэтому в промышленности этот процесс осуществляют как гомогенную термическую реакцию. При дегидрировании парафинов с большей молекулярной массой, например при дегидрировании бутана в бутилен, значительный выход возможен при более низких температурах и применение алюмохромового катализатора существенно увеличивает скорость реакции.

1.5. КЛАССИФИКАЦИЯ И ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРОВ

К числу эффективных катализаторов, нашедших практическое применение, относятся самые различные вещества — от минералов, которые используют почти без всякой предварительной обработки, и простых массивных металлов до сложных соединений точно заданного состава и строения. Последние получают в строго контролируемых условиях, и для их эффективного использования необходимо точное соблюдение требуемых условий реакции. Диапазон действия катализаторов может изменяться в широких пределах — от ускорения простой неорганической реакции, которая может протекать только в одном направлении, до осуществления высокоселективных органических реакций со сложным взаимодействием нескольких промежуточных соединений.

Рогинский [7] предложил схему, в которой задачи по выбору или разработке катализаторов расположены в порядке возрастания их сложности:

- | | |
|--|--|
| I. Выбор среди известных катализаторов | II. Подбор новых катализаторов |
| А. Для известных реакций | А. Для хорошо известных реакций |
| Б. Для реакций, аналогичных известным | Б. Для реакций, аналогичных хорошо известным |
| В. Для новых реакций | В. Для реакций нового типа, не имеющих аналогов среди хорошо известных реакций |

Для установления корреляций между природой катализатора и ускоряемыми им реакциями можно предложить всего лишь несколько общих положений. Ниже будут рассмотрены более узкие корреляции внутри групп катализаторов или групп реакций.

Обычно каталитическую активность проявляют твердые вещества с ионной или металлической связью, обладающие силь-

ными межатомными полями. Ковалентные органические соединения, как правило, каталитически неактивны. Одно из основных требований, предъявляемых к катализатору, — устойчивость его структуры в условиях реакции; например, металлы не должны в процессе реакции превращаться в неактивные соединения. В табл. 1.2 представлены некоторые типы реакций, катализируемых металлами, оксидами металлов и кислотами, а также реакции, для которых требуется как металлическая, так и кислотная активность.

Реакции гидрирования обычно ускоряют те металлы, которые адсорбируют водород диссоциативно и не слишком прочно. К их числу относятся прежде всего элементы VIII группы (Fe, Co, Ni и платиновые металлы) и медь (группа IB) (табл. 1.3). Однако на адсорбцию водорода влияют также примеси, содержащиеся в металле, и различные молекулы, адсорбированные на поверхности. Например, в определенных условиях водород плохо адсорбируется на чистой меди, но в присутствии углеродистых отложений его адсорбция значительно увеличивается. Почти все реакции гидрирования относятся к типу гомолитических, т. е. предполагающих образование незаряженных промежуточных соединений.

Некоторые металлы хемосорбируют кислород и катализуют реакции окисления, однако большинство металлов нельзя использовать в этих реакциях, так как они обычно превращаются в оксиды. Достаточной устойчивостью обладают только серебро, золото и металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Золото плохо адсорбирует кислород и поэтому каталитически мало активно, осмий и иридий — очень редкие металлы. Наибольшее значение имеют платина и палладий. Отметим также, что активность в реакциях окисления могут проявлять оксиды многих металлов, как благородных, так и неблагородных.

Кислород адсорбируется на металлах прочнее, чем водород, поэтому обычно для реакций окисления на металлах требуется более высокая температура, чем для гидрирования.

Оксидные катализаторы можно разделить на две группы. Оксиды с ионной структурой, в которых атомы кислорода слабо связаны с решеткой, могут быть хорошими катализаторами частичного окисления. Легкое перемещение атомов кислорода (в некоторых случаях трудно определить, происходит ли переход ионов или радикалов) приводит к образованию нестехиометрических соединений, и соотношение между кислородом и металлом в них может сильно меняться в зависимости от состава реакционной смеси. Примерами таких соединений могут служить сложные молибдаты, содержащие ионы нескольких металлов, и различные смешанные полиметаллические оксиды.

Таблица 1.2. Классификация гетерогенных катализаторов по их основной функции ^a

Металлы		Оксиды металлов		Кислоты		Металл плюс кислота	
функция	пример	функция	пример	функция	пример	функция	пример
Гидрирование Гидрогениз ^б	Ni, Pd, Pt (Cu)	Частичное окисление	Сложные молибдаты металлов	Гидратация Полимеризация	Кислотные но- обменные смолы H ₃ PO ₄ на но- сителе	Изомеризация Гидрогениз ^в	Pt на катионном носителе Pd/цеолит
		Окисление	Смешанные полиметаллические оксиды Fe ₂ O ₃ , ZnO, Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃				

^a Некоторые реакции слишком сложны для такой простой классификации. Например, превращение синтез-газа, получение аминов и нитрилов, гидробессеринание и др.

^б *Гидрогениз* — изомеризация или гидрокрекинг называют присоединение водорода с разрывом единичной C—C-связи; например, C₂H₆ + H₂ → 2CH₄. Реакция происходит на металлах или на бифункциональных катализаторах (разд. 6.1, 9.5 и 9.7).

^в Переносом водорода называют разрыв C—H-связи и перенос протона или гидрид-иона к другой молекуле. Например, C₂H₄ + C₄H₁₀ ⇌ C₂H₆ + C₄H₈.

^г Примером реакции диспропорционирования может служить образование бензола и ксилола из двух молекул толуола:

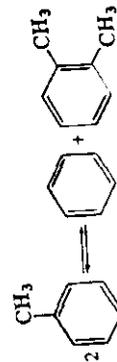


Таблица 1.3. Периодическая система элементов

Период	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII	IB	IIБ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
1 1s	1 H														1 H	2 He		
2 2s2p	3 Li	4 Be										6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3 3s3p	11 Na	12 Mg										14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4 4s3d4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s4d5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s(4f)5d6p	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s(5f)6d	87 Fr	88 Ra	89† Ac															

* Лантаноиды	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
† Актиноиды	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Вторую группу составляют катализаторы дегидрирования, в которых кислород связан более прочно и которые не восстанавливаются водородом в условиях реакции до металлов. Оксиды, активные в реакциях парциального окисления, для реакций дегидрирования, как правило, не пригодны. Оксид хрома и некоторые другие оксиды обладают бифункциональной природой; они катализируют как реакции кислотного типа, так и реакции дегидрирования. Металлы обычно не используют в дегидрировании, так как в условиях реакции они быстро дезактивируются углеродистыми отложениями.

Многие твердые вещества обладают кислотными свойствами и катализируют те же реакции, что и сильные неорганические кислоты. К твердым кислотам относятся вещества, в структуре которых два или несколько элементов прочно связываются через атомы кислорода. К таким соединениям относятся аморфные алюмосиликаты и различные цеолиты — кристаллические алюмосиликаты. Твердые кислоты образуются также при некоторых способах обработки оксида алюминия, например при введении в его структуру галогенов. Сульфаты и фосфаты металлов, полученные в гидратированной форме, практически не обладают кислотностью, однако после прогревания в них появляются кислотные центры, хотя и не слишком сильные. В этом случае появление кислотности связано с постепенным удалением воды. Для реакций, катализируемых кислотами, основное значение имеет не химический состав катализатора, а сила и природа кислотности, т. е. присутствие льюисовских и брэнстедовских кислотных центров.

Для реакций изомеризации и гидрокрекинга парафинов требуются катализаторы, обладающие как металлической, так и кислотной функцией, способные ускорять две разные промежуточные стадии (или группы стадий) реакции.

Многие промышленно важные реакции катализируются сульфидами металлов, однако механизм действия этих катализаторов пока изучен недостаточно. Сульфиды металлов, в частности сульфид никеля, эффективно ускоряют реакции гидрирования. Это особенно важно в тех случаях, когда в сырье содержатся соединения серы, дезактивирующие платину и другие металлические катализаторы.

Некоторые катализаторы, в том числе смешанный кобальт-молибденовый катализатор на носителе, в сульфидной форме более активны, чем в металлической, по крайней мере в некоторых реакциях гидрирования. Сульфиды вольфрама, смесей кобальта и молибдена или никеля и молибдена активны в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования (разд. 9.8 и 9.9). Некоторые сульфиды имеют заметную кислотность, они обладают бифункциональными свойствами и могут ускорять как

реакцию гидрирования-дегидрирования, так и реакции, ускоряемые кислотами.

Многие промышленные катализаторы значительно сложнее, чем это представлено в табл. 1.1. Важную роль в них играют носители и промоторы. И в настоящее время разрабатываются методы более детального конструирования структуры катализатора, при котором каждый компонент и каждая стадия приготовления вносят свой вклад в активность, селективность или стабильность.

1.6. ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В принципе гомогенным катализатором называют любой катализатор, который находится в той же газовой или жидкой фазе, что и реагенты. Однако в последние годы это название стали применять в более узком смысле — к растворам определенных комплексных металлоорганических соединений, в которых центральный атом металла координирует окружающие его атомы или группы атомов, так называемые *лиганды*. В зависимости от природы лигандов атом металла может находиться в нейтральном или слабо заряженном состоянии. В растворе могут находиться в равновесии одновременно несколько различных структур, различающихся по своей реакционной способности. Однако все молекулы с определенной структурой действуют одинаково, поскольку катализатор растворен в реагирующей среде. Несмотря на сложность структуры катализаторов этого типа, она достаточно хорошо изучена, и во многих случаях установлена корреляция между структурой, природой лигандов и каталитической активностью комплекса.

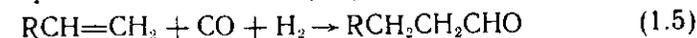
Среди промышленных реакций, ускоряемых гомогенными катализаторами, прежде всего следует назвать гидроформилирование («оксосинтезы»), карбонилирование, присоединение HCN и полимеризацию олефинов. Гомогенные катализаторы могут также ускорять гидрирование и изомеризацию, но в этих целях в промышленных масштабах они, по-видимому, не используются, так же как для реакций прямого окисления кислородом.

Относительно недавно разработан метод синтеза CH_3COOH путем присоединения CO к CH_3OH на родиевом комплексе, активированном HI:



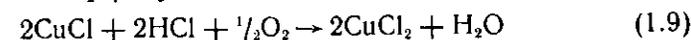
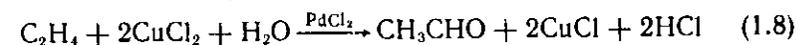
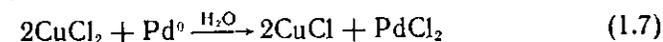
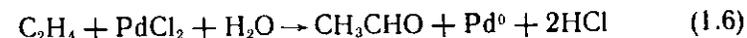
Реакция протекает при 150—200°C и давлении от 1 до 4 МПа. Этот процесс заменил применявшийся ранее процесс с использованием кобальтового катализатора, для которого требовалось

давление 20—30 МПа и температура около 230°C. В реакции гидроформилирования альдегид образуется из олефина:



Этот процесс очень похож на описанный выше синтез уксусной кислоты. В нем также замена кобальтового катализатора на более активный родиевый позволила значительно понизить давление.

Другой класс гомогенных каталитических реакций включает окислительно-восстановительные (редокс) реакции, в которых катализаторы переходят из одного состояния окисления в другое и обратно. Примером такого процесса может служить окисление этилена в ацетальдегид. Реакцию проводят в водном растворе, содержащем хлориды палладия(II) и меди(II). Хлорид палладия(II) стехиометрически реагирует с C_2H_4 , превращаясь в Pd^0 , который снова образует PdCl_2 , реагируя с CuCl_2 . Основные реакции этого процесса можно записать следующим образом:



Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакция (1.6) включает стадию образования промежуточного комплекса палладия с хлором и этиленом. Этот процесс можно осуществлять как одностадийный; в этом случае все четыре реакции проводятся в одном и том же сосуде или первые три реакции проводятся в одном сосуде, а регенерация CuCl_2 , реакция (1.9), — в отдельном реакторе окисления.

Если один и тот же продукт можно получать в гомогенном жидкофазном процессе или в парофазном процессе на гетерогенном катализаторе, то невозможно заранее предугадать, какой из этих процессов экономически окажется более выгодным. При таком сравнении приходится учитывать многочисленные факторы, в частности селективность обоих процессов и легкость регулирования условий, позволяющего предотвратить слишком бурное протекание реакций или даже возможность взрыва. Осуществление жидкофазного процесса с гомогенным или гетерогенным катализатором в реакторе с перемешиванием обеспечивает высокую теплоемкость и облегчает регулирование температуры. Однако при проведении жидкофазных процессов часто

значительно серьезнее встают проблемы коррозии аппаратуры. Гомогенный катализатор необходимо отделять от продуктов, причем желательно в таком виде, чтобы его можно было повторно использовать*. С таким дорогим катализатором, как родий, процесс может быть экономически оправданным только при очень высоких степенях повторного использования катализатора. Кроме того, катализатор может быть ядовитым, и очень часто допустимая концентрация его в продуктах строго ограничена.

В последние годы значительное внимание уделяется разработке таких процессов, которые позволили бы избежать разделения и в то же время сохраняли бы преимущества, обусловленные проведением реакции с гомогенным катализатором. Можно пропитать пористый носитель раствором гомогенного катализатора и использовать его в парофазном процессе, или можно закрепить гомогенный катализатор на твердой полимерной основе. Такой подход уже нашел практическое применение: для превращения глюкозы во фруктозу используют иммобилизованные ферменты, адсорбированные на пористом носителе.

Реакции, ускоряемые газообразными катализаторами, почти не нашли применения в промышленности, хотя таких реакций известно очень много. В камерном способе получения серной кислоты — одном из старых промышленных способов — к смеси диоксида серы и воздуха добавляли оксиды азота. Каталитическое окисление диоксида серы и ее превращение в серную кислоту происходили через образование промежуточного метастабильного соединения — нитрозилсерной кислоты HNOSO_4 . Бром катализирует газофазное окисление углеводородов, но в промышленности эта реакция не применяется. Бром иницирует реакцию, отрывая водород и образуя свободные радикалы. Образующийся при этом бромид водорода окисляется и снова превращается в бром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках.— М.: Физматгиз, 1960.
2. Сабатье П. Катализ в органической химии.— Л.: Госхимиздат, 1932.
3. Баладин А. А. Мультилетная теория катализа.— М.: изд. МГУ, 1963.
4. Taylor H. S., Advan. Catal., 1, 1 (1948).
5. Burwell R. L., Jr., Advan. Catal., 26, 351 (1977).
6. Schlosser E.-G., Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, 1972, S. 57—65.
7. Рогинский С. З.— В кн.: «Научные основы подбора катализаторов. Проблемы кинетики и катализа, т. II».— М.: Наука, 1966, с. 15. См. также: Рогинский С. З., Гетерогенный катализ.— М.: Наука, 1979, с. 337.

* Гетерогенную систему разделить всегда легче, чем гомогенную. Так, удалить из коктейля оливку гораздо легче, чем вермут.

АДСОРБЦИЯ

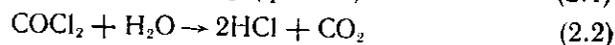
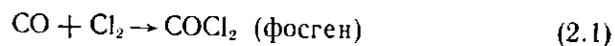
Как уже давно установлено, адсорбционные явления можно разделить на два типа: физическую адсорбцию и химическую адсорбцию, или хемосорбцию. *Физическая адсорбция* вызывается вторичными (вандерваальсовыми) силами притяжения, такими, как диполь-дипольное взаимодействие или притяжение паведенных диполей, и по своему характеру она аналогична конденсации молекул пара на поверхности жидкости того же состава. *Хемосорбция* подобна химической реакции: она сопровождается образованием химических связей путем переноса электронов между адсорбентом и адсорбатом. Конечно, возможны и промежуточные варианты, поскольку перенос электронов нельзя отличить от сильного искажения электронного облака. Физическая адсорбция представляет для нас особый интерес в связи с тем, что с ее помощью можно измерить удельную поверхность катализатора и определить средний размер пор и распределение объемов пор по радиусам. Кроме того, некоторые реакции происходят при таких температурах и давлениях, которые лишь немного превышают точку кипения смеси реагентов и продуктов. И хотя представляется, что такая реакция идет в паровой фазе, в ее осуществлении значительную роль может играть капиллярная конденсация в порах, вызванная физической адсорбцией.

Хемосорбция также представляет определенный интерес при изучении катализа, поскольку почти все реакции, катализируемые твердым телом, включают в качестве промежуточной стадии хемосорбцию по крайней мере одного из реагентов. Чтобы понять механизм каталитической реакции, необходимо идентифицировать хемосорбированные частицы и изучить их поведение. Кроме того, хемосорбцию можно использовать как метод определения удельной поверхности одного из компонентов катализатора, например металла, тогда как общая поверхность определяется с помощью физической адсорбции.

Различные наблюдения приводят к выводу, что хемосорбция является необходимой стадией почти всех гетерогенных каталитических реакций. Если твердое тело воздействует на жидкую или газофазную реакцию, то это воздействие должно прежде

всего сказываться на тех молекулах жидкости или газа, которые ближе других подошли к поверхности твердого тела. По-видимому, при этом должна происходить какая-либо адсорбция. Многие каталитические реакции идут при таких высоких температурах, при которых сколько-нибудь ощутимая физическая адсорбция практически невозможна, и, следовательно, адсорбция должна иметь химическую природу. Более того, между каталитической активностью и способностью хемосорбировать один или несколько реагентов наблюдается корреляция. Наконец, силы, ответственные за физическую адсорбцию, значительно слабее, чем силы химической связи; трудно представить себе, что физическая адсорбция может исказить силовое поле вокруг молекулы настолько сильно, что это повлияет на реакционную способность последней.

Физическая адсорбция может привести к увеличению скорости реакции, однако это происходит не в результате образования хемосорбированных промежуточных соединений, а в результате сближения молекул в квазижидком слое на поверхности. Приведем некоторые реакции, в которых осуществляется такой механизм каталитического действия:



Катализатором реакций (2.1) и (2.2) обычно служит уголь. Реакция (2.3) протекает при 20—60°C на силикагеле.

2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ТИПОВ АДСОРБЦИИ

Согласно определению, хемосорбция — это процесс, в котором происходит электронное взаимодействие между адсорбентом (твердое тело) и адсорбатом (жидкость или газ). Однако в каждом конкретном случае возникает проблема, как экспериментально обнаружить такое взаимодействие. Существует ряд методов, позволяющих проводить непосредственное изучение электронных взаимодействий. Эти методы предусматривают измерение: 1) электрического потенциала поверхности (работа выхода); 2) поверхностной электропроводности; 3) сверхпарамагнетизма [1]. (Этот метод применим только к парамагнитным адсорбентам и поэтому пригоден для изучения адсорбции только на никеле, кобальте или железе, однако эти металлы входят в важные промышленные катализаторы.)

Основной недостаток указанных методов — необходимость определять малое по сравнению с размерами образца число адсорбированных молекул и недостаточная чувствительность при-

боров. Наряду с указанными способами для изучения хемосорбции используются различные косвенные методы. Результаты, полученные каким-либо одним косвенным методом, не могут служить доказательством протекания физической адсорбции или хемосорбции, но результаты, полученные несколькими такими методами, позволяют получить ответ на этот вопрос.

2.1.1. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ

Величина теплового эффекта служит наиболее важным критерием, позволяющим отличить хемосорбцию от физической адсорбции. Теплота физической адсорбции при образовании монослоя обычно лишь незначительно превышает теплоту конденсации и редко отличается от нее больше чем вдвое. Наибольшие тепловые эффекты при физической адсорбции наблюдаются, по-видимому, для молекулярных сит (цеолитов) и некоторых форм углей, когда размеры пор адсорбента лишь немного превышают диаметр молекул и когда адсорбированная молекула со всех сторон окружена твердым телом.

Для относительно маленьких молекул, например CO, N₂, CH₄, обычная теплота физической адсорбции составляет примерно 10 кДж/моль. (В гомологических рядах, например парафинов, теплота адсорбции, отнесенная к 1 моль вещества, должна увеличиваться приблизительно пропорционально молекулярной массе.) Теплоты хемосорбции часто сравнимы с теплотами химических реакций; обычно они лежат в пределах от 80 до 200 кДж/моль и могут достигать даже 600 кДж/моль. Иногда, правда, такие случаи наблюдаются очень редко, теплота хемосорбции сравнима с теплотой физической адсорбции. В частности, именно такая ситуация может наблюдаться при адсорбции водорода. Теплота адсорбции — и физической, и химической — может значительно меняться по мере заполнения поверхности (см. разд. 2.3).

Физическая адсорбция всегда экзотермична; хемосорбция обычно также экзотермична, но, как и химическая реакция, может быть эндотермичной. Самопроизвольно протекающий процесс должен сопровождаться понижением свободной энергии. Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ и $\Delta H < T\Delta S$. Другими словами, ΔH — большая отрицательная величина, чем $T\Delta S$. Если адсорбция не сопровождается химической реакцией и если свойства адсорбента при этом не меняются, то образуется более упорядоченная система, что соответствует уменьшению числа степеней свободы. Следовательно, ΔS должна быть отрицательной и ΔH также должна быть отрицательной, т. е. процесс должен быть экзотермическим. Однако де Бур показал, что для диссоциативной адсорбции и полной

двумерной подвижности адсорбированных частиц число степеней свободы может увеличиваться. При этом ΔS может быть положительной. Если в таких необычных условиях двухатомная молекула диссоциирует на два хемосорбированных атома, энергия диссоциации молекулы должна быть больше, чем энергия образующихся связей с адсорбатом.

Экспериментально обнаружены несколько случаев эндотермической адсорбции, например адсорбция водорода на железе, содержащем примесь сульфида. В ряде других систем эндотермический эффект предполагается, но не доказан [2, 3]. Даже при уменьшении числа степеней свободы обычное уменьшение энтропии адсорбированных частиц может быть перекрыто увеличением энтропии самого адсорбента, который способен расширяться. Тем не менее примеры эндотермической адсорбции весьма редки.

2.1.2. СКОРОСТЬ АДСОРБЦИИ

Физическая адсорбция, как и конденсация, не требует энергии активации, и, следовательно, ее скорость зависит только от числа соударений молекул с поверхностью. Однако в таких узкопористых адсорбентах, как цеолиты или некоторые типы углей, может наблюдаться медленное поглощение, скорость которого лимитируется не самим процессом адсорбции, а скоростью диффузии паров в узких порах. Хемосорбция часто требует энергии активации, и ее скорость становится заметной только выше определенной минимальной температуры. Однако некоторые поверхности настолько активны, что хемосорбция проходит с большой скоростью даже при очень низких температурах; примером тому может служить хемосорбция водорода на металлическом вольфраме при -183°C . Энергию активации этого процесса определить практически не представляется возможным: она или равна нулю или чрезвычайно мала. Измерение скорости мало что может дать для распознавания двух типов адсорбции.

2.1.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ АДСОРБЦИИ

Количество физически адсорбированного газа всегда монотонно уменьшается с повышением температуры. Величину адсорбции обычно связывают с относительным давлением P/P_0 , где P — парциальное давление пара в системе и P_0 — давление насыщенных паров над чистой жидкостью при той же температуре. При $P/P_0 < 0,01$ величина физической адсорбции пренебрежимо мала; исключение составляет лишь адсорбция на узкопористых адсорбентах. Величина адсорбции при $P/P_0 = 0,1$

приблизительно соответствует заполнению монослоя. При дальнейшем увеличении P/P_0 происходит полимолекулярная адсорбция, которая при $P/P_0 = 1,0$ завершается конденсацией жидкости в объеме (см. разд. 2.2).

Для установления равновесия при хемосорбции может потребоваться значительное время, особенно при низких температурах. Зависимость величины равновесной хемосорбции от темпе-

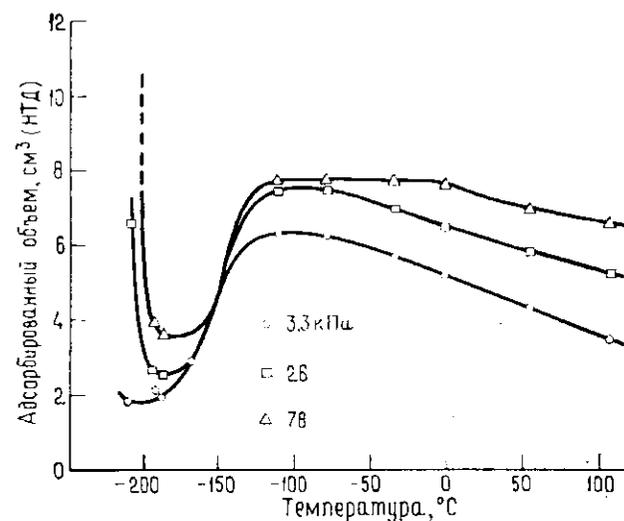


Рис. 2.1. Изобары адсорбции водорода на никеле при различных давлениях [4].

ратуры имеет сложный вид и различна для разных систем. О том, какое количество вещества может в итоге хемосорбироваться, сказать что-либо определенное трудно; однако в отличие от величины физической адсорбции величина хемосорбции может быть значительной при температурах, превышающих точку кипения и даже критическую точку. Часто количество хемосорбированного вещества остается строго постоянным в определенном температурном интервале, когда поверхность насыщена (см. на рис. 2.1 кривую, полученную при 78 кПа). При более низких температурах измеряемая величина хемосорбции часто понижается, поскольку скорость адсорбции так мала, что равновесие не достигается. Определение истинной величины равновесной хемосорбции в широком интервале температур сопряжено со значительными трудностями. В определенных условиях могут наблюдаться одновременно два типа хемосорбции, для одного из которых характерна высокая, а для другого — низкая скорость (приложение Б).

В некоторых случаях трудно провести различие между сильной хемосорбцией и реакцией газа с твердым телом. К хемосорбции обычно принято относить процессы, не вызывающие структурных изменений в объеме твердого тела. Если же атомы твердого тела смещаются или перестраиваются, то процесс называют реакцией. Хемосорбцией называют только те процессы, в которых принимает участие слой толщиной не больше чем в одну молекулу. При хемосорбции кислорода на металле бывает трудно ограничить степень заполнения одним монослоем кислорода, поскольку газ способен легко проникать под поверхность, как, например, при ржавлении железа. Такие процессы иногда называют *коррозионной хемосорбцией*.

2.1.4. ВЕЛИЧИНА АДСОРБЦИИ

При относительном давлении больше приблизительно 0,1—0,3 физическая адсорбция становится полимолекулярной. Хемосорбция ограничена максимум одним слоем молекул на поверхности, но часто максимальное заполнение бывает еще меньше и составляет небольшую долю монослоя. Физическая адсорбция и хемосорбция могут происходить одновременно, но любой адсорбированный слой, кроме первого, по-видимому, должен быть сначала адсорбирован физически. Газ может вначале адсорбироваться физически, а затем постепенно образовывать на поверхности слой хемосорбированных частиц, поверх которого может происходить физическая адсорбция. Водород легко *адсорбируется* такими металлами, как никель и палладий, причем с последним он образует гидрид. В таких случаях количество сорбированного газа может быть значительно большим, чем при *адсорбции*.

2.1.5. ОБРАТИМОСТЬ

Физическая адсорбция полностью обратима, и адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро, за исключением случаев диффузии в узких порах. Попеременно повышая и понижая давление или температуру, можно многократно повторять циклы адсорбции и десорбции, не меняя природы адсорбата.

Хемосорбция может быть обратимой или необратимой. Химическое изменение адсорбата при десорбции служит надежным доказательством того, что произошла именно хемосорбция. Так, кислород, хемосорбированный на угле, может десорбироваться при нагревании в виде CO или CO₂, а водород, адсорбированный на оксиде, может при нагревании образовать воду. В процессе десорбции этилена, адсорбированного на никеле, могут

образоваться другие углеводороды. Дейтеро-водородный обмен также может служить полезным тестом. Если после адсорбции H₂ и D₂ в десорбирующемся газе обнаружены молекулы HD, следовательно, имела место хемосорбция. Некоторые хемосорбированные вещества удерживаются очень прочно. Например, кислород, хемосорбированный на многих металлах, можно удалить только под воздействием очень высоких температур, ионной бомбардировкой или при помощи химической реакции.

2.1.6. СПЕЦИФИЧНОСТЬ

Физическая адсорбция относительно мало специфична: при достаточно больших значениях P/P_0 все газы и пары адсорби-

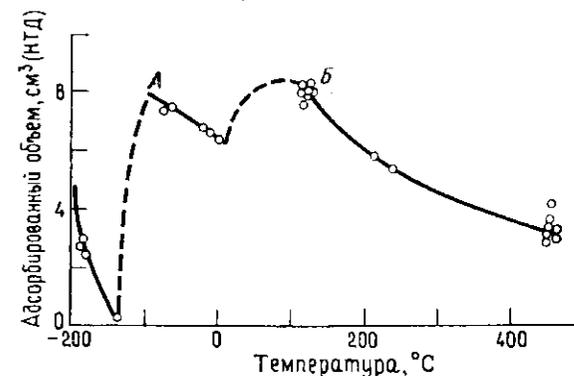


Рис. 2.2. Максимумы, соответствующие двум типам хемосорбции, на изобаре адсорбции водорода на железном катализаторе синтеза аммиака [5].

руются на всех поверхностях. Это *не* означает, однако, что величина адсорбции при данном P/P_0 не зависит от природы адсорбента и адсорбата. Хемосорбция, напротив, *высоко специфична*: она происходит лишь в том случае, когда адсорбат может образовать химическую связь с адсорбентом. Величина хемосорбции может меняться в широких пределах в зависимости от природы поверхности и условий ее предварительной обработки.

Изотермы и изобары хемосорбции на большинстве катализаторов обычно имеют сложный вид, что отражает неоднородный характер поверхности. На некоторых поверхностях возможны несколько типов хемосорбции; их скорость иногда бывает так мала, что решить, достигнуто или не достигнуто истинное равновесие, практически невозможно. При этом сорбция может быть необратимой. С повышением температуры на изобаре адсорбции могут наблюдаться несколько максимумов (рис. 2.1 и

2.2). Результаты, подобные приведенным на рис. 2.1 и 2.2, можно получить обычными весовым или объемным методами, в которых измеряют количество вещества, переходящего из газовой фазы на твердое тело и обратно при изменении давления или температуры. Кроме того, можно пропускать через образец непрерывный поток неадсорбирующегося газа, например гелия, и подавать в него импульсы адсорбата. Количество неадсорбирующегося вещества удобно определять с помощью газового хроматографа.

На рис. 2.1 [4] показаны изобары адсорбции водорода на порошке никеля при давлениях 3,3, 26 и 78 кПа. При низкой температуре происходит физическая адсорбция или слабая обратимая неактивированная (т. е. очень быстрая) хемосорбция. В этой области величина адсорбции уменьшается с повышением температуры. Поскольку температура превышает критическую, по величине относительного давления долю физической адсорбции определить нельзя. При более высокой температуре наблюдается хемосорбция, которая должна быть по крайней мере отчасти активированной, т. е. ее скорость увеличивается с повышением температуры. По-видимому, при температуре ниже -100°C истинное равновесие при этом типе сорбции не достигается. Уменьшение величины адсорбции с повышением температуры соответствует обратимому экзотермическому процессу. Плато на кривой, полученной при 78 кПа, показывает, что в этих условиях происходит насыщение поверхности.

На рис. 2.2 [5] представлена изобара адсорбции водорода при атмосферном давлении на железном катализаторе синтеза аммиака. На кривой имеются три максимума. Низкотемпературный максимум соответствует физической адсорбции или слабой хемосорбции, тогда как максимумы А и Б отражают два типа активированной хемосорбции. Скорость сорбции типа А очень мала при температурах ниже -100°C , а скорость сорбции типа Б становится заметной только при температурах выше 100°C . Кривая, приведенная на рис. 2.2, не является изобарой в точном смысле слова, поскольку при температурах по крайней мере до 100°C истинное равновесие не достигается.

Адсорбция водорода на оксиде цинка рассматривается в разд. 1 и 2 приложения Б. Результаты измерения объема адсорбированного водорода при попеременном повышении и понижении температуры, проведенного в области температур от 111 до 154°C , показали, что два типа хемосорбции происходят одновременно и независимо друг от друга и что, следовательно, они происходят на центрах разного типа. Хемосорбция одного типа идет очень быстро, обратимо и уменьшается с повышением температуры; хемосорбция другого типа идет медленно, необратимо и достигает постоянной величины только через много часов.

2.2. ИЗОТЕРМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

Изотермой адсорбции называется зависимость между равновесной величиной адсорбции и парциальным давлением адсорбата при постоянной температуре. Величина адсорбции изменяется от нуля при $P/P_0=0$ до бесконечности при $P/P_0=1$, если краевой угол смачивания конденсирующегося пара равен нулю, т. е. если поверхность смачивается полностью. Если этот угол больше нуля, конденсирующийся пар может образовывать капли, и, согласно как теории, так и опыту, при $P/P_0=1$ образуется конденсированный слой конечной толщины [6]. Однако на практике небольшого увеличения давления пара при $P/P_0 \approx 1$ или небольшого понижения температуры бывает достаточно для полной конденсации. Если изотерма асимптотически приближается к вертикальной линии соответствующей $P/P_0=1$, это указывает, что краевой угол смачивания равен нулю.

Форма изотермы может существенно меняться в зависимости от природы адсорбента и адсорбата (рис. 2.3—2.5). На рис. 2.3 приведены изотермы адсорбции *n*-пентана на трех твердых адсорбентах и на поверхности воды [7]. Для пористых адсорбентов обычно наблюдается петля гистерезиса, связанная с капиллярной конденсацией, как это показано на рис. 2.4 на примере адсорбции аргона, азота и *n*-бутана на пористом стекле [8]. На рис. 2.5 изображены изотермы с петлей гистерезиса для адсорбции азота на силикагеле, активном угле и катализаторе крекинга на основе глины [9]. Нижняя ветвь петли относится к адсорбции, верхняя — к десорбции. Процесс полностью воспроизводится, если каждый раз доходить до конца петли. Для таких веществ, как пористое стекло, в которых поры достаточно узкие и однородные, кривая может выходить на плато при

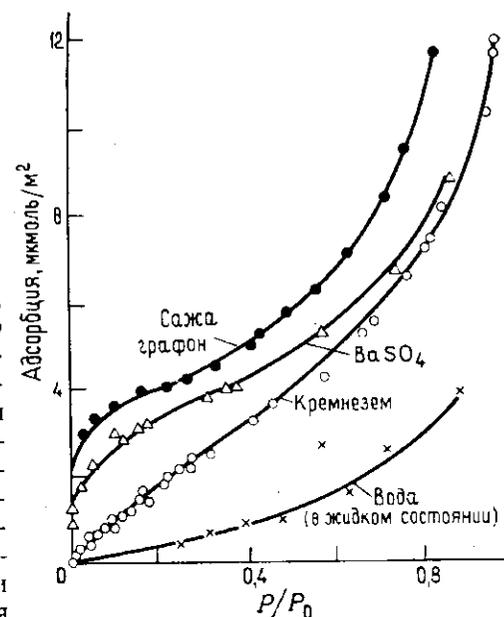


Рис. 2.3. Влияние природы адсорбента на форму изотермы адсорбции *n*-пентана [7].

$P/P_0 \ll 1$. При этом все поры заполняются конденсированным паром, а адсорбция на внешней поверхности при увеличении P/P_0 незначительна по сравнению с количеством вещества, конденсированного в порах.

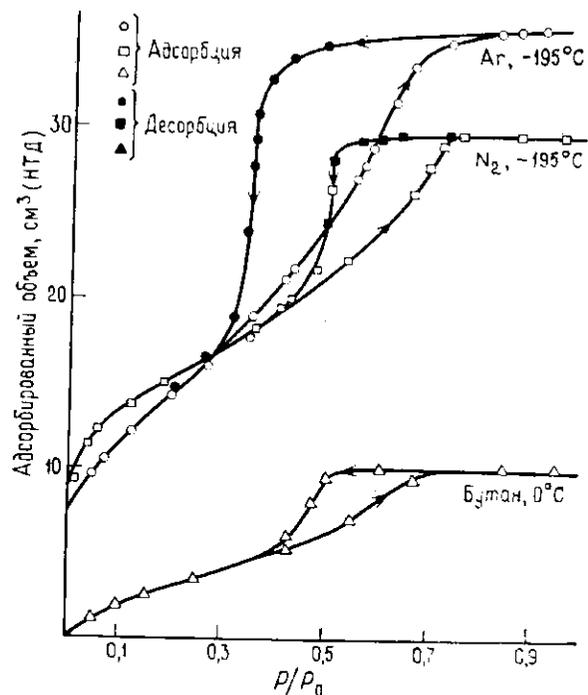


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции азота и аргона при -195°C и *n*-бутана при 0°C на пористом стекле (с разрешения Jour. Phys. Chem.) [8].

Капиллярная конденсация происходит при $P/P_0 < 1$, поскольку давление, при котором возможна конденсация, зависит, согласно уравнению Кельвина, от радиуса кривизны поверхности (разд. 5.3.1). Гистерезис появляется в результате того, что кривизна поверхности жидкости, находящейся в равновесии с паром, при заданном давлении различна в зависимости от того, как достигнуто это заданное давление — понижением или повышением давления. Это наглядно демонстрирует модель бутылкообразных пор, согласно которой поры имеют форму широкого пузырька из-под чернил с узким горлышком. В процессе адсорбции такая пора заполняется при P/P_0 , соответствующем конденсации на поверхности с кривизной, равной ра-

диусу широкой части «бутылки». При десорбции пора освобождается, когда давление будет соответствовать эффективному радиусу кривизны узкого горла. Существуют и другие геометрические модели, также объясняющие причины появления гистерезиса.

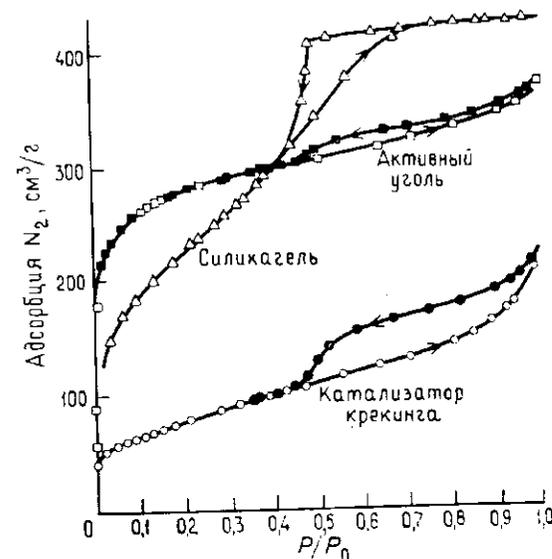


Рис. 2.5. Изотермы адсорбции N_2 на пористых адсорбентах (с разрешения Jour. Phys. Chem.) [9].

резиса. Влиянию геометрии пор на форму петли гистерезиса посвящено большое число работ.

К этой теме мы вернемся в гл. 5, когда будем говорить о методах определения удельной поверхности и радиусов пор.

2.3. ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ

Для характеристики типа сорбции и степени неоднородности поверхности существенное значение имеет теплота адсорбции. Для обратимых изотерм дифференциальную теплоту адсорбции можно рассчитать как функцию объема адсорбированного газа (v) с помощью уравнения Клаузиуса—Клапейрона:

$$(\partial \ln P / \partial T)_v = q / RT^2 \quad (2.4)$$

Величина q , определенная таким способом, называется *изостерической теплотой* адсорбции. Калориметрический метод позво-

ляет получить интегральную величину теплоты адсорбции, т. е. среднее значение для изученной области заполнения поверхности. Дифференциальную теплоту адсорбции также можно измерить калориметрически, последовательно впуская маленькие порции пара или дифференцируя интегральную зависимость.

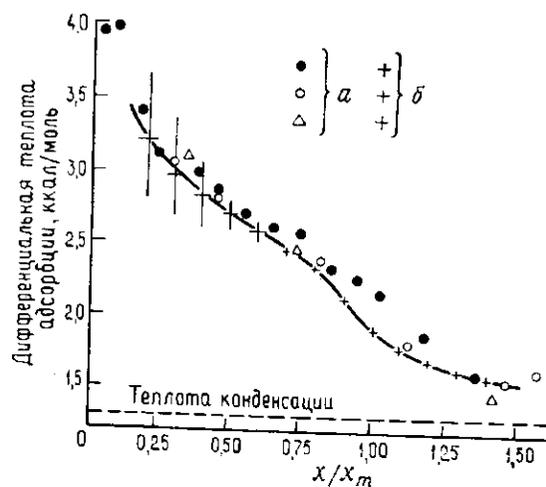


Рис. 2.6. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции азота на неграфитированной саже от степени заполнения (x/x_m) (с разрешения *Jour. Am. Chem. Soc.*) [10].

a — результаты калориметрического определения при -195°C ; *b* — изостерические теплоты в интервале от $-183,1$ до $-194,6^\circ\text{C}$ (вертикальные линии показывают максимальное наблюдаемое отклонение).

В общем случае дифференциальная теплота адсорбции понижается по мере заполнения поверхности, хотя возможны и другие типы зависимости. Рис. 2.6 и 2.7 показывают, какую информацию можно при этом получить [10]. На этих рисунках изображены кривые зависимости дифференциальной теплоты адсорбции азота на канальной саже от x/x_m до и после графитизации (x — количество адсорбированного азота и x_m — величина адсорбции, соответствующая монослою). Эти кривые убедительно показывают, что графитизация делает поверхность энергетически более однородной. Небольшой минимум на рис. 2.7 при $x/x_m \approx 0,2$ связан с остаточной неоднородностью поверхности, а следующий за ним также небольшой максимум объясняется взаимодействием между адсорбированными молекулами. На неграфитизованной саже начальная теплота адсорбции выше, поскольку в процессе графитизации удаляется небольшое число наиболее активных центров. До обработки неоднород-

ность поверхности столь велика, что это перекрывает эффект межмолекулярного взаимодействия.

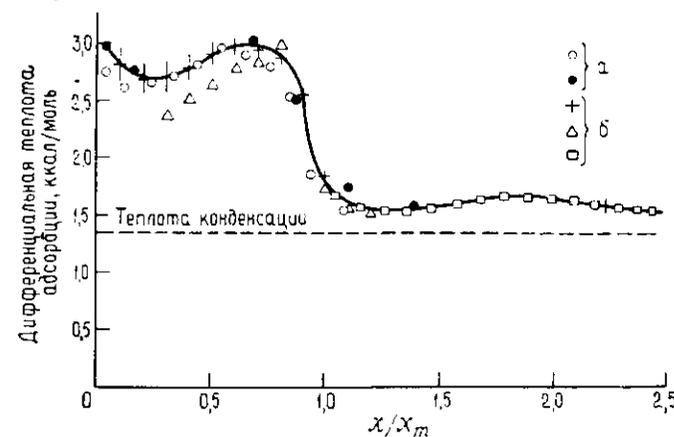


Рис. 2.7. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции азота на саже, графитированной при 3200°C , от степени заполнения (x/x_m) (с разрешения *Jour. Am. Chem. Soc.*) [10].

a — результаты калориметрического определения при -195°C ; *b* — изостерические теплоты в интервале от $-194,8$ до $-182,8^\circ\text{C}$ (+), от $-204,7$ до $-182,8^\circ\text{C}$ (Δ), от $-204,7$ до $-194,8^\circ\text{C}$ (\square) (вертикальные линии показывают максимальное наблюдаемое отклонение).

2.4. УРАВНЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ИЗОТЕРМ

Рассматриваемые в этом разделе уравнения применимы как к физической адсорбции, так и к хемосорбции, если в процессе сорбции достигается истинное равновесие, сорбция обратима и адсорбат не изменяется при осуществлении полного цикла адсорбции и десорбции. Теоретический вывод уравнения изотермы может быть основан на кинетических, статистических или термодинамических зависимостях.

2.4.1. ИЗОТЕРМА ЛЕНГМЮРА

При рассмотрении катализа наиболее полезной оказалась изотерма адсорбции Ленгмюра, поскольку она достаточно проста и поскольку на ее основе сформулированы многие кинетические уравнения каталитических реакций. При выводе уравнения изотермы Ленгмюр использовал следующие упрощающие допущения:

1. Адсорбированные частицы удерживаются в определенных местах на поверхности. Каждое место может удерживать только одну адсорбированную частицу. Это означает, что максимально возможная адсорбция соответствует монослою.

2. Дифференциальная энергия адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности. Это означает, что поверхность совершенно однородна и вероятность адсорбции одинакова для всех центров. Кроме того, предполагается, что адсорбированные молекулы локализованы. Силы притяжения или отталкивания между соседними адсорбированными молекулами не принимаются во внимание, так что энергия адсорбированных частиц или вероятность адсорбции на свободном центре не зависит от того, заполнены ли соседние центры.

Математический вывод. Рассмотрим пар индивидуального вещества А при давлении P_A , который адсорбируется без диссоциации на поверхности. Предположим, что доля занятых адсорбционных центров равна θ_A . Скорость адсорбции dn_A/dt пропорциональна скорости соударения молекул со свободными центрами:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = k(1 - \theta_A)P_A \quad (2.5)$$

Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных молекул:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{дес}} = k'\theta_A \quad (2.6)$$

В условиях равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции

$$k(1 - \theta_A)P_A = k'\theta_A \quad (2.7)$$

$$\theta_A = kP_A/(k' + kP_A) = K_A P_A/(1 + K_A P_A) \quad (2.8)$$

где константа адсорбционного равновесия $K_A = k/k'$. Константу K_A можно выразить как $K = Ae^{\lambda/RT}$, где $\lambda (= -\Delta H)$ — теплота адсорбции. Большая величина K означает сильную связь молекул с поверхностью. Чем больше величина K , тем большая доля поверхности покрыта при постоянных температуре и давлении или тем выше должна быть температура, необходимая для достижения одинакового покрытия поверхности при постоянном давлении. При низких давлениях доля занятых центров пропорциональна P_A , но при высоких давлениях эта доля асимптотически приближается к единице и перестает зависеть от давления.

Аналогичный подход можно использовать для вывода изотерм конкурирующей адсорбции двух или нескольких газов на центрах одного типа, для адсорбции на центрах разного типа, для диссоциативной адсорбции и т. п. Некоторые из этих случаев рассмотрены в гл. 3 в связи с выводом кинетических уравнений.

Уравнение изотермы Ленгмюра можно также вывести на основе термодинамического или статистического рассмотрения, при этом отпадает необходимость в постулировании конкретного механизма адсорбции и десорбции. Из статистического вывода следует, что предположение об отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами равносильно предположению об их неподвижности. Это означает, что адсорбированные частицы не перемещаются в плоскости поверхности. Термодинамический вывод предполагает, что адсорбция не локализована, и приводит к уравнению того же математического вида, однако константы K при этом имеют другой физический смысл. Тот же подход применим и к гетерогенной поверхности. В этом случае следует принять какое-то распределение центров по энергиям и, суммируя изотермы Ленгмюра для центров каждого типа, получить общее уравнение.

Уравнение Ленгмюра редко описывает изотермы хемосорбции во всем интервале заполнения поверхности. Главное возражение против применения модели Ленгмюра состоит в том, что теплота адсорбции обычно понижается по мере заполнения поверхности, т. е. не выполняется одно из указанных выше предположений. Понижение теплоты может быть обусловлено: 1) влиянием сил отталкивания между соседними адсорбированными молекулами; 2) гетерогенным характером большинства поверхностей; 3) возможностью образования нескольких типов связи между адсорбированными молекулами и поверхностью.

Чаще всего энергия адсорбции меняется под воздействием двух первых эффектов. Сначала адсорбция происходит на энергетически наиболее выгодных центрах с высокой дифференциальной теплотой адсорбции, но по мере заполнения все более слабых центров теплота адсорбции понижается. Однако при использовании изотермы Ленгмюра для описания кинетики реакций можно пренебречь изменением теплоты адсорбции. Молекулы, адсорбированные на наиболее активных центрах, удерживаются так прочно, что не принимают участия в реакции, тогда как энергия взаимодействия со слабыми центрами слишком мала для осуществления реакции. Поэтому в каталитической реакции принимают участие только центры с промежуточной активностью.

2.4.2. ИЗОТЕРМА ФРЕЙНДЛИХА

С именем Фрейндлиха связано классическое уравнение изотермы адсорбции, полученное эмпирически:

$$\theta_A = cP_A^{1/n} \quad (2.9)$$

где $n > 1$, а параметры n и c обычно уменьшаются с повышением температуры. Часто это уравнение удовлетворительно описывает данные в широком интервале значений θ для систем, которые не подчиняются изотерме Ленгмюра. Даже для систем, описываемых изотермой Ленгмюра, в области средних заполнений эта изотерма почти эквивалентна пропорциональности θ дробной степени P . При правильном выборе констант можно с помощью уравнения Фрейндлиха достаточно точно описать имеющиеся данные.

Уравнение изотермы Фрейндлиха можно вывести теоретически, используя статистический подход и применив уравнение Ленгмюра к поверхности с таким распределением центров по энергиям, при котором теплота адсорбции логарифмически уменьшается с заполнением поверхности. Эмпирическая форма уравнения Фрейндлиха не позволяет определить предельное значение θ и не может быть использована для описания хемосорбции, однако статистический вывод указывает на существование максимума θ , связанного с теплотой адсорбции. Термодинамический вывод позволяет интерпретировать n как константу взаимодействия между адсорбированными частицами. Обычно n превышает единицу, и это означает, что адсорбированные молекулы отталкиваются друг от друга.

2.4.3. ИЗОТЕРМА ТЕМКИНА (ШЛЫГИНА—ФРУМКИНА)

Уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции с увеличением степени заполнения чаще бывает линейным, а не логарифмическим, и это предположение положено в основу вывода уравнения изотермы Темкина:

$$q = q_0 (1 - \alpha\theta) \quad (2.10)$$

Применяя уравнение Ленгмюра при таком распределении центров по энергиям, для области средних заполнений получаем

$$\theta = (RT/q_0\alpha) \ln A_0 P \quad (2.11)$$

где q_0 — дифференциальная теплота адсорбции при нулевом заполнении поверхности; $A_0 (= a_0 e^{-q_0/RT})$, a_0 и α — константы, не зависящие от заполнения. Это же уравнение справедливо вне зависимости от того, меняется ли q в результате взаимного отталкивания молекул на однородной поверхности или из-за неоднородности поверхности. В это уравнение, как и в уравнение Фрейндлиха, входят две произвольно выбираемые константы α и a_0 . Если величина q_0 не известна, то для описания экспериментальных данных можно использовать константу A_0 и произведение $(q_0\alpha)$.

Более подробные математические выводы различных изотерм даны Хейвордом и Трепеллом [11] и Адамсоном [12].

2.5. ХЕМОСОРБЦИЯ

В свете того, что хемосорбция реагентов, как в настоящее время считают, является промежуточной стадией практически всех гетерогенных каталитических реакций, можно надеяться, что, изучая хемосорбционные процессы на катализаторах, удастся выяснить механизмы каталитического воздействия. Хемосорбции и ее связи с катализом посвящена обширная литература. Однако большинство полученных обобщений содержит такие ограничения, что становятся бесполезными и могут лишь вводить в заблуждение. Тем не менее некоторые аспекты хемосорбции представляют для катализа существенный интерес.

1. Измерение скоростей химической адсорбции реагентов или десорбции продуктов позволяет выявить наиболее медленную и, следовательно, лимитирующую стадию каталитической реакции. Кроме того, изучение скорости хемосорбции может быть использовано для характеристики неоднородности поверхности.

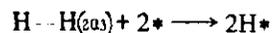
2. Определяя теплоту хемосорбции, можно оценить силы связей, образующихся между адсорбентом и адсорбатом. Изменение теплоты адсорбции с заполнением поверхности служит мерой неоднородности поверхности.

3. Изучение природы хемосорбированных частиц, например методом ИК-спектроскопии, позволяет определить возможные промежуточные химические соединения в реакции.

Изучать хемосорбцию весьма сложно. Во многих случаях такое изучение проводят при давлении и температуре, отличающихся от используемых при проведении реакции, и не ясно, соответствуют ли наблюдаемые явления тому, что происходит в действительности. Часто в одной системе адсорбент—адсорбат наблюдаются два или три типа хемосорбции, но, по-видимому, только один из них имеет отношение к реакции, тогда как остальные хемосорбированные молекулы просто «сидят» на катализаторе. Хемосорбция на чистых металлах проще, чем на оксидах, и большое количество исследований выполнено с использованием чистых металлических пленок, проволоки и т. п. Однако в промышленных катализаторах те же металлы обычно наносят на носители, и поэтому металлы могут вести себя совсем иначе. Хотя при изучении хемосорбции часто получаются неоднозначные выводы, такое изучение может дать ключ к пониманию действия катализаторов.

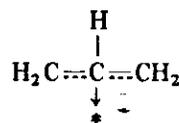
Иногда, особенно при изучении механизмов реакций, бывает полезно установить различие между *недиссоциативной* (ассо-

циативной) хемосорбцией, при которой молекулы адсорбируются без фрагментации, и диссоциативной хемосорбцией, когда молекулы распадаются на две или несколько частей, адсорбирующихся на поверхности. Водород обычно диссоциирует при адсорбции на металлах, и этот процесс можно записать следующим образом:

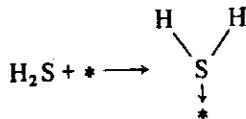


где звездочкой обозначено место на поверхности.

Пропилен диссоциативно адсорбируется на некоторых оксидах металлов, отщепляя атом водорода и образуя π -аллильный комплекс с поверхностью:



Сероводород адсорбируется на металлическом центре без диссоциации:



Классическим примером изучения скорости хемосорбции с целью выявления медленной стадии реакции может служить изучение хемосорбции водорода или азота на железном катализаторе синтеза аммиака. Рассмотрим на этом примере типичные осложнения, с которыми приходится сталкиваться при таком изучении. При адсорбции водорода на железе, как установил Эммет, наблюдаются три типа хемосорбции, но хемосорбция водорода протекает быстро даже при температурах, значительно более низких, чем температура синтеза. Азот хемосорбируется значительно медленнее, и только приблизительно при 450°C скорость его адсорбции через несколько секунд после напуска на катализатор становится равной скорости синтеза аммиака из смеси H_2 и N_2 (в отношении 3:1) при той же температуре и на том же катализаторе. По-видимому, это означает, что адсорбция азота лимитирует скорость реакции.

Однако полученное из опытов кинетическое уравнение не совсем согласуется с таким механизмом. В частности, такому простому утверждению противоречат результаты экспериментов, проведенных японским ученым Тамару, который показал, что

присутствие водорода ускоряет хемосорбцию азота. Механизм этой реакции уже давно изучают многие исследователи, но удовлетворительных результатов пока получить не удалось. Возможно, что поверхность покрыта адсорбированными частицами NH_3 , находящимися в равновесии с водородом и аммиаком; возможно также, что здесь сказывается неоднородность поверхности, и, наконец, возможно, что в условиях опыта ни одна из стадий не является лимитирующей. Такое положение дел типично для гетерогенного катализа: по-видимому, ни для одной из каталитических реакций понимание механизма не доведено до такой степени, чтобы все имеющиеся экспериментальные факты можно было уложить в полностью согласованную систему.

Тот факт, что хемосорбция может быть очень медленной даже при высоких температурах, означает, что для установления равновесия между адсорбированной и газовой фазами иногда требуется длительное время, исчисляемое часами или днями. В проточном реакторе при очень низкой концентрации реагента на входе в реактор для достижения стационарного состава газа на выходе может потребоваться значительное время. В этом случае абсолютное количество реагента, входящего в реактор за единицу времени, может быть незначительным по сравнению с удельной поверхностью катализатора. По этой и ряду других причин нестационарные лабораторные методы изучения каталитических реакций, например в импульсном реакторе, могут привести к ошибочным результатам.

На практике такой предельный вариант наблюдается при использовании катализаторов для дожигания монооксида углерода и углеводородов до углекислого газа и воды в выхлопных газах автомобилей.

Когда автомобиль движется, температура и скорость потока газа, проходящего через слой катализатора, могут значительно меняться; для обычных промышленных катализаторов такие условия работы не характерны. В процессе дожигания содержащиеся в топливе небольшие количества серы превращаются в оксиды, которые отчасти адсорбируются на катализаторе (обычно на основе оксида алюминия), а затем, при изменении условий работы, десорбируются и выделяются.

Относительная адсорбируемость различных веществ на катализаторе может существенно влиять на активность, селективность, возможность отравления катализатора и на форму кинетического уравнения, как это показано в гл. 3. В смеси двух реагентов, отличающихся друг от друга по силе адсорбции, сильнее адсорбирующийся реагент может почти полностью исключить из реакции второй реагент, который адсорбируется слабее. Если продукт реакции адсорбируется сильнее реагента,

скорость реакции может быстро уменьшаться с увеличением степени превращения.

Для общей ориентации приемлемы несколько правил, хотя, впрочем, они часто нарушаются. Так, например, сила адсорбции углеводородов обычно уменьшается в ряду: ацетилены > диены > олефины > парафины. Полярные вещества, как правило, адсорбируются сильнее неполярных; в результате продукты гидрирования адсорбируются слабее исходных соединений. В реакциях парциального окисления часто наблюдается обратная картина. При прочих равных условиях адсорбируемость увеличивается с ростом молекулярной массы. На адсорбцию могут также влиять различные специфические взаимодействия. Например, ароматические соединения могут относительно прочно удерживаться на некоторых металлах в результате образования π-связей. Бонд [13] установил, что сила адсорбции некоторых простых газов на большинстве металлов снижается в ряду: $O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$.

Кислород адсорбируется чрезвычайно сильно и в результате вступает в реакцию и проникает в объем катализатора. При этом структура катализатора может изменяться или даже разрушаться. По аналогичной причине металлы, в частности железо или никель, могут образовывать карбиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Selwood P. W.*, Chemisorption and Magnetization, Academic, New York, 1975.
2. *де Бур Я. Х.*, Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций.— М.: ИЛ, 1959, стр. 18.
3. *де Бур Я. Х.*, Катализ. Тр. Первого международного конгресса.— М.: ИЛ, 1960, с. 533.
4. *Benton A. F., White T. A.*, J. Am. Chem. Soc., 52, 2325 (1930).
5. *Emmett P. H., Harkness R. W.*, J. Am. Chem. Soc., 57, 1631 (1935).
6. *Грег С., Синг К.*, Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1970.
7. *Киселев А. В., Эльтеков Ю. А.*, International Congress Surface Activity, II, Butterworth, London, 1957, p. 228.
(см. также *Грег С., Синг К.*, Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1970, с. 95).
8. *Emmett P. H., Cines M.*, J. Phys. Chem., 51, 1248 (1947).
9. *Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P.*, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
10. *Joyner L. G., Emmett P. H.*, J. Am. Chem. Soc., 70, 2353 (1948).
11. *Hauser D. O., Trapnell B. M. W.*, Chemisorption, 2nd ed., Butterworth, London, 1964.
12. *Адамсон А.*, Физическая химия поверхностей.— М.: Мир, 1979.
13. *Bond G. C.*, Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications, Oxford, 1974, p. 21.

СКОРОСТИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Математическое описание данных по скоростям реакций используют в различных целях. Инженер-технолог старается получить такое описание для того, чтобы предсказать влияние условий в реакторе на ход интересующего его процесса. Работники научно-исследовательских лабораторий определяют, как меняется скорость реакции с изменением состава катализатора, чтобы затем сопоставить активность катализатора с его физическими или химическими характеристиками. Кинетику реакций детально изучают обычно для того, чтобы получить хотя бы косвенные данные о ее механизме. Независимо от целей работы исследователь старается описать полученные результаты математической моделью.

Рассмотрим реакцию, происходящую в жидкости или газе в присутствии пористого твердого катализатора. Прежде всего реагирующие вещества должны сначала подойти к внешней поверхности твердого тела, а затем диффундировать через поры к каталитически активным центрам. Обычно молекулы по крайней мере одного из реагентов должны хемосорбироваться на поверхности. После этого между хемосорбированными частицами или между хемосорбированной частицей и молекулой, адсорбированной физически или соударяющейся непосредственно из газовой фазы, происходит реакция. Продукты реакции десорбируются и диффундируют через поры катализатора в окружающую его фазу. Поскольку скорости указанных стадий реакции различным образом зависят от изменения таких параметров, как давление, температура, объемная скорость подачи реагентов и химическая и физическая структура катализатора, эти стадии удобно классифицировать следующим образом:

1. Массоперенос реагентов и продуктов путем встречной диффузии между объемом жидкой или газовой фазы и внешней поверхностью зерна катализатора.

2. Массоперенос реагентов и продуктов встречной диффузией через пористую структуру катализатора.

3. Адсорбция реагентов на поверхности катализатора и десорбция продуктов.

4. Химическая реакция с участием одной или нескольких хемосорбированных частиц.

Одна или несколько из этих стадий могут лимитировать скорость, т. е. на них приходится основная доля суммарного изменения химического потенциала.

Количественные методы изучения влияния процессов массопереноса (стадии 1 и 2) на скорость реакции были описаны ранее [1]. Там же рассмотрено влияние температурных градиентов, которые часто сопровождают градиенты концентраций. В дальнейшем мы будем предполагать, что скорость реакции пропорциональна удельной поверхности (или числу каталитически активных центров) и что вся поверхность катализатора внутри зерна контактирует со смесью постоянного состава при постоянной температуре, т. е. что процессами тепло- и массопереноса к катализатору и внутри его пор можно пренебречь.

Действительный механизм каталитических превращений не известен даже для простейших реакций. Конечно, чем точнее модель, тем ближе она к действительности, но попытки полнее учитывать сложную природу гетерогенной реакции легко могут привести к слишком сложному уравнению, содержащему большое количество эмпирических параметров. При этом модель теряет теоретическое подкрепление. Если промышленный процесс протекает по сложному и мало изученному механизму, инженер может подобрать и использовать эмпирическую корреляцию. В этих целях удобно пользоваться уравнением Аррениуса со степенной функцией концентраций реагентов, в которой подбираются подходящие показатели степени. В любом случае следует руководствоваться принципом, сформулированным Уильямом Оккамом, английским философом, жившим в XIV в.: «Не следует умножать сущности больше, чем это необходимо». В последствии этот принцип получил название **брита Оккама**, поскольку он призывает отбрасывать или «отрезать» все усложняющее «сущность», например лишние гипотезы и усложнения в объяснении наблюдений или опытов. В нашем случае это означает, что математические уравнения не должны быть сложнее, чем это необходимо для объяснения фактов, и не должны противоречить твердо установленным теоретическим положениям.

3.2. ЭМПИРИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Скорость простой бимолекулярной газофазной реакции (т. е. реакции, происходящей в момент столкновения двух молекул, свободных радикалов или каких-либо других частиц) между частицами А и В задается следующим выражением:

$$\text{Скорость} \left[\frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Время} \cdot \text{Объем}} \right] = k C_A C_B = A e^{-E/RT} C_A C_B \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1), в котором предэкспоненциальный множитель А принимается не зависящим от температуры, носит название *уравнения Аррениуса*. Из теории столкновений следует, что А меняется пропорционально квадратному корню из температуры. Согласно теории переходного состояния, влияние температуры на А может различаться в зависимости от структуры реагирующих молекул и природы образующегося промежуточного комплекса. Поскольку в любом случае влияние температуры на А значительно слабее, чем на экспоненту, можно без большой ошибки принять, что А не зависит от температуры.

По аналогии с уравнением (3.1) можно записать выражение для скорости r гетерогенной каталитической реакции между А и В:

$$\text{Скорость} \left[\frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Время} \cdot \text{Площадь поверхности}} \right] = k_0 e^{-E/RT} f(C_A C_B) \quad (3.2)$$

где принимается, что k_0 не зависит от температуры и величины поверхности катализатора. Для описания данных по скоростям каталитических реакций обычно используют простейшие виды функции концентраций, например простую степенную функцию $C_A^a C_B^b$, где a и b — эмпирически подобранные константы. Следовательно,

$$-r = k_0 e^{-E/RT} C_A^a C_B^b \quad (3.3)$$

В более общем виде это выражение можно записать так:

$$-r = k \prod_i C_i^{a_i} \quad (3.4)$$

где a_i — порядок реакции по веществу i .

Уравнение (3.3) — это пример *степенного кинетического уравнения*. Для применения такого уравнения необходимо, чтобы величины k_0 и E были функциями только катализатора и реагирующей системы, но не зависли бы от температуры или концентрации. Кроме того, функция концентраций не должна зависеть от температуры и состава реагирующей смеси. Например, если реакция имеет первый порядок по веществу А, то эта зависимость не должна нарушаться во всем изученном интервале концентраций вещества А. В наиболее точных научных исследованиях скорость реакции следует относить к одному активному центру, и такую величину называют *числом оборотов* (см. разд. 1.3.7). Иногда эту величину удается определить количественно, например для некоторых нанесенных металлических катализаторов, однако обычно число активных центров неизвестно. В этом случае скорость можно отнести к единице общей

поверхности r_a , массы r_w или объема r_v катализатора или к единице объема загруженного реактора. Для характеристики большинства промышленных катализаторов обычно используют скорость, отнесенную к единице массы катализатора. ИЮПАК рекомендует величину r_a называть *поверхностной скоростью реакции*, но это название не получило широкого распространения.

Входящую в уравнение (3.3) величину k_0 обычно нельзя определить теоретически; показатели степени могут быть целыми, дробными, положительными, отрицательными или равными нулю. Однако для многих каталитических реакций простые соотношения такого типа выполняются в достаточно широком интервале изменения условий, что делает их пригодными для описания скоростей. В работе [2] подробно рассмотрено применение степенного уравнения для описания конверсии водяного газа в условиях, когда необходимо учитывать приближение к равновесию. Кинетические уравнения, выведенные теоретически, часто могут аппроксимироваться в степенное уравнение с целочисленными или половинными значениями констант a и b .

Степенные кинетические уравнения часто могут применяться для получения полезных корреляций, например в тех случаях, когда одна реакция проводится на серии катализаторов или несколько однотипных реакций проводятся на одном катализаторе. Иногда при переходе от катализатора к катализатору или от реакции к реакции предэкспоненциальный множитель k_0 остается постоянным, а энергия активации изменяется или, наоборот, энергия активации остается постоянной, а изменяется предэкспонент. Хотя такие корреляции могут быть чисто эмпирическими, они позволяют в известных пределах экстраполировать данные о скорости реакции или определить скорость реакции для какого-то вещества, если для его гомологов получены соответствующие результаты.

Часто приходится иметь дело с более сложными случаями, когда для серии реагирующих систем функция концентраций в уравнении (3.3) остается постоянной, но одновременно меняются E и k_0 . Если обе эти величины меняются в одном и том же направлении, т. е. обе увеличиваются или обе уменьшаются, то наблюдается *компенсационный эффект*, поскольку скорость реакции в этом случае меняется значительно меньше, чем при изменении одной из этих величин (см. разд. 3.7). Наконец, скорость реакции может не описываться степенным уравнением типа (3.2) или (3.3). Кажущийся порядок реакции и кажущаяся энергия активации могут изменяться с температурой. Для описания таких реакций требуются кинетические уравнения другого типа, например уравнение Ленгмюра—Хиншелвуда, о котором говорится в разд. 3.3.1.

3.3. ФОРМАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

При попытках описать скорости реакции простым степенным уравнением типа (3.3) часто выясняется, что константы a и b имеют нецелочисленные значения и зависят от температуры. Величина энергии активации E также может зависеть от температуры. Отчасти это обусловлено тем, что скорость реакции выражается как функция концентраций реагирующих частиц в газовой или жидкой фазе. Логичнее было бы выразить скорость в зависимости от концентраций частиц, адсорбированных на катализаторе. Однако в большинстве случаев ни природа, ни концентрация таких частиц неизвестны. Несмотря на это затруднение, совершенно очевидно, что, выразив скорость реакции через поверхностные концентрации, можно получить значительно более точное уравнение. Чтобы получить такое уравнение для скорости, необходимо знать соотношение между концентрацией вещества на поверхности и измеряемой экспериментально концентрацией в объеме газовой фазы. Это соотношение определяют при изучении адсорбционных явлений.

Способов изучения состояния адсорбированных частиц относительно мало. В некоторых случаях калориметрические и другие данные указывают на диссоциацию молекул при адсорбции, как это обычно происходит при адсорбции водорода на металлах. Полезную информацию о состоянии адсорбированных частиц дает изучение инфракрасных спектров. Если же какие-либо определенные данные отсутствуют, то обычно приходится предполагать, что структура молекул при адсорбции не меняется. Однако при этом возможен в той или иной степени перенос заряда, и можно ожидать, что адсорбированные частицы находятся на поверхности в виде ионов, а не нейтральных молекул.

Чтобы облегчить теоретическое рассмотрение и математический анализ, обычно предполагают, что одна из стадий реакции *лимитирует скорость*. Такой стадией может быть адсорбция одного из реагентов, поверхностная реакция между адсорбированными частицами или десорбция продукта. При этом предполагается, что остальные стадии находятся между собой в равновесии. В ряде случаев предположение о существовании лимитирующей стадии может оказаться ошибочным. Если процесс протекает стационарно, все его стадии осуществляются последовательно и с одинаковой скоростью, и лимитирующей является та стадия, которая сопровождается наибольшим изменением химического потенциала. Можно провести аналогию с электрической цепью. Если несколько сопротивлений соединены последовательно, то сила тока в них одинакова. Однако если электро-

проводность одного из сопротивлений значительно меньше, чем остальных, то оно лимитирует общую проводимость цепи.

Лимитирующую стадию реакции часто определяют с помощью различных дополнительных опытов. Можно изучить скорость адсорбции реагентов на поверхности катализатора и скорость десорбции продуктов в условиях, когда реакция не происходит. С помощью радиоактивных изотопов можно определить скорости адсорбции и десорбции в ходе реакции и сравнить их со скоростью реакции.

Можно также попытаться описать кинетику процесса разными уравнениями, полученными в предположении о разных лимитирующих стадиях. То уравнение, которое более точно описывает экспериментальные данные, по-видимому, соответствует механизму реакции. Однако часто разные предполагаемые механизмы могут приводить к одинаковому кинетическому уравнению. В этом случае параметры уравнения могут иметь существенно различный физический смысл. Поэтому соответствие экспериментальных данных определенному кинетическому уравнению обычно нельзя расценивать как доказательство механизма реакции. Надежность и полезность выводов, полученных таким методом, в разных случаях могут весьма сильно колебаться, что приводит некоторых исследователей к серьезным ошибкам.

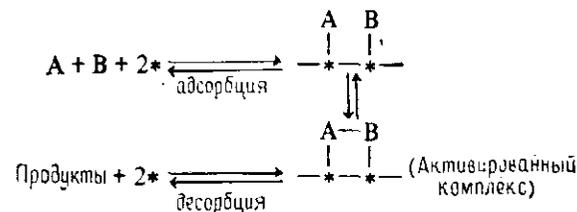
По-видимому, во многих случаях общая скорость реакции лимитируется не адсорбцией или десорбцией, а скоростью реакции между хемосорбированными частицами. Такой механизм реакции называют механизмом Ленгмюра—Хиншелвуда. Названия механизм Ленгмюра—Ридила, Ридила или Ридила—Эли применяют к механизмам тех реакций, в которых предполагается, что хемосорбированная частица реагирует с молекулой из газовой фазы или с физически адсорбированной молекулой.

3.3.1. МОДЕЛЬ ЛЕНГМЮРА—ХИНШЕЛВУДА

Эта модель предполагает выполнение всех предположений, лежащих в основе вывода уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра. Кроме того, предполагается, что в процессе реакции сохраняется адсорбционное равновесие, т. е. скорость реакции значительно меньше, чем возможные скорости адсорбции и десорбции. Следовательно, концентрация адсорбированных частиц задается адсорбционным равновесием, которое описывается изотермой Ленгмюра. Если имеются частицы двух или нескольких типов, то они конкурируют между собой при адсорбции на фиксированном числе активных центров.

Предполагается, что адсорбированные частицы реагируют на поверхности катализатора. При разложении одного компонента процесс может быть мономолекулярным или бимолекулярным в зависимости от того, сколько молекул продуктов образуется из каждой исходной молекулы и адсорбируются ли они. Простую реакцию разложения без адсорбции продуктов обычно считают мономолекулярной (см. ниже пример 3.1). Если при разложении каждой молекулы образуются две адсорбирующиеся молекулы продуктов, то предполагается, что для протекания реакции требуется свободное место, на котором могла бы адсорбироваться одна из образующихся молекул. В этом случае реакцию можно считать бимолекулярной; ее скорость пропорциональна произведению концентраций адсорбированных исходных молекул и свободных мест.

Если реакция протекает между локализованно адсорбированными частицами А и В, то эти частицы должны адсорбироваться на соседних центрах. Механизм такой реакции можно изобразить следующим образом:



Вероятность протекания такой реакции пропорциональна произведению $\theta_A \theta_B$. Подобным образом можно вывести кинетическое уравнение для любого постулируемого механизма. Форма и степень сложности такого уравнения зависят от тех предположений, которые положены в основу механизма. Ниже представлены несколько примеров вывода кинетических уравнений.

Пример 3.1. Разложение без адсорбции продуктов

A → продукты

Скорость реакции пропорциональна количеству адсорбированных молекул А. Тогда

$$-r \approx \left[\frac{\text{Число молей}}{\text{Время} \cdot \text{Площадь поверхности}} \right] = k\theta_A \quad (3.5)$$

Величина θ_A задается изотермой адсорбции Ленгмюра

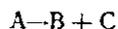
$$\theta_A = \frac{K P_A}{1 + K P_A} \quad (3.6)$$

Объединяя эти два уравнения, получаем

$$-r = \frac{k K P_A}{1 + K P_A} \quad (3.7)$$

При выполнении этого механизма реакция должна иметь первый порядок при достаточно низких значениях P_A . С увеличением P_A порядок реакции должен постепенно понижаться до нуля. Аналогичным образом реакция должна иметь первый порядок, если вещество А адсорбируется слабо (малые значения K), и нулевой порядок, если А адсорбируется сильно. Зависимость такого типа действительно наблюдается для многих реакций разложения.

Пример 3.2. Разложение с адсорбцией продуктов



Предполагается, что: 1) все вещества (А, В и С) адсорбируются в заметных количествах; 2) скорость реакции пропорциональна количеству адсорбированных молекул А; 3) молекулы А адсорбируются без диссоциации; 4) обратной реакцией можно пренебречь.

Используя уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, можно записать выражения для долей поверхности, занятых молекулами А, В и С.

$$k_A (1 - \sum \theta) P_A = k'_A \theta_A$$

где $\sum \theta = \theta_A + \theta_B + \theta_C$ — доля центров, занятых молекулами А, В и С.

$$\theta_A = K_A P_A (1 - \sum \theta) \quad (3.8)$$

$$\theta_B = K_B P_B (1 - \sum \theta) \quad (3.9)$$

$$\theta_C = K_C P_C (1 - \sum \theta) \quad (3.10)$$

Складывая уравнения (3.8), (3.9) и (3.10), получаем

$$\sum \theta = (1 - \sum \theta) (K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (3.11)$$

Вычтем обе части уравнения (3.11) из единицы и преобразуем полученный результат:

$$(1 - \sum \theta) = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (3.12)$$

Поскольку предполагается, что из каждой реагирующей молекулы образуются две новые и что обе они адсорбируются, то, по-видимому, рядом с реагирующей молекулой должно находиться свободное место, на котором могла бы адсорбироваться одна из образующихся молекул. В этом случае

$$-r = k \theta_A (1 - \sum \theta) \quad (3.13)$$

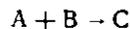
Решая совместно уравнения (3.8), (3.12), и (3.13), получаем

$$-r = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (3.14)$$

Если реакция происходит в присутствии инертного, но сильно адсорбирующегося вещества Х, то в знаменателе уравнения (3.14) добавляется член $K_X P_X$:

$$-r = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_X P_X)^2} \quad (3.15)$$

Пример 3.3. Бимолекулярная реакция



Если к тем предположениям, которые сделаны в примере 3.2, добавить, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций адсорбированных молекул А и В, то, следовательно,

$$-r = k \theta_A \theta_B \quad (3.16)$$

Решаем совместно уравнения (3.8), (3.9), (3.12) и (3.16):

$$-r = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (3.17)$$

Пример 3.4. Адсорбция с диссоциацией



Предположим, что молекула А диссоциирует при адсорбции и снова ассоциируется при десорбции. Для того чтобы диссоциация прошла, молекула газа должна столкнуться с таким местом поверхности, где имеются два соседних свободных центра. Вплоть до весьма высоких степеней заполнения число свободных парных мест пропорционально квадрату числа одиночных центров. Поэтому скорость адсорбции определяется выражением

$$(dn/dt)_{\text{адс}} = k P_A (1 - \theta_A)^2 \quad (3.18)$$

Аналогично для десорбции требуются два атома, адсорбированных на соседних центрах:

$$(dn/dt)_{\text{дес}} = k' \theta_A^2 \quad (3.19)$$

В условиях равновесия $k P_A (1 - \theta_A)^2 = k' \theta_A^2$ и

$$\theta_A = (K_A P_A)^{1/2} / [1 + (K_A P_A)^{1/2}] \quad (3.20)$$

Это простое уравнение выполняется для нелокализованной адсорбции атомов при всех степенях заполнения, а для локализованной адсорбции только при малых значениях θ_A . Если адсорбированные атомы локализованы, то при больших заполнениях остаются единичные центры, не доступные для хемосорбирующихся молекул. Таким образом, вид кинетического уравнения зависит от локализации адсорбированных атомов и от степени заполнения.

Скорость реакции может в зависимости от обстоятельств выражаться уравнением первого или второго порядка относительно диссоциирующего вещества А.

Если $-r = k \theta_A$, то, подставляя значение θ_A из уравнения (3.20), получаем

$$-r = k (K_A P_A)^{1/2} / [1 + (K_A P_A)^{1/2}] \quad (3.21)$$

Во втором случае

$$-r = k \theta_A^2 = k K_A P_A / [1 + (K_A P_A)^{1/2}]^2 \quad (3.22)$$

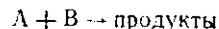
Если два атома диссоциирующего вещества А одновременно реагируют с веществом В и адсорбцией продуктов можно пренебречь, то

$$-r = k \theta_A^2 \theta_B = k K_A P_A K_B P_B / (1 + \sqrt{K_A P_A} + K_B P_B)^3 \quad (3.23)$$

С диссоциативной адсорбцией чаще всего приходится иметь дело при адсорбции водорода на металлах. Однако для реакций гидрирования часто наблюдается первый, а не половинный порядок по водороду. Уравнение (3.23) показывает, что несмотря на диссоциацию водорода порядок реакции по водороду должен быть первым, если вещество В адсорбируется не слишком сильно. Первый порядок по водороду в числителе получается также

в том случае, когда реакция присоединения одного атома водорода к молекуле В находится в равновесии, а лимитирующей стадией является реакция присоединения второго атома.

Пример 3.5. Адсорбция двух газов на различных центрах



В этом случае предполагается, что молекулы А и В адсорбируются независимо на центрах разного типа

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A) \quad (3.24)$$

$$\theta_B = K_B P_B / (1 + K_B P_B) \quad (3.25)$$

Если скорость реакции пропорциональна произведению концентраций адсорбированных молекул А и В и центры распределены неупорядоченно, то

$$-r = k K_A P_A K_B P_B / [(1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)] \quad (3.26)$$

Такой вид адсорбции наблюдается реже, чем конкуренция за центры одного типа. Однако в некоторых системах, по-видимому, происходит одновременно и независимая, и конкурентная адсорбция. Например, детальное изучение кинетики гидрообессеривания дибензотифена (ДБТ) привело к выводу, что ДБТ и продукты реакций конкурируют за центры одного типа, а водород адсорбируется независимо на центрах другого типа [3]. Опыты по отравлению также позволяют предполагать, что в некоторых случаях имеются центры двух типов, на которых происходит конкурентная адсорбция. Центры одного типа активны, но легко отравляются, а центры другого типа менее активны, но более устойчивы к отравлению. Такие представления были использованы для объяснения некоторых эффектов, наблюдаемых при отравлении пиридином катализатора реакции гидрообессеривания тифена [4].

3.3.2. КАЖУЩАЯСЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Общая кажущаяся энергия активации, которую определяют из температурной зависимости скорости реакции при постоянном составе реакционной смеси, для сложных кинетических уравнений, подобных (3.14) или (3.17), меняется с температурой. При этом на графике в координатах уравнения Аррениуса $\ln r - 1/T$ не получается прямой линии. Для некоторых более простых кинетических уравнений кажущаяся энергия активации не должна зависеть от температуры, как в примере 3.1 для малых степеней покрытия. При этом кинетическое уравнение упрощается:

$$-r = k_s K_A P_A \quad (3.27)$$

Экспериментально определяемая константа скорости реакции $k_{\text{экс}}$ равна $k_s K_A$, где k_s — константа скорости поверхностной реакции, которая подчиняется уравнению Аррениуса; K_A — константа адсорбционного равновесия, зависимость которой от температуры определяется множителем $e^{\lambda/RT}$, т. е. константа экспоненциально уменьшается с повышением температуры. При этом принимается, что теплота адсорбции λ не зависит от температуры и почти всегда положительна, поскольку адсорбция

обычно является экзотермическим процессом. Если скорость реакции описывается кинетическим уравнением (3.27), то зависимость экспериментально наблюдаемой константы скорости от температуры имеет вид

$$k_{\text{экс}} = A e^{-(E_s - \lambda)/RT} \quad (3.28)$$

Кажущаяся энергия активации E_a , определяемая по наклону прямой в координатах $\ln k_{\text{экс}} - 1/T$, равна $E_s - \lambda$. Поскольку величины E_s и λ обычно положительны, E_a должна быть меньше, чем так называемая истинная энергия активации поверхностной реакции E_s .

Аналогичным образом рассмотрим реакцию $A \rightarrow B + C$ для случая, когда вещество С сильно адсорбируется, а А и В не адсорбируются. В этой ситуации кинетическое уравнение (3.14) записывается как

$$-r = k K_A P_A / (K_C P_C)^2 \quad (3.29)$$

и кажущаяся энергия активации задается уравнением

$$-E_a = -E_s + \lambda_A - 2\lambda_C \quad (3.30)$$

где λ_A и λ_C — теплоты адсорбции веществ А и С; обе эти величины обычно положительны.

Таким же способом можно получить выражения для кажущейся энергии активации некоторых бимолекулярных поверхностных реакций. Рассмотрим несколько конкретных вариантов примера 3.3, в которых адсорбцией продуктов можно пренебречь:

$$-r = k K_A K_B P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B)^2 \quad (3.31)$$

Пример 3.3а. Слабая адсорбция А и В

$$-r = k K_A K_B P_A P_B \quad (3.32)$$

$$-E_a = -E_s + \lambda_A + \lambda_B \quad (3.33)$$

Пример 3.3б. Слабая адсорбция А, сильная адсорбция В

$$-r = k K_A K_B P_A P_B / (K_B P_B)^2 = k K_A P_A / K_B P_B \quad (3.34)$$

$$-E_a = -E_s + \lambda_A - \lambda_B \quad (3.35)$$

Пример 3.3в. Слабая адсорбция А и В, сильная адсорбция яда X

$$-r = k K_A K_B P_A P_B / (K_X P_X)^2 \quad (3.36)$$

$$-E_a = -E_s + \lambda_A + \lambda_B - 2\lambda_X \quad (3.37)$$

Последнее уравнение показывает, что адсорбция яда повышает кажущуюся энергию активации реакции.

Вернемся вновь к более сложным кинетическим уравнениям, которые нельзя записать в виде степенных функций. Поскольку

величины E_s и теплоты адсорбции λ различных веществ различны, с изменением температуры должен меняться относительный вклад разных членов уравнения. Кроме того, он должен изменяться и в зависимости от состава газа. Если попытаться описать такую ситуацию степенным уравнением, то константы такого уравнения будут зависеть от давления, температуры и состава реакционной смеси.

3.3.3. МАКСИМУМ СКОРОСТИ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорость гетерогенных каталитических реакций может с повышением температуры проходить через максимум. Это, в частности, наблюдается при гидрировании этилена на различных катализаторах и при разложении пероксида водорода на платине (см. рис. 11.8). Такой температурный максимум несомненно со степенным кинетическим уравнением. Однако его можно описать различными кинетическими уравнениями типа уравнения Ленгмюра—Хиншелвуда, если учитывать возможное влияние температуры на адсорбционные и кинетические константы. Рассмотрим в качестве примера необратимую реакцию



Предположим, что вещество В не адсорбируется, а степень покрытия поверхности веществом А невелика (пример 3.1). Величина $k_{\text{экс}}$ должна уменьшаться с повышением температуры при $\lambda_A > E_s$ [уравнение (3.28)].

Если оба вещества А и В адсорбируются, кинетическое уравнение принимает следующий вид:

$$-r = kK_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B) \quad (3.33)$$

и

$$d \ln r / d (-1/RT) = E_s - \lambda_A + \frac{K_A P_A \lambda_A + K_B P_B \lambda_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.39)$$

Максимум скорости при повышении температуры может наблюдаться, если $\lambda_A > E_s$ и если третий член в правой части уравнения (3.39) сильно уменьшается с повышением температуры. Это последнее условие может выполняться достаточно часто, поскольку с ростом температуры уменьшаются величины K_A и K_B . Физическое объяснение наблюдаемого явления заключается в том, что с повышением температуры увеличение реакционной способности адсорбированных промежуточных комплексов перекрывается уменьшением их концентрации.

Модель Ленгмюра—Хиншелвуда содержит следующее предположение: число и активность каталитических центров не меняются с изменением температуры, и появление температур-

ных максимумов можно объяснить тем, что это предположение не выполняется. Действительно, по-видимому, почти всегда имеется некоторое распределение центров по энергиям, и с повышением температуры число центров с энергией, обеспечивающей высокую активность, может измениться.

3.3.4. МОДЕЛЬ РИДИЛА

В 1921 г. Ленгмюр [5], изучая каталитическую активность платины при температурах 500—1050 К, пришел к выводу, что реакция окисления монооксида углерода кислородом происходит при соударении молекулы СО с адсорбированным атомом кислорода, причем этот механизм осуществляется, несмотря даже на то, что при низких температурах в указанном интервале большая часть поверхности покрыта адсорбированными молекулами СО. Далее Ленгмюр предположил, что реакция окисления водорода идет по такому же механизму: при соударении молекулы водорода с адсорбированным атомом кислорода.

В 1939 г. Ридил [6] возродил эту идею. Он предложил простой молекулярный механизм гетерогенных каталитических реакций, согласно которому реакция происходит между адсорбированным радикалом или атомом и молекулой, налетающей непосредственно из газовой фазы или сорбированной в вандерваальсовом слое. В обоих случаях на поверхности образуются новые хемосорбированные частицы. Эли и Ридил [7] пришли к выводу, что конверсия параводорода в ортоводород на вольфраме и обмен водорода с дейтерием происходят между молекулой водорода, находящейся в слабо связанном слое, и атомом водорода, который прочно хемосорбирован. Однако позднее для реакции пара—орто-конверсии водорода был принят другой механизм [8], согласно которому эта реакция осуществляется в результате диссоциативной адсорбции молекулы водорода.

Механизм рассматриваемых реакций получил название механизма Ленгмюра—Ридила, Ридила или Ридила—Эли. В настоящее время такой механизм установлен лишь для небольшого числа реакций; в частности, доказано, что именно так происходит окисление этилена в этиленоксид на серебре. Пытаясь установить механизм гидрирования этилена, исследователи тщательно изучили, как протекает эта реакция на различных катализаторах (см. подробный обзор [9]), и пришли к выводу, что в некоторых случаях результаты согласуются с механизмом Ридила, как, например, при гидрировании на никеле в определенных условиях. Однако на других катализаторах, например на меди, более вероятен механизм Ленгмюра—Хиншелвуда.

Чтобы записать кинетическое уравнение реакции между молекулами А и В, протекающей по механизму Ридита, примем те же предположения, что и для механизма Ленгмюра—Хиншелвуда. Если реакция происходит между адсорбированной молекулой В и молекулой А из газовой фазы, скорость реакции равна

$$-r = k_{0В}P_A \quad (3.40)$$

После обычных подстановок получаем

$$-r = kP_A K_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (3.41)$$

Если реакция между адсорбированной молекулой А и молекулой из газовой фазы В проходит по тому же механизму, то уравнение имеет тот же вид, но $K_A P_A$ заменяет $K_B P_B$:

$$-r = kP_B K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (3.42)$$

Уравнение (3.40) может выполняться независимо от того, адсорбируется или не адсорбируется А на поверхности катализатора [5], а для решения вопроса о том, следует ли включать член $K_A P_A$ в знаменатель уравнения (3.41), необходима дополнительная информация.

3.3.5. АДсорбция — ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ

В принципе по виду кинетического уравнения можно решить, что лимитирует скорость процесса — адсорбция или поверхностная реакция. Для выражения скорости хемосорбции часто используют уравнение Еловича (Рогинского—Зельдовича). Это уравнение, в которое входят два параметра, учитывает падение энергии адсорбции с увеличением степени покрытия поверхности.

$$dn/dt = ae^{-\alpha\theta/RT} \quad (3.43)$$

где a — константа; α — коэффициент, характеризующий скорость изменения энергии активации с увеличением покрытия поверхности по уравнению

$$E_a = (E_a)_0 + \alpha\theta \quad (3.44)$$

Классическим примером кинетического уравнения, в котором лимитирующей стадией является адсорбция, может служить уравнение Темкина—Пыжева, описывающее синтез аммиака из элементов (см. разд. 10.5). Другие примеры использования уравнения Еловича в кинетических моделях описаны в обзоре [10].

3.3.6. ДВУХСТАДИЙНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

В процессе многих реакций на поверхности катализатора, по-видимому, образуются и распадаются несколько промежуточных соединений. Совершенно очевидно, что строгое математическое описание таких процессов было бы слишком сложным для практического использования. Пытаясь упростить ситуацию, Будар [11] предложил использовать простейшее кинетическое уравнение, которое отражало бы основные закономерности многостадийной реакции. Он показал, что во многих случаях для этого достаточно ввести два следующих упрощающих предположения: 1) одна из стадий является лимитирующей и 2) одно из промежуточных соединений преобладает на поверхности, т. е. все остальные частицы присутствуют в незначительных количествах [11]. В стационарном состоянии все стадии должны иметь одинаковую скорость, но делать предположения о деталях протекания всего процесса при этом нет необходимости. Кинетика реакции зависит от закономерностей протекания лимитирующей стадии и от поведения промежуточного поверхностного соединения с наибольшей концентрацией. При этом, как уже указывалось выше, различные исходные предположения могут привести к кинетическим уравнениям одного вида.

Пример 3.6. В качестве примера можно привести кинетическое уравнение, описывающее скорость дегидрирования метилциклогексана (М) в толуол (Т) на катализаторе Pt/Al₂O₃ [12]. Скорость этой реакции описывается уравнением (3.7), полученным для модели Ленгмюра—Хиншелвуда в предположении, что лимитирующей стадией является реакция между адсорбированными молекулами реагентов и что адсорбционные стадии находятся в равновесии (пример 3.1). Однако в присутствии ароматических соединений, которые должны были бы вытеснять М с поверхности, скорость реакции уменьшается лишь незначительно. Это и другие наблюдения показали, что в действительности М адсорбируется необратимо и что его концентрация (θ_M) на поверхности мала, а также, что при адсорбции М от него отделяется водород. Если предположить, что другие промежуточные продукты, образующиеся при дегидрировании до толуола, не присутствуют в значительных количествах и что толуол десорбируется необратимо, то

$$-r = k_1 P_M (1 - \theta_T) = k_2 \theta_T \quad (3.45)$$

$$\theta_T = k_1 P_M / (k_2 + k_1 P_M) \quad (3.46)$$

$$-r = k_1 P_M [1 + (k_1/k_2) P_M] \quad (3.47)$$

Последнее уравнение формально аналогично (3.7), но в нем k_1 — константа скорости адсорбции М и k_2 — константа скорости десорбции Т, причем отношение k_1/k_2 не является константой адсорбционного равновесия.

В общем случае величины параметров и их зависимость от температуры могут указать, какой из двух механизмов более вероятен. Применение изотопных методов также позволяет

определить адсорбционно-десорбционные характеристики системы и относительные скорости различных стадий реакции. Если рассматриваемая реакция проходит по механизму Ленгмюра—Хиншеллуда, толуол должен адсорбироваться значительно сильнее метилциклогексана, и в этом случае уравнение (3.7) не может описывать реакцию. Карберри [13, р. 414] подробно рассмотрел этот пример и показал, как полученные данные можно интерпретировать в рамках разных моделей и какие величины могут иметь параметры в соответствии с их физическим смыслом.

3.4. ОГРАНИЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Кинетические модели для различных механизмов реакций сформулированы в ряде монографий [13—16] и статей, посвященных изучению кинетики. Хоуген и Уатсон [17] в своей основополагающей работе вывели кинетические уравнения для широкого круга постулируемых механизмов, и уравнения такого типа часто называют их именами, особенно в химической литературе для инженеров. Томас и Томас [18, стр. 396] составили подробную таблицу уравнений для реакций типа $A \rightleftharpoons P$ или $A + B \rightleftharpoons P$. Они рассмотрели модели, в которых за лимитирующую стадию принимали адсорбцию, десорбцию или поверхностную реакцию, причем рассмотрели такие варианты, когда A адсорбируется с диссоциацией или без диссоциации. В итоге были получены шесть возможных кинетических уравнений для реакций первого типа и семь для реакций второго типа. Надз [19] привел список кинетических уравнений для реакций типа $A \rightleftharpoons B$ и $A \rightarrow B$, $A \rightleftharpoons B_1 + B_2$, $A \rightarrow B_1 + B_2$ и $A_1 + A_2 \rightarrow B$, а также предложил некоторые методы выбора наиболее подходящего уравнения для описания экспериментальных данных. Различные механизмы и предположения о лимитирующей стадии привели к шести уравнениям для реакций первого типа и к десяти уравнениям для каждого из следующих типов.

Янг и Хоуген [20] предложили общий метод вывода кинетического уравнения для разных механизмов реакции (см. также [16, р. 183]). В общем виде кинетическое уравнение можно записать следующим образом:

$$-r = \frac{\text{Кинетический член} \cdot \text{Потенциальный член}}{(\text{Адсорбционный член})^n} \quad (3.48)$$

Янг и Хоуген привели выражения для каждого из трех членов и n для таких процессов, в которых лимитирующей стадией является адсорбция с диссоциацией или без диссоциации, десорбция или поверхностная реакция. В табл. 3.1 даны такие

Таблица 3.1. Величины, входящие в обобщенное кинетическое уравнение (3.48) для кинетической модели Ленгмюра—Хиншеллуда

	Реакция			
	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Кинетический член (независимо от диссоциации A)	$k_s K_A$	$k_s K_A$	$k_s K_A K_B$	$k_s K_A K_B$
Потенциальный член	$P_A - P_R/K$	$P_A - P_R P_S/K$	$P_A P_B - P_R/K$	$P_A P_B - P_R P_S/K$
Величина n				
A не диссоциирует	1	2	2	2
A диссоциирует	2	2	3	3

выражения для модели Ленгмюра—Хиншеллуда, в которой предполагается, что все реагенты адсорбируются, адсорбция и десорбция находятся в равновесии и все частицы адсорбируются на центрах одного типа. K — константа равновесия обратимой реакции. Во все формулы входят парциальные давления реагентов, которые следует заменить на летучести или активности при значительных отклонениях от идеальности. Адсорбционный член в наиболее общем случае имеет следующий вид:

$$[1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + K_X P_X]^n.$$

Для диссоциативной равновесной адсорбции вещества A член $K_A P_A$ заменяется на $\sqrt{K_A P_A}$.

Некоторые кинетические уравнения, полученные таким методом для разных постулируемых механизмов, имеют одинаковую математическую форму, но их константы при этом имеют разный физический смысл в зависимости от исходных предположений. Для выбора уравнения, наилучшим образом соответствующего имеющимся экспериментальным данным, можно использовать разные методы. Выбор зависит, в частности, от того, каким способом пользовались при измерении скорости реакции, отражают ли имеющиеся результаты начальную, дифференциальную или интегральную скорость. Труднее других поддаются обработке данные для интегральных скоростей. Обычно отбор среди возможных уравнений начинают с того, что определяют, изменение концентрации каких частиц (реагентов и (или) продуктов) наиболее заметно влияет на скорость

реакции. Оставшиеся после такого отбора формулы по возможности стараются линеаризовать и в таких координатах проверяют линейность зависимости измеренных величин скорости от состава при постоянной температуре.

Далее, если модель согласуется с экспериментальными данными, проверяют ее соответствие тем предположениям, которые положены в ее основу. В общем случае константы адсорбционного равновесия должны иметь положительную величину и должны уменьшаться с повышением температуры. Диссоциативная адсорбция может быть эндотермической (гл. 2), но это случается редко. Веллер [21] отметил, что при адсорбции смеси одни молекулы могут усиливать адсорбцию других. В этом случае при выполнении уравнения Ленгмюра по крайней мере одна из констант K должна оказаться отрицательной. Однако позже Карберри [13] показал, что положительные значения всех констант K могут быть восстановлены, если предположить стадию, в ходе которой молекулы одного газа хемосорбируются после предварительной адсорбции другого газа и в результате образуется комплекс из молекул двух газов на одном центре. Предложено также правило выбора моделей, основанное на расчете энтропии адсорбции. Адсорбция без диссоциации происходит с понижением энтропии в результате уменьшения числа степеней свободы. Однако недостаточная разработка теории не позволяет продвинуться дальше этого простейшего утверждения; это удается сделать лишь при рассмотрении некоторых простых и хорошо изученных систем. В ряде подробных обзоров [22—24] описаны способы выбора кинетических моделей и определения величин параметров данной модели с помощью линейных и нелинейных методов. Там же предложены методы статистического планирования эксперимента для определения наилучшей модели. Методы планирования эксперимента, анализа результатов и построения моделей приведены также в книге Бокса [25]. Веллер [21] обсуждает преимущества и недостатки по сравнению с формулами Ленгмюра—Хиншелвуда степенных уравнений. Некоторые исследователи использовали импульсную методику для определения адсорбционных параметров кинетического уравнения. Однако с целью упрощения математической обработки часто принимают, что реакция имеет первый порядок и что адсорбция обратима. Это обстоятельство, а также тот факт, что адсорбционные параметры определяют при малом заполнении поверхности, серьезно ограничивают применимость указанного подхода. Кроме того, поведение системы в нестационарных и стационарных условиях может существенно различаться.

Неоднократно высказывались суждения о степени точности, которую должны иметь предназначенные для анализа или кор-

реляций экспериментальные кинетические данные, полученные разными методами. Для любой изучаемой реакции можно предположить различные механизмы, каждый из которых приводит к определенному математическому уравнению. Экспериментатор проверяет соответствие результатов каждому из уравнений, и у него возникает желание считать правильным тот механизм, для которого уравнение точнее описывает экспериментальные данные. Такой подход иногда приводит к выводам, весьма далеким от реальности. Некоторые сложные механизмы, включающие обратимые реакции, легко могут привести к уравнениям, содержащим так много констант, что, подобрав константы, можно прекрасно описать экспериментальные данные, не имеющие никакого отношения к предполагаемому механизму.

Далее мы обсудим кинетические уравнения ряда промышленно важных каталитических реакций; однако не следует забывать, что относиться к этим уравнениям следует достаточно осторожно. Имеющаяся информация редко бывает достаточной для создания математической модели, применимой во всем интересующем исследователя интервале составов, температур и давлений, поэтому экстраполяция за пределы экспериментально изученных условий всегда рискованна. Даже при одних и тех же условиях опыта вид уравнения может существенно изменяться в зависимости от природы катализатора, от которой может зависеть адсорбируемость и реакционная способность участвующих в реакции молекул. В некоторых случаях скорости реакций в промышленных условиях так велики, что градиенты температуры и концентраций приводят к значительной неопределенности результатов. Для хорошо изученного катализатора, используемого в очень простой реакции, например для нанесенного металлического катализатора простого гидрирования, в качестве отправной точки при разработке математической модели часто пригодна известная форма кинетического уравнения. Однако численные величины могут существенно различаться для разных катализаторов, а также в зависимости от таких факторов, как содержание активного компонента на носителе.

Иногда в условиях реакции существенно изменяется состав всего объема катализатора, например промышленного валадисового катализатора окисления SO_2 в SO_3 . В условиях реакции катализатор обычно находится в виде расплава на пористом носителе. С изменением состава катализатора активность его может значительно изменяться, может наблюдаться очень необычное изменение кинетики и стационарная скорость реакции может устанавливаться очень медленно.

Хотя многие константы в уравнении Ленгмюра—Хиншелвуда называются константами адсорбционного равновесия,

в большинстве случаев невозможно предсказать кинетические закономерности, используя константы адсорбционного равновесия, определенные опытным путем, но в отсутствие реакции. Одна из причин этого, возможно, состоит в том, что в реакции участвует только часть адсорбированных молекул. Можно предполагать, что молекулы, адсорбированные на самых активных центрах, удерживаются ими настолько сильно, что не способны больше участвовать в реакции и лишь отравляют центры. Слишком слабые центры не могут активировать молекулы. Следовательно, эффективно осуществлять реакцию, по-видимому, способны только центры со средней активностью.

Чаще всего теплота адсорбции уменьшается по мере заполнения поверхности. Исходя из этого, некоторые исследователи пришли к заключению, что при выводе кинетических уравнений для перехода от концентрации в газовой фазе к концентрации на поверхности правильнее использовать изотермы адсорбции Фрейндлиха или Темкина. Однако благодаря тому, что реакция происходит только на центрах в очень узком интервале энергий, оказалось возможным продолжать пользоваться более простым уравнением изотермы Ленгмюра, хотя против него выдвигались весьма серьезные возражения.

Несмотря на различные затруднения уравнения, полученные на основе простых моделей Ленгмюра—Хиншелвуда, полезны для описания опытных данных; они позволяют дать физическую интерпретацию наблюдаемым корреляциям и предсказать, как следует изменить условия реакции или состав реагентов, чтобы повысить активность или селективность катализатора. Ингибирование реакции молекулами вещества X указывает на сильную адсорбцию этого вещества на катализаторе. Реакции нулевого или отрицательного порядка наблюдаются при сильной адсорбции одного или нескольких реагентов. Если выполняется механизм Ленгмюра, такое «самоотравление» можно преодолеть, поднимая температуру. В этом случае с повышением температуры скорость растет быстрее, чем для реакций более высокого порядка.

В принципе для реакции типа $A \rightarrow B + C$ кажущаяся энергия активации E_a равна $E_s + \lambda_a$, если A адсорбируется сильнее других молекул. Эта величина уменьшается до $E_s - \lambda$ при высокой температуре, когда A перестает сильно адсорбироваться, если в кинетическом уравнении знаменатель стоит во второй степени, как в уравнении (3.15). Если для той же реакции постулируется механизм Ридла, кинетическое уравнение имеет вид уравнения (3.41) и кажущаяся энергия активации E_a при высокой температуре равна E_s . Аналогично, если A мономолекулярно разлагается на неадсорбирующиеся продукты (пример 3.1), кажущаяся энергия активации E_a равна E_s при низкой

температуре, когда A сильно адсорбируется, и падает до $E_s - \lambda$ с повышением температуры. По-видимому, кажущаяся энергия активации чаще всего уменьшается с повышением температуры.

При разработке нового процесса, исходя из экономических соображений, приходится выбирать некоторое сочетание из величин удельного выхода, селективности и степени превращения. Высокий удельный выход (количество продукта, образующегося за единицу времени в единице объема реактора) обычно связан с низким процентом превращения и малым временем контакта, так как скорость реакции обычно уменьшается по мере расходования реагента. Иногда увеличение времени контакта незначительно повышает удельный выход даже в условиях, далеких от равновесия. Изложенная выше теория показывает, что это может быть вызвано сильной адсорбцией одного или нескольких продуктов или, возможно, нежелательных побочных продуктов. Теория также указывает возможные пути преодоления этого затруднения.

1. Эффективным средством может оказаться подъем температуры, однако при этом может снизиться селективность катализатора или уменьшиться продолжительность его жизни.

2. Соответствующая модификация катализатора может снизить адсорбируемость молекул, тормозящих реакцию.

3. Можно добавлять в исходное сырье вещества, сильно адсорбирующиеся на катализаторе и вытесняющие с него продукты реакции. Однако при этом возможно уменьшение активности катализатора. Кроме того, добавляемые экстрагирующие вещества могут быть дорогими и могут загрязнять продукты.

Уравнения Ленгмюра—Хиншелвуда показывают, что ряды активности катализаторов могут изменяться в зависимости от условий опыта даже при постоянной температуре. Такие ряды могут быть самыми разными, например при больших и при малых степенях превращения. Так, на платине скорость окисления монооксида углерода имеет первый порядок по кислороду и обратно пропорциональна концентрации монооксида, тогда как на благородных металлах в определенных условиях скорость пропорциональна концентрации CO и не зависит от концентрации кислорода. Следовательно, условия испытания активности должны быть возможно ближе к условиям промышленного использования катализатора. Хотя для простых гомогенных реакций максимальная скорость наблюдается при стехиометрическом соотношении реагентов, уравнения Ленгмюра—Хиншелвуда показывают, что это совсем не обязательно на гетерогенных катализаторах.

Несмотря на указанные осложнения в некоторых случаях, например для быстрой проверки серии катализаторов, сильно различающихся по активности, приблизительный ряд активно-

стей можно получить, основываясь на температуре T_R , при которой достигается одинаковая степень превращения (например, 50 %) при постоянной скорости подачи сырья. Чем выше активность катализатора, тем меньше величина T_R . Пример такой зависимости приведен на рис. 3.1, где сравнивается актив-

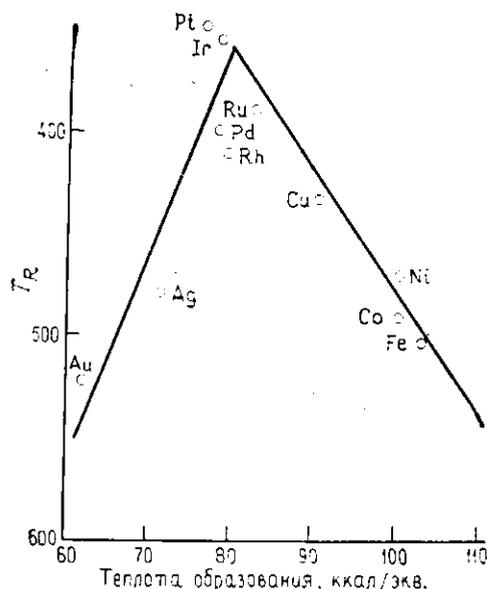


Рис. 3.1. Активность различных металлов в разложении муравьиной кислоты как функция теплоты образования их формиатов [26].

ность некоторых металлов в разложении паров муравьиной кислоты [26]. Этот пример показывает также, как можно использовать модель Ленгмюра—Хиншелвуда для выяснения механизма относительно простой реакции. Активность металлов, выраженная здесь через T_R , представлена как функция теплот образования формиатов этих металлов (теплоты образования приняты за меру теплот адсорбции муравьиной кислоты). Максимум активности наблюдается для металлов со средней силой адсорбции, что согласуется с общей идеей, согласно которой наибольшая скорость реакции достигается при не слишком большой и не слишком малой энергии связи адсорбированного промежуточного комплекса с катализатором.

Реакция имеет нулевой порядок на никеле и приблизительно первый на золоте, что также согласуется с теорией, поскольку муравьиная кислота, по-видимому, сильно адсорбируется на никеле и слабо — на золоте. Исходя из сказанного, можно пред-

положить, что при сравнении нескольких катализаторов в определенной реакции наиболее активным должен быть тот, на котором самый стабильный адсорбционный комплекс в условиях реакции покрывает около половины поверхности. Более точные результаты дало бы сравнение на основе равных чисел оборотов, но для этого обычно не хватает данных.

Зависимость, представленная на рис. 3.1, имеет вид так называемой *вулканообразной кривой*; ее применяют с большим или меньшим успехом для описания различных реакций. Теория таких зависимостей подробно разработана Баландиным [27] в его мультиметной теории катализа, однако иногда эти идеи применяют слишком широко без учета заложенных в них ограничений. В ряде случаев вулканообразные кривые объясняют, исходя из полуэмпирического соотношения Поляни, который установил, что для ряда простых и близких реакций изменение энергии активации от одной реакции к другой пропорционально изменению теплоты реакции:

$$E_2 - E_1 = -\alpha (q_2 - q_1) \quad (3.49)$$

где α может меняться от 0 до 1 [28, р. 167]. Если теплота реакции q , положительная для экзотермической стадии, увеличивается на величину Δq , то энергия активации понижается на долю α от Δq .

Применительно к катализу соотношение Поляни можно использовать для сравнения энергий активации и теплот адсорбции с энергией распада адсорбированного комплекса для одной реакции на серии катализаторов. Слабая адсорбция происходит с высокой энергией активации. При этом скорость адсорбции лимитирует процесс и поверхностная концентрация адсорбированного комплекса мала. Если же адсорбция прочная, а энергия активации мала, процесс лимитируется скоростью распада адсорбированного комплекса и поверхностная концентрация комплекса велика. Аналогичный подход применяется при рассмотрении механизма реакций окисления (разд. 8.1).

3.5. РЕАГИРУЮЩИЕ СМЕСИ

Часто наблюдается, что скорость реакции смеси реагентов на данном катализаторе сильно отличается от той, которую можно было бы ожидать, исходя из результатов измерений, проведенных на том же катализаторе с каждым реагентом в отдельности. Более того, соотношение между реакционными способностями индивидуальных веществ в смесях и при раздельном определении могут сильно различаться. Такое поведение легко объяснить в рамках представлений о конкурирующей

адсорбции различных веществ на одних и тех же центрах катализатора.

Пример 3.7. Авторы работы [29] изучали гидрокрекинг *n*-декана, декалина (декагидронафталина) и их смесей при 255°C и 3 МПа в большом избытке водорода на палладиевом катализаторе, нанесенном на цеолит. При одинаковой скорости подачи (число молей углеводородов в единицу времени) степень превращения декалина и *n*-декана составляла 21 и 48% соответственно. При подаче эквимолярной смеси этих веществ число молей декалина, превратившихся за единицу времени, практически не изменилось, тогда как *n*-декан почти совсем не подвергался превращению. Это показывает, что декалин адсорбируется значительно сильнее и в результате доступ *n*-декана к поверхности катализатора сильно ограничен. То, что скорость реакции декалина не изменилась, хотя его парциальное давление уменьшилось вдвое, означает, что реакция имеет нулевой порядок по декалину, и это согласуется с предположением о его сильной адсорбции.

Пример 3.8. Удаление азота в виде NH_3 из азотсодержащих гетероциклических соединений путем их гидрирования на катализаторах $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ используется при получении различных жидких топлив из низкосортного сырого бензина, угля или производных сланцевой нефти. Отдельные хинолиновые производные менее реакционноспособны, чем индол, но в реальных нефтяных смесях соединения типа индола (включая пирролы) подвергаются превращению труднее, чем хинолины (включая пиридины) [30]. Объяснить это также можно конкурентной адсорбцией в смесях, поскольку хинолиновые соединения как более сильные основания, по-видимому, должны предпочтительно адсорбироваться и подвергаться превращению.

Совершенно очевидно, что для смесей могут наблюдаться весьма необычные кинетические закономерности, далекие от тех примеров, которые приводятся в учебниках. Такие закономерности возникают благодаря определенному соотношению между адсорбируемостью индивидуальных реагентов и продуктов и соотношению скоростей превращения адсорбированных молекул. Так, например, скорость реакции может увеличиваться с увеличением степени превращения. Такое явление иногда называют *аутокатализом*, хотя это название может быть ошибочным. В случае гомогенной реакции свободных радикалов аутокатализ легко объяснить протеканием разветвленной цепной реакции. В гетерогенном катализе механизм иной, но математическое описание этих двух совершенно разных механизмов может быть аналогичным по форме. Будар [28] подробно разработал такой математический подход, включив в общее понятие «активные центры» свободные радикалы, поверхностные комплексы и другие активные промежуточные соединения.

Пример 3.9. Примером ускорения реакции по мере ее протекания может служить жидкофазное гидрирование смеси *n*-ксилола (частицы 1) и тетралина (частицы 2) на никеле Ренея в статическом реакторе [31]. Если предположить, что молекулы двух веществ конкурируют за центры одного типа и что все активные центры заняты, поскольку катализатор погружен в жидкость, то общая скорость поглощения водорода будет определяться следующим выражением:

$$r = [k_1 K_1 (A_1) + k_2 K_2 (A_2)] / [K_1 (A_1) + K_2 (A_2)] \quad (3.50)$$

Можно показать, что при $k_1 > k_2$ скорость реакции увеличивается по мере падения общей концентрации реагентов, если при этом $k_2 K_2 > k_1 K_1$. Увеличение скорости можно объяснить тем, что адсорбированный *n*-ксилол реагирует быстрее, чем тетралин, но тетралин значительно сильнее адсорбируется и занимает большинство центров на поверхности. Конечно, по мере протекания реакции ее скорость в конце концов должна достичь максимума, и более полное кинетическое уравнение, описывающее весь возможный интервал степеней превращения, должно учитывать адсорбцию продуктов. Однако в реакциях гидрирования реагенты обычно адсорбируются значительно сильнее продуктов, поэтому не удивительно, что эффект ускорения наблюдается в широком диапазоне степеней превращения.

Аналогичные эффекты могут наблюдаться для газофазных реакций в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Например, в этилене, получаемом при термическом крекинге различного углеводородного сырья, содержится небольшое количество ацетилена, который можно удалить селективным гидрированием. При пропускании газа через слой катализатора сначала селективно гидрируется ацетилен, затем скорость реакции значительно увеличивается и начинается нежелательная реакция гидрирования этилена (разд. 6.7.2).

В реакциях гидрирования продукты обычно адсорбируются слабее, чем реагенты. Олефины и соединения ароматического ряда адсорбируются сильнее, чем парафины, а кислородсодержащие молекулы — сильнее углеводородов. При этом следует, конечно, учитывать химическую природу твердого тела, но в этом отношении трудно сделать какие-либо полезные обобщения.

3.6. ОТРАВЛЕНИЕ И ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД

Многие явления, связанные с отравлением катализатора и с появлением индукционного периода в гетерогенном катализе, можно легко объяснить в свете представлений о конкурирующей адсорбции на активных центрах. Если в реагирующей смеси присутствуют молекулы, которые сильно адсорбируются и не участвуют в реакции, то такие молекулы отравляют активные центры и выводят их из реакции. Иногда при постепенном добавлении катализатора в хорошо перемешиваемый замкнутый жидкофазный реактор выясняется, что скорость реакции увеличивается не пропорционально количеству введенного катализатора, а быстрее. Это означает, что первые порции катализатора были сильно дезактивированы адсорбцией примесей. В некоторых случаях катализатор, потерявший активность, сохраняет способность адсорбировать примеси, и его можно использовать специально в этих целях. Таким же приемом пользуются в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, когда на входе в реактор или в отдельной емкости перед реактором помещают *защитный катализатор*. Им может

служить основным катализатор, потерявший активность, или более дешевый катализатор, или слой адсорбента. В жидкофазном замкнутом реакторе началу реакции иногда предшествует индукционный период. Если в такой реакции не участвуют свободные радикалы, то наличие индукционного периода можно объяснить следующим: по-видимому, в реакционной смеси содержится яд, который сильно адсорбируется на катализаторе, но со временем образует более слабо адсорбирующиеся продукты. При этом наблюдается такое же изменение скорости реакции, как в примере 3.9, но в еще более резкой форме.

Скорость дезактивации катализатора может очень сильно изменяться в зависимости от механизма процесса, приводящего к снижению активности (разд. 1.3.10). Различают два предельных случая. В одном случае дезактивация вызывается адсорбцией яда и уменьшение скорости (измеряемой, например, в дифференциальном реакторе) зависит от количества адсорбированного на катализаторе яда и не зависит от продолжительности протекания реакции. В другом случае дезактивация прогрессирует во времени, но почти не зависит от состава сырья. Такая картина наблюдается, например, при спекании. При этом скорость дезактивации иногда можно выразить эмпирическим уравнением с двумя константами:

$$-dk/dt = Ak^b \quad (3.51)$$

где t — длительность работы катализатора, A и b — положительные константы, которые, однако, могут меняться в зависимости от температуры и состава сырья. Общие проблемы дезактивации катализаторов и кинетические уравнения этих процессов рассмотрены в обзоре [32].

3.7. КОМПЕНСАЦИЯ

Рассмотрим одну реакцию, изученную на серии катализаторов или на катализаторе, активированном в разных условиях, или же серию реакций, изученных на одном катализаторе. Если полученные данные описываются уравнением Аррениуса, то величины E и A одновременно увеличиваются или уменьшаются. Следовательно, k изменяется меньше, чем в том случае, когда меняется только одна из этих величин. Изменение одной из них «компенсируется» полностью или частично изменением другой. Такое явление может быть следствием *ложной* корреляции (разд. 3.7.1), но в других случаях этот эффект реально существует. Если соотношение между A и E имеет вид $A = \alpha + \beta E$, константы скорости всех реакций оказываются равными при какой-то определенной температуре, которую называют *изокINETической температурой*, T_0 , или *тета-температурой*. Компенса-

ционный эффект иногда называют также *тета-эффектом*. При температуре выше изокINETической у реакций с большей энергией активации скорость выше. В противном случае, т. е. при температуре ниже изокINETической, наоборот, выше скорость реакций с низкой энергией активации. Такая зависимость показана на рис. 3.2 на примере разложения муравьиной кислоты на магнетите, предварительно прокаленном при различных температурах (от 370 до 800°C) [33].

Если тета-температура находится в середине изученной температурной области, вполне возможно, что компенсационный эффект является следствием случайного разброса данных. Если же тета-температура лежит значительно ниже или выше температурного интервала измерений и если энергия активации сильно изменяется, то это показывает, что наблюдаемая корреляция действительно имеет место. Однако удовлетворительная интерпретация этого эффекта пока отсутствует.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций,

$$k = (KT/h) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (3.52)$$

где ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger — разности между соответствующими величинами для активированного комплекса и для реагентов. Компенсация наблюдается при одновременном увеличении ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger . В гомогенных системах такое согласованное изменение ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger вполне возможно, так как для осуществления реакции необходимо, чтобы энергетический барьер был не слишком высоким и чтобы изменение энтропии происходило в результате образования более благоприятной конфигурации. Величина ΔS^\ddagger обычно отрицательна, и зависимость между ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger часто имеет приблизительно линейный характер.

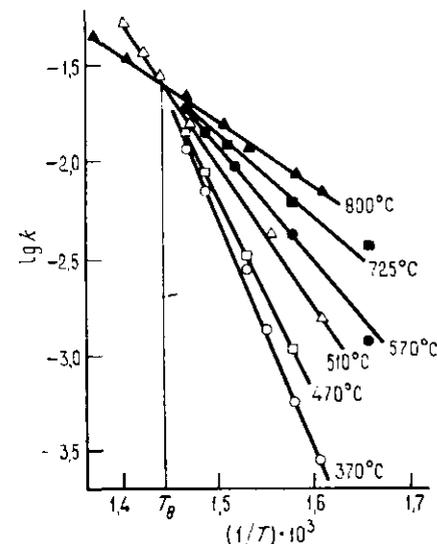


Рис. 3.2. Аррениусовская зависимость для разложения паров муравьиной кислоты над магнетитом ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO}$), прокаленным при различных температурах (с разрешения Advances in Catalysis, 33).

Истинный компенсационный эффект наблюдается для многих гомогенных жидкофазных реакций, проводимых в серии растворителей, или для гомологического ряда, когда в реактант вводят разные заместители. В этих случаях эффект можно объяснить изменением взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Более сильная связь между растворенными молекулами и растворителем должна понижать энтальпию и увеличивать изменение энтальпии при образовании промежуточного комплекса ΔH^\ddagger . В то же время ограничение свободы вращения и колебания молекул должно понижать энтропию и увеличивать изменение энтропии ΔS^\ddagger .

Для многих гетерогенных каталитических реакций также может наблюдаться линейное соотношение между изменением энтальпии и изменением энтропии при хемосорбции на серии катализаторов, однако этот эффект может объясняться совсем иными причинами. Если реакция изучена, например, на серии идентичных катализаторов, различающихся только температурой прокаливания, то вполне логично предположить, что изменение температуры прокаливания меняет как энергию активации, так и число центров, которому пропорционален предэкспоненциальный множитель. Возможно также, что молекулы диффундируют по поверхности к активным центрам и с повышением температуры скорость этой диффузии увеличивается. Но при этом скорость десорбции также увеличивается, что приводит к понижению предэкспоненциального множителя с повышением температуры. Компенсационные эффекты в гетерогенном катализе рассмотрены в обзорах [33, 34].

3.7.1. ЛОЖНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ

Если скорость реакции измерена в узком интервале температур, энергию активации можно определить из зависимости Аррениуса лишь со значительной погрешностью. Подстановка найденной величины в уравнение Аррениуса приведет к такой же погрешности в величине A .

Положительная погрешность в E приводит к положительной погрешности в A , и аналогично отрицательная погрешность также даст отрицательную погрешность. В результате получается *ложная*, или кажущаяся, *компенсация*. Предположим, что константы скорости реакции k_1 и k_2 определены при температурах T_1 и T_2 , тогда

$$\ln(k_2/k_1) = \frac{E}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (3.53)$$

Если температуры T_1 и T_2 близки и $T_1 \approx T_2 \approx T$, то

$$dk_2/k_2 - dk_1/k_1 = (\Delta T/RT^2) dE \quad (3.54)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$. Погрешность в величине E максимальна при $dk_2 = -dk_1$. Следовательно,

$$dE = (2RT^2/\Delta T) (dk/k) \quad (3.55)$$

Отсюда следует, что погрешность в величине E должна очень сильно зависеть от ΔT . Например, если k определена с точностью $\pm 20\%$, при $T = 673$ К и $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ погрешность в определении E может достигать 12 ккал (50 кДж).

В литературе описаны многочисленные примеры зависимости энергии активации от таких переменных, как изменение свойств кристаллов катализатора или изменение электрических свойств полупроводников при введении добавок. В некоторых случаях такие зависимости действительно существуют, однако часто публикуемая информация недостаточна для того, чтобы определить реальную значимость наблюдаемых эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Satterfield C. N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M. I. T., Cambridge, Mass., 1970.
2. Bohlbro H., An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts, Gjellerup, Copenhagen, 1966.
3. Espino R. L., Sobel J. E., Singhal G. H., Huff G. A., Jr., Prepr., Pet. Div. Am. Chem. Soc., 23, 46 (1978).
4. Satterfield C. N., Modell M., Mayer J. F., AIChE J., 21, 1100 (1975).
5. Langmuir I., Trans. Faraday Soc., 17, 607, 621 (1921).
6. Rideal E. K., Proc. Cambridge Philos. Soc., 35, 130 (1939).
7. Eley D. D., Rideal E. K., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 178, 429, 452 (1941).
8. Bonhoeffer K. F., Farkas A., Z. Phys. Chem., Abt. B, 12, 231 (1931).
9. Horiuti J., Miyahara K., Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Report NSRDS-NBS 13, 1967. (62 pp.).
10. Aharoni C., Tompkins F. C., Adv. Catal., 21, 1 (1970).
11. Boudart M., AIChE J., 18, 465 (1972).
12. Sinfelt I. H., Hurwitz H., Shulman R. A., J. Phys. Chem., 64, 1559 (1960).
13. Carberry J. J., Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, New York, 1976.
14. Laidler K. J., Chemical Kinetics, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1965.
15. Smith J. M., Chemical Engineering Kinetics, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1970.
16. Rase H. F., Chemical Reactor Design for Process Plants, vol. 1: Principles and Techniques, Wiley, New York, 1977.
17. Hougen O. A., Watson K. M., Chemical Process Principles, part III: Kinetics and Catalysis, Wiley, New York, 1947.
18. Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ.— М.: Мир, 1969.
19. Szabo' Z. G., Kullo' D. (eds.), Contact Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1976. (2 vols.)
20. Yang K. H., Hougen O. A., Chem. Eng. Prog., 46, 146 (1950).
21. Weller S. W., Adv. Chem. Ser., 148, 26 (1975).
22. Kittrell J. R., Adv. Chem. Eng., 8, 97 (1970).
23. Hofmann H., Adv. Chem. Ser., 109, 519 (1972).
24. Froment G. F., AIChE J., 21, 104 (1975).

25. *Box G. E. P., Hunter W. G., Hunter J. S.*, Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, Wiley, New York, 1978.
26. *Fahrenfort J., van Reyen L. L., Sachtler W. H. M.* in J. H. de Boer (ed.): The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 23.
27. *Баландин А. А.*— В кн.: Катализ. Исследование поверхности катализаторов.— М.: ИЛ, 1960, с. 118; см. также в кн.: «Физика и физикохимия катализа», Проблемы кинетики и катализа.— М.: Изд-во АН СССР, 1960, 10, с. 314.
28. *Boudart M.*, Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1968.
29. *Beecher R., Voorhies A., Jr., Eberly P., Jr.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 7, 203 (1968).
30. *Koros R. M., Bank S., Hofmann J. E., Kay M. I.*, Prepr., Pet. Div. Am. Chem. Soc., 12 (4), B-165 (1967).
31. *Wauquier I. P., Jungers I. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 1280 (1957).
32. *Bull J. B.*, Adv. Chem. Ser., 109, 259 (1972).
33. *Кремер Е.*— В кн.: «Катализ. Электронные явления».— М.: ИЛ, 1958, с. 86.
34. *Galwey A. K.*, Adv. Catal., 26, 247 (1977).

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В этой главе рассматриваются:

- 1) общие методы приготовления катализаторов (предназначенные для тех, кто занимается разработкой новых катализаторов);
- 2) влияние используемых методов и экономических факторов на стоимость производства катализаторов;
- 3) свойства и характеристики промышленных катализаторов, поступающих в продажу.

Каталитическая активность какого-либо типа проявляется огромным количеством различных веществ. Многие из них детально изучены в лабораториях. При приготовлении таких катализаторов стремятся получить простую однородную или известную структуру, а большая удельная поверхность, высокая активность и механическая прочность для них не обязательны. Такие катализаторы, равно как и методы их получения, не представляют интереса для промышленности и в этой главе обсуждаться не будут. Промышленные катализаторы готовят из самых разнообразных материалов самыми различными методами.

Как и любое другое вещество, каждый катализатор обычно можно получить несколькими методами, и, выбирая способ получения, всегда приходится принимать компромиссное решение, с тем чтобы при достаточно хороших физических и химических свойствах катализатора стоимость его производства не превышала разумных пределов.

Приготовление катализаторов часто считают искусством, и рецепт приготовления катализатора должен подробно описывать все операции, чтобы процедура приготовления катализатора с требуемыми свойствами была воспроизводима. Однако очень часто влияние проводимых операций на окончательные свойства катализатора остается неясным. Понимание того, какое действие на катализатор оказывают осаждение, отмывка, сушка, прокаливание и другие описанные ниже манипуляции, помогает более осознанно подходить к выбору метода приготовления катализатора. Во всех указанных операциях выполняются обычные химические законы, однако ввиду сложности

тех веществ, с которыми приходится иметь дело, могут возникнуть некоторые затруднения.

Важнейшей характеристикой промышленного катализатора является его химический состав, однако некоторые физические параметры также имеют очень большое значение.

Удельная поверхность. Чтобы активность катализатора в расчете на единицу его массы или объема была достаточно высокой, он должен иметь большую удельную поверхность. Поэтому обычно используют пористые катализаторы с внутренней удельной поверхностью от 10 до 1000 м²/г. Однако пористая структура катализатора может создавать препятствие для диффузии и затруднять доступ реагентов к активным центрам и удаление продуктов, в результате чего изменяется скорость и селективность реакции (см. разд. 1.1). Для очень быстрых реакций предпочтительными могут оказаться катализаторы с широкими порами и небольшой удельной поверхностью.

Стабильность. Стабильностью называют устойчивость катализатора к нагреванию, отравлению, флуктуациям условий проведения процесса, а также к действию паров воды, которая обычно присутствует в реакционной смеси. Если катализатор можно не выбрасывать, а регенерировать, что, естественно экономически более выгодно, то большое значение приобретает стабильность к условиям регенерации.

Механические свойства. К механическим характеристикам катализатора относятся твердость, сопротивление истиранию и прочность на раздавливание.

Оптимальный размер частиц катализатора зависит от того, в каком процессе он будет использоваться. В реакторах с кипящим слоем или в реакторах с перемешиванием (катализатор суспендирован в жидкости) обычно применяют катализаторы с размером частиц от 20 до 300 мкм. В реакторе с кипящим слоем более мелкие частицы не улавливаются циклонным сепаратором, а более крупные труднее переходят во взвешенное состояние и могут создавать диффузионные затруднения. В реакторах с перемешиванием слишком грубые порошки трудно суспендировать, и их эффективность на единицу массы меньше, а слишком тонкие порошки трудно отфильтровывать. Порошки катализаторов, применяемых в реакторах обоих типов, имеют одинаковый размер частиц, однако в жидкофазных реакторах с перемешиванием могут использоваться значительно более мягкие и непрочные катализаторы, чем в реакторах с кипящим слоем.

В обычном катализаторе с большой удельной поверхностью внешняя поверхность частиц ничтожна по сравнению с общей поверхностью. В отсутствие диффузионного торможения изменение размера частиц не оказывает заметного влияния на

активность катализатора. Для сферических частиц внешняя поверхность, приходящаяся на единицу массы, равна $S/W = 6/d\rho$, где d — диаметр частиц, а ρ — их плотность. Даже для очень мелких частиц диаметром 20 мкм и плотностью, равной единице, внешняя удельная поверхность составляет всего лишь 0,3 м²/г. Чтобы показать, насколько обычно велика удельная поверхность у катализаторов, достаточно привести такой пример: поверхность пригоршни катализатора больше площади футбольного поля. При этом по внешнему виду катализатора нельзя определить, велика или мала его внутренняя поверхность.

В реакторах с неподвижным слоем обычно используют таблетки катализатора диаметром от 1,5 до 10 мм и приблизительно такой же высоты. Внутри больших таблеток (в пределах этого интервала размеров) скорость реакции может понижаться в результате диффузионного торможения, что приводит к уменьшению активности на единицу массы катализатора и может неблагоприятно повлиять на селективность. Чтобы избежать этого, катализаторы часто формуют в виде колец, а не таблеток. Использование частиц катализатора размером меньше 1—2 мм может привести к слишком большому перепаду давления в слое. Кроме того, формование мелких таблеток обходится дороже, что ухудшает экономические характеристики катализатора. В некоторых случаях катализатор со сферическими частицами создает меньший перепад давления в неподвижном слое, чем эквивалентные таблетки или колбаски. Не ясно только, чем это обусловлено: только геометрической формой частиц или же тем, что из сферических частиц не выкрашиваются грани и углы, и поэтому эти частицы образуют меньше мелких частичек. В газо-жидкофазных реакторах (гл. 11) предлагается использовать частицы катализаторов довольно необычной формы, однако в этом случае улучшение работы достигается, возможно, в результате лучшего смачивания, а не уменьшения диффузионного сопротивления.

Основная задача при производстве катализаторов состоит в том, чтобы определить наиболее важные для какого-либо процесса химические и физические свойства катализатора, а затем разработать экономически оправданные при больших масштабах производства способы получения катализаторов с такими или приблизительно такими характеристиками. Необходимые свойства некоторых катализаторов простых реакций, идущих без образования побочных продуктов, или катализаторов, уже давно используемых в промышленности, хорошо известны, известны также и способы их получения. Однако структура катализаторов парциального окисления органических соединений, цель которого получить один продукт среди множе-

ства возможных, неизвестна, и способ получения можно разработать главным образом методом проб и ошибок.

4.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В большинстве случаев катализаторами служат высокодисперсные металлы, нанесенные на оксиды алюминия или кремния, или оксиды металлов, как нанесенные на носители, так и нанесенные. Сульфидные катализаторы обычно получают сначала в оксидной форме, а затем обрабатывают сероводородом или другими соединениями серы, чтобы превратить оксид в сульфид. Получают катализаторы обычно *методом осаждения* или *методом пропитки*. В первом случае сначала смешивают два или несколько растворов или суспензий, выпадающий при этом осадок отфильтровывают, промывают, сушат, формируют и прокалывают. Иногда используют мокрое смешение без осаждения, однако при этом редко достигается достаточная степень контакта между веществами и приходится применять очень высокую температуру, поскольку в таких условиях тепловая диффузия или образование соединений путем реакций в твердой фазе способствует достижению однородности.

Если хотят получить катализатор на носителе, обычно проводят осаждение в присутствии суспензии диспергированного носителя или вводят в исходный раствор такое соединение, которое при дальнейшей обработке превратится в носитель. Например, растворимая соль алюминия при осаждении превращается в гидроксид алюминия, а затем в его оксид. Нанесенный никелевый катализатор можно также получить, смешивая раствор нитрата никеля с суспензией оксида алюминия и осаждавая гидроксидом аммония. Вообще в качестве исходного реагента лучше применять прокаленный оксид алюминия, а не его растворимую соль, так как в последнем случае увеличивается вероятность протекания нежелательных реакций между катализатором и носителем. Кремнезем менее реакционноспособен, и, если используется, например, суспензия силиказоля, подобных проблем не возникает.

На стадии осаждения или на последующих стадиях приготовления катализатора в него можно добавлять связующие, цементы, смазки для матриц, тиксотропные добавки и т. п. Размеры и форма частиц готового катализатора определяются процессом формования, который может также влиять на размеры пор и характер их распределения. Чтобы поры в катализаторе были широкими, в смесь добавляют древесную муку, сажу, α -целлюлозу или другие высокодисперсные органические порошки, которые в дальнейшем могут быть выжжены. значи-

тельный эффект можно получить при механической обработке студенистых осадков.

После высушивания и формования катализатор *активируют*, т. е. с помощью физических и химических воздействий переводят в активную форму. Обычно катализатор сначала прокалывают или разлагают при нагревании, а затем восстанавливают, если хотят получить металлическую фазу. Многие металлические катализаторы на носителях бывают пиррофорными, и их восстановление проводят непосредственно в реакторе на заводе-потребителе, чтобы избежать возгорания при транспортировке катализатора и его загрузке в реактор.

Метод осаждения имеет ряд важных преимуществ. В этом методе достигается однородное на молекулярном уровне смешение различных ингредиентов катализатора, активный компонент равномерно распределяется по всему объему таблетки готового катализатора, таблетки могут иметь любую форму и любой размер независимо от того, какой носитель выбран. Кроме того, размер пор и их распределение по размерам можно регулировать. Если в катализаторе присутствуют два или несколько металлических компонентов, то их можно осаждать с разной скоростью или в определенной последовательности и таким образом менять структуру катализатора.

Пропитка — самый простой способ приготовления катализаторов. Обычно пористый носитель пропитывают водным раствором одного или нескольких соединений металлов, сушат и полученный катализатор активируют так же, как и осажденные катализаторы. Размеры и форма частиц катализатора получаются такими же, как у исходного носителя. Для получения катализатора методом пропитки требуется меньше оборудования, поскольку исключаются стадии фильтрации и формования, а промывка не всегда обязательна. Этот метод предпочтителен для получения катализаторов, содержащих благородные металлы на носителях, на которые экономически более выгодно наносить металл в наиболее дисперсной форме. Благородные металлы обычно наносят в количестве не более 1%. Это позволяет максимально использовать наиболее дорогой компонент катализатора, тогда как в осажденных катализаторах часть активного компонента обычно экранируется другими входящими в состав катализатора веществами и потому недоступна для реактантов.

Часто катализатор содержит до 20—40% меди или никеля на носителе. Такие большие количества трудно нанести методом пропитки, даже если повторять эту операцию несколько раз. Поэтому для приготовления таких катализаторов обычно применяют метод осаждения. Хотя одинаковые химические структуры, по-видимому, часто можно получить разными методами,

полученные при этом готовые катализаторы могут значительно различаться по физическим и химическим свойствам.

4.2. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ

4.2.1. ОСАЖДЕНИЕ

Обычно водный раствор соли металла сливают с раствором щелочи, гидроксида аммония или карбоната аммония и получают осадок нерастворимого гидроксида или карбоната металла. При нагревании такой осадок легко превращается в оксид. Исходные соединения выбирают таким образом, чтобы они были доступны, хорошо растворимы в воде и не содержали вредных для катализатора примесей. Например, галогены обычно являются ядами, а натрий может вызвать спекание готового катализатора. При получении металлического катализатора на носителе может оказаться нежелательным присутствие сульфатов, так как они могут восстановиться до сульфидов, которые обычно отравляют металлические катализаторы. Часто предпочитают использовать доступные, дешевые и хорошо растворимые нитраты металлов, однако в этом случае необходимо следить за выделением оксидов азота при прокаливании. Можно также применять такие органические соли, как **формиаты** и **оксалаты**, но они стоят дороже, а образующиеся при их разложении органические фрагменты могут адсорбироваться на катализаторе и понижать его активность. Кроме того, средний размер частиц металла может существенно различаться в зависимости от того, получаются они при разложении органических соединений или при восстановлении оксидов. Сульфаты и хлориды обычно растворимы в воде, и эти анионы следует удалять промывкой, в результате возникает проблема очистки сточных вод. Из числа щелочей обычно предпочитают гидроксид аммония, который не вносит в осадок катионов.

При образовании кристаллического осадка размер кристаллов может влиять на размер частиц в готовом металлическом катализаторе на носителе. Мелкие кристаллы способствуют созданию большой удельной поверхности нанесенного металла, однако слишком мелкие кристаллы трудно отфильтровывать. Размер кристаллов можно регулировать, меняя условия осаждения. В многокомпонентном катализаторе при одновременном соосаждении металлов получают более мелкие кристаллы, чем при последовательном осаждении. На размер кристаллов влияют также температура и перемешивание, поскольку эти факторы сказываются на зародышеобразовании и на степени пересыщения. При *созревании*, когда осадок оставляют стоять определенное время с маточным раствором, происходит пере-

кристаллизация, при которой мелкие и аморфные частицы растворяются, а более крупные кристаллические частицы растут. Таким образом студенистый осадок можно превратить в легко фильтруемый кристаллический.

Кремневая кислота и гидроксиды некоторых металлов, например алюминия, железа и титана, образуют студенистые коллоиды. Это чрезвычайно затрудняет их отмывку и фильтрацию. Такие гели можно коагулировать, добавляя электролит, но при отмывке примеси электролита осадок может снова перейти в коллоидный раствор. Такое явление называется *пептизацией*. Поэтому, чтобы поддерживать гель кремневой кислоты в коагулированном состоянии, его следует промывать водой, подкисленной соляной кислотой, а гель гидроксида алюминия — водой с добавкой нитрата аммония. Соляную кислоту и нитрат аммония можно удалить последующим нагреванием. Гели легко окклюдуют ионные примеси, которые очень трудно отмывать. Кроме того, следует учитывать возможность взаимодействия во время осаждения между носителем и реагентами. Например, кислотные растворы солей могут реагировать с основным носителем и наоборот (разд. 4.5).

4.2.2. ФОРМОВАНИЕ

При выборе способа формования необходимо учитывать реологические свойства смеси, необходимость получения частиц катализатора с достаточной прочностью, открытой пористой структурой и высокой активностью, а также экономические факторы. Без подходящих добавок нельзя получить таблетки из твердых веществ с высокой точкой плавления. Операции, повышающие прочность частиц, обычно приводят к уменьшению объема пор, что в свою очередь может привести к диффузионному торможению реакции. В типичных продажных катализаторах свободный объем составляет около половины объема таблетки.

Гранулы. Гранулы легко получить дроблением материала и последующим просеиванием, однако такие катализаторы применяют нечасто, поскольку такой способ получения катализатора экономически невыгоден — слишком велики потери материала и, кроме того, характеристики получаемого таким способом катализатора плохо воспроизводятся. Гранулы обычно создают в плотном слое большой перепад давления, чем таблетки того же размера, легко крошатся и превращаются в пыль. Кроме того, при дроблении возникают тепловые эффекты, которые могут разрушать некоторые вещества, например некоторые типы цеолитов.



Рис. 4.1. Получение сферического катализатора (с разрешения United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.).

Сферические частицы. Сферическую форму частиц можно получить при распылительной сушке раствора или суспензии, как это делают при получении микросферического катализатора крекинга, предназначенного для реактора с кипящим слоем.

Более крупные сферические частицы можно получить в непрерывно вращающемся грануляторе (рис. 4.1). Тонкий порошок и струя жидкости подаются вместе в горизонтальный вращающийся цилиндр или в наклонный вращающийся барабан. Образующиеся гранулы обкатываются друг о друга и облипают порошком, как снежные комья. Из наклонного барабана шарики могут непрерывно удаляться под действием центробежной силы, когда их размер достигает критической величины. Такой процесс обычно используют при крупномасштабном производстве, например при получении носителей для катализаторов.

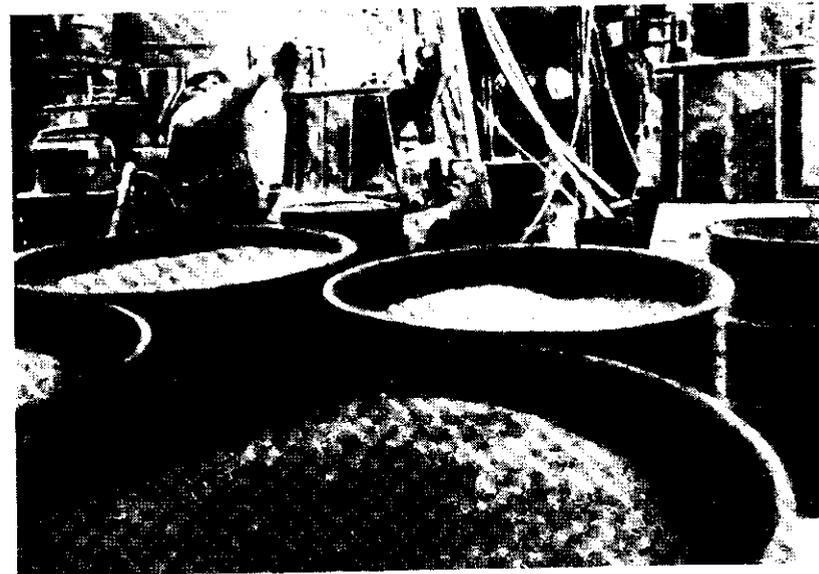


Рис. 4.2. Участок таблетирования (с разрешения United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.).

Материал с подходящими реологическими свойствами можно продавить через фильеру и нарезать на короткие цилиндры (см. ниже), которые затем можно превратить в полусферы. Кроме того, более мелкие шарики можно получить, осаждая или коагулируя осадок при пропускании капли жидкости через вторую, несмешивающуюся жидкость. Таким способом получают шариковые катализаторы, используемые в реакторах с движущимся слоем. Гель можно коагулировать, капая им в горячее масло или меняя pH.

Таблетирование. Чтобы придать катализатору форму таблеток или колец, измельченный катализатор прессуют в матрице. Перед прессованием в смесь обычно добавляют пластифицирующие агенты и смазку для матриц, например стеариновую кислоту. Такой процесс часто обходится дороже, чем экструзия, и его можно применять только к таким порошковым смесям, которые легко текут и скрепляются под давлением. На рис. 4.2 показан участок таблетирования на обычной катализаторной фабрике. На переднем плане стоят бочки с катализатором, а сзади видны три роторных пресса. У каждого из них сверху по две воронки, через которые засыпается порошок; готовые таблетки выпадают снизу. За один оборот ротора в каждой матрице образуются две таблетки. Порошок прессуется в матрице

между двумя поршнями; чтобы можно было получать кольца, нижний поршень снабжен стержнем.

Экструзия. Густую пасту продавливают сквозь матрицу с отверстиями и выдавливаемые экструдаты нарезают на короткие цилиндры. Чтобы продавливаемая масса обладала приемлемыми реологическими свойствами, в нее добавляют метилцеллюлозу, стеараты, небольшое количество глины, коллоидного кремнезема или оксида алюминия и т. п. Большое значение имеет содержание в пасте воды: с уменьшением содержания воды механическая прочность катализатора обычно растет, однако ниже определенной критической концентрации воды экструзия очень сильно затрудняется.

Процессы экструзии и таблетирования могут приводить к образованию в поверхностном слое более узких пор, чем в объеме гранулы («скин»-эффект), что может вызывать диффузионное торможение реакции. Выделение газов во время сушки и прокаливания уменьшает значение этого эффекта, который, однако может быть значительным, если катализатор не прокаливает или если перегрев приводит к спеканию.

4.2.3. ПРОКАЛИВАНИЕ

Прокаливание применяется для удаления из катализатора связующих веществ, смазки для матриц, летучих и нестабильных анионов и катионов, которые были введены в катализатор при его получении, но не нужны в ходе работы. Кроме того, прокаливание обычно необходимо для повышения прочности таблеток или гранул вследствие небольшого спекания. Более сильное спекание уменьшает удельную поверхность и размер пор, что приводит к падению каталитической активности и в некоторых случаях к диффузионному торможению. Таким образом, сильное спекание недопустимо, а небольшое полезно. Металлический катализатор перед восстановлением часто стараются перевести в оксидную форму. Прогревание смешанного оксидного катализатора может приводить к более полному смешению индивидуальных веществ путем диффузии и к получению желаемого соединения или кристаллической фазы. В некоторых случаях катализатор следует прогревать в регулируемых условиях до температуры более высокой, чем рабочая, так как это позволяет удалить связанную воду, CO_2 и т. п. Выделение этих веществ в заводских условиях может привести к разрушению таблеток, образованию пыли, увеличению перепада давления на слое и в итоге к преждевременной остановке реактора (рис. 4.3).

Не следует забывать, что в процессе осаждения, промывки, сушки и прогрева активный компонент катализатора может реагировать с носителем. Оксид или другое соединение металла, представляющее собой активный компонент катализатора, может



Рис. 4.3. Выгрузка из печи прокаливания горячего нанесенного никелевого катализатора (с разрешения United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.).

образовать стехиометрическое соединение или твердый раствор с носителем. При обычных температурах прокаливания, не превышающих $500\text{--}600^\circ\text{C}$, кремнезем не реагирует в заметных количествах с большинством металлов. Широко используемые в качестве носителей γ - и η - Al_2O_3 могут реагировать с оксидами двухвалентных металлов, образуя алюминаты, MeAl_2O_4 , которые могут быть относительно мало активными. Такие соединения образуются в результате диффузии ионов металлов в оксид алюминия, поэтому подобные структуры часто присутствуют только в поверхностном слое. Этот процесс характерен для таких металлов, как Mn, Co, Ni и Cu; степень его протекания зависит от атмосферы, в которой ведется прокаливание, поскольку ионы должны находиться в состоянии окисления +2. Кроме того, большое значение имеет соотношение концентраций оксидов ме-

талла и алюминия, так как при низкой концентрации металла весь металл может войти в состав алюмината, тогда как при большой концентрации значительная его часть останется в виде оксида [1, р. 473].

Оксиды других элементов также могут вступать в реакцию с Al_2O_3 . Оксиды молибдена и вольфрама образуют при этом $Al_2(MoO_4)_3$ и $Al_2(WO_4)_3$, а V_2O_5 и Re_2O_7 образуют $AlVO_4$ и $Al_2(ReO_4)_3$ [1, р. 537].

Чтобы восстановить до металла никель из алюмината, требуется температура порядка $500^\circ C$, т. е. значительно более высокая, чем для восстановления оксида никеля. При этой температуре возможно сильное спекание. Однако в ряде случаев образование твердого раствора или промежуточного соединения с носителем или другими компонентами катализатора может оказаться полезным. Его могут проводить преднамеренно, по крайней мере в некоторой степени, если образующееся соединение восстанавливается до металла при не слишком высокой температуре, которая не приводит ни к сильному спеканию, ни к другим нежелательным эффектам. При этом получают мелкие и хорошо стабилизированные текстурными промоторами кристаллиты металла (разд. 4.6.1).

В качестве примера можно рассмотреть процесс очистки водорода для синтез-газа, получаемого конверсией водяного газа. Водород содержит до 0,5 % CO и CO_2 , которые удаляются гидрированием до CH_4 на никелевом катализаторе при $315-365^\circ C$ и давлении до 3 МПа (разд. 10.6). По одному из способов никелевый катализатор паносят на оксид алюминия, содержащий небольшие количества оксида магния, который замедляет рост кристаллов NiO при прокаливании катализатора и разложении введенного в него $NiCO_3$. Образуется твердый раствор $NiO \cdot MgO$ со значительно более мелкими кристаллами, чем кристаллы NiO . Этот твердый раствор труднее восстанавливается, однако катализатор получается более активным и более устойчивым к спеканию в условиях проведения реакции. Установлено, что оптимальное количество MgO составляет 2—3 %. При этом температура восстановления повышается всего на $15^\circ C$, что не приводит к заметному росту кристаллов. Твердый раствор $NiO \cdot MgO$ можно полностью восстановить только при очень высоких температурах, поэтому образование больших количеств твердого раствора нежелательно. Одним из следствий трудного восстановления твердого раствора является то, что активная форма продолжает восстанавливаться некоторое время при работе катализатора, что поддерживает его активность на высоком уровне [1, р. 311].

Обычно ионы тяжелых металлов легче попадают в носитель при получении катализатора соосаждением, чем пропиткой; на-

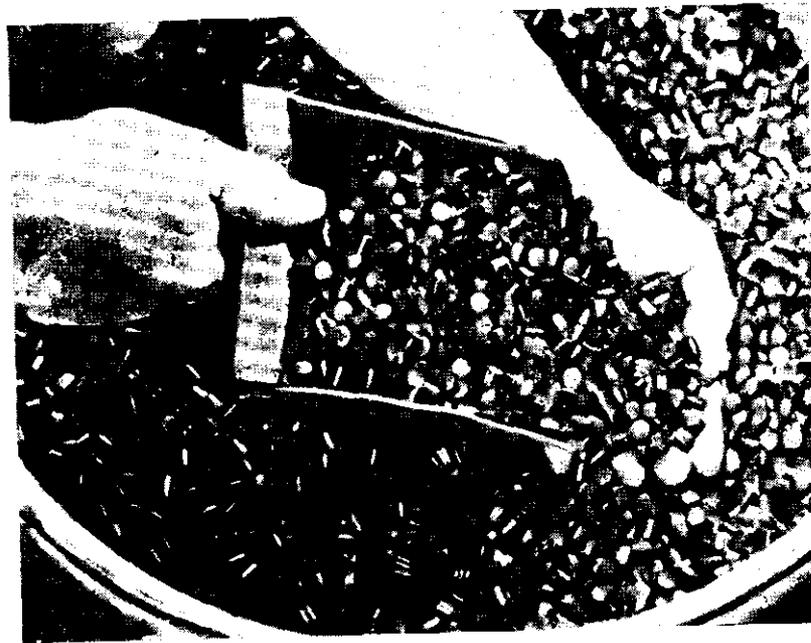


Рис. 4.4. Катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа — оксид железа, промотированный оксидом хрома (с разрешения United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.).

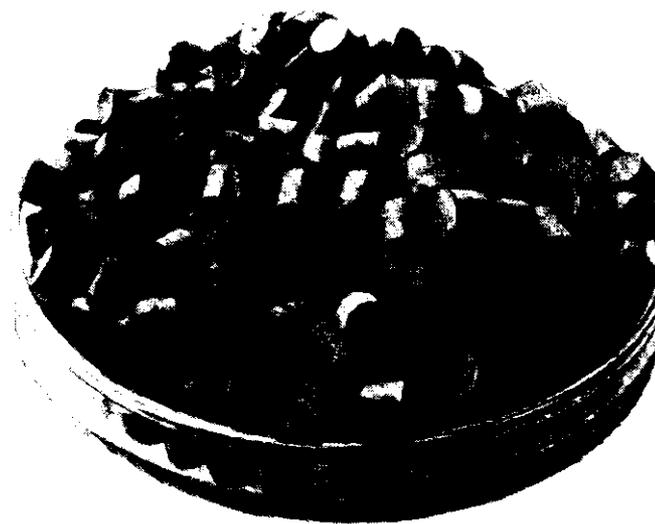


Рис. 4.5. Нанесенный никелевый катализатор для удаления оксидов углерода метанированием (с разрешения United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.).

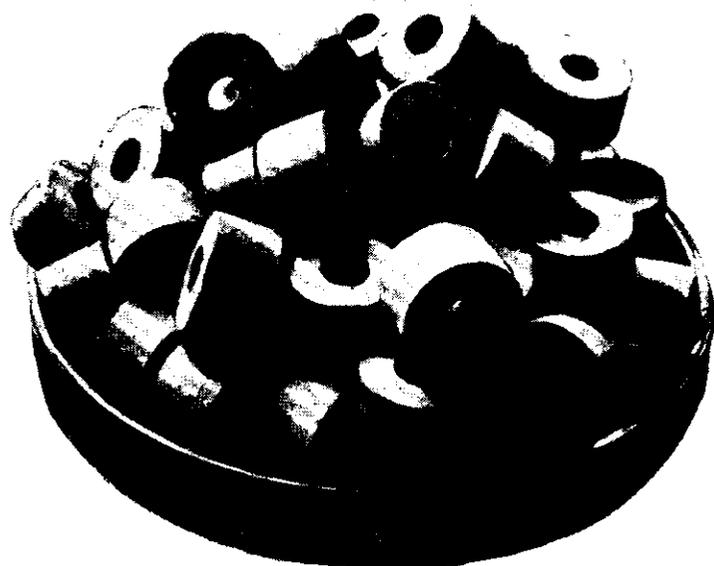


Рис. 4.6. Нанесенный никелевый катализатор риформинга углеводородов с паром (16×9,5×6,4 мм) (с разрешения United Catalysts, Louisville, Ky.).

пример, соосаждение гидроксидов алюминия и никеля дает с этой точки зрения лучшие результаты, чем пропитка оксида алюминия раствором соли никеля. Хотя кремнезем более инертен, чем оксид алюминия, силикаты никеля и других металлов могут образовываться в небольших количествах. Соосажденные катализаторы как на основе оксида алюминия, так и на основе кремнезема восстанавливаются труднее, чем соответствующие катализаторы, полученные пропиткой.

Нанесенные никелевые катализаторы изучены весьма подробно [2, 3]. Кобальтовые и железные катализаторы ведут себя аналогично никелевым, но легкость восстановления уменьшается в ряду Ni, Co, Fe. На рис. 4.4—4.6 представлены фотографии обычных таблетированных катализаторов, выпускаемых на продажу. Поверхность таблеток может быть глянцевой, что связано с деформационными характеристиками порошка.

4.2.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДО МЕТАЛЛА

В большинстве случаев металлические катализаторы получают из оксидов восстановлением при повышенных температурах в токе водорода. Иногда в целях безопасности водород разбавляют азотом. Для уноса образующейся воды может по-

требоваться значительный избыток водорода. Слишком большая концентрация водяных паров может ускорять спекание оксида, а также замедлять восстановление в результате гидроксильирования поверхности.

Термодинамические расчеты [3, p. 166] показали, что в температурном интервале 570—770 К оксиды всех элементов VIII группы, а также оксиды меди, серебра, золота и рения должны восстанавливаться до металлов. Хром, ванадий, тантал, титан и марганец в этих условиях остаются в виде оксидов. Оксиды вольфрама и молибдена можно восстановить до металлов в определенных условиях, но восстановление их протекает значительно труднее, чем восстановление металлов VIII группы. Кроме того, оксиды вольфрама и молибдена легко реагируют с высокодисперсными кремнеземом и оксидом алюминия и образуют соединения, которые восстанавливаются труднее, чем оксиды. Термодинамически процесс восстановления хлоридов металлов протекает несколько легче, чем восстановление оксидов, однако образующийся в первом случае хлористый водород в присутствии даже небольших концентраций водяных паров очень сильно корродирует аппаратуру.

Некоторые соединения металлов можно восстановить, воздействуя на них такими реагентами, как формальдегид или гидразин. Кроме того, металлы можно получать разложением органических соединений; например, никель откладывается при разложении формиата никеля. Однако в этом случае на металлическом катализаторе могут адсорбироваться органические фрагменты, и в результате его свойства могут существенно отличаться от свойств катализатора, полученного восстановлением водородом или гидразином. Кроме того, размер частиц образующегося металла зависит от скорости спекания этого металла, тогда как при восстановлении оксида на размер частиц влияет процесс образования и роста зародышей металлической фазы в частицах оксида. Для получения минимального размера частиц и, следовательно, максимальной удельной поверхности при восстановлении водородом желательно на начальной стадии процесса использовать возможно более высокую температуру восстановления, которая, однако, не приводила бы к быстрому спеканию, и поддерживать возможно более низкое парциальное давление паров воды. Вода уменьшает число образующихся зародышей металла [3, p. 171]. На этой начальной стадии водород реагирует с ионами O^{2-} или OH^- , и процесс происходит относительно медленно. После образования зародышей металлической фазы механизм процесса меняется: происходит диссоциативная хемосорбция водорода на металле, откуда атомарный водород мигрирует к поверхности раздела металл—оксид металла. По этому механизму реакция происходит значительно

быстрее. Чтобы ускорить восстановление оксида никеля, к нему необходимо добавить небольшие количества соединений платины или меди. Эти металлы легче восстанавливаются и образуют зародыши, которые сокращают индукционный период восстановления никеля.

Иногда восстановление проводят непосредственно в заводском реакторе, где пропускать большие количества водорода легче, чем на катализаторной фабрике. Кроме того, исключается опасность обращения с пирофорными материалами. В промышленных реакторах обычно непосредственно восстанавливают железный катализатор синтеза аммиака и некоторые никелевые катализаторы, например используемые для метанирования. С тем чтобы ускорить восстановление в промышленном реакторе, катализатор можно восстановить до металла на катализаторной фабрике, после чего его следует пассивировать осторожным окислением, покрыв металл тонким слоем оксида. В таком состоянии катализатор удобнее транспортировать, а оксидный слой быстро удаляется в реакторе. Никелевый катализатор гидрирования пищевых жиров часто покрывают твердыми продуктами гидрирования, которые легко растворяются в реакционной массе.

Максимальная температура восстановления, которую можно получить в промышленном реакторе, обычно лишь немного выше нормальной температуры проведения реакции. Это затрудняет регулирование условий восстановления и служит важным аргументом в пользу проведения восстановления на катализаторной фабрике. Отработанный катализатор может оказаться более пирофорным, чем свежий, так как он содержит адсорбированные органические вещества, которые могут самопроизвольно воспламениться на воздухе. После выгрузки такой катализатор следует сразу же залить водой или нелетучим маслом.

Нанесенный оксид металла может восстанавливаться значительно труднее, чем ненанесенный, причем природа носителя может играть важную роль. На рис. 4.7—4.9 это показано на примере восстановления никеля [4]. Между оксидом и носителем может происходить реакция; например, оксид никеля может образовать с кремнеземом гидросиликат. Чем выше дисперсность оксида, тем большая его часть может вступить в трудно восстанавливаемое поверхностное соединение.

Рис. 4.7 показывает, что после прокаливания при 538°C оксид никеля, нанесенный на кабосил (непористый кремнезем), восстанавливается значительно легче, чем на силикагеле. В свою очередь оксид никеля на силикагеле восстанавливается легче, чем на оксиде алюминия. Содержание никеля составляло 7% в пересчете на металл; восстановление проводилось при 371°C. Повышение температуры прокаливания (рис. 4.8) замедляет

восстановление никеля на всех трех носителях, причем на оксиде алюминия, по-видимому, нельзя получить степень восстановле-

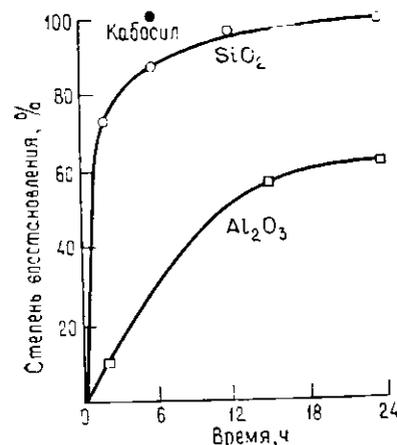


Рис. 4.7. Влияние носителя на восстановление никеля. Температура прокаливания 538°C [4].

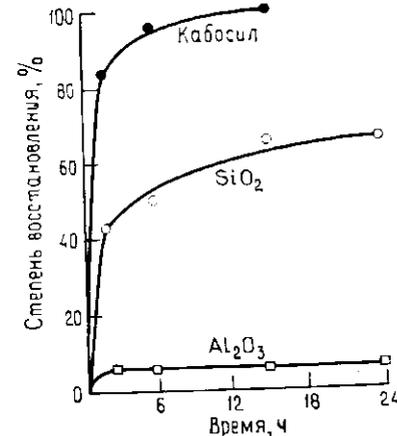


Рис. 4.8. Влияние носителя на восстановление никеля. Температура прокаливания 732°C (ср. с рис. 4.7) [4].

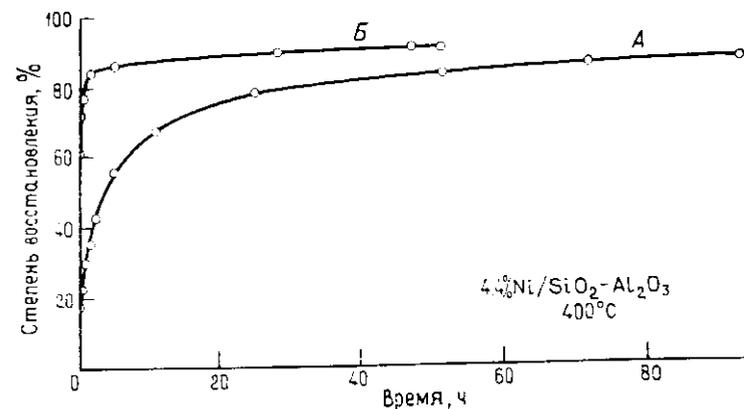


Рис. 4.9. Восстановление никеля, нанесенного на алюмосиликат (см. текст) [4].

ния больше 10%. На рис. 4.9 показана кинетика восстановления при 400°C соли никеля, которую нанесли на алюмосиликат и прокаливали 3 ч при 330°C (кривая А). Затем тот же образец окислили при 400°C и вновь восстановили при 400°C (кривая Б). Повторное восстановление происходит так же быстро, как и восстановление ненанесенного катализатора. Это показывает,

что при реокислении не происходит взаимодействия между оксидом никеля и носителем. Легкость восстановления наиболее важных нанесенных металлических катализаторов уменьшается в ряду $Pt > Ni > Co > Fe$.

Приведенные результаты показывают, что неполное восстановление металла может приводить к неопределенности при изучении каталитических реакций, поскольку невосстановленные соединения в некоторых случаях могут иметь собственную высокую каталитическую активность.

4.3. ПРОПИТКА

Существуют два способа пропитки. Иногда носитель погружают в раствор, взятый в большом избытке. Однако по мере пропитки носителя состав раствора меняется. Раствор загрязняется мелкими частицами носителя, и его трудно использовать полностью. Более точное регулирование свойств достигается при так называемой *сухой пропитке* или при пропитке до определенной влажности, которая обычно и используется в промышленности. Раствор заданной концентрации разбрызгивается по носителю в количестве, соответствующем общему объему пор (разд. 5.2) или немного меньшем. Это позволяет строго регулировать количество активного компонента, введенного в катализатор, и получать хорошую воспроизводимость свойств и однородность всех частиц катализатора. Однако максимальное введение активного компонента в одной пропитке ограничено растворимостью реагента. Вне зависимости от способа пропитки полученный катализатор высушивают и прокаливают. Иногда, чтобы распределение было более однородным, активный компонент закрепляют в катализаторе, погружая пропитанный катализатор в реагент, вызывающий осаждение.

Такие оксидные носители, как кремнезем и оксид алюминия, хорошо смачиваются водными растворами. Поверхность большинства активных углей покрыта слоем хемосорбированного кислорода, и они также хорошо смачиваются. Капиллярные силы обеспечивают заполнение жидкостью всей пористой структуры. Благодаря капиллярному давлению почти полностью заполняются даже поры, закрытые с одного конца, чему способствует также растворение газа в жидкости. Если носитель плохо смачивается, как, например, сильно графитизованный или не покрытый хемосорбированным кислородом уголь, можно использовать органический растворитель или провести пропитку в вакууме. В заводских условиях такая процедура, естественно, стоит несколько дороже, чем обычная пропитка.

Учитывая капиллярные силы и вязкость жидкости, можно рассчитать время, необходимое для проникания жидкости

в поры. Для смачивающей жидкости, когда краевой угол смачивания равен нулю, время, необходимое для проникания жидкости в капилляр на расстояние x , равно $t = 4\eta x^2 / \gamma d$, где η — вязкость жидкости и γ — поверхностное натяжение. Андерсон [3, р. 172] подсчитал, что для пор диаметром от 2 до 50 нм время проникания на расстояние 2 мм обычно изменяется в пределах от 115 до 5 с.

4.3.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТАБЛЕТКЕ

Соединения металлов в большей или меньшей степени адсорбируются на большинстве носителей, причем возможны различные типы адсорбции. Ионы металлов могут удерживаться на поверхности за счет координационных связей или вступать в реакцию ионного обмена с поверхностью, содержащей гидроксильные группы или ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Структура поверхности носителя и его адсорбционные свойства могут меняться во время пропитки. Характер распределения металла в таблетке готового катализатора зависит от соотношения многочисленных факторов, относительное значение которых может быть самым разным. К этим факторам относятся: метод пропитки, сила адсорбции, количество металла, адсорбированного на стенках пор и окклюдированного в растворе внутри пор, возможность химических реакций при сушке и прокаливании. Положение еще больше осложняется возможностью разрушения носителя. Силикагель разрушается при высоких значениях pH, а дисперсный оксид алюминия — как при слишком высоких, так и при слишком низких pH. Во время осаждения из кислого раствора некоторое количество оксида алюминия растворяется, а при повышении pH вновь осаждается. Этот эффект можно регулировать, применяя буферный раствор.

В качестве примера влияния некоторых из этих факторов можно рассмотреть нанесение платины на носители. Обычно в этих целях используют платинохлористоводородную кислоту H_2PtCl_6 , которая прочно адсорбируется на оксиде алюминия и активном угле и плохо адсорбируется на силикагеле. При нанесении этого реагента на оксид алюминия методом сухой пропитки платина откладывается в тонком поверхностном слое частиц. Такое нанесение предотвращает диффузионные осложнения при проведении быстрых реакций. Чтобы распределение было более однородным, можно уменьшить адсорбируемость ионов $PtCl_6^{2-}$, добавляя в раствор азотистую или соляную кислоту. Платину можно также наносить из раствора $Pt(NH_3)_4Cl_2$, в котором она входит в состав катионов. Эти катионы хуже адсорбируются на оксиде алюминия и лучше — на силикагеле. Если требуется приготовить катализатор, не содержащий галоген-

нов, то можно использовать раствор $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$. Для нанесения каталитически активного компонента в слое под поверхностью зерна катализатора можно добавить в раствор при пропитке органическую кислоту, например лимонную [5]. Такая структура может продлить время жизни катализатора в тех случаях, когда яды откладываются на внешней поверхности носителя. Примером может служить нанесенный платиновый катализатор, предназначенный для дожигания выхлопных газов автомобильных двигателей.

Обычно, когда носитель погружают в большой избыток раствора, адсорбированное вещество распределяется по носителю весьма равномерно, если время пропитки достаточно для диффузии реагента внутрь таблетки и если при этом не происходят побочные реакции. Даже при неоднородной адсорбции, если она не слишком прочная, после удаления таблеток из раствора в них продолжается перераспределение вещества, приводящее к более однородному отложению. Такой метод пропитки в промышленности обычно не применяется, поскольку концентрация раствора по мере его использования меняется.

Процесс сушки также может влиять на распределение активного компонента. Размер кристаллитов металла в готовом катализаторе зависит от того, находится ли металл в адсорбированном состоянии или в окклюдированном растворе. Наблюдаемые эффекты весьма сложны, и каких-либо общих рекомендаций в этом случае дать нельзя. Сначала пропитывающая жидкость испаряется с внешней поверхности зерна. Однако жидкость, испарившаяся из узких пор, замещается жидкостью, поступающей под действием капиллярных сил из более широких пор. Места кристаллизации и окончательное распределение металла зависят от таких факторов, как степень насыщения исходного раствора, скорость зародышеобразования, скорость нагревания, свобода перемещения жидкости между порами в процессе кристаллизации и возможность поверхностной миграции. Более подробный анализ процессов пропитки и сушки дан в работах [3, 6]. В промышленных пропиточных катализаторах концентрация металла в поверхностном слое обычно повышена даже в тех случаях, когда стараются добиться однородного распределения. Отчасти это объясняется тем, что используют метод пропитки до определенной влажности.

4.4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Многочисленные специальные методики имеют ограниченное применение, но они наглядно показывают, насколько разнообразны способы получения и использования катализаторов.

4.4.1. МАССИВНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В качестве катализаторов иногда используют массивные металлы в виде проволочных сеток или гранул. В окислении аммиака и в синтезе синильной кислоты по методу Андруссова обычно применяют несколько слоев сетки с ячейками 80 меш, изготовленной из проволоки диаметром 0,075 мм и состоящей на 90 % из платины и на 10 % из родия. В одном из процессов парциального окисления метанола в формальдегид используют металлическое серебро в виде гранул или сеток. В целях экономии соблазнительно было бы электролитически наносить такой дорогой катализатор, как платина, на более дешевую основу. Однако во время высокотемпературного процесса такой нанесенный слой может отслаиваться или изменять свою структуру, а материал основы может отрицательно влиять на реакцию. Тонкодисперсному порошку металла можно придать любую форму и размер с помощью порошковой металлургии, как это делают при изготовлении пористых электродов. Однако при высокой температуре или в присутствии водорода и других реагентов при низкой температуре может происходить спекание. Поэтому для получения металлов высокой дисперсности обычно используют носители.

4.4.2. ПЛАВЛЕНИЕ

Обычный промотированный железный катализатор синтеза аммиака получают сплавлением природного магнетита Fe_3O_4 с небольшими добавками карбоната калия, оксида алюминия и других компонентов. Расплав охлаждают, дробят и отсеивают частицы нужного размера. Оптимальный размер частиц зависит от конфигурации реактора (разд. 10.5). На рис. 4.10 показаны частицы катализатора трех размеров, поступающие в продажу. Поскольку дисперсное железо пирофорно, катализатор восстанавливают непосредственно в реакторе или его заранее восстанавливают и пассивируют, создавая на поверхности слой оксида, который восстанавливается в реакторе (разд. 4.2.4).



Рис. 4.10. Катализатор синтеза аммиака; образцы гранул размером 1,5—3 мм, 6—10 мм и 12—21 мм (с разрешения Haldor-Topsøe A/S).

4.4. ПРОЦЕССЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Наиболее известным примером металлического катализатора, полученного выщелачиванием, является никель Ренея, обладающий высокой активностью в реакциях гидрирования. Этот катализатор назван в честь Мюррея Ренея, который в 1925 г. запатентовал метод его получения. Обзор работ по применению такого катализатора дан в монографии [7]. Пористый никелевый катализатор получают, выщелачивая большую часть алюминия из никель-алюминиевого сплава раствором каустической соды. Обычно сплав никеля и алюминия 50:50 обрабатывают 20 %-ным раствором гидроксида натрия. Для получения стабильной структуры с максимальной активностью в катализаторе должно оставаться некоторое количество алюминия, который частично превращается в гидратированный оксид и служит текстурным промотором (разд. 4.6.1). Удельная поверхность катализатора может достигать 80—100 м²/г. После дезактивации при использовании катализатор можно несколько раз регенерировать повторным выщелачиванием. Никель Ренея пиррофорен, и обращаться с ним следует осторожно; обычно его хранят под слоем воды или органического растворителя.

Метод выщелачивания пригоден также для получения катализаторов из алюмосодержащих сплавов других металлов; таким методом получают, например, кобальт Ренея, железо Ренея и т. д. Этим же методом можно приготовить металлический катализатор нестандартной формы. Так, если в соответствии с условиями реакции от катализатора необходимо быстро отводить тепло, то сплав металла с алюминием можно нанести непосредственно на поверхность металлического теплообменника, а затем выщелачиванием превратить его в активный катализатор.

При нагревании никеля Ренея выделяется значительное количество водорода, большее, чем это соответствовало бы адсорбции и растворению. Раньше высокую активность никеля Ренея иногда объясняли присутствием в нем необычной формы водорода, однако теперь пришли к выводу, что водород, по-видимому, образуется в результате реакции металлического алюминия с водой, связанной в оксиде алюминия.

Применявшиеся прежде в процессах каталитического крекинга катализаторы получали из определенных сортов глины, выщелачивая ее неорганическими кислотами, в том числе серной. При этом щелочные и щелочноземельные катионы замещаются на ионы водорода и глина приобретает необходимые для катализатора крекинга кислотные свойства. Одновременно увеличивается удельная поверхность катализатора, и из него удаляются железо и другие вредные примеси. Позднее такие

катализаторы вытеснили синтетические алюмосиликаты, обычно содержащие несколько процентов цеолитов (кристаллических алюмосиликатов).

В обзорах [3, 6, 8] рассмотрена теория процессов приготовления нанесенных и ненанесенных металлических катализаторов и описаны методы получения различных катализаторов. В сборнике [9] приведена классификация гетерогенных каталитических парофазных реакций и на обширном литературном материале рассмотрены разного рода катализаторы и методы их получения для реакций каждого типа. В обзоре [10] подробно рассмотрены свойства и методы получения низкопроцентных (до 1—2 %) в основном платиновых катализаторов на носителях.

4.5. НОСИТЕЛИ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Долгое время существовало мнение, что носитель — это инертное вещество, поддерживающее дорогостоящий активный компонент катализатора в дисперсном состоянии (что необходимо для его наиболее эффективного использования) или повышающее механическую прочность катализатора. Однако в действительности носитель может вносить свой вклад в каталитическую активность, зависящий от типа реакции и условий ее проведения. Кроме того, носитель может в той или иной степени реагировать с другими компонентами в процессе изготовления катализатора. Для пропитки можно использовать носитель в виде таблеток или порошков. При получении катализатора методом осаждения можно ввести порошок носителя в реакционную смесь или осадить его из раствора вместе с другими компонентами катализатора. Такие вещества, как коллоидный оксид алюминия или коллоидный кремнезем, могут играть двойную роль, действуя как связующее и как носитель. Оксид алюминия в η- и γ-формах обладает небольшой кислотностью, но для многих реакций он может служить инертным носителем, а в реакциях, которые легко ускоряются кислотами, например в дегидратации спиртов, он сам служит катализатором. Носители с большой удельной поверхностью иногда называют «активными» в отличие от «инертных» носителей, т. е. носителей с небольшой поверхностью.

При выборе носителя необходимо учитывать следующие их основные характеристики: 1) инертность; 2) необходимые механические свойства, в том числе прочность на истирание, твердость, прочность на раздавливание; 3) стабильность в условиях реакции и регенерации; 4) удельная поверхность; обычно, но не всегда желательна большая удельная поверхность; 5) пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам. Большая поверхность связана с при-

сутствием узких пор. Однако при приготовлении катализатора узкие поры (например, диаметром <5 нм) могут забиваться, особенно при большом содержании нанесенного вещества.

Из всего многообразия имеющихся веществ только для оксида алюминия, кремнезема и активного угля удается получить оптимальное сочетание указанных выше характеристик. Поэтому в большинстве случаев носителем служит одно из перечисленных веществ, причем в промышленности чаще других применяют оксид алюминия. Оксид магния обычно недостаточно прочен, оксид цинка легко восстанавливается. Оксид хрома может вызывать дегидратацию и другие нежелательные реакции. Оксиды циркония и титана стоят дороже оксида алюминия, но они стабильны при высоких температурах и поэтому в некоторых случаях применяются.

Любой носитель не должен спекаться в условиях реакции. Температуру, при которой наблюдается заметная подвижность атомов в кристаллической решетке, иногда называют *температурой Таммана*, а температуру, при которой наблюдается поверхностная подвижность, — *температурой Хюттига*. Для простых соединений с низким давлением паров в отсутствие фазовых переходов температура Таммана приблизительно равна $0,5 T_{пл}$, а температура Хюттига составляет около $0,3 T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления по абсолютной шкале. Следовательно, у хорошего носителя должна быть очень высокая температура плавления, у металлов заметная подвижность появляется при $T_{пл}/3$, поэтому металлы группы IB (Cu, Ag, Au) с точкой плавления около 1300 К для поддержания большой поверхности почти всегда должны быть нанесены на носитель или же должны содержать текстурный промотор. Переходные металлы Fe, Co и Ni, плавящиеся приблизительно при 1800 К, становятся подвижными при температурах выше 250—300°C. Металлы платиновой группы плавятся при высоких температурах, но их обычно наносят на носитель в целях экономии.

Сказанное выше не описывает всех особенностей поведения металлов. Их кристаллиты могут расти по другим механизмам, и для стабилизации можно применять текстурные промоторы, предотвращающие контакт между кристаллитами.

4.5.1. ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Различных модификаций оксида алюминия известно очень много, и в большинстве случаев их удается идентифицировать методом дифракции рентгеновских лучей. Однако общепринятая номенклатура различных оксидов и гидроксидов до сих пор не разработана. В этом разделе мы будем пользоваться номенклатурой, разработанной в исследовательской лаборатории «Алкоа»,

поскольку эта номенклатура, по-видимому, получила наибольшее распространение. В статье [11] сравниваются различные номенклатуры оксидов алюминия.

Оксиды алюминия обычно получают дегидратацией различных гидроксидов, причем аморфные гели гидроксида легко переходят в кристаллические формы при старении или нагревании. Образование каждой конкретной кристаллической формы оксида весьма сложным образом зависит от всей предыстории изменений во времени температуры и окружающих условий, которым подвергался гидроксид. Регулировать эти изменения весьма сложно, особенно в широких пределах. Оксиды алюминия содержат конституционную воду, которая медленно выделяется при нагревании, но даже при 1000°C ее содержание составляет несколько десятых долей процента. Кроме того, оксиды алюминия могут содержать различные количества примесей, в том числе натрия и железа, попадающих в них в процессе приготовления. В некоторых процессах эти примеси оказывают вредное влияние, поэтому иногда приходится прикладывать значительные усилия, чтобы получить активный оксид алюминия из очень чистых соединений алюминия или металлического алюминия.

Наибольшее значение имеют γ - и η - Al_2O_3 . У этих оксидов большая удельная поверхность, и они относительно стабильны в том температурном интервале, в котором осуществляют большинство каталитических реакций. Их структуры очень схожи, и иногда их бывает трудно отличить друг от друга. В кристаллической решетке обоих этих оксидов кислород расположен так же, как в шпинели ($MgAl_2O_4$), но решетка η -формы менее упорядочена, чем у γ -формы. У η -формы кислотность выше, чем у γ -формы, и поэтому она более активна в реакциях кислотного катализа, например в изомеризации олефинов (гл. 7). В структуре шпинели все ионы кислорода эквивалентны и образуют плотнейшую кубическую упаковку. Катионы расположены в пустотах между более крупными ионами кислорода; пустоты эти делятся на октаэдрические — между шестью ионами — и тетраэдрические — между четырьмя ионами (рис. 4.11) [12, р. 259]. Такую шпинельную структуру имеют многочисленные смешанные оксиды общей формулы $M^{II}M_2^{III}O_4$, а также некоторые индивидуальные оксиды, например Mn_3O_4 , Fe_3O_4 и Co_3O_4 .

Кристаллографически соотношение общего числа атомов металлов и числа атомов кислорода для шпинели равно 3:4, тогда как в оксиде алюминия оно равно 2:3. Следовательно, в η - и γ - Al_2O_3 часть пустот остается свободной, и в результате становится возможной различная степень неупорядоченности. Вероятно, наличие вакантных пустот и является главной причиной того, что оксид алюминия легче, чем кремнезем, образует при нагревании твердые растворы и соединения с ионами тя-

железных металлов. Нанесенный металл в катализаторе может образовывать с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ алюминаты и шпинельные структуры с более низкой каталитической активностью. Алюминаты вообще образуются значительно легче, чем силикаты. Оксиды алюминия легче реагируют с другими веществами, присутствующими во время фазового перехода. Это явление (*эффект Хэдвела*), по-видимому, вообще характерно для твердых веществ [13].

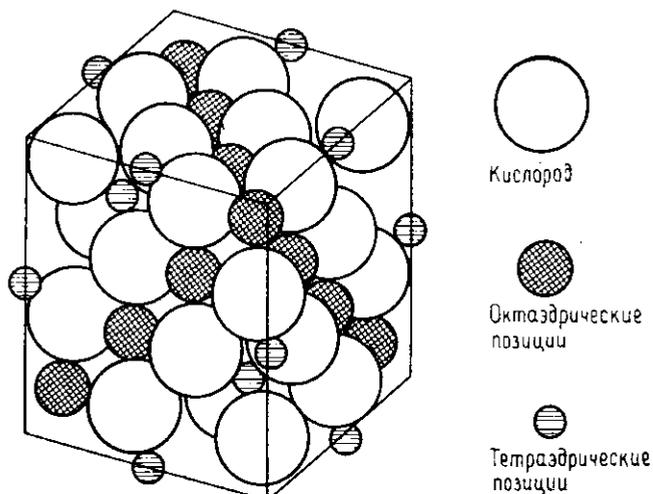
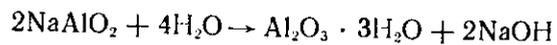


Рис. 4.11. Структура кристалла шпинели MgAl_2O_4 (с разрешения автора. Copyright Acad. Press.) [12].

Процесс производства оксидов алюминия начинается с получения алюмината натрия по методу Байера, применяемому для очистки бокситов перед их восстановлением в металлический алюминий. Бокситы растворяют в гидроксиде натрия, при этом образуется алюминат. После отделения нерастворимых примесей раствор разбавляют водой, и в результате гидролиза из раствора выпадает осадок α -тригидрата оксида алюминия (гиббсита).



Гиббсит можно получать и другими методами, однако он всегда, даже после промывки раствором соляной кислоты, содержит по крайней мере 0,2—0,3 % Na_2O [14, р. 171].

Последовательность превращений. На рис. 4.12 [11] показана основная последовательность изменений, происходящих при нагревании гидроксидов алюминия. В соответствующих условиях гиббсит превращается сначала в α -моногидрат (бёмит), а при

400—500°C — в γ -оксид алюминия, содержащий около 0,5 % конституционной воды. Относительно путей образования различных форм оксида алюминия имеются серьезные разногласия. Часто образуются различные смеси, поскольку возникновение тех или иных структур определяется не термодинамикой,

Условия	Путь <i>a</i>	Путь <i>b</i>
Давление, атм	> 1	1
Атмосфера	Влажный воздух	Сухой воздух
Скорость нагрева, °С/мин	> 1	< 1
Размер частиц, мкм	> 100	< 10

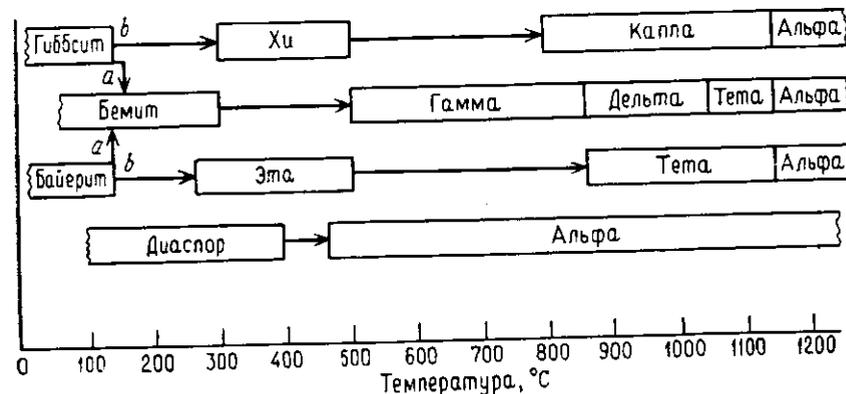


Рис. 4.12. Последовательность превращений при разложении гидроксидов алюминия и области существования фаз [11].

а кинетическими факторами. Так, прожаренный оксид алюминия, приготовленный из гиббсита по методу Байера, после прокаливания при низкой температуре представляет собой смесь бёмита и χ -формы, а после прокаливания при более высокой температуре — смесь χ - и γ -форм. Не удивительно, что оксиды алюминия, поставляемые разными фирмами, существенно различаются по свойствам при использовании в качестве носителей, причем различия между ними обычно трудно идентифицировать.

Переходу гиббсита через бёмит в γ -форму способствует быстрое нагревание, влажная атмосфера, присутствие небольших количеств щелочи и большой размер частиц. С увеличением размера частиц средняя скорость потери воды путем диффузии из системы уменьшается и создаются условия для гидротермальной реакции. Удельная поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обычно достаточно ве-

лика — от 250 до 350 м²/г. Дальнейшее нагревание до 850°C при использовании в реакции или при регенерации приводит к превращению γ -формы в δ -оксид алюминия. При температуре выше 1100°C δ -форма превращается в θ -форму, которая затем быстро переходит в α -оксид алюминия с более плотной структурой и небольшой удельной поверхностью. θ -Форму можно стабилизировать введением оксидов редких земель или других добавок. Различные добавки и примеси, а также окружающая атмосфера могут оказывать сильное влияние на стабильность фаз при высокой температуре [15]. Гексагональный α -оксид алюминия термодинамически стабилен при всех температурах, тогда как структуры γ , η и другие не могут существовать в безводном состоянии, и поэтому их часто называют *промежуточными оксидами алюминия*.

Другой маршрут превращений различных промежуточных оксидов алюминия начинается с β -тригидрата (байерита). Относительно плотный байерит можно получить осаждением диоксида углерода из раствора алюмината натрия. Байерит можно также получить действием воды на амальгамированный металлический алюминий. В последнем случае получается легкий дисперсный порошок со значительной удельной поверхностью, который более стабилен при нагревании, чем плотная форма. Такой метод применяется иногда для получения очень чистых оксидов алюминия. При нагревании байерит превращается в бемит и затем в γ -Al₂O₃ в тех же условиях, что и гиббсит. Кроме того, β -тригидрат оксида алюминия может превращаться в η -Al₂O₃, если его медленно нагревать в сухом воздухе, удалять примеси щелочи и использовать мелкие частицы для увеличения скорости выделения воды. Порошок β -тригидрата (например, Alcoa C-37) удобно использовать в качестве связующего и носителя, и его часто вводят в смесь при приготовлении катализаторов методом осаждения или смешения. Особо чистые оксиды алюминия, свободные от железа и натрия, можно получить гидролизом алкоксидов с последующим прокаливанием.

Под действием гидроксида аммония из раствора соли алюминия осаждается алюмогель с большой удельной поверхностью, который называют α -моногоидратом или псевдобемитом (Al(OH)). При нагревании до 300—400°C он превращается в оксид, обычно называемый псевдо- γ -Al₂O₃. Это коллоидное вещество состоит из твердых волокон длиной около 100 нм и толщиной 5—6 нм с удельной поверхностью около 275 м²/г, которая сохраняется при высоких температурах. Даже после нагревания до 750°C это вещество еще находится в γ -форме, удельная поверхность которой равна примерно 240 м²/г [16]. Оно успешно применяется при приготовлении катализаторов как в качестве связующего, так и в качестве носителя.

В большинстве случаев максимальная температура реакции или регенерации не превышает 500—600°C. В этих условиях γ - и η -формы оксида алюминия вполне стабильны. Однако иногда может потребоваться носитель, стабильный до 1000°C и выше. Например, окисление при дожигании выхлопных газов осуществляется при очень высоких температурах. Некоторые процессы превращения оксидов алюминия при таких высоких температурах описаны в обзоре [15].

При температурах 300°C и выше оксиды алюминия дегидратированы, но содержат небольшое количество конституционной воды, которая постепенно выделяется при дальнейшем нагревании. После удаления OH-групп в виде воды в структуре оксида алюминия остаются выходящие на поверхность ионы алюминия, которые являются lyonсовыми кислотными центрами. Кроме того, благодаря присутствию OH-групп оксид алюминия обладает и брэнстедовой кислотностью. Поэтому обычно пелоблашая кислотность оксида алюминия с большой удельной поверхностью, используемого в качестве носителя, может усиливаться под действием следов таких обычных примесей, как хлориды, сульфаты или оксиды железа. Такое увеличение кислотности наблюдается в оксидах алюминия, полученных по методу Байера. Кислотность можно усилить, специально вводя в структуру хлорид- или фторид-ионы для получения кислотного катализатора, предназначенного для превращения различных углеводородов, например для каталитического риформинга. Галогениды могут попадать в катализатор в том случае, если при его получении используются соединения типа PdCl₂ или H₂PtCl₆. Некоторые продажные оксиды алюминия содержат натрий и обладают щелочными свойствами, т. е. pH их суспензии в воде превышает 7. Натрий можно почти полностью отмыть, после чего свойства оксида алюминия как адсорбента существенно меняются, поскольку при пропитке достигается другое конечное значение pH.

Термостабильность γ -Al₂O₃ можно повысить двумя методами. При получении оксида алюминия в него можно ввести небольшое количество, например 1—4 %, кремнезема. При этом, как было показано, образуется тонкая пленка силиката, которая изолирует кристаллиты оксида алюминия, однако одновременно увеличивается сила кислотных центров (гл. 7). Термостабильность оксида алюминия можно также повысить, вводя в него небольшие количества двухзарядных ионов магния, кальция или бария. Эти катионы занимают тетраэдрические пустоты в шпинельной структуре и препятствуют диффузии ионов Al³⁺. Ионы Cu²⁺, Ni²⁺ и другие двухзарядные ионы оказывают такое же стабилизирующее действие, однако они могут вызывать нежелательное увеличение каталитической активности.

Дисперсный оксид алюминия с удельной поверхностью около 100 м²/г получают также путем обжига. Этот оксид можно использовать в производстве катализаторов. В природе встречается хорошо окристаллизованный диаспор, который превращается в α -Al₂O₃ при значительно более низкой температуре, чем промежуточные оксиды. Однако диаспор, по-видимому, трудно получить синтетически, поэтому этот метод получения α -оксида алюминия не может иметь практического значения.

Оксид алюминия может использоваться как катализатор дегидратации спиртов; кроме того, он применяется в процессе Клауса — процессе превращения сероводорода в элементарную серу (разд. 9.8). Свойства оксидов алюминия как катализаторов превращения углеводородов и спиртов описаны в обзоре [17], где основное внимание уделено работам, опубликованным в 1970—1976 гг.

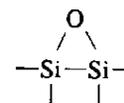
4.5.2. КРЕМНЕЗЕМ

Силикагель обычно получают, действуя кислотой на раствор «растворимого стекла», содержащий ортосиликаты (Na₄SiO₄), метасиликаты (Na₂SiO₃) и другие подобные соединения. С понижением pH происходит процесс полимеризации и конденсации, который удобнее рассмотреть на примере кремневой кислоты Si(OH)₄. При полимеризации этой кислоты происходит конденсация силанольных групп (SiOH) с образованием связей силоксанового типа (Si—O—Si). В результате получается неупорядоченный полимер в виде геля или коллоида, свойства которого зависят от способа смешения, присутствия в растворе зародышей и электролитов, температуры, старения и т. п.

Регулируя условия осаждения, получают гидрогель, состоящий из мелких мицелл приблизительно сферической формы. При высушивании мицеллы почти не срастаются, особенно если удалять жидкость при температуре и давлении выше критической точки. В этих условиях не образуется поверхности жидкости, которая под действием сил поверхностного натяжения могла бы сжимать структуру. Использование методики, предотвращающей срастание очень мелких мицелл, позволяет получить вещество с большой удельной поверхностью; в продаже имеются силикагели с удельной поверхностью до 700 м²/г и средним диаметром пор в пределах 2,5—5 нм. Однако эти поры значительно шире, чем в цеолитах, и диаметр их существенно превышает размер большинства реагирующих молекул (см. табл. 7.2 и 7.3). Обычно в силикагеле имеются только микропоры, тогда как во многих оксидах алюминия, несмотря на большую поверхность, присутствуют также и макропоры. Сле-

довательно, проблема диффузионных осложнений при применении силикагелей становится более острой. Меняя методику получения и старения, можно получить силикагель с более широкими порами и соответственно с меньшей величиной поверхности. Силикагель обычно труднее формируется, чем оксид алюминия; он менее прочен, но более инертен. Имеющиеся в продаже силикагели обычно содержат небольшие количества натрия, кальция, железа, алюминия и других примесей.

Конечный высушенный продукт в принципе следовало бы называть ксерогелем или пористым кремнеземом, однако повсеместно получило распространение название *силикагель*. При комнатной температуре поверхность силикагеля покрыта слоем силанольных групп (SiOH) и физически адсорбированной воды. Эта вода в основном удаляется при нагревании на воздухе до 150—200°C. Силанольные группы остаются на поверхности и постепенно удаляются при дальнейшем повышении температуры. Кроме того, на поверхности могут присутствовать силоксановые группы:



Коллоидный кремнезем. В продаже имеются различные коллоидные кремнеземы (например, Ludox), содержащие до 40 % SiO₂ в форме сферических непористых частиц. Коллоидный раствор стабилизирован ионами натрия или аммония; его можно коагулировать в гель нагреванием или изменением pH. Он может служить хорошим связующим и применяется при получении катализаторов.

Кизельгур. Кизельгуром (диатомитовой землей) называется встречающийся в природе мелкодисперсный кремнезем, состоящий из остатков панцирей диатомитовых водорослей. В зависимости от характера месторождения кизельгур обычно содержит небольшие количества железа и алюминия, входящих в структуру панцирей. Для кизельгура характерна удельная поверхность от 20 до 40 м²/г и весьма широкое распределение пор по размерам, причем диаметр большей части пор равен примерно 100 нм и больше.

Мелкодисперсный непористый порошок кремнезема высокой чистоты (кабосил, аэросил) получают гидролизом SiCl₄ в пламени. Размер частиц такого особо чистого порошкообразного кремнезема равен 40—50 нм, и его можно применять в производстве катализаторов.

Сравнение оксида алюминия и кремнезема как носителей. Оксиды алюминия обладают рядом полезных свойств и поэтому являются наиболее распространенными носителями. Однако активные оксиды алюминия могут растворяться или становиться мягкими под действием кислот, тогда как кремнезем в этих условиях вполне стабилен. Важное значение может также иметь относительная инертность кремнезема при прокаливании с другими компонентами катализатора. Кроме того, кремнезем хуже, чем оксид алюминия, адсорбирует реагенты и продукты, что может оказаться существенным в некоторых случаях.

4.5.3. АКТИВНЫЙ УГОЛЬ

Если углеродистые вещества, например уголь, лигнин, дерево или нефтяную смолу, нагревать в отсутствие доступа воздуха, то из них удаляются летучие вещества и образуется пористый углерод с небольшим содержанием водорода. Его можно дополнительно активировать осторожным окислением паром или диоксидом углерода для дальнейшего развития пористости и увеличения удельной поверхности. Активный уголь может содержать до 10 % кислорода, который входит в покрывающие поверхность функциональные группы: кетонные, гидроксильные или карбоксильные. Введение этих групп существенно меняет адсорбционные свойства поверхности. Обработанный таким образом уголь значительно отличается по свойствам от угля, прокаленного в инертной или восстановительной атмосфере. Удельная поверхность активного угля может быть чрезвычайно высокой: может достигать $1200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Очевидно, что углеродный носитель можно использовать только в том случае, когда он сам не будет вступать в реакцию. Регенерировать катализатор можно только промывкой, однако активный компонент можно извлечь из него выжиганием. На углеродные носители наносят главным образом благородные металлы и применяют в таких реакциях, в которых желательна прочная адсорбция органических молекул. Активный уголь может содержать значительные количества золы, различных металлов и соединений серы, которые попадают в него из исходного сырья. Эти примеси могут вызывать нежелательное каталитическое действие. Поэтому в качестве носителя для катализатора предпочитают использовать уголь с большой удельной поверхностью, практически свободный от солей металлов и соединений серы. Однако такой материал стоит в несколько раз дороже, чем обычный активный уголь, используемый как адсор-

бент. Активный уголь, получаемый из угля или лигнина, может быть слишком мягким и может содержать много примесей. Уголь на основе нефти обычно более прочен, но может содержать серу и небольшие количества ванадия и никеля. Это в ряде случаев делает его неприемлемым в качестве носителя. Если присутствие примесей недопустимо, пользуются древесным углем. Особенно хороший и прочный активный уголь получается из скорлупы кокосовых орехов.

4.5.4. ДРУГИЕ НОСИТЕЛИ

Раньше в качестве носителей для катализаторов широко использовали природные материалы, например асбест, пемзу и другие, однако теперь их применяют очень редко. Эти и другие носители описаны Иннесом [18]. В книге [14] несколько глав посвящены активному оксиду магния и гидроксиду циркония, а также подробно рассмотрены оксид алюминия, кремнезем и активный уголь. Андерсон [3] описывает химические свойства различных носителей и дает обширный список литературы. Алумосиликаты и цеолиты обсуждаются в гл. 7.

Особо следует остановиться на носителях необычной формы, известных под названием *монолиты* или *пчелиные соты*, применяемых в некоторых автомобильных каталитических конверторах (разд. 8.12). В этом случае, чтобы избежать падения мощности двигателя, требуется уменьшить перепад давления. Носитель

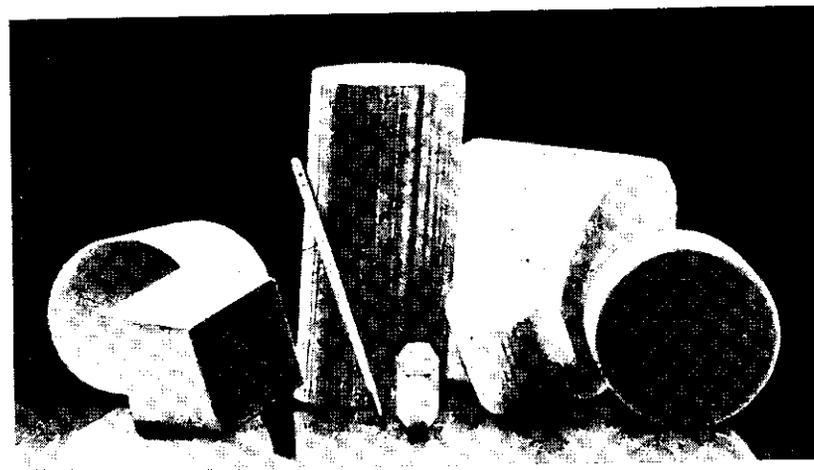


Рис. 4.13. Монолитные носители различной формы (с разрешения Corning Glass Works).

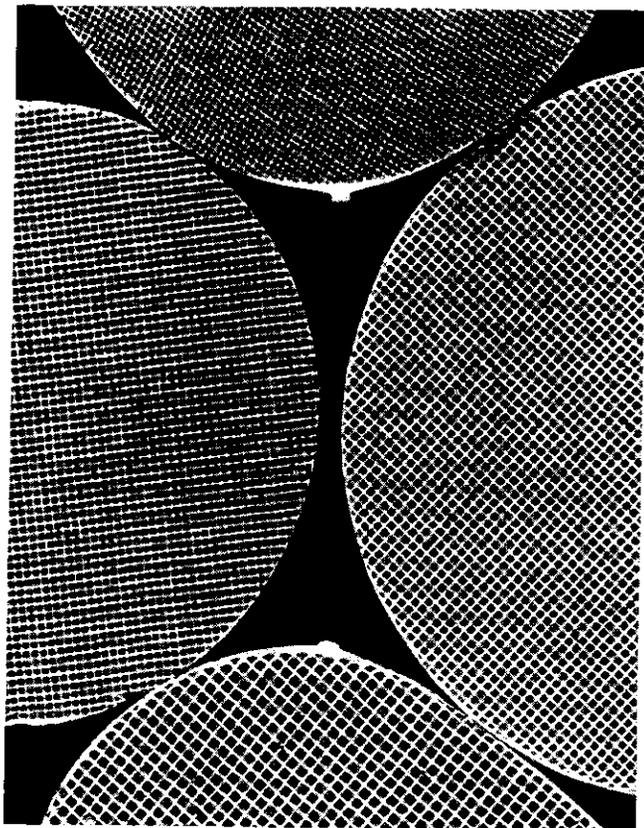


Рис. 4.14. Сечения монолитов с разным размером ячеек (с разрешения Corning Glass Works).

представляет собой сплошной блок, внутри которого правильными рядами расположены прямые параллельные непересекающиеся каналы. Один из способов получения такого носителя состоит в продавливании густой неорганической пасты через фильеру с последующим высушиванием и прокаливанием. Компоненты катализатора вплавляются в кордиерит-магниевый алюмосиликат. Можно изготовить монолиты различной формы с ячейками различной формы и разных размеров (рис. 4.13—4.15). На один квадратный дюйм сечения приходится от 200 до 400 ячеек. Аналогичные соты изготавливают из керамического α -оксида алюминия с несколькими различными типами каналов (Торвех). Такой носитель выдерживает температуру до 1500°C .

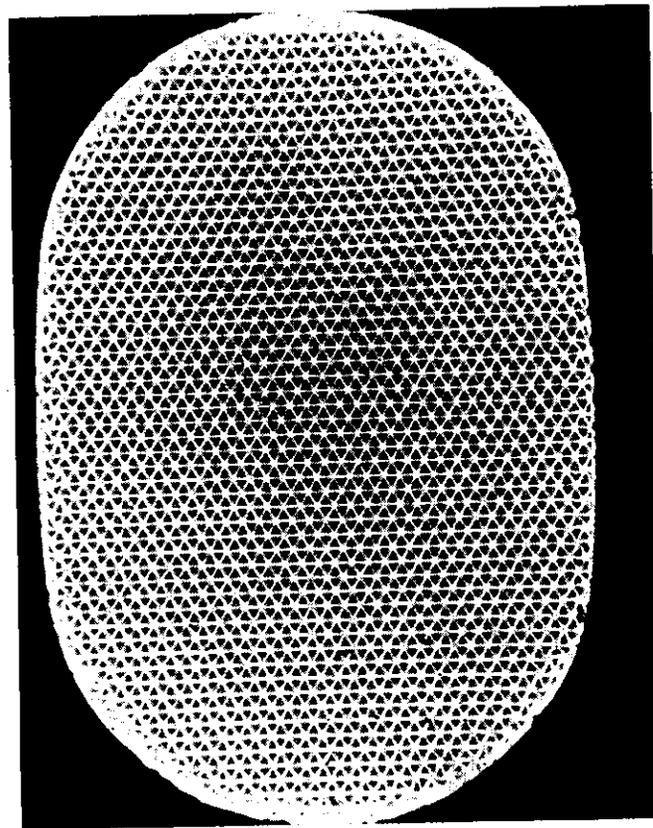


Рис. 4.15. Сечение монолита с треугольной формой ячеек (с разрешения Corning Glass Works).

4.6. ПРОМОТОРЫ

Промоторами называют большую группу самых различных веществ, добавляемых в катализатор в небольших количествах с целью улучшения его активности, селективности или стабильности. Улучшение свойств катализатора при этом значительно превосходит то, которое можно было бы получить в результате независимого действия самого промотора. Хотя этим названием описывают широкий круг явлений, большинство промоторов можно разделить на текстурные и структурные. *Текстурные промоторы* («стабилизаторы») оказывают физическое воздействие, а *структурные промоторы* — химическое.

4.6.1. ТЕКСТУРНЫЕ ПРОМОТОРЫ

Текстурные промоторы — это инертные вещества, которые присутствуют в катализаторе в виде очень мелких частичек и препятствуют спеканию микрочастиц активной фазы катализатора. Частицы промотора отделяют частицы катализатора друг от друга и тем самым препятствуют их срастанию, предотвращая таким образом уменьшение активной поверхности во время работы катализатора. Именно такую роль выполняет оксид алюминия, вводимый в небольших количествах в обычный железный катализатор синтеза аммиака, или хромит цинка — в цинк-хромовом оксидном катализаторе синтеза метанола. Чтобы текстурный промотор был эффективным, его частички должны быть значительно мельче частиц активной фазы. Наряду с высокой дисперсностью он должен обладать достаточной инертностью, не должен вступать в реакции или образовывать твердого раствора с активной фазой. Поэтому текстурный промотор должен как минимум иметь относительно высокую точку плавления. Перечислим несколько наиболее важных текстурных промоторов и укажем их точки плавления (°C): Al_2O_3 2027, SiO_2 1700, ZrO_2 2687, Cr_2O_3 2435, CeO_2 ~2600, MgO 2802, TiO_2 1855. Оксид бериллия также имеет высокую точку плавления, однако обладает сильным отравляющим действием. В восстановительной среде роль текстурного промотора может выполнять углерод, который стабилен до очень высоких температур.

Иногда установить, что то или иное вещество действует как текстурный промотор металлического катализатора, можно по влиянию этого вещества на величину удельной поверхности металла, измеренную по хемосорбции. Другой особенностью текстурного промотора является то, что он в отличие от структурного промотора не меняет энергию активации реакции.

Смешанные оксидные катализаторы проявляют максимальную селективность в тех случаях, когда составляющие его компоненты образуют определенное соединение, имеют определенную кристаллическую форму, дефектную структуру или даже определенную смешанную фазу. Такая фаза может стабилизироваться каким-либо веществом. Однако из-за сложной природы катализаторов этого типа часто трудно определить, какое воздействие оказывает промотор — текстурное или химическое.

4.6.2. СТРУКТУРНЫЕ ПРОМОТОРЫ

В отличие от текстурных промоторов структурные промоторы меняют химический состав катализатора. Во многих случаях известно, какое действие оказывает структурный промотор, но ме-

ханизм его действия не ясен. В других случаях не ясно, физический или химический эффект лежит в основе действия промотора. Приведем некоторые возможные механизмы действия структурных промоторов:

1. Возможно бифункциональное действие. Промотор может катализировать образование промежуточных соединений. Например, добавление хлорид-ионов к катализатору риформинга платина/оксид алюминия может повышать его активность и может называться «промотированием», хотя на самом деле этот механизм правильнее рассматривать как пример бифункциональности.

2. Промотор может создавать дефекты в кристаллической решетке или промежуточные замещения.

3. Промотор может менять электронную структуру катализатора, например облегчать присоединение или отрыв электронов в металле, и, следовательно, менять прочность хемосорбции. Таким образом действует оксид калия в железном катализаторе синтеза аммиака.

Некоторые вещества ошибочно считают структурными промоторами, тогда как на самом деле они подавляют некоторые нежелательные побочные реакции и ускоряют другие побочные реакции. Например, соли калия добавляют в алюмохромовый катализатор дегидроциклизации (превращение *n*-гексана в бензол). Эти соли, по-видимому, отравляют кислотные центры, ускоряющие нежелательные реакции крекинга, и уменьшают скорость образования кокса.

При дегидрировании этилбензола в стирол и осуществлении реакций крекинга в сырье добавляют пар, чтобы уменьшить коксообразование на катализаторе. Обычно в катализатор вводят в качестве промотора оксид калия (например, в виде карбоната), чтобы ускорить реакцию пара с образующимися углеродистыми отложениями.

Действие структурного промотора можно обнаружить по изменению эффективной энергии активации реакции или по изменению изотерм адсорбции. Этим он отличается от текстурного промотора. Некоторые примеры действия промоторов приведены ниже — в связи с обсуждением отдельных каталитических реакций. См., например, разделы, посвященные синтезу метанола (разд. 10.4) и аммиака (разд. 10.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G. (eds.), Preparation of Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1976.
2. Morikawa K., Shirasaki T., Okada M., Adv. Catal., 20, 98, (1969)
3. Anderson J. R., Structure of Metallic Catalysts, Academic, New York, 1975.

4. *Eischens R. P.* in E. Drauglis and R. I. Jaffee (eds.), *The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis*, Plenum, New York, 1975, p. 485.
5. *Hoekstra J.* пат. США 3388077.
6. *Moss R. L.* in R. B. Anderson and P. T. Dawson (eds.), *Experimental Methods in Catalytic Research*, 2, Academic, New York, 1976.
7. *Либер Е., Мориц Ф. Л.*—В кн.: «Катализ. Катализаторы органических реакций».—М.: ИЛ, 1955, с. 108.
8. *Ciapetta F. G., Plank C. J.* in P. H. Emmet (ed.), *Catalysis*, vol. 1, Reinhold, New York, 1954, p. 315.
9. *Innes W. B.* in P. H. Emmett (ed.), *Catalysis*, vol. II, Reinhold, New York, 1955, p. 1.
10. *Gil'debrand E. I.*, *Int. Chem. Eng.*, 6, 449 (1966).
11. *Wefers K., Bell G. M.*, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Research Labs., E. St. Louis, III, 1972. (A revision of "Alumina Properties", Tech. Paper No. 10.)
12. *Ryshkewitch E.*, *Oxide Ceramics*, Academic, New York, 1960.
13. *Хедваль И. А.*—В кн.: «Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций».—М.: ИЛ, 1959, с. 5.
14. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Б. Г. Липсена.*—М.: Мир, 1973.
15. *Gauguin R., Graulier M., Papee D.*, *Adv. Chem. Ser.*, 143, 147 (1975).
16. *Thomas C. L.*, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic, New York, 1970.
17. *John C. S., Scurrall M. S.*, *Catalysis*, The Chemical Society, London, vol. 1, chap. 4, p. 136.
18. *Innes W. B.* in P. H. Emmett (ed.), *Catalysis*, 1, Reinhold, New York, 1954, p. 245.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Большинство используемых на практике катализаторов имеет очень сложную структуру, и основная проблема состоит в том, чтобы найти зависимость между поведением катализатора и его физическими и химическими свойствами. Стандартных методов определения физических характеристик катализаторов весьма немного. К их числу относятся определение общей удельной поверхности методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ), определение доли свободного объема, распределения пор по радиусам и в некоторых случаях определение удельной поверхности металла по селективной хемосорбции. Размер кристаллитов можно установить по уширению линий на рентгенограммах или прямым наблюдением в электронном микроскопе. Конечно, к катализаторам применимы различные аналитические методики, разработанные в других областях химии. Кроме того, существуют разнообразные мощные инструментальные методы изучения поверхности и адсорбированных частиц. Однако для таких определений чаще всего требуются весьма сложные и дорогостоящие приборы, а проводить такие определения и интерпретировать полученные результаты могут лишь высококвалифицированные специалисты. Эти методы стали быстро развиваться лишь в последние два десятилетия, и для изучения проблем катализа их только начинают применять.

Далее мы сначала рассмотрим стандартные методики, а затем кратко опишем те методы изучения поверхностей, которые, по-видимому, наиболее привлекательны для изучения катализа, и покажем на примере, какого рода информацию могут давать эти методы. Цель этого описания — показать возможности и ограничения методов, не вдаваясь в детали работы с приборами и интерпретации результатов. Большинство инструментальных методов характеризует состояние поверхности в очень высоком вакууме, когда ее структура и поведение могут существенно отличаться от того, что имеет место в условиях проведения реакции.

Почти любой прибор может дать информацию, имеющую отношение к какому-либо из промышленных катализаторов. Однако все методы описать невозможно. И мы не будем рассмат-

ривать те из них, которые в настоящее время используются главным образом в научных исследованиях, в том числе дифракцию медленных электронов, инфракрасную спектроскопию, парамагнетизм и различные спектральные методы изучения поверхностей.

5.1. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При сравнении активности различных катализаторов или при изучении влияния на активность различных обработок необходимо определить, связано ли изменение активности с изменением величины поверхности катализатора или с его удельной активностью. Методы измерения удельной поверхности получили широкое развитие, поскольку находят применение во многих областях науки и техники. Наиболее прямым, хотя и весьма трудоемким методом изучения распределения частиц по размерам может служить прямое наблюдение с помощью оптического или электронного микроскопа. Если твердое тело состоит из сплошных частиц определенной формы, то, исходя из размеров частиц, можно весьма точно рассчитать величину удельной поверхности. Однако большинство катализаторов должны быть пористыми, так как при этом увеличивается активная поверхность, приходящаяся на единицу объема реактора, и их общая удельная поверхность складывается как из внешней, так и из внутренней поверхности частиц.

В основу метода определения общей удельной поверхности пористых тел положена адсорбция на поверхности молекул газа или жидкости. Если можно установить условия, при которых образуется адсорбционный слой со средней толщиной в одну молекулу, и известна площадь, занимаемая одной молекулой, то количество адсорбированного вещества непосредственно дает общую поверхность образца. Адсорбция из раствора красителей или жирных кислот редко применяется в катализе, поскольку молекулы этих соединений значительно больше, чем у большинства реагирующих веществ. Таким большим молекулам может оказаться недоступна часть микропор, которые могут вносить существенный вклад в общую поверхность, участвующую в реакции. Наибольшее распространение получили методы измерения адсорбции газов или паров с достаточно малыми молекулами, способными проникать в поры размером до нескольких десятых долей нанометра.

5.1.1. ИЗОТЕРМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Для определения удельной поверхности измеряют неспецифическую физическую адсорбцию, однако даже изотермы физической адсорбции могут иметь разную форму в зависимости от

природы твердого адсорбента. Согласно классификации Брунауэра [1], большинство изотерм физической адсорбции можно сгруппировать в пять типов (рис. 5.1). Во всех случаях количество адсорбированного пара непрерывно повышается с увеличением относительного давления и в некоторой точке достигает

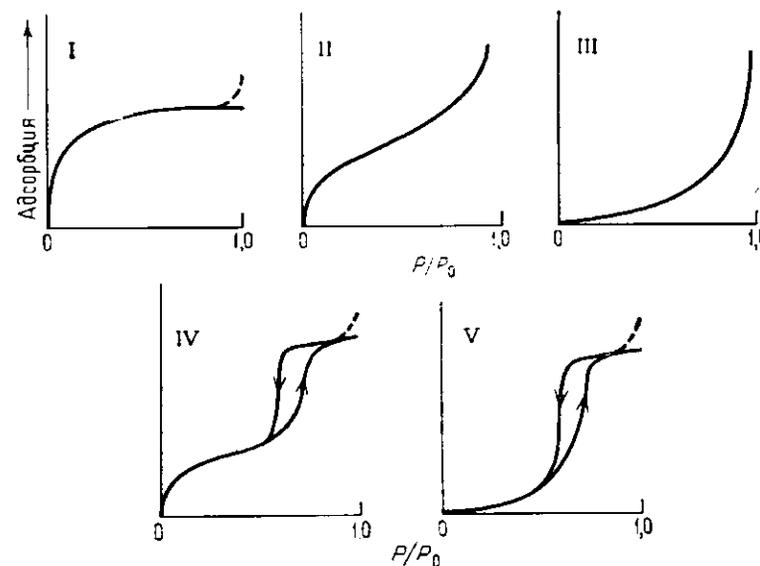


Рис. 5.1. Пять типов изотерм адсорбции по классификации Брунауэра [1].

монослоя, далее происходит полимолекулярная адсорбция и в конце концов образуется конденсированная фаза.

Тип I. Такие изотермы часто называют изотермами Ленгмюровского типа. Предел, которого достигает величина адсорбции, сначала в соответствии с уравнением Ленгмюра считали монослоем. Такие изотермы редко выполняются для непористых веществ. Обычно так выглядят изотермы адсорбции на цеолитах, содержащих только очень узкие поры. Поэтому теперь принято считать, что предельная величина адсорбции соответствует не монослою, а заполнению микропор при относительном давлении, значительно меньшем единицы (см. рис. 2.4 и 2.5). Изотермы такого типа должны также выполняться при обратимой хемосорбции.

Тип II. Изотермы типа II иногда называют S-образными; они обычно выполняются при адсорбции на непористых материалах. На перегибе изотермы имеется точка B, соответствующая заполнению монослоя.

Тип III. Эти изотермы вогнуты на начальном участке, точка *B* на них отсутствует. Этот сравнительно редкий тип изотерм характерен для систем со слабой адсорбцией, когда адсорбат не смачивает поверхность, как, например, при адсорбции паров воды на графите.

Тип IV. Такие изотермы характерны для пористых материалов. В начальной области изотерма аналогична типу II, но с повышением относительного давления происходит капиллярная конденсация в порах и адсорбция сильно увеличивается. При капиллярной конденсации обычно (но не всегда) наблюдается эффект гистерезиса (рис. 2.4 и 2.5). Изотермы такого типа часто выполняются при адсорбции на промышленных катализаторах, и кривую капиллярной конденсации можно использовать для определения распределения пор по радиусам (разд. 5.3.1).

Тип V. Изотермы аналогичны типу III, но при больших значениях P/P_0 происходит капиллярная конденсация в порах. Такие изотермы встречаются относительно редко.

Некоторые изотермы адсорбции не укладываются в приведенную выше классификацию, и для них пока еще не разработана общепринятая номенклатура. Авторы [2] предлагают отнести ступенчатые изотермы к типу VI. Каждая ступень соответствует заполнению последующего слоя. Дифференциальная теплота адсорбции остается постоянной при заполнении одного слоя и резко уменьшается, когда начинает образовываться последующий слой. Указанное поведение характерно только для адсорбции на таких однородных поверхностях, как графит. Адамсон [3] предложил называть изотермами типа VI и VII изотермы, получаемые в тех случаях, когда жидкий адсорбат имеет конечный угол смачивания и, следовательно, величина адсорбции не увеличивается непрерывно при приближении P/P_0 к единице.

При слабом взаимодействии адсорбент—адсорбат изотермы адсорбции имеют небольшую кривизну в области низких значений P/P_0 (типы III и V). Такие изотермы трудно использовать для измерения удельной поверхности, поскольку второй и последующие слои заполняются прежде, чем завершится заполнение первого слоя.

5.1.2. МЕТОД БРУНАУЭРА—ЭММЕТА—ТЕЛЛЕРА (БЭТ)

Наиболее распространенный метод измерения удельной поверхности, который обычно применяется при изучении катализаторов, был разработан в 1938 г. Брунауэром, Эмметом и Теллером [4]. Эммет [5] описал этот метод и обсудил полученные этим методом результаты. В основу метода положено распространение изотермы адсорбции Ленгмюра на полимолекулярную

адсорбцию. Как и при выводе уравнения Ленгмюра, предполагается, что для первого слоя скорость испарения равна скорости конденсации и что теплота адсорбции не зависит от степени заполнения. Для последующих слоев принимается, что скорость адсорбции пропорциональна доле предыдущего слоя, которая еще свободна, а скорость десорбции пропорциональна доле поверхности, покрытой этим слоем. (Эти предположения сделаны главным образом для удобства математического вывода.) Теплота адсорбции во всех слоях, кроме первого, принимается равной теплоте конденсации адсорбирующегося газа. Суммирование для произвольного числа адсорбционных слоев дает окончательное уравнение в следующем виде:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (5.1)$$

где V — объем газа, адсорбированного при давлении P ; V_m — объем адсорбированного газа в монослое в тех же единицах, что и V ; P_0 — давление насыщенных паров адсорбата при температуре опыта; C — константа, экспоненциально связанная с теплотами адсорбции и конденсации газа:

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (5.2)$$

где q_1 — теплота адсорбции в первом слое; q_L — теплота адсорбции в остальных слоях, равная теплоте конденсации.

Чем больше величина C , тем более выпукла изотерма в начальной области и тем точнее можно определить удельную поверхность.

Если уравнение (5.1) выполняется, то зависимость $P/V(P_0 - P)$ от P/P_0 должна иметь вид прямой линии. По наклону этой прямой и отрезку, отсекаемому ею на оси ординат, можно определить величины V_m и C . Многочисленные данные по адсорбции очень хорошо описываются уравнением БЭТ в интервале относительных давлений P/P_0 от 0,05 до 0,3 (рис. 5.2); этот интервал обычно используют для измерения удельной поверхности. При более высоких давлениях увеличиваются отклонения, связанные с капиллярной конденсацией или с особенностями полимолекулярной адсорбции в порах. При значениях P/P_0 , меньших чем 0,05, точность измерений из-за малой величины адсорбции часто снижается.

Согласно уравнению (5.1), наклон прямой S равен $(C - 1)/V_m C$, а отрезок $I = 1/V_m C$. Следовательно,

$$S + I = \frac{1}{V_m C} [(C - 1) + 1] = \frac{1}{V_m} \quad (5.3)$$

и $V_m = 1/(S + I)$.

Из величины V_m можно рассчитать поверхность катализатора, если известна средняя площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой.

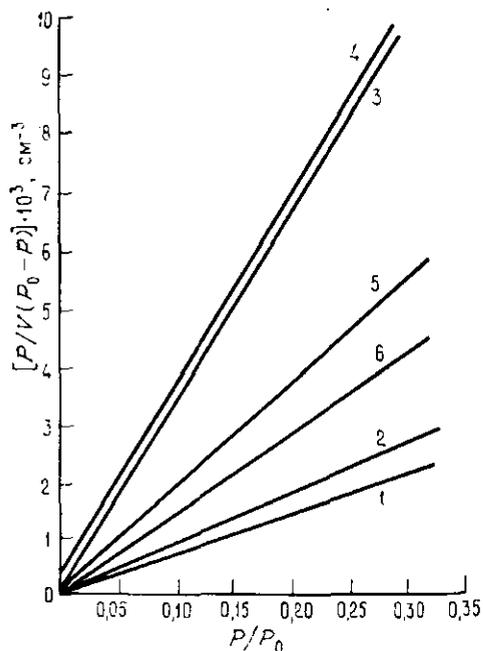


Рис. 5.2. Изотермы адсорбции азота при 90 К на различных адсорбентах в координатах уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера [4].

1 — непромотированный Fe-катализатор № 437 (489 г); 2 — Fe-катализатор № 424, промотированный Al_2O_3 (49,8 г); 3 — Fe-катализатор № 957, промотированный $Al_2O_3 \cdot K_2O$ (54,5 г); 4 — плавный Si-катализатор (550 г); 5 — гель оксида хрома (1,09 г); 6 — силикагель (0,606 г).

выпуклой изотермой II типа, и площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой, определена вполне надежно.

Чтобы отношение P/P_0 лежало в интервале 0,05—0,3, парциальное давление азота при температуре жидкого азота должно составлять 10—100 кПа. Если общая величина поверхности образца меньше нескольких квадратных метров, количество адсорбированного вещества составляет лишь малую долю общего количества последнего, и точность измерений становится недостаточной. Определяя при температуре жидкого азота адсорбцию пара с более высокой температурой кипения, можно при значительно более низких давлениях получать те же вели-

чины P/P_0 . Количество вещества в газовой фазе при этом сильно уменьшается, и адсорбированное вещество составляет значительно большую долю общего количества, что существенно повышает точность измерений. Для таких измерений при низких давлениях часто используют криптон, давление паров которого при температуре жидкого азота равно примерно 0,4 кПа. Однако проводить измерения при низких давлениях несколько сложнее, так как аппаратура должна быть более герметичной. Перед измерением адсорбции необходимо удалить из установки и с образца воду и адсорбированные газы. Обычно с этой целью образец нагревают в вакууме. Если этого не сделать, то медленная десорбция в процессе измерений может привести к ошибочным результатам. Измерения можно проводить весовым или объемным методом; для этого разработаны и используются адсорбционные установки различного типа. Обычно образец сначала обезгаживают 10—15 мин в вакууме при 180—190°C, после чего охлаждают до температуры жидкого азота, впускают в установку известное количество газообразного азота и выдерживают до установления равновесия. Исходя из равновесного давления, рассчитывают, основываясь на газовых законах, количество адсорбированного азота. Эту процедуру повторяют и получают серию величин адсорбции, соответствующих увеличивающемуся равновесному давлению.

«Посадочную площадку» молекулы адсорбированного газа можно определить по плотности жидкости; однако сказать наверняка, что упаковка молекул в монослой такая же, как и в объеме жидкости, не представляется возможным. Поэтому для надежности следует проверить методику, измеряя адсорбцию на адсорбенте, поверхность которого определена независимым методом, например на непористом веществе, состоящем из однородных кристаллов или шариков. Таким способом установлено, что посадочная площадка азота равна 0,162 нм²; эта величина хорошо согласуется с величиной, рассчитанной по плотности жидкости.

Если константа C достаточно велика (например, больше чем 50 произвольных единиц), как это обычно наблюдается при адсорбции азота, изотерма должна иметь достаточно хорошо определяемую точку B , а отрезок, отсекаемый на ординате, обычно мал по сравнению с наклоном. Следовательно, можно провести прямую линию через начало координат и точку, измеренную при P/P_0 , примерно равном 0,2—0,3, и получить наклон для уравнения БЭТ. Такой простой и быстрый метод, требующий только одну экспериментальную точку, особенно полезен при определении поверхности серни образцов одинаковой природы. Погрешность от такого упрощения часто не превышает нескольких процентов.

Использование одного постоянного значения посадочной площадки для молекул адсорбированного газа предполагает, что на эту величину не влияет природа твердого тела. Для большинства адсорбатов эффективная величина A_m несколько меняется при переходе от одного твердого тела к другому, поскольку локализация адсорбированных молекул зависит от параметра кристаллической решетки и происходит предпочтительная адсорбция на определенных местах. Поэтому для измерения поверхности нежелательно использовать очень прочно адсорбирующийся пар, которому соответствует большая величина S ; слабо адсорбирующийся пар также нежелателен из-за уменьшения точности определения величины адсорбции, соответствующей монослою. В этом отношении азот оказался очень удачным адсорбентом; его изотермы имеют четкий перегиб при адсорбции на большинстве поверхностей, и в то же время его адсорбция не слишком локализована. Обычно не рекомендуется пользоваться парами воды, поскольку вода вступает в различные специфические взаимодействия с оксидными структурами, широко применяемыми в катализе, и склонна к образованию упорядоченной тетраэдрической структуры вместо свободной ориентации молекул.

Теорию, лежащую в основе метода БЭТ, критиковали за то, что она предполагает адсорбцию в n -м слое прежде, чем заполнится $(n-1)$ -й слой. Эта теория предполагает, что молекулы могут садиться друг на друга, образуя систему беспорядочных вертикальных колонн, тогда как рассмотрение поверхностной энергии указывает, что вероятность адсорбции в n -м слое при не заполненном в значительной степени $(n-1)$ -м слое мала. Эта и другие причины приводят к тому, что константу C следует считать эмпирическим параметром, который нельзя вычислить независимым методом. Предложены модификации модели БЭТ, приближающие ее к реальной действительности, однако рассчитанная величина удельной поверхности незначительно отличалась от величины, полученной из простой теории. Возможно, это часто объясняется тем, что при давлениях, используемых для определения поверхности в методе БЭТ, полимолекулярная адсорбция еще только начинается.

Для определения поверхности можно использовать и другие уравнения [2, 6], но они, по-видимому, не имеют существенных преимуществ перед методом БЭТ. Если значительная часть поверхности приходится на узкие поры (диаметром меньше 1—1,5 нм), как это имеет место в цеолитах и некоторых активных углях, то конденсация в порах происходит при низких относительных давлениях и метод БЭТ дает завышенную удельную поверхность. Максимальная удельная поверхность для пористых материалов достигает 1000—1200 м²/г; все сообщения об удель-

ных поверхностях больше указанного предела скорее всего ошибочны. Различные методы определения удельной поверхности сопоставляются и обсуждаются в трудах международного симпозиума [7].

5.1.3. РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ХЕМОСОРБЦИИ

Для металлического катализатора на носителе часто желательно уметь определить не только общую удельную поверхность, но и доступную поверхность металла. Это можно сделать, измеряя поглощение газа, который хемосорбируется на металле и практически не адсорбируется на носителе. Измерения следует проводить в таких условиях, при которых достигается монослойное покрытие металла. В качестве адсорбатов для таких измерений пригодны кислород, монооксид углерода и водород; последний применяют чаще всего. Суть метода очень проста, однако его практическое осуществление сопряжено со значительными трудностями. Выбор наиболее подходящих условий опыта зависит от природы как металла, так и носителя. Для каждой системы имеются специфические факторы, которые могут вносить неопределенность в результаты.

Для определения поверхности металла необходимо знать стехиометрию хемосорбции, т. е. сколько атомов на поверхности занимает каждая молекула газа, и площадь, приходящуюся на каждый поверхностный атом металла. Для водорода стехиометрическое число почти всегда равно двум, поскольку молекула водорода обычно диссоциирует при адсорбции и каждый атом занимает один атом металла. Монооксид углерода адсорбируется в линейной или мостиковой форме и занимает на поверхности один или два атома металла соответственно. Число атомов, приходящихся на единицу поверхности металла, до некоторой степени зависит от кристаллографической грани, но для всех металлов оно примерно равно 10^{19} атомов на квадратный метр. Для Fe, Co и Ni эта величина равна $(1,5-1,6) \cdot 10^{19}$ атом/м², для Pt, Pd, Ir и Rh $(1,25-1,33) \cdot 10^{19}$ атом/м², для Ag $1,15 \cdot 10^{19}$ атом/м² [8, р. 296].

Наиболее подробно изучена хемосорбция водорода, особенно на платине и никеле. Этот газ часто применяют для определения поверхности и других металлов; исключение составляет лишь палладий, в котором водород растворяется. Иногда наблюдается медленная хемосорбция, которую приписывают присутствию на поверхности металла примесей или материала носителя или особым свойствам очень мелких частиц металла, содержащих 50 атомов и меньше (см. гл. 6). На углеродном носителе или в присутствии углеродных загрязнений адсорбиру-

ванный водород может диффундировать по поверхности с кристаллитов металла на носитель, что приводит к завышенным результатам. Это явление получило название *спилlover* (spillover). Оно, по-видимому, не наблюдается на оксидных носителях, например на чистых поверхностях кремнезема или оксида алюминия.

Для каждой системы имеются свои оптимальные давление и температура, которые следует определить экспериментально. Кроме того, необходимо провести опыты с чистым носителем, чтобы определить его возможный вклад в величину адсорбции. Носители с большой удельной поверхностью при температурах **77—90 К адсорбируют водород в значительных количествах.** Поверхность дисперсной платины можно измерять при температуре 273—300 К и давлении 0,01—0,3 кПа, а поверхность дисперсного никеля — при 273—300 К и 2 кПа [8, p. 317—322].

Хемосорбцию водорода нельзя измерять на палладии: как уже говорилось выше, он растворяется в объеме этого металла. Вместо хемосорбции водорода в этом случае лучше провести адсорбцию кислорода при очень низких давлениях, но еще лучшие результаты дает хемосорбция монооксида углерода [9]. На никеле чаще всего хемосорбируют водород, а иногда и монооксид углерода. Для определения поверхности железа в катализаторе синтеза аммиака уже давно используют адсорбцию монооксида углерода. На серебре водород не хемосорбируется, поэтому была изучена возможность применения кислорода.

Ограниченное применение адсорбции кислорода объясняется неопределенностью стехиометрического числа и легкостью для многих систем объемного окисления. Однако в некоторых случаях при правильном выборе условий удается получить монослой хемосорбированного кислорода. Его затем можно восстановить водородом и определить количество образовавшейся воды. Такой метод определения удельной поверхности называют *титрованием*.

Более подробно методы измерения поверхности металлов рассматриваются в [8, 9]. В обзоре [9] обсуждаются также результаты, полученные для различных оксидов металлов. Хемосорбция позволяет также определять средний размер частиц нанесенного металла, если известно его количество и предполагается определенная форма частиц (разд. 6.2). Этот метод можно применять в широком диапазоне размеров частиц, в том числе и тогда, когда метод уширения линий на рентгенограммах не пригоден. Однако следует помнить, что для изучения хемосорбции необходима очень чистая высоковакуумная установка, эксперименты следует проводить очень тщательно и столь же тщательно интерпретировать полученные результаты.

5.2. ОБЪЕМ ПОР

Для определения общего объема пор можно использовать простой метод, основанный на измерении увеличения массы при заполнении пор жидкостью с известной плотностью. Желательно, чтобы жидкость имела небольшую молекулярную массу и могла заполнять узкие поры. Такой жидкостью может быть вода или различные углеводороды. Методика определения очень проста. Навеску сухих таблеток катализатора кипятят 2—5 мин в дистиллированной воде, чтобы вода проникла в поры катализатора. После этого образец охлаждают, чтобы уменьшить последующее испарение, переносят таблетки на влажную ткань для удаления избытка влаги и взвешивают. Таким методом определяют общий объем пор диаметром приблизительно от 1 до 150 нм. Точность метода ограничена тем, что трудно высушить внешнюю поверхность таблеток и не удалить при этом жидкость из широких пор. В то же время часть жидкости удерживается вокруг точек контакта между таблетками.

Более точные результаты получают с помощью *ртутно-гелиевого метода*. Этот метод основан на следующем наблюдении: ртуть не смачивает большинство поверхностей и поэтому не проникает в поры при атмосферном давлении, а адсорбцией гелия при комнатной температуре можно пренебречь. В сосуд известного объема V (см³) помещают известную навеску W (г) таблеток или порошка. Откачивают из сосуда воздух и впускают туда гелий, и, основываясь на газовых законах, вычисляют суммарный объем свободного пространства между таблетками V' и внутри таблеток V_g . Истинная плотность твердого вещества равна

$$\rho_T = W/[V - (V' + V_g)] \quad (5.4)$$

Далее гелий откачивают и заполняют сосуд ртутью при атмосферном давлении. Она заполняет объем между таблетками V'' .

Пористость или доля свободного объема θ , равная объему свободного пространства (см³) на единицу объема таблеток, определяется уравнением

$$1 - \theta = [V - (V' + V_g)]/(V - V'') \quad (5.5)$$

Плотность таблеток (г/см³) равна

$$\rho_p = W/(V - V'') \quad (5.6)$$

Устанавливая распределение пор по размерам, такие измерения часто проводят в ртутном порометре (разд. 5.3.2).

Общий объем пор можно также определить по результатам адсорбционных измерений, проведенных при достаточно боль-

ших величинах P/P_0 , когда все поры заполнены конденсированным паром (разд. 5.3). Для катализаторов с большой удельной поверхностью величина адсорбции на внешней поверхности частиц пренебрежимо мала по сравнению с количеством вещества, конденсированного в порах. Поэтому можно принять, что объем пор равен объему адсорбированного вещества, если принять для него плотность жидкости при температуре кипения.

Чтобы избежать конденсации на внешней поверхности вокруг точек касания частиц, давление должно быть немного меньше давления насыщения. Для этого предложен простой метод [10], заключающийся в следующем: в насыщенной жидкости растворяют небольшое количество нелетучего вещества, которое понижает давление ее паров на необходимую величину. Например, этим методом можно понизить давление паров летучего растворителя CCl_4 до 95 % давления насыщения, растворяя в нем в качестве нелетучего вещества цетан ($n-C_{16}H_{34}$). Образцы высушивают, взвешивают и помещают в эксикатор, в нижней части которого налит раствор. Увеличение массы, деленное на плотность CCl_4 , непосредственно дает объем пор. Приняв, что для CCl_4 поверхностное натяжение равно 0,026 Н/м при 25°C, молярный объем равен 97,1 см³, а угол смачивания равен нулю, можно подсчитать, что при $P/P_0 = 0,95$ должны заполниться все поры диаметром менее 80 нм. Используя разные соотношения четыреххлористого углерода и цетана, можно варьировать парциальное давление и заполнять поры до определенного диаметра.

5.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

Распределение пор по размерам необходимо знать прежде всего для того, чтобы можно было предсказать эффективные коэффициенты диффузии в пористом катализаторе и оценить легкость проникания реагирующих молекул внутрь таблеток катализатора. Размеры пор определяют двумя методами: с помощью физической адсорбции газа можно изучать поры диаметром до 60 нм, ртутная порометрия применима при диаметрах пор больше 3,5 нм. Структура пор почти всегда весьма сложна и неопределенна. В литературе широко обсуждается вопрос об определении формы пор из данных о петле гистерезиса при физической адсорбции и из результатов ртутной порометрии.

Расчитанное распределение пор по размерам зависит от модели, принятой для интерпретации результатов. Обычно принимают, что поры образованы цилиндрическими капиллярами различного радиуса и произвольной ориентации. Если поры достаточно однородные, то их средний радиус можно определить

по формуле $\bar{r} = 2V_g/S_g$, где V_g и S_g — объем пор и удельная поверхность в расчете на 1 г катализатора. Получаемая величина \bar{r} — радиус цилиндра с таким же отношением объема к поверхности, как у пор в катализаторе. Если размеры пор существенно различаются, средний радиус не отражает достаточно точно диффузионные характеристики структуры, и необходимо установить распределение пор по размерам.

Поры диаметром больше 50 нм обычно называют *макропорами*, поры диаметром меньше 2 нм — *микропорами*, а поры промежуточных размеров — *мезопорами*.

5.3.1. АДСОРБЦИЯ АЗОТА

Изучая распределение узких пор по размерам, чаще всего измеряют зависимость величины адсорбции или десорбции газа от давления. Метод основан на том, что давление, при котором пар конденсируется или испаряется, зависит от кривизны мениска жидкости, сконденсированной в порах. Такая зависимость давления пара от кривизны поверхности мениска в капилляре, закрытом с одного конца, описывается уравнением Кельвина *

$$\ln(P/P_0) = -2\sigma V_m \cos \theta / r_K RT \quad (5.7)$$

где P и P_0 — давление паров жидкости над искривленной и плоской поверхностями; σ и V_m — поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбата; θ — краевой угол смачивания; r_K — радиус кривизны, или *радиус Кельвина* (положительный для вогнутой поверхности); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Если адсорбат смачивает поверхность, как это обычно бывает при адсорбции азота, $\cos \theta = 1$. При некотором относительном давлении паров P/P_0 на стенках всех незаполненных пор имеется адсорбционный слой толщиной t . Предполагается, что радиусы менисков в незаполненных порах отличаются от действительного радиуса пор r_c на толщину адсорбированного слоя, и, следовательно, $r_K = r_c - t$. Критический радиус r_c , выше которого поры остаются незаполненными при давлении P/P_0 , определяется уравнением

$$r_c = -2\sigma V_m / RT \ln(P/P_0) + t \quad (5.8)$$

При изучении пористости в качестве адсорбата чаще всего выбирают азот, и величина t азота в зависимости от P/P_0 определена многими исследователями, измерявшими адсорбцию на непористых материалах с известной удельной поверхностью.

* Если рассматривается кривизна цилиндрической поверхности, то применяется уравнение (5.10).

Когда заполнение превышает монослойное, величина t для большинства систем практически не зависит от химической природы поверхности. В табл. 5.1 приведены зависимости, определенные тремя группами авторов. Де Бур [11] установил, что толщина монослоя азота равна 0,354 нм.

Для определения кривой распределения объемов пор по радиусам пользуются следующей методикой. Предположим, что при небольшом увеличении давления конденсирующийся пар заполняет поры радиусом от r_c до $r_c + \Delta r_c$, объем которых равен $V_r \Delta r_c$. Одновременно в более широких порах толщина адсорбционного слоя увеличивается на Δt . Общее количество азота, адсорбирующегося при таком повышении давления $v_r \Delta r_c$ (в пересчете на объем жидкости), можно представить как суммарный результат этих двух процессов:

$$v_r \Delta r_c = \frac{(r_c - t)^2}{r_c^2} V_r \Delta r_c + \Delta t \int_{r_c + \Delta r_c}^{\infty} \frac{r_c - t}{r_c} \frac{2V_r dr_c}{r_c} \quad (5.9)$$

Первый член в правой части уравнения показывает объем жидкого азота, заполняющего те поры, для которых превышена критическая величина P/P_0 . Второй член описывает увеличение объема адсорбционного слоя. Интеграл равен удельной поверхности всех пор, не заполненных капиллярной конденсацией. Для каждого увеличения давления можно, пользуясь данными табл. 5.1, определить среднюю величину t , а по уравнению (5.8) можно рассчитать значения r_c и Δr_c . Отметим, что размерность объема имеет величина $V_r \Delta r_c$, а не V_r . Методы использования уравнения (5.9) подробно обсуждаются в [6]. Робертс [14] предложил более простой метод, которым удобно пользоваться, проводя расчеты на ЭВМ.

Выше описан метод расчета для изотермы адсорбции при повышении давления. Однако очевидно, что аналогичные результаты должны получаться и для кривой десорбции при понижении давления, если эти две кривые совпадают. Интеграл во втором члене уравнения (5.9) дает кумулятивную величину поверхности пор с радиусами больше r_c . Интегрирование по всем порам позволяет определить удельную поверхность $S_{\text{кум}}$, которую можно сравнить с величиной $S_{\text{БЭТ}}$, определенной методом БЭТ. Поскольку последний метод основан на измерении адсорбции при P/P_0 в интервале 0,05—0,30, тогда как во втором методе используется капиллярная конденсация в порах при P/P_0 главным образом больше 0,30, мы располагаем двумя независимыми методами определения поверхности, однако метод определения $S_{\text{кум}}$ менее надежен.

На изотермах адсорбции обычно наблюдается воспроизводимый гистерезис, и в зависимости от того, адсорбционная или

Таблица 5.1. Зависимость толщины слоя адсорбированного азота на непористых веществах от относительного давления P/P_0

P/P_0	Толщина слоя t^a , нм		
	Крэнстон и Инклей [12]	Де Бур и др. [11]	Грег и Синг [6]
0	0		
0,05	0,339		
0,10	0,412	0,368	
0,20	0,485	0,436	
0,30	0,567	0,501	0,56
0,40	0,635		0,62
0,50	0,70		0,68
0,60	0,75	0,736	0,75
0,70	0,86		0,85
0,80	1,00		0,98
0,90	1,22		1,27
0,95	1,40		1,63

^a Толщина слоя равна объему адсорбированного азота, деленному на удельную поверхность по БЭТ.

десорбционная ветвь взята для расчета, должны получаться две различные величины $S_{\text{кум}}$. Определенному количеству адсорбированного азота на десорбционной ветви соответствует меньшая, чем на адсорбционной, величина P/P_0 . Поэтому, согласно уравнению Кельвина, поверхность, рассчитанная по десорбционной ветви изотермы, обычно должна быть больше, чем поверхность, рассчитанная по адсорбционной ветви. Ряд причин делают предпочтительным использование изотермы десорбции. Для заполнения пор жидкостью может потребоваться некоторое пересыщение. Поэтому предполагаемое в уравнении Кельвина термодинамическое равновесие для адсорбционной ветви может не достигаться. Кроме того, угол смачивания может зависеть от свойств поверхности, например от наличия загрязнений, и может меняться после контакта с адсорбированным веществом.

Даже если не принимать во внимание указанные выше ограничения, $S_{\text{БЭТ}}$ может не совпадать с величинами $S_{\text{кум}}$, определенными как по адсорбционной, так и по десорбционной ветви изотермы, поскольку $S_{\text{кум}}$ в любом случае зависит от геометрии пор. Например, рассмотрим две идеализированные модели пор: цилиндр радиусом r и длиной L и бутылкообразную пору — сферу радиусом r' при радиусе горла r . Предположим, что обе поры имеют одинаковый объем: $\pi r^2 L = (4/3)\pi r'^3$, или $L = 4r'^3/3r^2$. Обе поры освобождаются при одинаковом значении

P/P_0 , соответствующем радиусу r . Обычно величину поверхности рассчитывают, исходя из предположения о цилиндрических порах. Если на самом деле поры сферические, расчетная величина поверхности окажется завышенной при условии, что $2\lg L > > 4\pi r'^2$, или $(2/3)r' > r$. При обратном знаке неравенства рассчитанная поверхность окажется заниженной. Таким образом, $S_{\text{кум}}$ может оказаться как больше, так и меньше действительной величины поверхности. Удельную поверхность обычно определяют методом БЭТ, однако сравнение с двумя значениями $S_{\text{кум}}$ позволяет выяснить некоторые особенности структуры пор.

Максимальные размеры пор, которые можно изучать этим методом, ограничены сильным изменением радиуса мениска при небольших изменениях давления при приближении относительного давления к единице. Поэтому этот метод обычно используют для определения размеров пор диаметром не более 60 нм; удельной поверхностью более широких пор можно пренебречь. Имеющиеся данные показывают, что по мере увеличения радиусов пор точность их измерения уменьшается. Удовлетворительные результаты эта методика дает для таких имеющих большую удельную поверхность веществ, как силикагели и оксиды алюминия, в которых обычно почти вся поверхность приходится на поры диаметром не больше 30 нм. Для изучения распределения пор диаметром 60 нм и выше необходимо использовать ртутную порометрию.

По изотермам адсорбции азота нельзя определить размер пор диаметром меньше 1,5—2 нм. Хотя измерения можно провести и для более узких пор, результаты становятся неопределенными из-за неприменимости уравнения Кельвина. При выводе уравнения предполагалось, что конденсированная фаза обладает свойствами нормальной жидкости. Когда размер пор по порядку величины приближается к размеру молекул адсорбата, нельзя пользоваться представлениями о поверхностном натяжении или о полусферической поверхности. Если такие узкие поры действительно существуют, то капиллярная конденсация в них может происходить при таких значениях P/P_0 , при которых определяют поверхность методом БЭТ. Это может привести к сильно завышенным величинам $S_{\text{БЭТ}}$, кроме того, на графике в координатах БЭТ может не получаться прямая линия. Данные, приведенные в табл. 5.2 [15], показывают, при каких условиях это происходит.

Эффекты, связанные с гистерезисом, часто наблюдаются при физической адсорбции на пористых веществах. Десорбционная кривая всегда лежит левее и выше, чем адсорбционная, т. е. при данном P/P_0 в порах находится больше конденсированного вещества, если к этому давлению приближаться от больших, а не от меньших давлений. В некоторых случаях для начала

Таблица 5.2. Зависимость критического диаметра пор от относительного давления при десорбции [15]

Относительное давление P/P_0	Толщина слоя t , нм	Радиус пор по уравнению Кельвина r_K , нм	Критический диаметр $d=2(r+r)$, нм
0,265	0,535	0,715	2,5
0,168	0,465	0,535	2,0
0,130	0,440	0,460	1,8
0,090	0,400	0,400	1,6
0,058	0,355	0,345	1,4

конденсации требуется пересыщение или смачивание поверхности после контакта с адсорбированными парами, однако наиболее важное объяснение гистерезиса связано со сложной геометрией пор в типичных пористых веществах. Рассмотрим простой пример.

Если поры образованы цилиндрическими капиллярами, открытыми с обоих концов, то адсорбция происходит на поверхности с двумерной кривизной и поры заполняются, когда P/P_0 достигает величины, определяемой соотношением

$$\ln(P/P_0) = -2\sigma V_m \cos\theta/RT (2r_K) \quad (5.10)$$

При десорбции в устье поры образуется полусферический мениск с трехмерной кривизной и пора освобождается при P/P_0 , определяемом уравнением (5.7).

К появлению гистерезиса могут также приводить бутылкообразные поры, у которых диаметр горла меньше, чем диаметр внутренней части поры. При повышении давления конденсация в такой поре произойдет тогда, когда будет достигнуто критическое давление, соответствующее эффективному радиусу большой полости. Но после заполнения поры освободиться она может только при понижении давления до величины, соответствующей самому узкому месту в горле. Вопрос о формах петель гистерезиса, наблюдаемых для пор с разной структурой, рассмотрен де Буром и другими авторами.

При пересечении пор различного диаметра основная часть объема пор освобождается при давлении, соответствующем радиусу круга, который можно вписать в самое широкое горло. Для диффузии внутри пористых катализаторов основное значение имеет сопротивление сужений в порах, которое не компенсируется присутствием расширений. Поэтому, чтобы можно было предсказать скорость диффузии, важнее определить размеры не широких полостей, а окон между ними, и для опреде-

ления размеров пор больше подходит десорбционная кривая. Размеры пор, определяемые описанным ниже методом вдавливания ртути, также относятся к размерам горл и должны лучше согласовываться с результатами, полученными по изотерме десорбции, а не адсорбции. Если в пористой структуре внутренние объемы соединяются несколькими параллельными горлами, то как ртутная порометрия, так и расчет по изотерме десорбции относят эти объемы к размерам наиболее широкого горла. Эти же горла имеют основное значение для проникания диффундирующих молекул.

5.3.2. РТУТНАЯ ПОРОМЕТРИЯ

Этот метод основан на особенностях поведения несмачивающей жидкости в капилляре. При этом обычно принимают, что поры имеют цилиндрическую форму. Если красовой угол смачивания между жидкостью и твердой поверхностью θ больше 90° , то поверхностное натяжение препятствует прониканию жидкости в поры. Однако жидкость можно вдавить в поры внешним давлением. В цилиндрической поре сила, препятствующая прониканию в пору, действует вдоль круговой линии контакта; она определяется выражением $2\pi r\sigma \cos \theta$. Внешнее давление действует на все сечение цилиндра и создает силу, равную $\pi r^2 P$. В условиях равновесия эти две силы равны, и

$$r = -2\sigma \cos \theta / P \quad (5.11)$$

Основываясь на этом принципе, Риттер и Дрейк [16, 17] разработали метод изучения распределения пор по размерам. Они нашли, что угол смачивания между ртутью и различными твердыми веществами, включая угли и оксиды металлов, меняется от 135 до 142° и что обычно можно пользоваться средней величиной, т. е. 140° . Если принять, что поверхностное натяжение ртути равно $0,48$ Н/м, а угол смачивания составляет 140° , то уравнение (5.11) примет следующий вид:

$$r = 7500/P \quad (5.12)$$

где r — радиус пор, нм; P — давление, атм. Другие исследователи, используя несколько отличные значения поверхностного натяжения и угла смачивания, получили величины rP в пределах от 7500 до 6000 .

Радиус пор, в которые вдавливаются ртуть, обратно пропорционален давлению, поэтому минимальный размер пор, который можно измерить этим методом, зависит от того, какое давление можно достичь в используемом приборе. Обычные поступающие в продажу приборы позволяют определять размеры пор радиусом приблизительно до $1,5$ нм. Опубликовано несколько работ,

в которых данные ртутной порометрии сравниваются с результатами, полученными методом десорбции азота. Как выяснилось, в той области, где эти два метода перекрываются, наблюдается хорошее совпадение результатов.

В работе [18] показано, что для различных углей кривые распределения пор по радиусам, определенные по изотермам

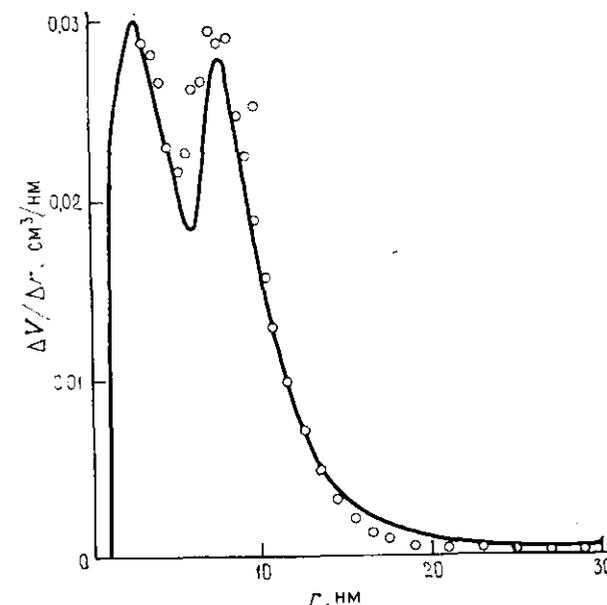


Рис. 5.3. Кривая распределения пор по радиусам образца косточкового угля, рассчитанная по изотерме адсорбции азота. Точками показаны результаты экспериментальных определений, проведенных методом ртутной порометрии [18].

десорбции азота и с помощью ртутной порометрии, хорошо согласуются для пор, радиус которых не превышает 30 нм. Например, для одного из образцов оба метода дали кривую с двумя максимумами при $2,5$ и $7,5$ нм (рис. 5.3). Для оксидов алюминия, кремнезёмов и других близких к ним веществ эти два метода также дают близко совпадающие результаты, если удельный объем пор не превышает $1,2$ см³/г [19]. Однако в кремнеземе с большим объемом пор под давлением ртути разрушается часть стенок широких пор и образуются более узкие поры, что приводит к заниженному среднему радиусу пор, но мало влияет на удельную поверхность. При изучении пор методом ртутной порометрии также может наблюдаться гистерезис. Однако интерпретация этого явления пока недостаточно освещена в литературе.

По данным о распределении объемов пор по радиусам можно оценить скорости диффузии в катализаторах. Точность таких оценок в большинстве случаев ограничена неопределенностью закономерностей диффузии в таких сложных структурах, а не точностью определения распределения пор.

5.3.3. ПРИМЕРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

Распределение пор катализатора или носителя по размерам обычно представляют в виде зависимости $\Delta V/\Delta r$ от радиусов пор. На рис. 5.4 в качестве примера показана такая кривая, полу-

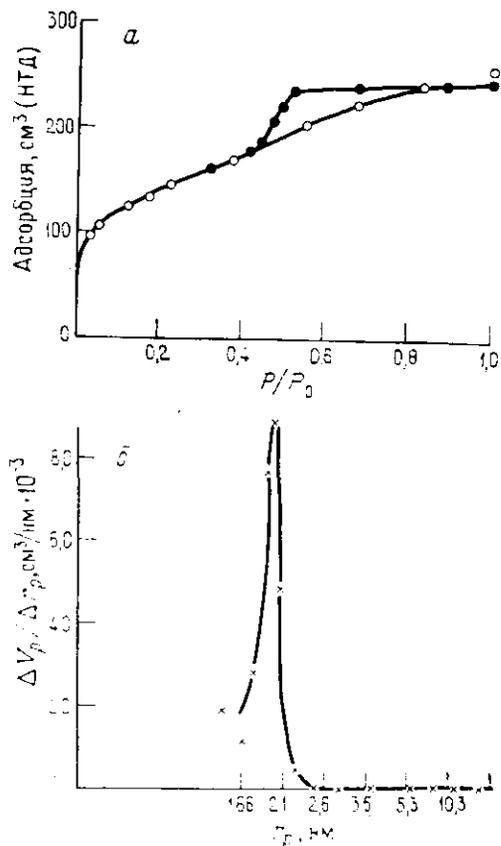


Рис. 5.4. Изотерма адсорбции азота при -195°C на оксиде алюминия (а) и рассчитанная из нее кривая распределения пор по радиусам (б). Черные точки — десорбция [6, стр. 194].

лученная для образца оксида алюминия. В верхней части рисунка показана изотерма адсорбции, а ниже — рассчитанная из нее кривая распределения объемов пор по радиусам. При значениях $P/P_0 < \sim 0,4$ верхняя кривая фактически является t -кривой. Представленный здесь образец оксида алюминия имеет узкое распределение пор; радиусы большинства пор равны примерно 2 нм.

Многие катализаторы и носители имеют более или менее четко выраженный бидисперсный характер пористости. Более широкие поры являются зазорами между частицами катализатора, более узкие поры образуются внутри частиц при прокаливании или восстановлении катализатора. Размер широких пор уменьшается с повышением давления таблетирования, тогда

как на узкие поры это давление не влияет. На рис. 5.5 такое бидисперсное распределение пор по размерам показано на примере промышленного катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Cr}_2\text{O}_3$, используемого для конверсии водяного газа [20]. Кривая распределения получена как по изотерме адсорбции азота, так и ртутной порометрией. Микропоры имеют радиусы около 3 нм, а макропоры — около 100 нм. На рис. 5.6 приведена аналогичная кривая, полученная для другого железохромового катализатора до и после восстановления. Заметно, что восстановление приводит к небольшому увеличению размеров микропор.

В катализаторах с бидисперсным распределением пор узкие поры обычно имеют радиусы от 1 до 10 нм, и на них приходится большая часть удельной поверхности. Типичные радиусы макропор лежат в пределах $10^2\text{—}10^3$ нм. Эти поры обеспечивают быстрый массоперенос внутрь зерна, откуда по узким порам вещество поступает к реакционным центрам. Меняя методику приготовления

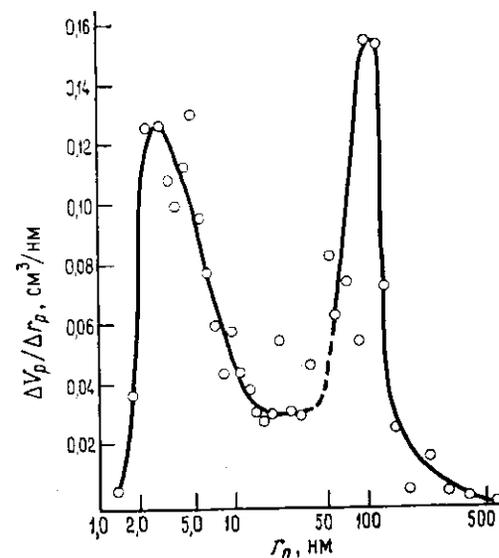


Рис. 5.5. Распределение пор по радиусам в промышленном катализаторе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Cr}_2\text{O}_3$ [20].

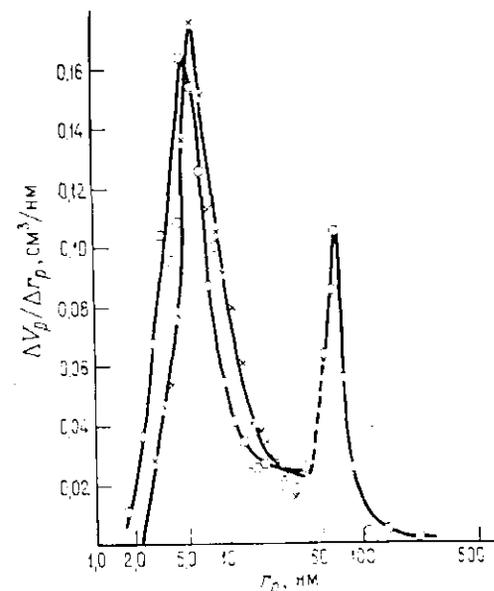


Рис. 5.6. Распределение пор по радиусам в промышленном катализаторе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Cr}_2\text{O}_3$ до (O) и после (X) восстановления [20].

катализатора, можно видоизменять распределение пор по размерам. Широкое распределение пор в катализаторе крекинга можно получить в том случае, когда твердый микропористый порошок вводят в гель, а затем высушивают. Катализатор, полученный экструзией, часто содержит систему узких пор или трещин, образующихся при сушке и прокаливании. При таблетировании или экструзии катализатора в него можно ввести органическое вещество, которое после формования и высушивания можно выжечь.

5.4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важными характеристиками катализатора является прочность на раздавливание и на истирание, а также устойчивость к разрушению при перевозке и загрузке в реактор. Однако общепринятые стандартные методики определения этих характеристик до сих пор не разработаны. Объясняется это отчасти тем, что механические свойства катализатора в процессе его эксплуатации могут сильно меняться в результате химического или теплового воздействия, а такие воздействия специфичны для каждого процесса. Обычно производители и потребители катализатора приходят к соглашению относительно методики испытаний и опытным путем определяют параметры, необходимые для данного конкретного катализатора. При Американском обществе по испытанию материалов имеется Комитет по катализаторам (D32), который разрабатывает стандарты для промышленности.

5.4.1. ИСПЫТАНИЯ НА РАЗДАВЛИВАНИЕ

Испытания на раздавливание можно проводить различными способами, используя как отдельные таблетки, так и слои катализатора [21—23]. Чаще всего на слой таблеток катализатора объемом в несколько сот кубических сантиметров медленно давят поршнем и измеряют зависимость смещения поршня от приложенного давления. Иногда одновременно измеряют скорость потока газа через слой катализатора, чтобы определить, как увеличивается сопротивление потоку при разрушении катализатора. Образование небольшого количества мелких частиц может сильно мешать работе, чем большее количество частично расколотых таблеток. При разрушении таблеток может наблюдаться увеличение перепада давления в слое при постоянной скорости потока или уменьшение скорости потока при постоянном давлении подаваемого газа. Испытания на раздавливание можно проводить как со свежим катализатором, так и после его ускоренной дезактивации, имитирующей длительное использование на заводе. Катализатор в нижней части неподвижного

слоя должен выдерживать давление не только вышележащих слоев катализатора, но и силу, возникающую в результате перепада давления в слое во время работы. Эта вторая сила может оказаться значительно больше первой. Вес слоя катализатора давит не только на нижнюю часть слоя, но и перераспределяется в большей или меньшей степени на стенки реактора вследствие аточного эффекта. Как правило, высота таблеток приблизительно равна диаметру, поскольку низкие таблетки большого диаметра менее прочны.

Можно испытывать прочность на раздавливание отдельных таблеток. Прочность в радиальном направлении обычно значительно меньше, чем вдоль оси, поэтому при испытании принято прилагать усилие с противоположных сторон боковой поверхности таблетки.

Чтобы потери катализатора в неподвижном слое были по возможности меньше, он должен обладать достаточным сопротивлением истиранию. Чтобы определить эту характеристику, катализатора, определенное количество таблеток помещают во вращающийся горизонтальный цилиндр диаметром 15—30 см, снабженный лопастью, которая поднимает и сбрасывает таблетки. Можно также просто сбрасывать таблетки с определенной высоты, например 3 м. При заданном составе катализатора максимальная прочность на раздавливание и истирание достигается при получении относительно плотных таблеток с небольшой пористостью. Однако уменьшение пористости ухудшает условия диффузии, поэтому приходится искать оптимальное сочетание механических свойств и характеристик диффузии.

Для реакторов с кипящим слоем сопротивление мелкодисперсного катализатора истиранию имеет первостепенное значение; обычно его определяют по истиранию в струе воздуха.

5.4.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

Средний размер частиц и распределение частиц по размерам существенно влияют на способность катализатора переходить во взвешенное состояние в реакторе с кипящим слоем и на способность его оседать и отфильтровываться в жидкостном реакторе с перемешиванием. Чтобы измерить размер частиц, порошок обычно разделяют на фракции, просеивая его через набор стандартных сит, в которых отверстия уменьшаются от верхнего сита к нижнему. В США используют наборы стандартных сит Тейлора, в которых номер сита показывает число отверстий, приходящихся на линейный дюйм. Чем мельче отверстия, тем более тонкая проволока используется для изготовления сита. В табл. 5.3 показано, какой размер отверстий соответствует каждому номеру сита. Например, порошок с частицами разме-

Таблица 5.3. Набор стандартных сит Тейлора

Размер сита в обозначениях Тейлора	Размер отверстий, мм	Размер сита в обозначениях Тейлора	Размер отверстий, мм
4	4,76	80	0,177
8	2,38	100	0,149
12	1,41	150	0,105
20	0,841	200	0,074
35	0,420	270	0,053
60	0,250	325	0,044

ром 60—80 меш состоит из частиц, которые прошли сквозь сито с ячейками 0,25 мм и задержались на сите с ячейками в 0,177 мм. Поскольку в контейнере с катализатором более мелкие частицы опускаются в нижние слои, следует принять меры для отбора представительной пробы.

Размер частиц катализатора можно также измерить с помощью микроскопа (очень трудоемкий метод), седиментацией или с помощью электронных счетных устройств.

5.5. НЕКОТОРЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для получения информации о свойствах веществ, имеющих отношение к катализу, можно использовать самые разнообразные инструментальные методы исследования. Многие из этих методов еще только развиваются, и их возможности пока окончательно не установлены. Ниже мы кратко опишем те из методов, которые уже вполне освоены и с помощью которых получены результаты, важные для промышленного катализа. Более подробно различные методы изучения структуры поверхности описаны в монографиях [24—26].

5.5.1. МИКРОСКОПИЯ

Оптическая микроскопия помогает определить такие свойства веществ, как размер и форма частиц, окраска поверхности и наличие на ней ятеп, включений и других неоднородностей. Особенно удобно этим методом изучать свойства отдельных частиц и определять распределение частиц по размерам.

Просвечивающая электронная микроскопия. Предел разрешающей способности микроскопа пропорционален длине волны используемого излучения. Для оптического микроскопа этот предел равен 200 нм. Если необходима большая разрешающая способность, обычно пользуются электронным микроскопом.

Электроны излучаются электронной пушкой (роль которой выполняет нагретая нить, служащая катодом), ускоряются в пространстве между катодом и анодом и проходят через конденсор, образец и систему магнитных линз. С помощью такого микроскопа можно определить размеры (или микроструктуру) вещества в пределах от 1 нм до 30 мкм*. При ускоряющем напряжении 100 кВ электроны обычно проникают в твердое вещество на глубину около 20 нм. Если образец имеет большую толщину, а исследователь хочет увидеть не только внешние контуры частиц, изучать необходимо тонкие срезы или реплики образца. Чтобы приготовить очень тонкие срезы (30—40 нм), образец заполимеризовывают в эпоксидную смолу и алмазным ножом медленно отрезают от него тонкие слои, которые попадают в ванночку с жидкостью. Чтобы получить реплики, на поверхность образца наносят тонкий слой полимера, после чего образец удаляют и на полученный отпечаток напыляют углерод или другое вещество. Если напыление проводится под определенным углом, нанесенное вещество ложится на реплику подобно теням и хорошо выявляет ее рельеф.

Глубина поля зрения обычно составляет 150 нм, так что весь образец находится в фокусе. Однако следует помнить, что

1) образец должен быть стабилен в вакууме; 2) электронная бомбардировка может привести к удалению летучих веществ; 3) при приготовлении образца в него могут попасть пыль и другие загрязнения, а срезание тонких слоев может нарушить структуру, поэтому полученные фотографии следует изучать очень внимательно, иначе можно прийти к неверным выводам.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии можно изучать кристаллы нанесенных металлов и определять, как меняются их размеры, форма и положение в процессе работы катализатора. Реплики позволяют получать информацию о структуре пор. На рис. 5.7 показана электронная микрофотография нанесенного никелевого катализатора. Темные пятна на фотографии — это кристаллы никеля, а более светлый фон — носитель; кристаллы никеля имеют размеры от 10 до 50 нм. На рис. 5.8 показан тонкий срез железного катализатора снптеза аммиака. Поры в нем расположены приблизительно параллельно друг другу, диаметр их лежит в пределах нескольких десятков нанометров. На рис. 5.9 показан тот же срез, но при большем увеличении. Светлые участки представляют собой поры; они расположены совершенно беспорядочно и весьма сильно различаются по размерам, как и на рис. 5.8.

* В настоящее время имеются микроскопы с разрешающей способностью до 0,1 нм.



Рис. 5.7. Электронно-микроскопический снимок катализатора риформинга нефти с паром, содержащего около 25 % никеля на оксиде магния [27].



Рис. 5.8. Электронно-микроскопический снимок тонкого среза катализатора синтеза аммиака [28].



Рис. 5.9. Тот же катализатор, что и на рис. 5.8, при более сильном увеличении.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). В сканирующем микроскопе пучок электронов сфокусирован на образце в небольшом пятно, которое перемещается по поверхности с помощью отклоняющих катушек. Эта поверхность в сильно увеличенном виде изображается на экране катодно-лучевой трубки. Токи, проходящие через сканирующие катушки, проходят и через соответствующие катушки, отклоняющие луч в катодно-лучевой трубке, а электроны, испускаемые образцом, собираются, усиливаются и используются для модуляции яркости луча в катодно-лучевой трубке. К 1980 г. разрешающая способность соответствующих приборов достигла величины порядка 50 нм. Получение более высокого разрешения зависит в большей степени от изучаемого образца, чем от прибора. Например, накопление на образце заряда нарушает изображение. Если образец не проводит ток, приходится наносить проводящий слой.

Сканирующая микроскопия использовалась главным образом для изучения топологии поверхности катализаторов, например для характеристики платиновой сетки до и после ее использования в реакторе или для изучения спекания кристаллитов нанесенного металла. Специальная методика приготовления образца делает возможным наблюдение изменений, происходящих в контролируемой среде при общем давлении, достигающем значительной доли атмосферного. Таким способом были изучены подвижность мелких частиц и рост углеродных нитей на металлических поверхностях в восстановительной среде (разд. 6.5).

Падающий пучок электронов вызывает испускание вторичных электронов, оже-электронов и характеристического рентгеновского излучения. Анализ этих излучений позволяет получить дополнительную информацию о той поверхности образца, изображение которой дает сканирующий электронный микроскоп. В последние годы получили распространение приборы, в которых совмещены несколько аналитических методов. Выигрыш от получения разнообразной информации на одном образце или с малого участка неоднородного образца окупает некоторое ухудшение параметров по сравнению с соответствующими параметрами приборов одноцелевого назначения. Комбинация электронной пушки и источника рентгеновского излучения позволяет совместить в одном приборе изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФС), оже-электронных спектров (ОЭС) и сканирующую электронную микроскопию. Метод ОЭС используют главным образом для анализа элементов, он очень чувствителен к составу двух-трех верхних слоев поверхности. Возбуждающие электроны можно сфокусировать на участке в 5 мкм, что определяет высокую разрешающую способность спектров ОЭС. Возбуждающее рентгеновское излучение в методе РФС фокусировать значительно труднее, и, чтобы чувст-

вительность определения была достаточной, диаметр анализируемой поверхности обычно не превышает нескольких миллиметров. Однако этот метод позволяет получить информацию о химических связях, не доступную при применении метода ОЭС.

5.5.2. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РФС)

Другое название этого метода — электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА). Образец облучается монохроматическими рентгеновскими лучами, в результате чего из различных атомных оболочек выбиваются фотоэлектроны. (В методе электронного микрозонда используется обратный принцип.) Электроны интенсивно испускаются главным образом пятью первыми атомными слоями; с увеличением толщины слоя испускание экспоненциально уменьшается, и предельная глубина равна приблизительно 10 нм. В зависимости от энергии связи в атомах испускаемые электроны имеют различную кинетическую энергию. Эта величина характеризует атомный номер элемента. Более того, энергия связи электрона чувствительна к общему заряду на атоме; следовательно, можно наблюдать сдвиг полосы в спектре, связанный с химическим окружением атома. Объединяя метод РФС и ионную бомбардировку, можно последовательно удалять поверхностные слои и наблюдать, как меняется состав в объеме образца.

РФС — мощный метод, позволяющий анализировать все элементы, кроме водорода. Он дает наиболее точные значения энергий связи электронов в атомах. По этим данным можно определить такие структурные характеристики, как валентность, степень окисления или плотность заряда атома. При таком анализе химические соединения не разрушаются. Однако для количественного анализа особенно твердых непроводящих веществ точность метода РФС часто недостаточна.

5.5.3. ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ОЭС)

Когда после электронной бомбардировки ионизованные атомы возвращаются в нейтральное состояние, происходит испускание оже-электронов, или флуоресцентных рентгеновских лучей, которые можно анализировать. При этом обычно получают зависимость интенсивности испускаемых электронов от энергии связи. Положение пиков показывает, например, находится ли сера в образце в виде сульфата или сульфита. Для катализатора $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ метод ОЭС позволяет сравнить концентрации кобальта и молибдена на поверхности и в объеме и таким образом показать, что в данной партии катализатора от-

ношение Co/Mo на поверхности отличается от объемного, тогда как обычно в промышленном катализаторе этого не происходит. Этим способом удалось установить, что в катализаторе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ количество оксида кобальта, содержащегося в катализаторе, зависит от условий получения последнего. В нанесенном молибденовом катализаторе методом ОЭС найдены относительные концентрации молибдена в степенях окисления +4, +5 и +6 при различных условиях предварительной обработки катализатора.

5.5.4. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОЗОНДА

Пучок электронов с высокой энергией фокусируется на поверхности образца. Выбивание электронов с внутренних уровней атомов (K, L, M) приводит к характеристическому рентгеновскому излучению, отражающему природу элементов, интенсивность которого пропорциональна концентрации. Таким образом можно получить рентгенографическое изображение, которое с высоким разрешением показывает распределение данного элемента. Электронный пучок проникает на глубину 200 нм и более, поэтому определяется средний по всей глубине состав образца. Разрешающая способность составляет около 1 мкм или равна толщине образца, каким бы тонким он ни был, и может достигать нескольких десятков нанометров. Она лимитируется не фокусировкой электронного пучка, а рассеянием испускаемого излучения и электронов. Результаты могут быть представлены в форме аналитического профиля (линейное сканирование) или в виде карты (сканирование по площади).

В настоящее время метод электронного микрозонда можно применять для анализа всех элементов, кроме самых легких. Особенно хорошие результаты он дает при изучении распределения тяжелых металлов в тонком срезе частицы катализатора или при обнаружении ядов и изучении их распределения по таблетке. Этот метод также можно использовать для анализа образцов катализатора размером до 1 мкм³. Анализ с помощью электронного микрозонда широко использовался для изучения промотированного железного катализатора синтеза аммиака. Таким образом удалось, в частности, показать, как определенные промоторы растворяются в магнетите при плавлении, а затем мигрируют к поверхности кристаллитов при восстановлении металлического железа. На рис. 8.12 (разд. 8.10) показано, как при помощи этого метода обнаруживают выделение родия на поверхности платинородиевой сетки, используемой при каталитическом окислении аммиака.

В качестве примера, показывающего возможности метода, на рис. 5.10 приведены рентгенографические изображения различных элементов. Эти фотографии были получены при определе-

нии причин закупорки реактора пилотной установки после проведения в нем реакции гидрообессеривания фракции нефтяных остатков на катализаторе $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде экструдатов. С этой целью на ровную поверхность образца из закупорившейся реактор пробки был нанесен электропроводящий слой. На каждой фотографии совмещены рентгенографическая карта распределения данного элемента и аналитический профиль, показывающий изменение концентрации этого элемента вдоль прямой линии, проходящей через середину картины.

Как оказалось, закупоривающий реактор слой состоит из массивных экструдатов катализатора, зацементированных в матрицу из мелкодисперсного материала, действующего как связующий. На рис. 5.10, а приведена оптическая фотография и на рис. 5.10, б — изображение, полученное с помощью отраженных электронов, показывающее топографию образца. Рис. 5.10, в показывает, где на рис. 5.10, б и последующих рентгенографических изображениях проходит граница между связующим и экструдатом катализатора. Связующее, по-видимому, содержит железо в большой концентрации (z); неоднородность его распределения показывает, что железо содержится в носителе в виде отдельных частиц. Никель и ванадий попадают в катализатор из сырья, причем ванадий преимущественно отлагается в поверхностном слое экструдата (e), а никель — как в катализаторе, так и в связующем (d). Сера также неупорядоченно откладывается в разных частях катализатора (ж). В связующем содержатся значительные количества NaCl (з, и). Кобальт и алюминий в связующем (к, м) не обнаруживаются; следовательно, закупорка слоя происходит не за счет основного катализатора. Молибден почти равномерно распределен внутри катализатора и в связующем (л), что должно указывать на его миграцию из катализатора.

5.5.5. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Дифракцию рентгеновских лучей можно использовать для получения информации о структуре и составе кристаллических веществ. Большинство соединений можно идентифицировать, используя таблицы межплоскостных расстояний. Минимальная концентрация, необходимая для обнаружения соединения, составляет примерно 5 %; для обнаружения элементов достаточно примерно 1 %-ная концентрация. С помощью калибровки можно приблизительно определять количество каждой фазы в образце. Фазы, для которых табличные данные отсутствуют, можно идентифицировать другими рентгенографическими методами. Изменение параметра элементарной ячейки иногда указывает на изо-

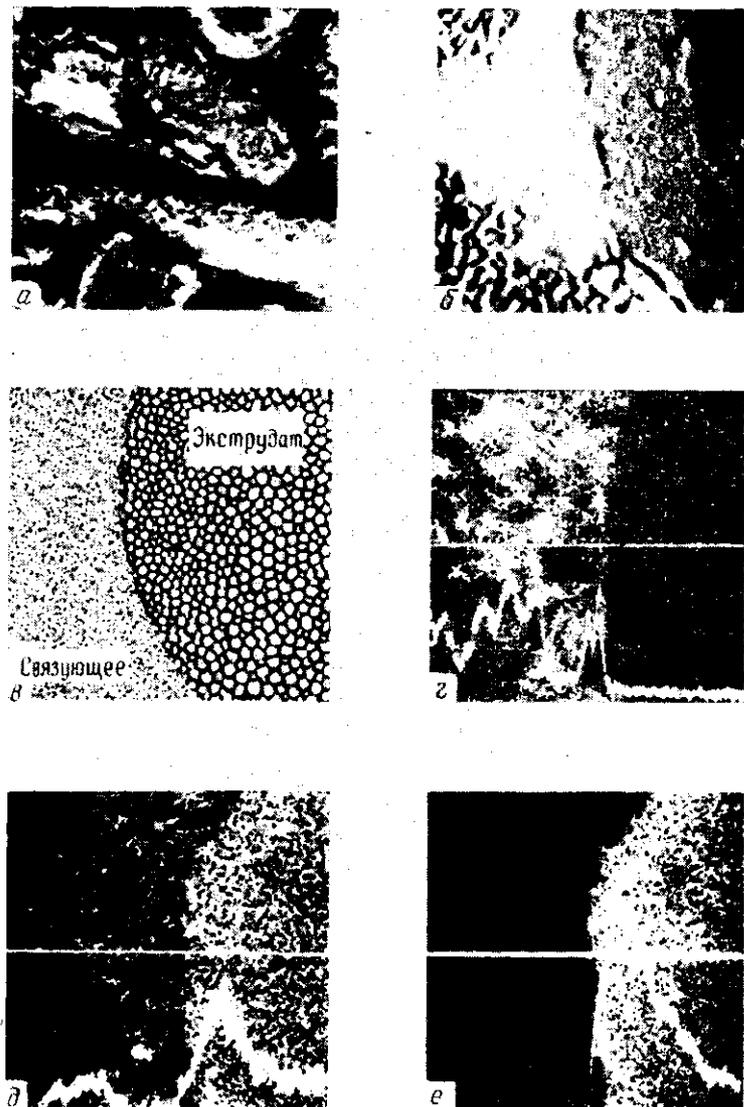


Рис. 5.10. Рентгенографическое изображение сечения слоя, закупорившего реактор пилотной установки, полученное методом электронного микронзонда (см. текст). На всех фотографиях показан один и тот же образец (с разрешения Г. У. Бейли, Exxon Research and Development Laboratories, Baton Rouge, La.).

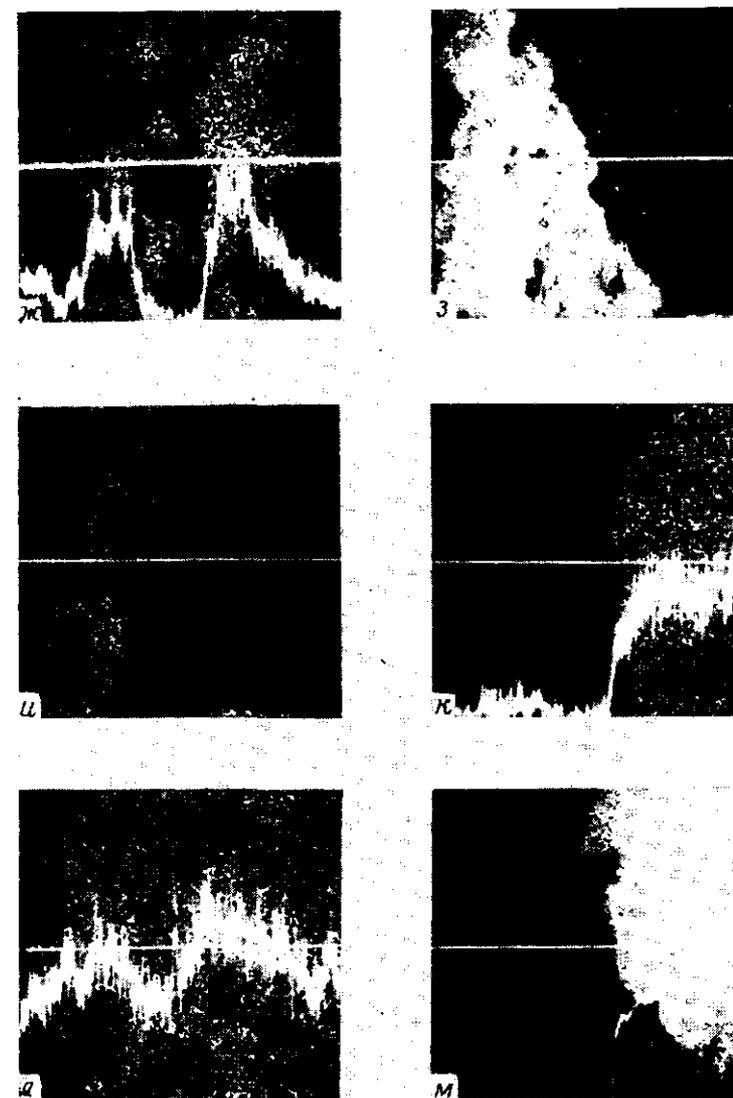


Рис. 5.10. Продолжение.

а — оптическая микрофотография; б — изображение, полученное с помощью отраженных электронов; в — схематический рисунок; рентгенографическое изображение элементов: ж — Fe, з — Ni, и — V, л — S, м — Na, н — Cl, о — Co, п — Mo, р — Al.

морфное включение другого вещества, например на включение железа в молибдат кобальта и никеля.

По уширению линий на рентгенограмме можно определить средний размер кристаллитов. Ширина линий обратно пропорциональна размеру кристаллов, что может быть использовано для определения размеров кристаллов в пределах от 3 до 10 нм.

Кроме того, рассеяние под малыми углами (до $0,5^\circ$ от падающего пучка) можно использовать для определения распределения частиц по размерам в интервале от 5 до 100 нм, однако применяемые для этого приборы пока еще дороги и не получили широкого распространения.

5.5.6. КАЛОРИМЕТРИЯ

Калориметрию можно применять для изучения различных химических превращений, сопровождающихся значительными тепловыми эффектами. Методом калориметрии можно определить, при каких температурах катализатор или носитель, например оксид алюминия, претерпевает фазовые переходы. Если калориметрический анализ показывает, что яды из отравленного катализатора удаляются при низких температурах, то скорее всего катализатор отравлен органическим соединением. Дифференциальный сканирующий калориметр позволяет работать с малыми навесками образцов.

5.5.7. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ

Изменение массы катализатора с изменением условий опыта можно использовать в разнообразных исследованиях. На современных микровесах можно взвешивать навески катализатора от нескольких миллиграммов до грамма и определить изменения массы, составляющие 0,05 мг и меньше. Измерения можно проводить при температурах до 1000°C (причем температуру программировать), при постоянном или изменяющемся давлении, в статических условиях или в потоке. Современные приборы и примеры их использования описаны в статье [29].

Весовые методы применяют для измерения адсорбции, а также для изучения влияния условий реакции на скорость отложения кокса, дегидратации, сорбции ядов, регенерации катализатора и т. д. Метод позволяет, например, следить за изменением массы катализатора окисления в зависимости от состава окружающей среды и, таким образом, судить о его состоянии окисления и стабильности. Чтобы получаемая информация была более полной, во многих случаях весовые методы объединяют с другими аналитическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E., J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
2. Parfitt G. D., Sing K. S. W., Characterization of Powder Surfaces, Academic, New York, 1976.
3. Адамсон А., Физическая химия поверхностей.— М.: Мир, 1979.
4. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
5. Эммет П.— В кн.: «Катализ. Вопросы теории и методы исследования».— М.: ИЛ, 1955, с. 328; Catalysis, 1, Reinhold, New York, 1954, p. 31.
6. Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1970.
7. Everett D. H., R. H. Ottewill (eds.), "Surface Area Determination", Proceedings of an International Symposium on Surface Area Determination, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworth, London, 1970.
8. Anderson J. R., Structure of Metallic Catalysts, Academic, New York, 1975.
9. Farrauto R. J., AIChE Symp. Ser., 70 (143), 9 (1974).
10. Benesi H. A., Bonnar R. V., Lee C. F., Anal. Chem., 27, 1963 (1955).
11. de Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Broekhoff J. C. P., van den Heuvel A., Osinga Th. J., J. Colloid Interface Sci., 21, 405 (1966).
12. Крэнстон Р., Инклей Ф.— В кн.: «Катализ. Труды первого международного конгресса».— М.: ИЛ, 1960, с. 167.
13. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. C., J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
14. Roberts B. F., J. Colloid Interface Sci., 23, 266 (1967).
15. Inkley F. A. in D. H. Everett, E. S. Stone (eds.), Structure and Properties of Porous Materials, Academic, New York, 1958, p. 124.
16. Ritter H. L., Drake L. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 782, 787 (1945).
17. Drake L. E., Ind. Eng. Chem., 41, 780 (1949).
18. Joyner L. G., Barrett E. P., Skold R., J. Am. Chem. Soc., 73, 3158 (1951).
19. Brown S. M., Lard E. W., Powder Technol., 9, 187 (1974).
20. Bohlbro H., An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts, Gjellerup, Copenhagen, 1966.
21. Beaver E. R., AIChE Symp. Ser., 70 (143), 1 (1974).
22. Dart J. C., AIChE Symp. Ser., 70 (143), 5 (1974).
23. Adams C. R., Sartor A. F., Welch J. G., AIChE Symp. Ser., 70 (143), 49 (1974).
24. Kane P. F., Larrabee G. B. (eds.), Characterization of Solid Surfaces, Plenum, New York, 1974.
25. McRae E. G., Hagstrum H. D. in N. B. Hannay (ed.), Treatise on Solid State Chemistry, 6 A: Surface Structure: Experimental Methods, Plenum, New York, 1976, p. 57.
26. Экспериментальные методы исследования катализа./Под ред. Р. Андерсона.— М.: Мир, 1972.
27. Rostrup-Nielsen J. R., Steam Reforming Catalysts, Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.
28. Nielsen A., An investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, 3d ed., Gjellerup, Copenhagen, 1968.
29. Massoth F. E., Chemtech, May 1972, p. 285.

НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

6.1. АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Металлические катализаторы используются главным образом в реакциях, протекающих с участием водорода, таких, как гидрирование, гидрогенолиз и каталитический риформинг. Два последних процесса обсуждаются в гл. 9. О железном катализаторе синтеза аммиака и реакции Фишера—Тропша и никелевом катализаторе конверсии водяного пара и метанирования мы будем говорить в гл. 10. Некоторые промышленные реакции гидрирования описаны в разд. 6.7 этой главы. Во многих из перечисленных реакций катализаторами служат дисперсные металлы, нанесенные на носители, причем частицы металла так малы, что большинство атомов расположено на поверхности. Изучая такие катализаторы, необходимо прежде всего выяснить, в какой степени число и расположение центров на поверхности влияют на скорость реакции, отнесенную к одному поверхностному атому металла, и на относительные скорости параллельных или последовательных реакций. Число и расположение центров зависят от размера частиц, вероятности образования сплавов, присутствия ступеней и других дефектов в кристаллах, а также от блокирования части центров специально введенными ядами или углеродистыми отложениями. Кроме того, носитель может влиять на свойства металла.

Металлы могут также играть важную роль в реакциях окисления. Так, например, нанесенное серебро используют для окисления этилена в оксид этилена, сетку из платинородиевой проволоки — для парциального окисления аммиака в закись азота или для превращения смеси метана, аммиака и воздуха в сильную кислоту, массивное серебро — для окисления метанола в формальдегид. При осуществлении реакций окисления на металлах, которые обычно проводят при относительно высоких температурах, возникают проблемы, связанные с ростом кристаллов, миграцией и потерями активной фазы вследствие ее испарения, связанного с хемосорбцией кислорода и образованием оксидов. Эти вопросы обсуждаются в гл. 8, а также в разд. 6.4. Здесь мы рассмотрим главным образом использование металлов в восстановительной среде.

Максимальная каталитическая активность достигается при быстрой, но не слишком прочной хемосорбции реагентов. Теплота адсорбции таких газов, как кислород, азот, водород, аммиак, этилен и ацетилен, на металлах первых трех переходных периодов непрерывно уменьшается в ряду VB, VIB, VIIB, VIII₁, VIII₂ и VIII₃. Металлы группы IB плохо адсорбируют водород из-за высокой энергии активации диссоциации водорода. Атомы водорода могут хемосорбироваться в тех условиях, при которых молекулярный водород не хемосорбируется.

В реакциях гидрирования участвует широкий круг соединений. Большинство активных катализаторов этих реакций составляют металлы VIII группы. Чем это обусловлено, легко объяснить в свете представлений об адсорбционных эффектах. На металлах групп VB и VIB реагенты адсорбируются слишком прочно, на металлах группы IB — слишком слабо или вообще не адсорбируются. Различия в активности среди металлов VIII группы зависят от природы реакции, и для ее установления требуется более подробное изучение механизма реакции.

Гидрогенолизом углеводородов называют реакцию разрыва связи C—C с одновременным гидрированием, в результате которой из одной молекулы образуются две. Гидрогенолиз парафинов при переработке нефти, называемый гидрокрекингом, относится к числу наиболее важных реакций. Иногда гидрокрекинг проводят в качестве самостоятельного процесса, но иногда например при каталитическом риформинге, он проходит как нежелательная побочная реакция. По-видимому, механизм этого процесса в качестве первой стадии включает адсорбцию парафина на группе центров с отрывом атома водорода. Модельной реакцией гидрогенолиза может служить образование метана из этана и водорода. Относительная активность металлов в гидрогенолизе этана меняется в зависимости от положения металлов в периодической системе значительно сильнее, чем в реакции гидрирования. Наиболее активны в гидрогенолизе металлы VIII группы. В первом большом периоде максимум активности приходится на третий элемент этой группы — никель, но во втором и третьем больших периодах максимальную активность имеют первые элементы — рутений и осмий.

В зависимости от природы металла сильно меняется состав первичных продуктов гидрогенолиза. На Fe, Co и Ni крекинг парафинов происходит преимущественно по концевой связи C—C с образованием метана и последовательным уменьшением длины углеродной цепи. На металлах платиновой группы такая схема реакции не осуществляется. На платине и иридии первичный

крекинг протекает селективно, а на палладии и родии разрыв концевых связей С—С почти не происходит.

Катализатор изомеризации парафинов должен содержать кислотный компонент. Реакция может также протекать на платине, но на других металлах платиновой группы наблюдается только гидрокрекинг. В промышленных условиях обычно используют бифункциональные катализаторы, причем платину в этих случаях применяют сравнительно редко.

Более подробно каталитическая активность металлов описана Зинфельтом [1] и Дауденом [2].

6.2. ДИСПЕРСНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Степень дисперсности металла определяется как отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов металла в катализаторе. Эта величина равна единице, если все атомы металла доступны для реагентов. ИЮПАК рекомендует использовать вместо термина *дисперсность* термин *процент доступности*, но пока последний не получил широкого распространения. Для кристаллов платины в форме правильных октаэдров доля доступных атомов равна 0,78 при длине ребра 1,4 нм, 0,49 при длине ребра 2,8 нм и 0,30 при длине ребра 5,0 нм. В промышленном катализаторе риформинга для платины или ее сплава доля доступных атомов может превышать 0,5. В отличие от этого в нанесенных металлических катализаторах даже при высокой дисперсности доля доступных атомов мала; составляет всего 0,001 при размере частиц металла 1 мкм.

Наиболее надежный метод определения процента доступности основан на сопоставлении общего количества металла в катализаторе с числом поверхностных атомов, определенным по селективной хемосорбции (разд. 5.1.3). Определять размеры кристаллов менее 2–3 нм по уширению линий на рентгенограммах практически невозможно: линии становятся слишком размытыми. Можно применять метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, однако для этого требуются дорогие и малодоступные приборы. Электронная микроскопия позволяет непосредственно измерять размеры частиц; кроме того, полученные таким образом данные полезно сравнивать с результатами определения хемосорбционным методом. При этом необходимо сделать определенные предположения о форме частиц. Обычно предполагается, что частицы имеют сферическую или кубическую форму, однако при сильном взаимодействии металла с носителем металл может распространяться по поверхности тонким слоем и не образовывать компактных частиц.

Структура очень мелких микрокристаллов отличается от структуры макрокристаллов, и на поверхность выходят другие

типы граней [3]. В микрокристаллах немного уменьшается параметр решетки (около 3% для частиц размером менее 1 нм), и они плавятся при более низких температурах, чем массивные твердые вещества. Кластер из 55 атомов (~1 нм) плавится обычно при температуре вдвое ниже нормальной точки плавления. В электронном микроскопе можно наблюдать, что очень мелкие частицы ведут себя подобно жидкости. Даже если кристаллы сохраняют обычную форму, очевидно, что в частицах размером до 2,5 нм значительная доля атомов находится на вершинах и ребрах, и эта доля тем больше, чем меньше размер кристаллов. Эти атомы имеют меньшее координационное число, чем атомы, расположенные на гранях кристаллов. Для правильного октаэдра платины доля поверхностных атомов, находящихся на ребрах и вершинах, составляет 0,64 при длине ребра 1,4 нм и 0,32 при длине ребра 2,8 нм. Естественно ожидать, что с уменьшением размера частиц характер некоторых реакций должен меняться.

Структурно-чувствительными (или *затрудненными*) называют такие реакции, для которых удельная активность (или число оборотов) зависит от процента доступности или вообще от структуры активных центров. Структура центров может меняться в результате образования сплава, возникновения дефектов в кристалле или в результате отравления [4]. Все прочие реакции, не обладающие такими особенностями, называют *структурно-нечувствительными* или *незатрудненными*. Активный центр может состоять из одного атома или нескольких поверхностных атомов, расположенных определенным образом. Следовательно, для структурно-чувствительных реакций методы приготовления катализаторов могут иметь гораздо большее значение. Многочисленные исследования показывают, что реакции простого гидрирования на различных металлах относятся к структурно-нечувствительным, тогда как реакции, сопровождающиеся разрывом связей С—С, например гидрогенолиз и скелетная изомеризация, — к структурно-чувствительным.

Описанные выше свойства подтверждаются результатами расчетов, проведенных методом молекулярных орбиталей для малых кластеров, состоящих из атомов металлов. Можно рассмотреть изменение электронной структуры при переходе от изолированного атома к небольшому кластеру или группе атомов. Например, было показано, что кластер из атомов серебра приобретает металлические свойства, когда число атомов достигает 55. Однако такие свойства, как работа выхода, отличаются от свойств массивного металла, и плотность энергии когезии в три раза меньше, чем для массивного металла [5]. Кластеры палладия отличаются от массивного палладия еще сильнее, чем это наблюдается для серебра. Результаты определения темпе-

ратуры Кюри для кристаллитов никеля на кремнеземе, имеющих различные размеры, показали, что эта температура меняется с увеличением размера кристаллов от 1 до 10 нм. Магнитные свойства кристаллитов, больших чем 10 нм, не отличаются от свойств массивного никеля [6]. (Температурой Кюри называют точку перехода, выше которой ферромагнитный металл становится парамагнетиком.)

6.3. КАТАЛИЗ НА СПЛАВАХ

В 50-х годах в связи с разработкой электропных теорий катализа изучение катализа на сплавах вызывало значительный интерес, но затем интерес к таким работам угас. Позднее он снова возродился в связи с созданием промышленных биметаллических катализаторов риформинга и с развитием представлений о структуре сплавов и о факторах, влияющих на распределение компонентов между поверхностью и объемом сплава. Особый интерес вызывают бинарные сплавы активного и неактивного металлов, например никельмедные сплавы и вообще сплавы металлов VIII и IB групп.

6.3.1. СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Каталитические свойства сплава прежде всего зависят от состава поверхности, который может сильно отличаться от состава объемной фазы. Изучение хемосорбции водорода показало, что поверхность никельмедных сплавов сильно обогащается медью. Водород прочно адсорбируется на никеле и не адсорбируется на меди. Поверхность никельмедных сплавов покрыта главным образом медью, даже если ее содержание составляет всего 5 ат. % [1].

Состав поверхности сплавов можно изучать методами ОЭС и РФС (разд. 5.5); однако при такого рода исследованиях электроны испускаются из приповерхностных слоев, и для слоя толщиной в несколько атомов результаты определения усредняются. Для анализа поверхности можно использовать измерение работы выхода и хемосорбции, но для этого соответствующие характеристики компонентов сплава должны существенно различаться.

В некоторых сплавах степень обогащения поверхности может зависеть от размера частиц. Зинфельт [1] показал, что сплавы некоторых металлов (например, рутения и меди) можно получить в виде очень мелких частиц, даже если эти металлы в массивном сплаве плохо соединяются. На высокую дисперсность таких сплавов указывает отсутствие линий на рентгено-

граммах и поведение сплава в каталитических реакциях. Например, соотношение скоростей реакций дегидрирования и гидрогенолиза отличается от того, которое можно было бы ожидать, исходя из активностей компонентов (разд. 6.3.3). Зинфельт использует термин *биметаллический кластер* для высокодисперсных металлических образований на носителе, содержащих атомы двух металлов, независимо от того, могут ли эти металлы образовывать массивный сплав или не могут.

Влияние различных факторов на состав поверхности сплавов, а также влияние этого состава на селективность реакций обсуждаются в работах [7—10]. Прежде всего необходимо быть уверенным, что сплав имеет равновесный состав. Для этого тонкий слой металла следует прогреть в течение примерно часа при температуре не ниже $0,3 T_m$, где T_m — точка плавления в абсолютных единицах ($0,3 T_m$ — температура Хюттига). Если два металла имеют ограниченную взаимную смешиваемость, то при определенных составах образуются две фазы, одна из которых — имеющая меньшую поверхностную энергию — обволакивает вторую («модель вишни» — по Захтлеру).

Поведение сплава в каталитической реакции зависит главным образом от состава внешнего слоя и не зависит от состава внутреннего слоя («вишневой косточки»). Такого типа структуры были обнаружены с помощью изучения хемосорбции и изотопного обмена водорода для системы платина—золото, для которой характерна широкая зона несмешиваемости. С уменьшением количества внешней фазы характер структуры меняется. Островки внешней фазы уже не могут закрыть внутреннюю фазу и постепенно исчезают совсем. Можно предположить, что при наличии двух фаз поверхность и объем внешней фазы различаются по составу.

В однофазном сплаве или в описанной выше «модели вишни» поверхность стремится обогатиться компонентом с более низкой поверхностной энергией (более низкой теплотой сублимации). Однако положение усложняется, если окружающий газ может хемосорбироваться на сплаве или реагировать с ним. Компонент сплава с большим сродством к газу (большей теплотой адсорбции) выходит на поверхность. В сплавах металлов VIII и IB групп в отсутствие газовой фазы поверхность предпочтительно заполняют металлы IB группы, имеющие более низкую теплоту сублимации, как это было показано на примере сплавов никель—медь, никель—золото и палладий—серебро. В присутствии кислорода поверхность системы никель—золото обогащается никелем, а в присутствии монооксида углерода поверхность сплава палладий—серебро обогащается палладием.

6.3.2. РЕАКЦИИ НА СПЛАВАХ

Некоторые из первых работ, посвященных изучению катализа на сплавах, основаны на предположении, что свойства компонентов в сплавах должны каким-то образом усредняться. В электронной зонной модели бинарных сплавов предполагалось, что общая зона должна формироваться из двух составляющих. При таком составе сплава, когда заполняется *d*-зона, может произойти резкое изменение каталитических свойств, поскольку в этой точке могут заметно измениться адсорбционные свойства сплава. Эта точка зрения оказалась ошибочной, по крайней мере для таких наиболее полно изученных систем, как никель—медь, палладий—серебро и палладий—золото, а также, по-видимому, и для других систем из металлов VIII и IB групп. Это доказывают результаты изучения спектров сплавов и анализ поведения этих сплавов в различных реакциях.

В этих сплавах атомы не теряют свою индивидуальность, поэтому правильнее рассматривать структуру как группу индивидуальных атомов, по крайней мере в первом приближении. Например, предполагается, что активность сплава никеля и меди зависит только от расположения атомов никеля, а медь выполняет роль инертного разбавителя. Эту, в сущности, геометрическую концепцию можно несколько модифицировать, если принять, что ближайшие соседи атома никеля могут влиять на его адсорбционные свойства и, следовательно, на поведение в катализе, т. е. если допустить возможность электронного эффекта. Захтлер называет первый эффект эффектом ансамбля, а второй эффектом лигандов. Часто трудно разделить вклад каждого из этих эффектов. Каталитические свойства сплавов почти всегда можно объяснить, основываясь на геометрических факторах; однако для объяснения некоторых наблюдаемых изменений активности, по-видимому, необходимо учитывать влияние лигандов.

6.3.3. НЕОБХОДИМОЕ ЧИСЛО ЦЕНТРОВ
(ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ФАКТОР)

В течение нескольких последних десятилетий для объяснения катализа исходят из представлений, согласно которым для осуществления реакции адсорбция должна происходить на группе центров, или на «мультиплетном центре». Такая группа центров получила название ансамбль (Кобозев, Дауден) или мультиплет (Баландин). Различные исследователи развивали эти представления различными способами. Очень важно, что такая концепция позволяет рационально подойти к разработке катализаторов

и получить высокую селективность в тех случаях, когда реакция может идти разными путями, а также позволяет объяснить различное влияние отравления на селективность. Если доминирующее влияние на катализ оказывает геометрический фактор, то

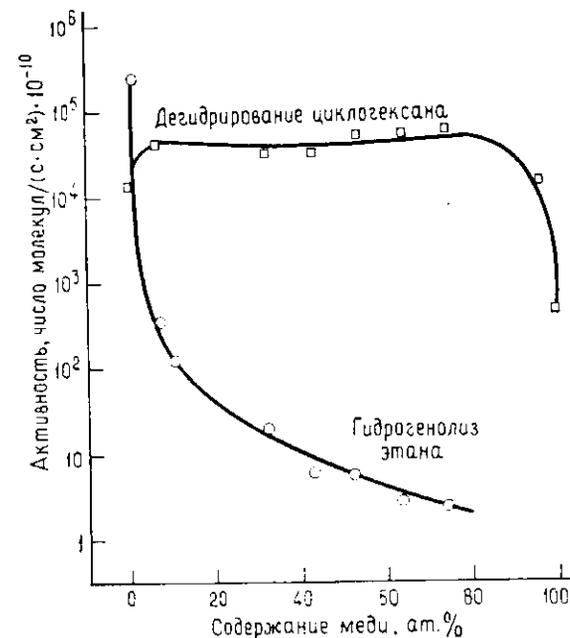


Рис. 6.1. Активность никель-медных сплавов в гидрогенолизе этана и метан и дегидрировании циклогексана в бензол (с разрешения Journ. of Catalysis. Copyright Acad. Press.) [12].

Давление этана и водорода при гидрогенолизе этана составляло 3 и 20 кПа соответственно, а давление циклогексана и водорода при дегидрировании циклогексана равнялось 17 и 83 кПа соответственно.

при разбавлении активного металла неактивным скорость реакции, требующей большего числа соседних центров, должна понизиться сильнее, чем скорость реакции, требующей меньшего числа соседних центров. Это предположение было убедительно подтверждено результатами работ Зинфельта и сотр. [11] и было использовано при разработке промышленных катализаторов риформинга.

В качестве примера на рис. 6.1 показано резкое различие во влиянии состава никель-медного сплава на скорости реакций дегидрирования циклогексана и гидрогенолиза этана при 316°C. Катализаторами и в том и в другом случаях служили мелкие гранулы металла с удельной поверхностью 1–2 м²/г, получен-

ные соосаждением карбонатов металлов с последующим прокаливанием и восстановлением. С увеличением концентрации меди в сплаве удельная активность в дегидрировании циклогексана остается постоянной в широком интервале составов, тогда как активность в гидрогенолизе этана быстро падает. В других работах также сообщается о сильном уменьшении активности никеля в гидрогенолизе парафинов при добавлении небольших количеств меди. Следовательно, для гидрогенолиза требуются два или несколько рядом расположенных атома никеля, тогда как дегидрирование циклогексана в бензол происходит на одном атоме. Не ясно, почему скорость этой реакции уменьшается при двух предельных вариантах состава. Возможно, это связано с изменением лимитирующей стадии реакции. При температуре реакции медь и никель образуют однородный сплав любого состава, но при более низких температурах может появиться зона несмешиваемости.

Дегидрирование циклогексана при 316°C на сплавах рутений—медь и осмий—медь протекает так же, как на никельмедном сплаве. Гидрогенолиз циклогексана замедляется с увеличением содержания меди, но не так сильно, как гидрогенолиз этана. Важным фактором, осложняющим подобные исследования, является возможность самоотравления катализатора в результате накопления углеродистых отложений. Этот процесс, который иногда описывают как результат полимеризации ацетиленовых молекул или полного гидрогенолиза парафинов, по-видимому, протекает на группе из нескольких центров. Если это так, то он должен замедляться при образовании сплава. Вероятно, именно так и обстоит дело, по крайней мере для реакций циклогексана на сплавах. В некоторых случаях увеличение активности при образовании сплава связано не со свойствами сплава, а с уменьшением самоотравления.

Для ряда реакций определено число соседних центров, необходимых для их протекания [10]. Гидрирование олефинов и циклопропана и различные реакции, протекающие с разрывом или образованием связей C—H, по-видимому, осуществляются на единичном центре. Реакции, сопровождающиеся разрывом углеродного скелета, происходят на двух или нескольких центрах. Кларк [10] обсуждает возможные механизмы дегидроциклизации и ароматизации парафинов, гидрокрекинга и других превращений углеводородов, протекающих на сплавах.

Имеются данные, указывающие на то, что углеродистые отложения образуются преимущественно в определенных местах, в частности на скоплениях атомов активного металла (никеля или платины). Поэтому склонность катализатора к закоксуванию можно подавить обработкой ядом, который адсорбируется преимущественно на таких местах. Например, платиновый

катализатор можно «активировать» обработкой сероводородом, которая понижает его активность в реакциях гидрогенолиза и коксообразования. Образование небольших количеств углеродистых отложений также может оказаться полезным, так как оно вызывает частичное отравление поверхности и подавляет реакцию, идущие преимущественно на мультиплетных центрах. Серебряный катализатор, используемый в промышленности для окисления этилена в оксид, частично отравляют хлоридом для повышения селективности (разд. 8.3).

В ряде случаев сплавы металлов VIII группы более активны, чем входящие в них металлы [10]. Подобные эффекты невелики, и удовлетворительного объяснения им пока не найдено; наиболее приемлемый подход, по-видимому, открывает электронная теория. В работах [6, 9, 13] обсуждаются методы получения и исследования катализаторов на основе сплавов. Некоторые особенности работы с катализаторами в виде пленок из сплавов рассматриваются в [14]. Вопросы структурной чувствительности реакций рассмотрены в обзорах [4, 15, 16].

Применение геометрического фактора к реакциям ограничивается главным образом металлическими катализаторами, вероятно, из-за сложности получения соответствующих характеристик для катализаторов других типов. Обширные исследования посвящены применению магнитных методов для определения дисперсности оксидов переходных металлов, в частности дисперсности оксида хрома в алюмохромовых катализаторах. Показано, что для дегидроциклизации *n*-гептана в толуол активностью катализатора, отнесенная к одному атому хрома, увеличивается с уменьшением содержания хрома в катализаторе и что это связано с увеличением доли доступных атомов хрома.

6.4. ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ И СПЕКАНИЕ

Скорость реакции на металлическом катализаторе в первом приближении пропорциональна величине поверхности, эффективно доступной для реагентов. Нанесенные металлические структуры с большой удельной поверхностью, полученные, например, прессованием порошков, в катализе применяются редко. Из-за очень высокой поверхностной подвижности атомов металлов такие структуры легко спекаются. Структуры, в которых частицы металла отделены друг от друга мелкими частицами инертного вещества с высокой температурой плавления, так называемым текстурным промотором (разд. 4.6), значительно более устойчивы. Контакт между частицами металла можно также предотвратить, нанеся их на инертный носитель. В присутствии водорода спекание пористых металлов ускоряется даже при низких температурах. При изучении дисперсного никелевого

порошка с удельной поверхностью $5 \text{ м}^2/\text{г}$, спрессованного в тонкий диск, по изменению проницаемости было обнаружено, что в присутствии водорода значительное спекание происходит уже при 62°C , тогда как гелий подобного действия не оказывает. Применение носителей позволяет повысить степень доступности металла до единицы и сделать ее значительно выше, чем для металлических черней, губок и других нанесенных форм. Это особенно важно при применении дорогостоящих металлов платиновой группы.

Процесс спекания кристаллитов нанесенного металла весьма сложен. Он может существенно различаться в зависимости от того, в каких условиях проводится спекание — в атмосфере водорода или инертного газа или в таких условиях, когда металл может образовывать молекулы неустойчивых и подвижных промежуточных соединений.

Скорость спекания металлов платиновой группы в окислительной атмосфере сильно отличается от скорости спекания в инертной или восстановительной атмосфере. В присутствии кислорода образуются оксиды, обладающие некоторой летучестью, которые могут диффундировать по поверхности носителя или через газовую фазу к местам с более низкой энергией. Рост частиц железа, кобальта и никеля может происходить в присутствии следов хлорида благодаря образованию летучих хлоридов металлов. При низкой температуре в присутствии монооксида углерода рост кристаллов может происходить через стадию образования карбониллов. Для осуществления этих механизмов массивный металл должен быть более стабильным, чем соединения этого металла, образующие поверхностные структуры или находящиеся в парообразном состоянии.

Механизм роста кристаллитов нанесенных металлов и многочисленные данные по изучению спекания металлов обсуждаются в обзорах [18, 19]. В статье [20] проведен теоретический анализ различных моделей главным образом на примере системы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 6.2 показаны различные стадии процесса спекания. При степени доступности 100 % металл присутствует на поверхности в виде отдельных атомов или образует двумерные кластеры толщиной в один атом. Обычно отдельные атомы диффундируют по поверхности и соединяются в более стабильные двумерные кластеры. Поскольку у атомов, расположенных на краю кластера, энергия больше, чем у внутренних атомов, большие кластеры более стабильны, чем мелкие. Поэтому двумерные кластеры растут в результате поверхностной диффузии атомов. Скорость этого процесса лимитируется скоростью отрыва атомов от двумерных кластеров или скоростью поверхностной диффузии.

Если энергия связи между атомами металла больше, чем энергия связи металла с носителем, то двумерные кластеры могут перестраиваться в более стабильные трехмерные частицы. Крупные трехмерные частицы (кристаллиты) стабильнее мелких, и их рост может происходить по одному из двух возмож-

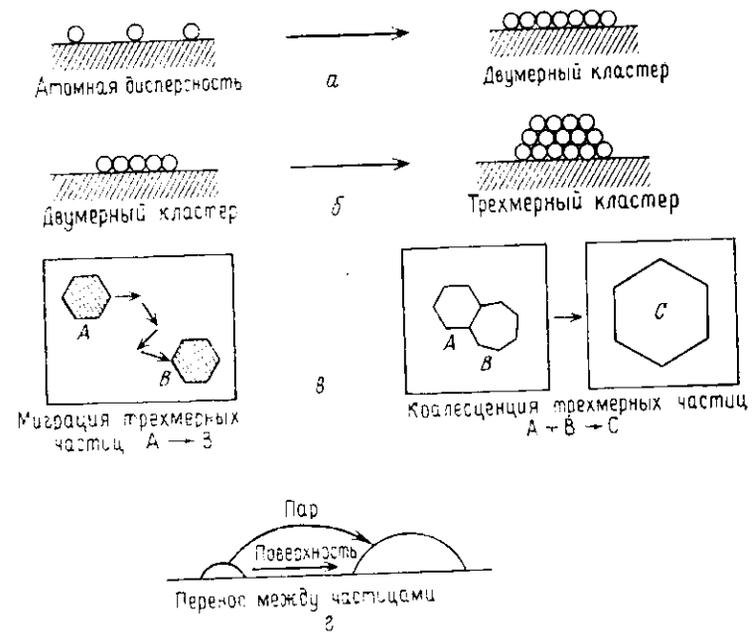


Рис. 6.2. Схема процесса образования и роста частиц из металла атомной дисперсности [20].

ных механизмов. Атомы могут отрываться от одной частицы и переходить на другую. Такой механизм по аналогии с ростом частиц, суспендированных в газе или жидкости, иногда называют *созреванием по Оствальду*. Согласно второму механизму, целые кристаллиты перемещаются по поверхности по направлению друг к другу и срастаются в результате коалесценции, аналогичной коагуляции, наблюдаемой при броуновском движении. Такой процесс может лимитироваться скоростью миграции частиц или самой коалесценцией, во время которой сначала увеличивается перемычка между соединившимися частицами, а затем постепенно меняется сама форма образовавшейся частицы, и она принимает конфигурацию с более низкой энергией. При спекании катализаторов лимитирующей стадией обычно является миграция, а не коалесценция.

Скорости различных процессов, происходящих при спекании, зависят от ряда факторов. Одним из основных среди них является соотношение между энергиями связи металл—носитель и металл—металл, в том числе для атомов, расположенных в объеме, на поверхности, на гранях и вершинах. При значительной величине энергии связи атомов с поверхностью отрыв атомов от кристаллита происходит легче, однако если эта энергия слишком велика, то поверхностная диффузия замедляется. Чтобы поверхностная диффузия и коалесценция были возможны, часть оторвавшихся атомов должна иметь достаточную подвижность. На полных поверхностях атомы металлов связаны сравнительно слабо и потому достаточно подвижны. Отрыв атомов металлов от кристаллита достигает заметной скорости только при очень высоких температурах; исключения составляют только те случаи, когда на поверхности образуются какие-либо более прочно связанные частицы или когда металл активно реагирует с окружающим газом.

Миграция и столкновения кристаллитов возможны только до тех пор, пока кристаллит не достигнет некоторого предельного размера; более крупные частицы становятся практически неподвижными. Для системы Pt/Al₂O₃ установлено [20], что частицы мигрируют, пока их радиус не превысит примерно 5 нм. Более крупные частицы могут расти в результате переноса атомов с других частиц путем поверхностной диффузии или через газовую фазу.

Поверхностная диффузия должна протекать быстрее на гладкой поверхности и при слабом взаимодействии с носителем, но применяемые в катализе носители часто имеют сложный состав и неровную поверхность. Отложения углеводов увеличивают прилипание; кроме того, на поверхностные свойства может влиять образование поверхностных соединений, например алюмината никеля. Диффундирующие по поверхности атомы металла сильнее адсорбируются на различных ступеньках и дислокациях. В этих местах могут зарождаться и расти кристаллиты; такой процесс называется *декорированием*. Если с помощью частичной газификации сделать графит более неоднородным, то степень дисперсности платины на нем превышает степень дисперсности на исходном графите [21].

Является ли доминирующим механизм созревания по Оствальду или коалесценция частиц, можно в принципе определить по изменению распределения частиц по размерам во времени или по изменению числа частиц на единице площади поверхности. Однако из-за сложной природы реальных катализаторов на процесс роста частиц оказывает влияние ряд самых различных факторов, и это может привести к несовпадению результатов с предсказанными. Один из таких факторов — наличие по-

ристой структуры [22]. Мелкие частицы металла заполняют самые узкие поры и щели и стабилизируются в них. Это аналогично предпочтительной конденсации паров в узких порах в соответствии с уравнением Кельвина (разд. 5.3.1).

В общем случае стабилизация должна усиливаться с уменьшением концентрации частиц и с замедлением поверхностной диффузии. Катализатор с широким распределением пор по размерам должен спекаться быстрее, чем катализатор с более однородными порами [23]. В инертной или восстановительной атмосфере скорость роста частиц должна уменьшаться с увеличением силы сцепления атомов в кристаллите металла. На данном носителе стабильность ряда интересующих нас металлов должна увеличиваться в том же порядке, в каком увеличиваются температуры их плавления (даны в градусах Цельсия): Ag (916) < Au (1063) < Pd (1552) < Pt (1770) < Rh (1966) < Ru (2250) < Ir (2410) < Os (3000). Экспериментальные результаты обычно подтверждают такую последовательность. Стабильность металлов на оксиде алюминия в атмосфере водорода увеличивается в следующем ряду [24]: Pt < Rh < Ru < Ir. Сопоставляя многочисленные экспериментальные данные, полученные главным образом для металлов, нанесенных на оксид алюминия, авторы [19] получили такую последовательность: Ni < Pd < Pt < Rh. Сплавление металла с более тугоплавким металлом должно увеличить стабильность катализатора, но может привести и к изменению его свойств.

Для описания скорости спекания наиболее применима степенная зависимость

$$-dD/dt = kD^n \quad (6.1)$$

где D — дисперсность (процент доступности) и t — время. Используя данные, полученные при различных температурах, можно рассчитать кажущуюся энергию активации для k , однако она зависит от величины показателя n , использованной при расчете. Из-за разброса данных энергия активации определяется с большой погрешностью. Уравнение (6.1) можно вывести из некоторых простых моделей спекания, но, по-видимому, правильнее принимать его для большинства систем как эмпирическое соотношение. В [19] многочисленные экспериментальные данные представлены именно в таком виде. В ряде опытов с Pt/Al₂O₃ было показано, что высокая начальная дисперсность приводит к большим значениям n . Величина n меняется от 2 до 16 и может меняться по мере протекания спекания. В восстановительной атмосфере порядок процесса выше, чем в кислороде. Большие величины n означают, что кристаллиты сравнительно быстро достигают стабильного размера.

В присутствии кислорода происходит перенос молекул оксида металла по поверхности или через газовую фазу, и скорость спекания может заметно отличаться от скорости спекания в атмосфере водорода. Давление паров металлов платиновой группы при температурах до 1000°C, при которых проводят реакции, недостаточно для того, чтобы перенос атомов металлов через газовую фазу стал значительным. Уже давно известно, что в атмосфере кислорода при 400—600°C дисперсность платины на оксиде алюминия увеличивается. Это имеет большое значение для регенерации дезактивированных катализаторов риформинга, и в патентной литературе описан ряд методик, приводящих к такому эффекту. Систематическое изучение спекания металлов платиновой группы на оксиде алюминия в атмосфере кислорода показало, что иридий также может увеличить дисперсность после кратковременного нагревания, тогда как для родия подобный эффект не наблюдается [24, 25]. Оптимальная температура диспергирования для иридия составляет 400°C, тогда как для платины она равна 550°C, что может быть связано с большей летучестью оксидов иридия.

Механизм диспергирования пока не выяснен. Предположение о раскалывании кристаллитов металла нельзя признать обоснованным хотя, рассматривая сплавы, вполне можно представить, что один металл окисляется и раскалывает кристаллиты, тогда как другой остается в виде металла. Более вероятно, что молекулы оксида металла отрываются от кристаллита, мигрируют в определенные места поверхности и фиксируются там, образуя поверхностные комплексы с носителем. При последующем восстановлении образуются новые агломераты атомов металла.

Пропитка иридиевого катализатора на оксиде алюминия оксидами бария, кальция или стронция ингибирует спекание иридия по сравнению с исходным катализатором. По-видимому, молекулы оксида иридия, оторвавшись от кристаллитов металла, связываются оксидами металлов группы IIA в стабильные закрепленные поверхностные ириидаты, которые затем восстанавливаются до металла [26].

При достаточно высокой температуре или при длительной обработке дисперсность платины и иридия на оксиде алюминия уменьшается. Рост кристаллов перекрывает диспергирование, и скорость роста увеличивается с повышением парциального давления кислорода. В присутствии водорода спекание всех металлов усиливается с увеличением температуры и продолжительности нагревания.

Установлен следующий ряд повышения стабильности металлов в кислороде: $Ru < Ir < Pt < Rh$, который совпадает с последовательностью, полученной авторами работы [20]: $Os <$

$< Ru < Ir < Pt < Pd = Rh$. Авторы [20] получили этот ряд в результате сопоставления энтальпий образования оксидов перечисленных металлов.

В присутствии жидкой фазы рост кристаллитов нанесенного металла может происходить значительно легче, чем в атмосфере водорода. Показано [27], что удельная поверхность платины, нанесенной в количестве 5% на графитизованный уголь, уменьшается после 24-часового выдерживания при 100°C на 7—28% в присутствии таких различных жидкостей, как вода, толуол, бромбензол и 96%-ная фосфорная кислота. При выдерживании в тех же условиях в атмосфере водорода поверхность не уменьшается. В неводных жидкостях многие металлы растворяются очень слабо.

6.5. КОКСОБРАЗОВАНИЕ

В восстановительной атмосфере в широком диапазоне изменения условий реакции на катализаторах могут образовываться углеродистые отложения (кокс). Механизм образования углерода на металлах существенно отличается от механизма закоксуывания кислотных катализаторов. На неметаллических катализаторах отложения содержат значительные количества водорода, и их можно описать эмпирической формулой C_nH_x , где $x \approx 0.5 - 1$. Углеродистые отложения на металлах в зависимости от температуры реакции обычно содержат мало водорода или не содержат его совсем. К отложению кокса могут приводить многие реакции, но для наглядности рассмотрим простые реакции, проходящие в газовой фазе: $2CO \rightarrow C + CO_2$; $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$; $2H_2 + CO_2 \rightarrow C + 2H_2O$.

Условия термодинамического равновесия, при которых должен образовываться твердый углерод, изучены достаточно хорошо [28—30]. При расчетах обычно принимают, что углерод присутствует в виде графита, однако возможно образование и более активной формы углерода, особенно при температурах 700°C и ниже. Эту форму углерода иногда называют Dent carbon. Для отложения графита расчет предсказывает более широкую зону составов, чем для более активного углерода.

Даже в тех условиях, когда твердый углерод термодинамически нестабилен, он может образоваться, если скорости реакций его образования выше скоростей реакций его удаления. Это соотношение скоростей зависит от катализатора и от природы реакций. Например, на железе углерод отлагается легче, чем на никеле. Отложение кокса на катализаторе и способы его предотвращения более подробно обсуждаются в связи с реакцией конверсии пара на никелевом катализаторе (разд. 10.1).



Рис. 6.3. Волокна углерода, образующиеся при разложении метана (500°C) на нанесенном никелевом катализаторе риформинга [31, р. 135].

Углерод часто образуется в виде волокон, иногда пухлых. Такой углерод называют *волокнистым*. На конце растущего волокна находится кристалл или частица металла (или, возможно, карбида металла) такого же диаметра, как и диаметр волокна. Это хорошо видно на электронной фотографии (рис. 6.3). По мере роста волокна металлическая частица на его конце может распадаться, что приводит к расщеплению самого волокна. В результате получается дисперсный углерод, содержащий небольшое количество металла. Металл диспергируется в массе отлагаемого углерода, который приобретает очень высокую катали-

тическую активность. Со временем волокнистый углерод спекается, становится более компактным и теряет свою реакционную способность; например, такой углерод труднее удалить обработкой паром. Образование волокнистого углерода наблюдается на железе, кобальте, никеле, платине и других металлах как в массивной форме, так и в виде кристаллитов на носителе. В реакции могут участвовать монооксид углерода, метан, бензол, ацетилен и другие газы [32—34].

Механизм образования волокнистого углерода пока не ясен. Возможно, углерод откладывается на частице металла, диффундирует сквозь нее и образует с противоположной стороны растущее волокно. При изучении разложения ацетилена было высказано предположение, что диффузия углерода вызвана температурным градиентом между горячей частицей металла и холодным углеродным волокном, однако это не может служить общим объяснением явления, поскольку волокна образуются как при эндотермических, так и при экзотермических реакциях.

Образование волокнистого углерода на железе, по-видимому, первым наблюдал Фишер во время работы над катализатором синтеза Фишера—Тропша. Это явление подробно описано в работе [35], где катализаторы такого типа отнесены к повому типу катализаторов и названы *железом, диспергированным углеродом*. Авторы работы [35] изучали реакцию в стальном трубчатом реакторе, стенки которого были «активированы» отложениями углерода, содержащего диспергированное железо. Активность катализатора в реакции синтеза Фишера—Тропша в расчете на единицу объема реактора при 316°C в пять раз меньше, чем при заполнении реактора железным катализатором синтеза аммиака, работающим при 250°C . Если отнести активность к единице массы железа, содержащегося в углеродных отложениях, то она окажется в 200 раз выше, чем активность катализатора синтеза аммиака, удельная поверхность которого равна примерно $10\text{ м}^2/\text{г}$. Следует, однако, иметь в виду, что активность сравнивается при разных температурах. В любом случае железо в углеродистых отложениях должно иметь высокую дисперсность и высокую активность.

Тщательное изучение процесса образования волокнистого углерода на электролитическом железе показало [36], что реакция разложения CO при 550°C прекращается, когда содержание железа в отложениях снижается до 3%. Согласно данным [35], после 2000 ч работы в отложениях содержалось около 3% железа. Хофер [37], обсуждая кристаллические фазы в катализаторах Фишера—Тропша, приводит работу Вангейхейма, который установил, что при разложении монооксида углерода на железе при $350\text{—}500^{\circ}\text{C}$ углеродистые отложения всегда содержат железо независимо от формы железного катализатора.

Описанный процесс воздействия углерода на массивный или нанесенный металлический катализатор может иметь серьезные последствия, особенно в тех случаях, когда углерод попеременно то образуется, то вступает в реакцию. Металл может диспергироваться, что приводит к износу катализатора. Углерод может также образовываться гомогенно в газовой фазе и отлагаться на поверхности. В этом случае он не должен содержать металл [38].

6.6. ОТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Деактивация катализатора может происходить по различным причинам (разд. 1.3.10). Важнейшие механизмы деактивации металлов — агломерация (разд. 4.6 и 6.4) и отравление. Причиной отравления могут быть примеси в сырье, которые изменяют состав поверхности металла. Они могут хемосорбироваться на поверхности, вступать в реакцию, которая не ограничивается только поверхностью, или образовывать сплавы. Таким образом, причины отравления могут быть самыми разными. Чтобы несколько упростить картину, следует учитывать, какие примеси могут быть в сырье, хотя бы в следовых концентрациях, и в какие реакции они могут вступать. Мекстед [39] рассматривает отравление металлических катализаторов в свете возможной «детоксикации» ядов с помощью реакции, которая меняет их адсорбционные характеристики.

Хемосорбирующийся яд обычно отравляет металл, адсорбируясь прочнее, чем реагент. В зависимости от прочности адсорбции и ряда других факторов эффект может быть обратным или необратимым, хотя возможны и промежуточные случаи. Скорость восстановления активности катализатора после удаления яда из подаваемого сырья зависит от скорости десорбции этого яда.

Очень часто в качестве примеси в сырье содержится сера. В двузарядной форме сера легко адсорбируется на металлах. В присутствии водорода она может удаляться с поверхности в виде сероводорода. Для хемосорбированного яда полезно подобрать обратимую реакцию, в которой принимали бы участие только поверхностные соединения и не затрагивался бы объем твердого тела. Поверхностный слой более реакционноспособен, чем объем; это особенно характерно для маленьких частиц и неупорядоченных систем. Например, сульфид никеля может появиться на поверхности металлического никеля при значительно более низком отношении парциальных давлений P_{H_2S}/P_{H_2} , чем это необходимо для образования объемного сульфида.

Сравнение легкости образования объемных соединений, например сульфидов железа, кобальта и никеля, показывает отно-

сительную склонность к образованию поверхностных соединений.

Соединения с неподеленной электронной парой (моноксид углерода и фосфин) также легко хемосорбируются на металлах с образованием координационной связи. Чаще приходится иметь дело с монооксидом углерода, поскольку водород для гидрирования часто получают из сырья, содержащего углерод. Чтобы избежать отравления металлов, содержание монооксида углерода необходимо понизить до достаточно малого уровня. При низких температурах могут образовываться летучие карбонилы металлов. Частичное отравление иногда можно применять для повышения селективности или для получения более стабильной активности.

Кислород и вода обычно отравляют металлы, используемые в качестве катализаторов в восстановительной среде (например, железный катализатор синтеза аммиака), образуя на поверхности хемосорбированный кислород. Однако в окислительной атмосфере хемосорбированный на металлах кислород может быть необходим для каталитической активности, например при окислении этилена в оксид этилена на серебре. Является ли отравление обратимым после удаления яда из подаваемого сырья, зависит от силы связи при хемосорбции и других условий. Даже если металл можно восстановить, его каталитическая активность может оказаться пониженной в результате перегруппировки атомов или роста кристаллитов, что приводит к уменьшению удельной поверхности.

К числу весьма распространенных примесей относятся хлориды, которые попадают на катализатор в виде солей или образуются из хлора, растворенного в воде. Они могут отравлять металлы, образуя поверхностные хлориды, или облегчать спекание в результате образования летучих хлоридов. Еще одним источником отравления могут служить другие металлы или соединения, восстанавливающиеся до металлов в условиях реакции. При этом на поверхности образуется сплав, снижающий каталитическую активность металла. Такой механизм отравления может наблюдаться для мышьяка, присутствующего во многих видах сырья в следовых количествах. Практически всегда в сырье содержится железо, из которого изготовлена аппаратура и которое может сильно отравлять металлы платиновой группы в катализаторах. Соединения фосфора являются сильными ядами; они попадают на катализатор из добавок к смазочным маслам, используемым в насосах, вентиляторах и других механизмах.

В реакторе с неподвижным слоем сильно адсорбирующийся яд обычно откладывается в первую очередь в начале слоя катализатора и во внешнем слое таблеток. Со временем яд рас-

пространяется в глубь таблеток и вдоль по слою катализатора. В промышленном реакторе с неподвижным слоем такое последовательное отравление обычно приводит к появлению аксиального температурного градиента. Зона наивысшей скорости экзотермической реакции должна медленно перемещаться вдоль слоя. За ее движением можно наблюдать по перемещению зоны максимальной температуры в трубчатом охлаждаемом реакторе или зоны с наивысшим температурным градиентом в адiabатическом реакторе. Чтобы скорость образования продуктов была постоянной, обычно медленное снижение активности компенсируют постепенным подъемом температуры реактора. Этот процесс приходится прерывать из-за достижения предельной температуры нагревания катализатора, аппаратных ограничений, ухудшения селективности или по ряду других причин.

6.7. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ

В промышленности используются самые различные реакции гидрирования — от крупнотоннажных непрерывных каталитических процессов переработки нефти (гл. 9), где сырьем служит сложнейшая смесь углеводородов, до малотоннажных периодических процессов получения лекарственных средств или продуктов тонкого органического синтеза, где необходимо очень точно проводить гидрирование относительно чистых реактантов. Чаще всего в качестве катализаторов используют различные формы никеля. В этих же целях применяют палладий, высокие активность и селективность которого вполне компенсируют более высокую стоимость. Оба этих металла легко растворяют водород в пространстве между атомами. Такие металлы, как железо, медь и платина, хуже поглощают водород и соответственно имеют более низкую каталитическую активность, чем никель и палладий. Водород легко диффундирует сквозь палладий и значительно труднее — сквозь никель. В промышленном процессе выделения водорода из газовых смесей используют палладиевые мембраны при повышенных температурах и давлении. Кристаллографически и другими методами доказано, что водород образует с палладием не твердый раствор, а две различные, вполне определенные фазы. При более низких парциальных давлениях водорода образуется α -фаза, при более высоких — β -фаза; в некоторых случаях обе фазы могут сосуществовать. Эти две фазы могут иметь разные каталитические свойства.

Соединения серы отравляют никель. В некоторых случаях никель или другие металлические катализаторы умышленно частично отравляют, например сероводородом. Это повышает селективность за счет некоторой потери активности или понижает начальную активность, что препятствует слишком быстрому об-

разованию кокса (разд. 6.5). Взаимосвязь между методами получения нанесенных металлических катализаторов, особенно никелевых и палладиевых, и их каталитическими свойствами обсуждается в статье [40]. В обзоре [41] описаны реакции гидрирования ароматических соединений, поступающих на каталитический крекинг, и рассмотрены равновесия и относительные скорости реакций. Литература по гидрированию приведена в приложении А4.

Если не учитывать нефтеперерабатывающую промышленность, то число процессов гидрирования, осуществляемое в промышленности в крупных масштабах, весьма невелико. Ниже рассмотрены три таких процесса.

6.7.1. ПИЩЕВЫЕ ЖИРЫ

Пищевые жиры являются триглицеридами жирных кислот, главным образом n - C_{18} , имеющих различную степень насыщенности. (Стеариновая кислота — насыщенная, олеиновая имеет одну двойную связь, линолевая — две двойные связи и линоленовая — три двойные связи.) Во всем мире такие жиры получают из различных природных продуктов. Наиболее важными источниками жиров служат соевые бобы, семена подсолнечника, рапса, хлопчатника, пальм и кокосовые орехи. Жиры, содержащие сильно ненасыщенные жирные кислоты, весьма подвержены аутоокислению, что портит их вкусовые качества, поэтому для повышения стабильности их желательна частично гидрировать. Гидрирование одновременно повышает их точки плавления. Эту операцию следует проводить селективно, поскольку для большинства продуктов желательна консистенция, соответствующая частично гидрированным жирам. Одновременно с гидрированием происходит миграция оставшихся двойных связей и *цис*—*транс*-изомеризация. Оба этих процесса влияют на консистенцию продукта.

Процесс гидрирования включает сложный комплекс реакций. Объясняется это отчасти тем, что природа исходных веществ весьма разнообразна, кроме того разные кислоты в одном триглицериде ведут себя независимо. Реакцию проводят с тщательно очищенными жирами, используя высокодисперсный нанесенный никелевый катализатор с удельной поверхностью от 50 до 100 м²/г или никель Ренея и очень чистый водород. Проводят гидрирование при 150—200°C и давлении 0,1—0,7 МПа. Все жиры даже после предварительной очистки содержат небольшие количества соединений серы и другие вещества, отравляющие катализатор, который приходится из-за этого часто менять. Никель обычно предварительно восстанавливают, стабилизируют гидрированным жиром и продают в виде гранул или

хлопьев, которые иногда называют хлопьями Руферта. В большинстве случаев процесс проводят периодически в автоклаве с перемешиванием отдельными порциями в соответствии с природой исходных веществ и желаемыми характеристиками продуктов. Иногда осуществляют непрерывный процесс, используя линию из нескольких перемешиваемых емкостей.

Особенность этого процесса состоит в том, что его лучше проводить при сильном диффузионном торможении по отношению к водороду. Это достигается оптимальной комбинацией таких условий, как низкое давление, умеренная подача водорода, высокая температура и большое содержание катализатора в смеси. Все это приводит к низкой концентрации растворенного водорода на поверхности катализатора и предотвращает слишком глубокое гидрирование. Однако при этом желательно, чтобы реакция не лимитировалась диффузией триглицерида в порах, что замедлило бы удаление частично гидрированных продуктов из катализатора. Поэтому в катализаторе не должно быть очень узких пор. Если в реактор загружают крупные таблетки, то селективность процесса может снизиться.

Для гидрирования пищевых жиров используют также медные катализаторы, но в значительно меньших масштабах, чем никелевые, поскольку они менее активны и более чувствительны к отравлению. Кроме того, следы меди в продуктах катализированных реакций аутоокисления.

Обзор данных по гидрированию пищевых жиров приведен в работах [42—45].

6.7.2. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВ

После разделения продуктов крекинга углеводородов в этилене и других олефинах остаются небольшие количества ацетиленовых соединений. В некоторых случаях эти соединения выгодно выделять, в других — ацетилены и диены можно удалить селективным гидрированием на никелевом или палладиевом катализаторе. Ацетилены и диены адсорбируются настолько сильнее олефинов, что их можно селективно гидрировать вплоть до очень низких концентраций, почти не гидрируя олефины. Выбор катализатора зависит от природы сырья и от того, проводят ли удаление примесей до или после фракционирования продуктов. Крекинг осуществляют при атмосферном давлении, но затем давление повышают до 1,5 МПа, чтобы продукты можно было разделить; при этом же давлении проводят и гидрирование. Смесь продуктов крекинга нефти можно гидрировать до их разделения, но обычно сначала разделяют смесь на фракции, например C_2 , C_3 и C_4 . Из фракции C_3 обычно желательно удалить

ацетилены и аллен. Из фракции C_4 желательно селективно удалить ацетиленовые соединения, сохранив бутадиен.

Если концентрация ядов, содержащих серу, не превышает нескольких частей на миллион или если гидрирование проводят после фракционирования, то для удаления продуктов из этан-пропановой фракции газов крекинга обычно используют нанесенный палладиевый катализатор. В качестве примера можно назвать катализатор I.C.138-1, содержащий 0,04 % Pd на Al_2O_3 с удельной поверхностью 18 м²/г [46]. Обычно если процесс проводится при 60—70°C, концентрацию ацетилена можно понизить от начального значения порядка 5000 млн. долей до 5 млн. долей и при этом гидрировать этилен меньше чем на 1 %. Палладиевый катализатор более активен, чем никелевый, и существует опасность, что реакция выйдет из-под контроля, особенно при больших парциальных давлениях водорода и ацетилена, когда повышение температуры может привести к самоускоряющейся экзотермической реакции гидрирования олефинов. В этан-пропановой фракции продуктов крекинга концентрация водорода может достигать 30 мол. %, тогда как в нефти она обычно составляет 10—15 %. Если ацетилен необходимо удалить до фракционирования продуктов, обычно используют никелевый катализатор и в сырье добавляют небольшие количества сероводорода или меркаптана, чтобы подавить гидрирование этилена. Такое частичное отравление повышает селективность, но уменьшает активность. Поэтому температуру реакции приходится повышать до 200°C [47] (см. также разд. 6.8).

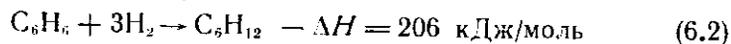
Кинетика этой реакции подробно изучена [48]. Имеются указания, что скорость реакции достигает максимума при 180—200°C, а при дальнейшем повышении температуры начинает снижаться (см. также разд. 3.3.3).

6.7.3. ЦИКЛОГЕКСАН

Около 95 % производимого циклогексана используются для производства адипиновой кислоты и капролактама — промежуточных продуктов, используемых для получения нейлона 66 и нейлона 6 соответственно. В США около 15 % циклогексана получают из конденсата природного газа, но основной его источник — это каталитическое гидрирование бензола. Процесс можно осуществлять непрерывно в паровой или жидкой фазе с никелевым, платиновым или палладиевым катализатором.

Температура и давление, при которых проводится реакция, зависят от типа катализатора. На Ni/Al_2O_3 процесс можно проводить при 150—200°C и давлении около 3 МПа, а на сульфиде

никеля или палладиевом катализаторе — при 450°C и 30 МПа. Реакция сильно экзотермична.



В одном из вариантов процесса (Institut Francais du Pétrole) высокая степень превращения достигается в жидкой фазе в реакторе с перемешиванием, причем для поддержания катализатора в суспендированном состоянии используется специальная система насосов. Если необходимая степень превращения в главном реакторе не достигается, то на выходе ставят небольшой реактор с неподвижным слоем.

При проведении сильноэкзотермической реакции в реакторе с неподвижным слоем катализатора для регулирования температуры обычно применяют охлаждение реактора и возврат части продуктов для разбавления подаваемого сырья. Таким путем уменьшают подъем температуры в начале слоя катализатора. Этот же метод применяют в жидкофазном процессе получения циклогексана, в котором используется несколько последовательно расположенных адиабатических емкостей. В парофазном процессе с применением катализатора из благородных металлов (Agco) теплота реакции расходуется на получение пара. В описанных процессах катализатор и условия реакции выбираются таким образом, чтобы ингибировать возможную реакцию изомеризации циклогексана в метилциклопентан. Степень превращения достигает почти 100 %.

6.8. СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Сульфидные катализаторы представляют особый интерес для осуществления реакций двух типов. При переработке сырья, содержащего соединения серы, металлические и оксидные катализаторы обычно превращаются в сульфиды или их поверхность покрывается хемосорбированными сульфидами. Важнейшая область применения таких катализаторов — гидрообессеривание (разд. 9.8). Лучшие результаты достигаются в том случае, когда катализатор переводят в сульфидную форму в регулируемых условиях, а не под действием соединений серы из реакционной смеси.

Сульфиды металлов проявляют также каталитическую активность в реакциях гидрирования и дегидрирования. Они значительно меньше, чем металлические катализаторы, закоксовываются, в результате чего в условиях практического осуществления реакции сульфид никеля, например, может оказаться более активным, чем металлический никелевый катализатор в гидрировании углеводородов. Кроме того, сульфиды более устойчивы к отравлению соединениями серы.

Активность металлического катализатора можно регулировать, добавляя к сырью небольшие количества сероводорода или других соединений серы. При этом снижается высокая начальная активность металлического катализатора (никеля или платины), которая может приводить к быстрой дезактивации в результате закоксовывания вследствие гидрогенолиза или других реакций. Стабильная активность катализатора устанавливается на более высоком уровне. В присутствии водорода сульфидирование катализатора обычно бывает обратимым. Если исключить влияние коксообразования, то сульфидные катализаторы обычно менее активны в гидрировании, чем наиболее активные металлические катализаторы. Поэтому для получения на них достаточной скорости реакций требуется более высокая температура. Однако сульфидная форма позволяет получить более высокую селективность. При селективном гидрировании ацетилена в присутствии этилена селективность никелевого катализатора повышается, если в реакционную смесь добавлять очень небольшие количества сероводорода (разд. 6.7.2).

Сульфидные катализаторы бифункциональны по своей природе, они обладают как гидрирующе-дегидрирующими, так и кислотными свойствами. Катализаторы этого типа и протекающие на них реакции подробно рассмотрены в монографиях [49, 50].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinfelt J. H., Prog. Solid State Chem., 10, 55 (1975); Sinfelt J. H., Adv. Catal., 23, 91 (1973); Catal. Rev., 3, 175 (1969).
2. Dowden D. A., Catalysis, 2, The Chemical Society, London, 1978, chap. 1, p. 1.
3. Burton J. J., Catal. Rev., 9, 209 (1974).
4. Boudart M., Adv. Catal., 20, 153 (1969).
5. Baetzold R. C., Adv. Catal., 25, 1 (1976).
6. Sinfelt J. H., Ann. Rev. Mater. Sci., 2, 641 (1972).
7. Sachtler W. M. H., Cat. Rev. Sci. Eng., 14, 193 (1976).
8. Sachtler W. M. H., van Santen R. A., Adv. Catal., 26, 69 (1977).
9. Ponc V., Cat. Rev. Sci. Eng., 11, 41 (1975).
10. Clarke J. K. A., Chem. Rev., 75, 291 (1975).
11. Sinfelt J. H., Cat. Rev. Sci. Eng., 9, 147 (1974).
12. Sinfelt J. H., Carter J. L., Yates D. J. C., J. Catal., 24, 283 (1972).
13. Burton J. J., Garten R. L., Advanced Materials in Catalysis, Academic, New York, 1977, p. 33.
14. Moss R. L., Whalley L., Adv. Catal., 22, 115 (1972).
15. Carneide A. D. O., Clarke J. K. A., Catal. Rev., 7, 213 (1973).
16. Boudart M., Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, The Chemical Society, London, 1977, p. 1.
17. Satterfield C. N., Iino H., Ind. Eng. Chem., Fundam., 7, 214 (1968).
18. Geus J. W. in G. C. Kucynski (ed.), Sintering and Catalysis, Plenum, New York, 1975, p. 29.
19. Wanke S. E., Flynn P. C., Catal. Rev. Sci. Eng., 12, 93 (1975).
20. Wynblatt P., Gjostein N. A., Prog. Solid State Chem., 9, 21 (1974).

21. Ehrburger P., Mahajan O. P., Walker P. L. Jr., J. Catal., 43, 61 (1976).
22. Wynblatt P., Ahn T. M., in G. C. Kusynski (ed.), Sintering and Catalysis, Plenum, New York, 1975, p. 83.
23. Flynn P. C., Wanke S. E., J. Catal., 37, 432 (1975).
24. Fiedorow R. M. J., Chahar B. S., Wanke S. E., J. Catal., 51, 193 (1978).
25. Fiedorow R. M. J., Wanke S. E., J. Catal., 43, 34 (1976).
26. McVicker G. B., Garten R. L., Baker R. T. K., J. Catal., 54, 129 (1978).
27. Bett J. A. S., Kinoshita K., Stonehart P., Catal., 41, 124 (1976).
28. Storch H. H., Jr., Golumbic K., Anderson R. B., The Fischer—Tropsch and Related Syntheses, Wiley, New York, 1951.
29. Gruber G., Adv. Chem. Ser., 146, 31 (1975).
30. Mills G. A., Stejffen F. W., Catal. Rev., 8, 159 (1973).
31. Rostrup-Nielsen J. R., Steam Reforming Catalysts, Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.
32. Baker R. T. K., Barber M. A., Harris P. S., Feates P. S., Waite R. J., J. Catal., 26, 51 (1972).
33. Baker R. T. K., Harris P. S. in P. L. Walker, Jr. and P. A. Thrower (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, 14, Dekker, New York, 1978.
34. Baker R. T. K., Harris P. S., Thomas R. B., Waite R. J., J. Catal., 30, 86 (1973).
35. Shultz J. F., Karn F. S., Anderson R. B., Hojer L. J. E., Fuel, 40, 181 (1961).
36. Ruston W. R., Warzee M., Hennaut J., Waty J., Carbon, 7, 47 (1969).
37. Hojer L. J. E., in P. H. Emmett (ed.), Catalysis, vol. 4, Reinhold, New York, 1956, p. 373.
38. Palmer H. B., Cullis C. F., in Walker P. L. Jr. (ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 1, Dekker, New York, 1965.
39. Мэкетт Е. В.—В. кн.: «Катализ. Вопросы теории и методы исследования».—М.: ИЛ, 1955, с. 100.
40. Morikawa K., Shirasaki T., Okuda M., Adv. Catal., 1969, 20, p. 98.
41. Gully A. J., Ballard W. P. in J. J. McKetta (ed.), Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. 7, Wiley, New York, 1963, p. 240.
42. Coenen J. W. E., J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 382 (1976).
43. Coenen J. W. E., Boerma H., Linsen B. G., De Vries B., Proceedings of the Third International Congress on Catalysis, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 1387.
44. Van der Plank P., Linsen B. G., van der Berg H. J., Proceedings of the Fifth European/Second International Symposium on Chem. React. Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1972, p. B6.
45. Albright L. F., Chem. Eng., Oct. 9, 1967, p. 249.
46. Oil Gas J., March 27, 1972.
47. Livingston J. Y., Chem. Eng. Prog., 69 (5), 65 (1973).
48. van Meerten R. Z. C., Coenen J. W. E., J. Catal., 37, 37 (1975).
49. Weisser O., Landa S., Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications, Pergamon, New York, 1973.
50. Mitchell P. C. H., Catalysis, vol. 1, The Chemical Society, London, 1977, chap. 6, p. 204.

КИСЛОТНЫЕ И ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В результате изучения реакций крекинга углеводородов выяснилось, что поверхности твердых тел могут иметь кислотные свойства. Состав продуктов, получаемых при крекинге на алюмосиликатах или глинах, обработанных кислотой, сильно отличается от продуктов термической реакции и во многом сходен с составом продуктов, которые получают в реакциях, катализируемых минеральными кислотами. Более того, было показано, что катализаторы крекинга можно титровать основаниями и что они дезактивируются при адсорбции щелочных ионов или оснований четвертичного аммония.

По аналогии с химией растворов предполагается, что для каталитической активности твердой кислоты прежде всего необходимо, чтобы в реакциях с углеводородами она могла образовывать ионы карбония, которые являются промежуточными комплексами в крекинге, полимеризации, изомеризации и других реакциях. Кислотные центры могут быть двух типов — брэнстедовского, передающие протон ненасыщенным углеводородам, и льюисовского, действующие как акцепторы электронов и отрывающие от углеводорода гидрид-ион. Многие методы измерения кислотности не позволяют различать центры этих двух типов и характеризуют лишь общую кислотность.

7.1. ПРИЧИНЫ ПОЯВЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ

Относительно того, какие структуры ответственны за появление кислотности и каталитической активности, существуют различные мнения. Кислотные свойства алюмосиликатов и других смешанных оксидных катализаторов можно объяснить в рамках теории Полинга. Если трехзарядный ион алюминия замещает четырехзарядный ион кремния в силикатной структуре, состоящей из кремний-кислородных тетраэдров, то возникает избыточный отрицательный заряд, который должен компенсироваться катионом или протоном. Протон может образовываться в результате диссоциации молекулы воды, одновременно на атоме алюминия появляется гидроксильная группа.

Таким образом в структуре, содержащей тетраэдрические ионы кремния и алюминия, возникает бренстедовский кислотный центр.

При нагревании конституционная вода удаляется и бренстедовский центр превращается в льюисовский, как это показано на рис. 7.1. Часть ионов решетки переходит в трехкоординированное состояние. Описанный процесс обратим: при нагревании в присутствии воды льюисовский центр может снова превра-

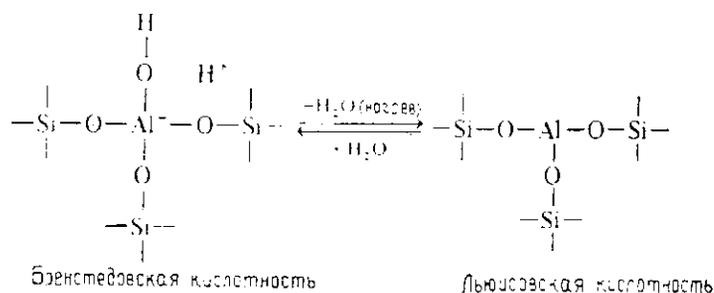
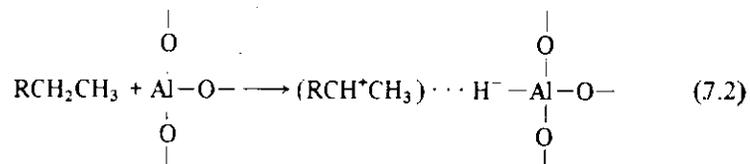
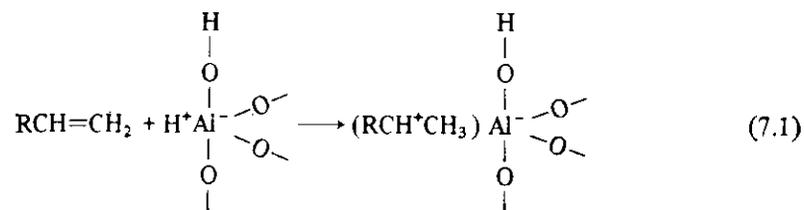


Рис. 7.1. Постулируемые структуры бренстедовских и льюисовских центров в алюмосиликате.

щаться в бренстедовский. Электрофильный атом алюминия может реагировать с углеводородами, образуя адсорбированный ион карбония, как это показано ниже для кислотных центров двух типов:



Аналогичным образом можно объяснить кислотность и других смешанных оксидов, содержащих ионы металлов разной

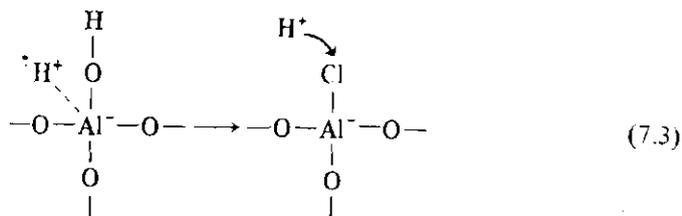
зарядности ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$). Даже если катионы имеют одинаковые заряды, как, например, в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, может наблюдаться кислотность, которую можно объяснить различием в электроотрицательности разных металлов. В большинстве случаев каталитическая активность связана, по-видимому, с бренстедовской кислотностью. Однако значение бренстедовских и льюисовских центров в различных кислотных каталитических реакциях еще далеко не выяснено. Это объясняется главным образом тем, что в условиях реакции трудно провести различие между центрами двух типов (разд. 7.5). Однако несомненно, что удаление воды или ее введение в структуру оказывает большое влияние на кислотность и активность кислотных катализаторов.

В аморфных алюмосиликатах максимум кислотности и активности обычно наблюдается при атомном отношении Al/Si меньше единицы (см. разд. 7.5 и рис. 7.7). Это можно объяснить следующим: для появления кислотных свойств необходимо образование связей $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$, число которых растет при избытке кремнезема, тогда как образование связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ нежелательно. При данном отношении Al/Si активность может сильно зависеть от особенностей методики приготовления катализатора. Оксид алюминия значительно дороже кремнезема, поэтому избыток последнего экономически выгоден.

Чистый кремнезем не обладает ни кислотными, ни основными свойствами, хотя из-за присутствия примесей промышленные образцы могут иметь небольшую кислотность. По концентрации кислотных центров оксид алюминия сравним с алюмосиликатами, но в оксиде алюминия эти центры значительно слабее и их свойства зависят от структурных изменений, происходящих при нагревании (гл. 4 и разд. 7.4). Продажный оксид алюминия часто содержит посторонние ионы, попадающие в него из растворов в процессе производства; кроме того, при получении катализатора в оксидно-алюминиевый носитель могут попасть различные анионы и катионы, которые плохо отмываются водой.

Кислотную силу центров, содержащихся в оксиде алюминия, можно повысить, введя в него ионы хлора или фтора. Увеличение силы кислотных центров не сопровождается изменением их числа. Непосредственная обработка раствором кислоты может привести к частичному растворению или другим нежелательным изменениям структуры оксида алюминия. Поэтому оксид обрабатывают при повышенной температуре парами галогенорганического соединения. При разложении такого соединения образуются разбавленные пары кислоты, которые адсорбируются на оксиде алюминия. Чтобы повысить силу кислотных центров, ок-

сид алюминия пропитывают раствором NH_4F или другой соли и затем прокачивают. Этим методом можно ввести в структуру несколько процентов фтора. Галоген замещает на поверхности гидроксильную группу и благодаря большему сродству к электрону увеличивает кислотность оставшегося на поверхности водорода:



Некоторые вещества обладают как кислотными, так и основными свойствами и в определенных условиях могут действовать как бифункциональные кислотно-основные катализаторы. Многие образцы оксида алюминия содержат небольшие количества натрия и, следовательно, могут иметь и кислотные, и основные центры. Хотя роль ионов натрия еще далеко не выяснена, в их присутствии повышается термостабильность образцов оксида алюминия и улучшаются каталитические свойства по отношению к некоторым реакциям.

7.2. СИЛА КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ

Кислотную силу твердого тела можно определить по его способности превращать адсорбированные на нем нейтральные органические основания в сопряженные кислотные формы. Такое превращение происходит в результате переноса протона от брэнстедовского кислотного центра к адсорбированному основанию или при переходе электронной пары от адсорбированной молекулы на льюисовский кислотный центр с образованием кислотного продукта присоединения. Силу кислотности можно выразить через функцию кислотности Гаммета H_0 :

$$H_0 = pK_a + \log ([B]/[BH^+]) \quad (7.4)$$

$$H_0 = pK_a + \log ([B]/[AB]) \quad (7.5)$$

где K_a — константа диссоциации кислоты; $pK_a = -\log K_a$; $[B]$ и $[BH^+]$ — концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты; $[AB]$ — концентрация кислотного продукта присоединения при адсорбции B на льюисовском центре.

Многие вещества в нейтральной и сопряженной кислотной формах окрашены в различный цвет и могут служить *цветными индикаторами*. Если такое вещество при адсорбции окрашивается в цвет кислотной формы, следовательно, по крайней мере часть центров на поверхности имеют величину H_0 , меньшую или равную величине pK_a индикатора. Чем ниже значение H_0 , тем больше кислотная сила поверхности. Образцы твердого порошка, суспендированные в инертной неводной жидкости, можно испытать с помощью серии индикаторов в нейтральной форме, каждый из которых меняет цвет при своем значении pK_a . Таким образом можно приблизительно определить силу кислотности в пределах от +4 (очень слабая) до -8 (очень сильная). Приведем некоторые типичные индикаторы и концентрации водных растворов H_2SO_4 , сила кислотности которых соответствует pK_a этих индикаторов: *n*-диметиламиноазобензол (метилвый желтый) +3,3 ($3 \cdot 10^{-4}$ % H_2SO_4); дицинамальацетон -3,0 (48 % H_2SO_4); антрахинон -8,2 (90 % H_2SO_4) [1].

Описанный метод имеет ряд недостатков. При проведении таких определений необходимо полностью исключить присутствие воды, поскольку вода может реагировать с поверхностью и менять характер ее кислотности. Для установления равновесия может потребоваться продолжительное время, иногда даже несколько дней. Измерения проводятся в условиях, сильно отличающихся от условий проведения реакции. Для определения конечной точки титрования темных или ярко окрашенных твердых веществ применяют другую методику, в некоторых случаях более точную. Определяют при помощи спектрофотометра изменение в спектре индикатора при его адсорбции в кислотной форме.

Другой мерой силы кислотности может служить количество газообразного основания (аммиака, пиридина или хинолина), адсорбированного в определенных условиях при высоких температурах. Преимущество этого метода состоит в том, что катализатор изучают в условиях, близких к условиям проведения реакций. В этих целях чаще всего используют аммиак. Можно сравнивать катализаторы по количеству аммиака, адсорбированного при температурах от 150 до 500°C. Чтобы исключить физическую адсорбцию, минимальная температура должна составлять примерно 150°C. По инфракрасным спектрам можно различить брэнстедовские и льюисовские кислотные центры. Например, пиридин может образовать при адсорбции ион пиридиния или адсорбироваться в результате образования координационной связи. В табл. 7.1 указана сила кислотности некоторых твердых веществ, определенная индикаторным методом [1].

Таблица 7.1. Сила кислотных центров некоторых катализаторов [1, стр. 16]

Катализаторы	H_0	Катализаторы	H_0
Исходный каолинит	-3,0 ~ -5,6	NiSO ₄ ·xH ₂ O, прокаленный при 350°C	+6,8 ~ -3,0
Водородный каолинит	-5,6 ~ -8,2	NiSO ₄ ·xH ₂ O, прокаленный при 460°C	+6,8 ~ +1,5
Исходный монтмориллонит	+1,5 ~ -3,0	ZnS, прокаленный при 300°C	+6,8 ~ +4,0
Водородный монтмориллонит	-5,6 ~ -8,2	ZnS, прокаленный при 500°C	+6,8 ~ +3,3
Алюмосиликат Al ₂ O ₃ ·V ₂ O ₃	< -8,2	ZnO, прокаленный при 300°C	+6,8 ~ +3,3
Магнийсиликат	< -8,2	TiO ₂ , прокаленный при 400°C	+6,8 ~ +1,5
1,0 ммоль/г P ₂ O ₅ /SiO ₂	+1,5 ~ -3,0		
1,0 ммоль/г H ₃ PO ₄ /SiO ₂	+1,5 ~ -3,0		
1,0 ммоль/г H ₂ SO ₄ /SiO ₂	-3,6 ~ -8,2		
	< -8,2		

7.3. КОЛИЧЕСТВО КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ

Чтобы определить концентрацию кислотных центров, порошок катализатора суспендируют в инертном неводном растворителе, например бензоле, и титруют основанием в присутствии индикатора. Вещество, используемое для титрования, должно быть более сильным основанием, чем индикатор. Часто в этих целях используют *n*-бутиламин, $pK \sim +10$. Добавленное в раствор основание адсорбируется на наиболее сильные кислотные центры и замещает на поверхности молекулы индикатора. Когда значительная часть индикатора окажется вытесненной с поверхности, цвет раствора изменится. В точке эквивалентности $[B]/[BH^+] \approx 1$. Если, например, pK_a индикатора равно +3,3, изменение цвета произойдет при добавлении основания в количестве, эквивалентном числу кислотных центров с $H_0 \leq +3,3$. Титрованием амином с различными индикаторами можно определить количество кислотных центров, сила которых превышает соответствующие величины pK_a ($=H_0$). Как и при определении силы кислотности, этот метод даст сумму бренстедовских и льюисовских центров.

Описанный метод неприменим к цеолитным катализаторам, имеющим такие узкие поры, что в них не могут проникнуть молекулы индикаторов. Этот вопрос пока не изучен подробно, но, по-видимому, молекулы индикаторов могут проникать в поры только наиболее широкопористых цеолитов типа Y и, возможно, некоторых образцов морденита, подвергнутых кислотной обработке (табл. 7.2 и 7.3).

Разработано несколько методов, позволяющих определять отдельно только бренстедовскую или только льюисовскую кислотность, но надежность некоторых из этих методов вызывает

сомнение. В работе [2] показано, что так называемые H_n -индикаторы, состоящие из различных ароматических спиртов, взаимодействуют только с протонными кислотами. Эти индикаторы применяют таким же образом, как и H_0 -индикаторы. По-видимому, надежнее всего определять природу кислотных центров, изучая ИК-спектры адсорбированных молекул аммиака или пиридина, поскольку спектры координационно связанной молекулы, например, пиридина и иона пиридиния, образующегося при переходе протона с бренстедовского центра, различаются весьма сильно. Однако в условиях проведения реакции соотношение между количеством льюисовских и бренстедовских кислотных центров может сильно отличаться от наблюдаемого при изучении спектров, особенно если различаются не только температуры, но и концентрации паров воды. Более подробно методы изучения кислотности катализаторов описаны в обзорах [3—5].

7.4. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

На рис. 7.2 показана зависимость числа кислотных центров от их силы, определенная методом аминного титрования для трех катализаторов крекинга в кипящем слое [6]. Вертикаль-

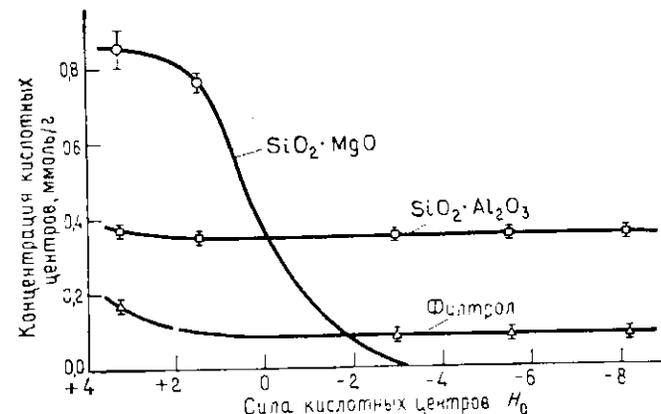


Рис. 7.2. Распределение кислотных центров по их силе для трех твердых кислот [6].

ные линии показывают, насколько точно определен титр. Катализаторы предварительно были прокалены при 550°C. Промышленный катализатор крекинга филтрол SR приготовлен на основе глины. В алюмосиликате и филтроле почти все кислотные центры очень сильные — с $H_0 \leq -8,2$. В магнийсиликате

концентрация центров в расчете на грамм катализатора наибольшая, но их H_0 не превышает -3 .

На рис. 7.3 [6] приведена аналогичная зависимость для трех природных глин, высушенных в течение 16 ч при 120°C . Эти

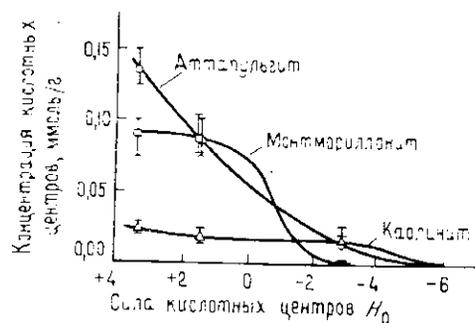


Рис. 7.3. Распределение кислотных центров по их силе для трех природных глин [6].

глины состоят из оксидов кремния и алюминия и служат основой для получения катализаторов крекинга. Они имеют меньшую кислотность как по силе, так и по концентрации центров, чем синтетический алюмосиликат. Современные катализаторы крекинга обычно содержат несколько процентов центров синтетического цеолита в алюмосиликатной матрице. Рис. 7.4 демонстрирует, что цеолит типа Y, который часто используют для получения катализаторов, в H^+ -, Ca^{2+} - и La^{3+} -формах имеет высо-

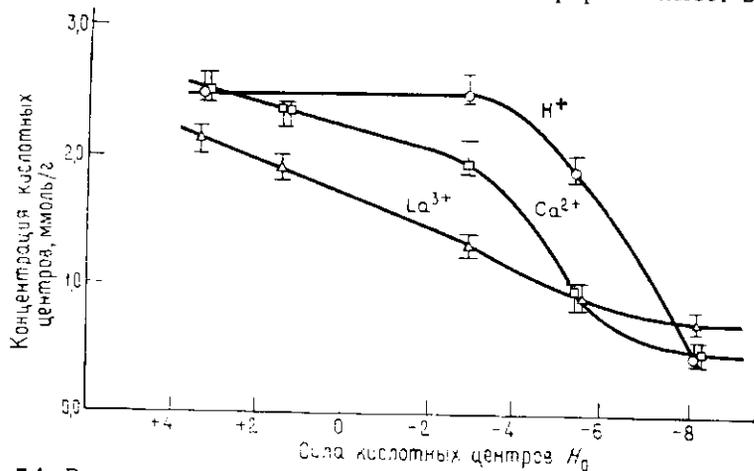


Рис. 7.4. Распределение кислотных центров по их силе для синтетического цеолита типа Y в трех ионообменных формах [1, стр. 90].

кую концентрацию сильных кислотных центров [1, стр. 90].

Кислотные свойства алюмосиликатов сильно зависят от соотношения Al/Si, метода получения, температуры дегидратации и обработки паром. Получены многочисленные данные, показывающие соотношение между различными типами обработки,

кислотными свойствами и каталитической активностью; причем большинство таких зависимостей установлено эмпирическим методом.

Рис. 7.5 [1, стр. 58] показывает число кислотных центров разной силы для чистого оксида алюминия, полученного из изо-

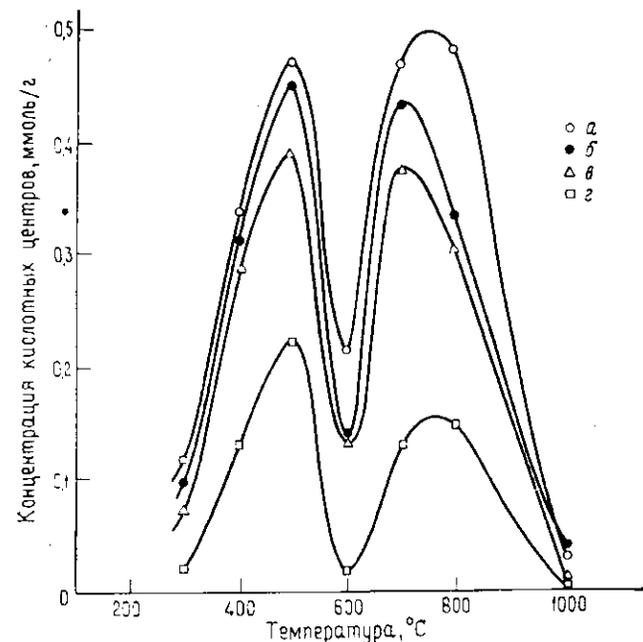


Рис. 7.5. Зависимость числа кислотных центров разной силы на Al_2O_3 от температуры прокалывания [1, стр. 46].

Сила кислотных центров H_0 : а) $\leq 3,3$, б) $\leq 1,5$, в) $\leq -3,0$, г) $\leq -5,6$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, Al_2O_3 имеет следующий фазовый состав: $450-500^\circ\text{C}$, плохо окристаллизованный $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 600°C , высококристаллический $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 800°C , $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 1000°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

пропилата алюминия, прокаленного при различных температурах. На полученной кривой наблюдаются два максимума кислотности: при температурах прокалывания 500 и 800°C . Рентгеноструктурный анализ показал, что при $450-500^\circ\text{C}$ в образце присутствует плохо окристаллизованная фаза η -оксида алюминия, кристаллическость которой увеличивается после прокалывания при 600°C . В результате прокалывания при 800°C образуется смесь η - и θ -фаз, которая при 1000°C превращается в α -форму. По общему числу кислотных центров оксид алюминия сравним с алюмосиликатом (рис. 7.2). Аналогичный вывод был сделан при изучении кислотности оксида алюминия другими

методами, например по хемосорбции аммиака и органических оснований из газовой фазы. Однако сила кислотных центров в оксиде алюминия ниже, и в нем, по-видимому, вне зависимости от температуры прокаливания отсутствуют брэнстедовские центры.

В отличие от описанного выше чистого оксида алюминия (рис. 7.5) в промышленном образце оксида, прокаленном при 500°C , обнаружено $0,287$ ммоль/г кислотных центров с $H_0 \leq +1,5$ и не обнаружены центры с $H_0 \leq -5,6$ [1, стр. 58]. Эти и другие подобные наблюдения говорят о существенном различии в кислотных свойствах различных образцов оксида алюминия даже после прокаливания при одинаковых температурах. Это очень важное обстоятельство, поскольку оксид алюминия широко используется в качестве носителя катализаторов. В катализаторах риформинга $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оксид алюминия должен обладать кислотностью, и при производстве этих катализаторов можно не жалеть усилий для получения плохо окристаллизованной η -фазы. Следует строго следить, чтобы при регенерации этого катализатора температура не поднималась выше 500°C , иначе оксид алюминия потеряет кислотность.

Обычные сульфаты и фосфаты металлов не относятся к числу кислотных соединений, но после прогревания они приобретают небольшую кислотность и каталитическую активность. Каталитическая активность может также появиться после облечения и других операций, создающих дефекты в кристаллах. У сульфата никеля максимальная кислотность и каталитическая активность наблюдаются после прокаливания при 375°C . Появление кислотности связано с постепенным удалением конституционной воды, и максимум активности соответствует составу $0,5$ моль H_2O /моль NiSO_4 . Эти свойства присущи самому веществу и не зависят от наличия примесей. Интерес к сульфатам металлов объясняется тем, что в них можно в широких пределах варьировать силу и концентрацию кислотных центров. Каталитические свойства этих соединений описаны в обзоре [7]. По концентрации кислотных центров на единицу поверхности они сопоставимы с другими кислотными катализаторами, но сила кислотных центров в сульфатах меньше, чем в алюмосиликатах.

Фосфаты металлов можно использовать для ускорения полимеризации олефинов в процессе получения полимеров с малой молекулярной массой. По кислотности фосфаты не сильно отличаются от сульфатов. Оксиды цинка и титана обладают слабой кислотностью, но при их получении из хлоридов могут образоваться очень сильные кислотные центры, количество которых зависит от условий прокаливания. Некоторой кислотностью обладают такие соединения, как Cr_2O_3 , MoO_3 и ZnS .

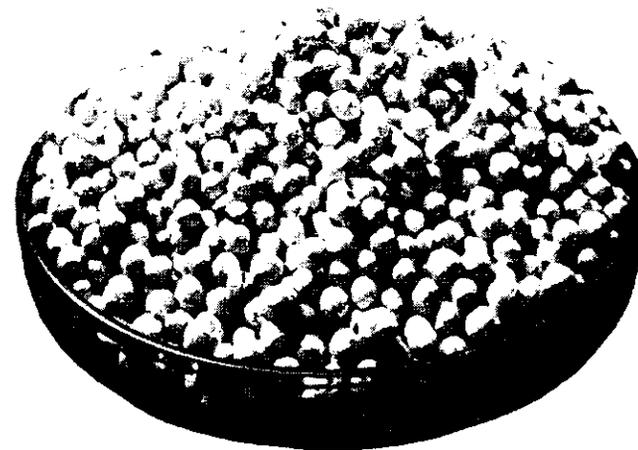


Рис. 7.6. Фосфорная кислота, нанесенная на глинистый катализатор (с разрешения United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.).

Неорганические кислоты можно *закрепить*, т. е. нанести, на инертном носителе, например на диатомитовой земле или силикагеле. Сила кислот убывает в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$. Закрепленная фосфорная кислота используется как катализатор полимеризации для получения продукта с низкой молекулярной массой, например для превращения получаемой при перегонке фракции, содержащей олефины C_3 и C_4 , в бензин. Такой процесс применяется с 1930 г. Обычно он проводится при 200 — 230°C и давлении 3 — 7 МПа в присутствии 100 — 115 %-ной фосфорной кислоты, содержащей избыток растворенного P_2O_5 , которая в этих условиях представляет собой вязкую жидкость. Свойства катализатора сильно зависят от концентрации кислоты, и для поддержания концентрации на нужном уровне к сырью добавляют воду. Этот процесс описан в обзорах [8—10]. На рис. 7.6 представлена фотография промышленного катализатора, предназначенного для этого процесса. Его можно также использовать для гидратации олефинов.

7.5. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КИСЛОТНОСТЬЮ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Авторы многих работ обнаружили корреляцию между каталитической активностью и общим числом кислотных центров, измеренным бутиламинным титрованием. Например, на рис. 7.7 [11] показана линейная зависимость между числом кислотных центров с $H_0 \leq +3,3$ и активностью в полимеризации пропилена

при 200°C для серии алюмосиликатных катализаторов. Максимальная кислотность наблюдается при содержании 10,3 % Al_2O_3 , тогда как катализатор, содержащий 25,1 % Al_2O_3 , менее активен и имеет меньшую кислотность, возможно, из-за уменьшения числа связей $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ (разд. 7.1). Аналогично с увеличением числа кислотных центров растет активность в разложении кумола, но в этом случае корреляция нелинейная. В алюмосиликатах практически все кислотные центры имеют

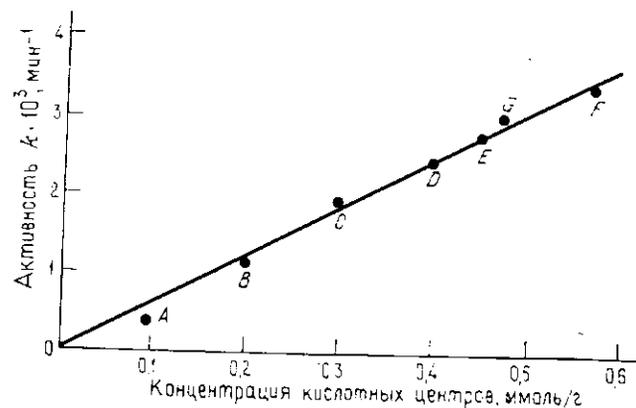


Рис. 7.7. Зависимость активности серии катализаторов полимеризации этилена от концентрации кислотных центров [11].

Катализатор	A	B	C	D	E	F	G
Al_2O_3 , %	0,12	0,32	1,04	2,05	3,56	10,3	25,1

большую силу. Хорошая корреляция наблюдается также между кислотностью оксида алюминия, измеренной по адсорбции аммиака или пиридина, и активностью в полимеризации этилена или пропилена. Значительно труднее установить корреляцию в том случае, когда число или сила кислотных центров изменяется в результате изменения природы катализатора, например при сравнении алюмосиликатов и магнийсиликатов.

По-видимому, для ускорения каждой реакции требуются кислотные центры определенной силы. Опыты по селективному отравлению катализатора показали, что полимеризация пропилена при 100°C пропорциональна числу кислотных центров сульфата никеля $H_0 \leq +1,5$. В результате изучения других катализаторов выяснилось, что для осуществления реакции требуются центры с такой же или большей силой независимо от типа катализатора. Обработка алюмосиликата ацетатом калия нейтрализует самые сильные кислотные центры и подавляет реакцию крекинга. Однако титрование бутиламином показывает, что катализатор при этом еще обладает кислот-

ностью. Авторы работы [12] изучили реакцию дегидратации бутанола и скелетной изомеризации диметилбутена-3,3 и циклогексена на оксиде алюминия с различной степенью отравления. Дегидратация бутанола происходит на более слабых центрах, чем превращение олефинов. Для дегидратации необходимо 10^{14} активных центров на 1 см^2 поверхности, тогда как превращение циклогексена происходит при концентрации активных центров $10^{13}/\text{см}^2$. Состав образующихся продуктов также зависит от силы кислотных центров. Слишком сильные центры могут приводить к нежелательным побочным реакциям или замедлять реакцию в результате прочной адсорбции реагентов или продуктов реакции. Очень сильная кислотность увеличивает скорость образования кокса.

Преднамеренное или самопроизвольное постепенное отравление катализатора делает его неактивным сначала для реакций, требующих наиболее сильных кислотных центров, а затем постепенно и для реакций, протекающих на более слабых центрах. Постепенное отравление алюмосиликата пиридином позволило установить, что для перечисленных ниже реакций сила необходимых кислотных центров должна увеличиваться в указанном порядке [1, стр. 139]: 1) дегидратации *трет*-бутанола в бутены; 2) деполимеризация динизобутилена в бутены; 3) миграция двойной связи и *цис-транс*-изомеризация *n*-бутенов; 4) дезалкилирование *трет*-бутилбензола (крекинг); 5) скелетная изомеризация изобутилена в *n*-бутены.

При постепенном накоплении в катализаторе как ядов, так и углеродистых отложений указанная последовательность сохраняется; первыми перестают идти реакции, требующие наиболее сильные центры. Для диспропорционирования толуола в бензол и ксилол необходимы очень сильные кислотные центры. При пропускании диметилнафталина над кислотным цеолитным катализатором сначала происходит диспропорционирование. Постепенно эта реакция прекращается и основной реакцией становится изомеризация, а затем и ее активность уменьшается.

Закономерности превращения углеводородов можно также сформулировать, сопоставляя относительные стабильности различных ионов карбония, определенных при изучении действия неорганических кислот и lyonсовских кислот в растворах. В гомологических рядах реакционная способность увеличивается с ростом молекулярной массы. Например, в ряду парафинов при одинаковой силе кислоты и одинаковых условиях *n*-бутан подвергается только изомеризации, *n*-гексан наряду с изомеризацией вступает и в другие реакции, а *n*-гептан уже в значительной степени подвергается крекингу.

Во многих работах сообщается о наличии корреляции между каталитической активностью и числом центров определенного

типа. Например, активность алюмосиликатных катализаторов в полимеризации пропилена или изобутилена и в крекинге кумола хорошо согласуется с числом брэнстедовских кислотных центров [1, стр. 142—160]. Некоторые реакции изомеризации коррелируют с числом льюисовских кислотных центров. При изучении активности алюмосиликатных катализаторов сначала считали, что максимальная активность соответствует составу с атомным отношением Al/Si равным 1, однако позднее выяснилось, что для многих реакций максимальная активность наблюдается при содержании оксида алюминия около 10—30 %, что соответствует атомному отношению Al/Si значительно меньше единицы. При содержании Al₂O₃ около 20 % наблюдается максимальная концентрация брэнстедовских центров, поэтому максимальная активность в этой области составов может указывать на то, что реакция протекает на таких центрах.

Изучение различных реакций превращения углеводородов показывает, однако, что поведение катализатора определяется не только наличием кислотных центров того или иного типа. На так называемых кислотных катализаторах основные центры также могут катализировать реакции по бифункциональному механизму. Некоторые цеолиты с относительно слабой кислотностью проявляют высокую активность, однако в этом случае состав продуктов аналогичен составу продуктов реакции, протекающей через незаряженные свободные радикалы. Для нескольких реакций максимум активности наблюдается после прокаливания катализатора при промежуточной температуре 500—700°C; возможно, при этом достигается оптимальное соотношение между льюисовскими и брэнстедовскими центрами.

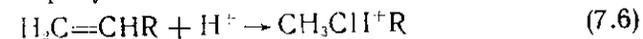
Более подробно корреляции между кислотно-основными свойствами и активностью и селективностью катализаторов обсуждаются в книге Танабе [1]. Кроме того, имеются обзоры, посвященные катализаторам крекинга [13, 14], физическим свойствам и спеканиям катализаторов [15]. Реакции углеводородов, катализируемые основаниями, обсуждаются в обзорах [16—18], причем в последнем обзоре особое внимание уделяется не щелочным оксидам, а металлическим натрию и калию.

7.6. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

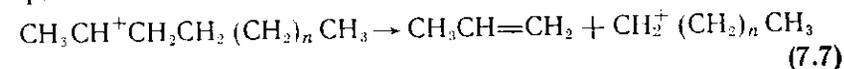
В процессе каталитического крекинга осуществляется сложный комплекс химических реакций и многие первичные продукты подвергаются дальнейшим превращениям. Эти реакции можно описать в рамках карбонийной теории, предложенной первоначально Уитмором для некоторых реакций углеводородов в растворе. Позднее эта теория была использована рядом

исследователей [19—21] при изучении каталитического крекинга, см., например, [13, 19—22].

Ион карбония может образоваться различными способами; простейший из них — присоединение протона от брэнстедовского центра к олефину:



Образовавшийся ион может вступать в различные реакции скелетной изомеризации, крекинга и обмена водорода. Обратный отрыв протона может приводить к перемещению двойной связи. Наблюдаемое распределение продуктов показывает, что достаточно большой ион карбония, образовавшийся из парафина, подвергается расщеплению (крекингу) в β-положении. Например,



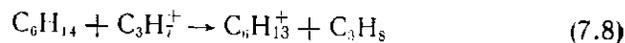
Образовавшийся ион карбония быстро изомеризуется в более стабильную форму. Согласно этому механизму, из парафинов не должны образовываться углеводороды C₁ или C₂, что в общем соответствует экспериментальным результатам. В результате крекинга парафин превращается в парафин и олефин с меньшим размером молекул. Олефин в свою очередь может крекироваться дальше и давать два олефина с еще меньшими молекулами.

Сырье для промышленного реактора каталитического крекинга может содержать смесь парафинов, нафтенов, алкилароматических и более сложных молекул. После реактора в цикл возвращается смесь со значительным содержанием олефинов и повышенным содержанием ароматических соединений. На алюмосиликатах и РЗЭНХ-катализаторах, содержащих цеолит типа X в смешанной редкоземельно-водородной форме (разд. 7.7.6), реакционная способность углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле уменьшается в следующем ряду: олефины; алкилбензолы с боковой цепью C₃ или длиннее (боковая цепь удаляется с образованием бензола и соответствующего олефина); нафтены (разрыв кольца и образование сложных продуктов); полиметилароматические производные; парафины; незамещенные ароматические углеводороды (эти соединения очень стабильны и практически не подвергаются крекингу).

С увеличением молекулярной массы скорость крекинга возрастает. Особенно она велика для соединений с третичным углеродным атомом и для таких молекул, в которых к ароматическому кольцу присоединена достаточно длинная боковая цепь.

Некоторые термодинамически возможные реакции в сколь угодно заметной степени в процессе крекинга не происходят. К их числу относятся дегидрирование парафинов в олефины, дегидрирование нафтен в ароматические соединения, дегидроциклизация парафинов в циклические соединения, изомеризация насыщенных углеводородов (парафинов и нафтен) и разложение углеводородов до углерода и водорода или до метана.

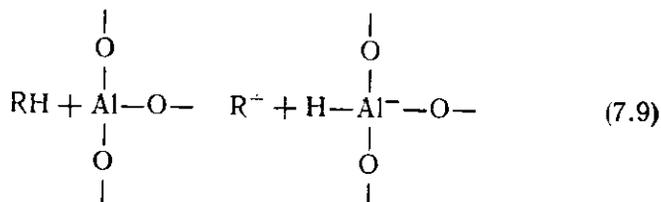
Некоторые вторичные реакции также могут иметь большое значение. Изомеризация двойной связи в олефинах происходит так быстро, что продукты находятся в химическом равновесии относительно этой реакции. Так же быстро может происходить переход (обмен) водорода между молекулами. Примером такой реакции может служить реакция



Обмен водорода особенно важен, поскольку он может привести к сопряжениям реакций. Например, в реакции (7.8) образуется ион карбония исходного реагента и одновременно стабилизируется от дальнейшего крекинга молекула с меньшим числом углеродных атомов. Особенно быстро водород передается к третичным олефинам, которые при этом превращаются в соответствующие изопарафины. В продуктах промышленного каталитического крекинга отношение изопарафинов к *n*-парафинам может превышать равновесное при температуре реакции. Это благоприятный результат, поскольку изопарафины имеют высокое октановое число.

Ароматические соединения могут образовываться в результате димеризации олефинов и циклизации диолефинов. Адсорбированные ароматические углеводороды и продукты полимеризации и конденсации олефинов, по-видимому, являются предшественниками кокса.

Первичное образование иона карбония, по-видимому, лимитирует скорость всей последовательности реакций. В присутствии олефина эта стадия может протекать по уравнению (7.8). Если же в реакции участвует только парафин, то он может реагировать с lyonсовым кислотным центром как слабое lyonсовое основание

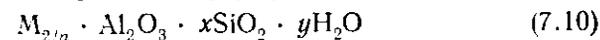


В промышленных условиях инициирование реакции происходит, вероятно, в результате присоединения протона от брестедовского центра к олефину, который присутствует в сырье или легко может образоваться вследствие термического разложения. Авторы работы [24] показали, что крекинг бутана на водородной форме морденита ускоряется при добавлении всего 0,001% олефина (бутена). Некоторые данные опытов по изотопному обмену указывают на то, что действительным источником протона служит необратимо адсорбированный ион карбония, а не сам твердый катализатор. С позиций карбонийионной теории можно описать механизмы алкилирования, изомеризации, полимеризации и циклизации [22, 23].

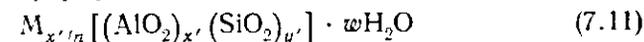
7.7. ЦЕОЛИТЫ

Цеолитами называют кристаллические водные алюмосиликаты, в кристаллах которых при дегидратации освобождается регулярная система каналов и полостей диаметром около 0,3—1,0 нм. Размеры каналов зависят прежде всего от типа кристаллической структуры цеолита, а также от присутствия катионов и характера обработки. Последние два десятилетия широкий интерес привлекает использование цеолитов в качестве катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в различных реакциях кислотного катализа. В большинстве случаев особая селективность цеолитов связана с наличием системы очень узких пор, благодаря которым в частицу катализатора могут проникать только определенные молекулы или только часть продуктов может из нее выходить.

Цеолиты имеют сложную структуру. Тетраэдры SiO_4 и AlO_4 образуют трехмерный каркас. В центре каждого тетраэдра расположен атом кремния или алюминия; каждый атом кислорода принадлежит двум соседним тетраэдрам и соединяет их. Тетраэдры соединяются в различные структуры и содержат кремний и алюминий в разных соотношениях. Состав цеолитов можно представить эмпирической формулой



или структурной формулой



где в квадратных скобках показан состав элементарной кристаллографической ячейки. Катион металла с зарядом *n* нейтрализует заряд каркаса, так как на каждый тетраэдр AlO_4 приходится общий заряд —1. Доступ в каналы ограничен окнами, образованными кольцами из атомов кислорода, входящих в со-

единенные между собой тетраэдры. В кольцо может входить 4, 5, 6, 8, 10 или 12 атомов кислорода. Самые большие окна имеют фожазиты (цеолиты типа X и Y) и морденит, представляющие наибольший интерес в качестве катализаторов, а также цеолиты типа L и Q (табл. 7.2). Цеолиты обычно синтезируют в присутствии ионов натрия, которые впоследствии могут быть замещены на другие катионы или ионы водорода. Известны по крайней мере 34 типа природных цеолитов и свыше 100 типов синтетических. Число статей и патентов по цеолитам растет экспоненциально и к 1980 г. значительно превысило 10 000. Некоторые сведения об указанной литературе даны в конце этого раздела.

Классификация и номенклатура цеолитов до сих пор подвергаются изменениям и уточнениям [25, стр. 27]. В некоторых случаях недостаточно точная характеристика цеолитов привела к ошибочной классификации. Синтетическим цеолитам обычно присваивают название природного аналога, если таковой имеется; в частности, именно так именуют синтетические аналоги морденита. Новые синтетические цеолиты обычно обозначают буквами или группами букв, которые им присвоил первооткрыватель, например цеолиты A, X, Y, Q и ZSM. Цеолиты типа X и Y имеют структуру природного фожазита, и их часто называют цеолитами *типа фожазита*. Иногда цеолиты делят на семь групп, в каждую из которых входят цеолиты, структура которых построена из одинаковых структурных единиц. В исходных синтезированных цеолитах атомное отношение Si/Al меняется от 1 до 5*. Это отношение не может быть меньше 1, поскольку связи Al—O—Al не образуются. Из некоторых цеолитов можно селективно удалить алюминий. Например, из морденита с исходным соотношением Si/Al, равным 5, можно получить стабильную структуру со значительно более высоким соотношением кремния и алюминия. В сборнике [26] описаны свойства цеолитов, содержащих калий.

Цеолиты применяются на практике в самых различных целях. Благодаря наличию в цеолитах системы узких пор на них можно проводить так называемое *молекулярно-ситовое* адсорбционное разделение веществ, основанное на различии в размерах и форме молекул этих веществ. Например, таким способом отделяют *n*-парафины от изопарафинов. Свойства цеолитов можно менять при помощи ионного обмена, и благодаря этому можно синтезировать адсорбенты с уникальной селективностью даже в тех случаях, когда все молекулы свободно проникают

* В настоящее время синтезируют цеолиты со сколь угодно большим содержанием кремния, вплоть до содержащих только чистый кремнезем.—
Прим. перев.

Таблица 7.2. Характеристики некоторых цеолитов, используемых в катализе

Группа	Цеолит	Доля объема, занимаемая водой	Геометрия каналов в гидратированной форме ^а [25, стр. 57]	Кинетический диаметр дезадратированной формы, нм б [25, стр. 142, 180]
6	Na-Морденит (широкопористый)	0,28	0,67×0,7, одномерные, пересекаются с одномерными 0,29×0,57	0,62
3	NaA	0,47	0,42, трехмерные	0,36--0,39
4	NaX	0,50	0,74, трехмерные	0,81
4	NaY	0,48	0,74, трехмерные	0,81
4	Ca-Шабазит	0,47	0,37×0,42, трехмерные	0,43
2	Эрионит	0,35	0,36×0,52, трехмерные параллельные	0,43
2	Оффретит ^{в, г}	0,40	0,64, одномерные, пересекаются с одномерными 0,35×0,52	0,6
4	KL	0,32	0,74, одномерные	0,81
2	K ₉ [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇] · 22H ₂ O Na _{6,8} TMA _{1,5} [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈] · 21H ₂ O	0,38	0,75, одномерные	1,0

^а Размер каналов указан в нанометрах. ^б У промышленных образцов цеолита NaX размер окон примерно равен 1,0 нм, у промышленного Na-морденита 0,7 нм и у промышленного H-морденита 0,8--0,9 нм [25, стр. 758]. ^в TMA-оффретит называют также «цеолит Q». ^г Цеолитом T называют смешанную структуру, образующуюся при видимом прорастании эрионита и оффретита; размер окон у этого цеолита такой же, как и у эрионита.

в поры цеолита. Ионообменные свойства открывают широкие возможности для синтеза катализаторов, например для получения высокодисперсных металлов. Цеолиты обладают необычно высокой каталитической активностью в различных реакциях, катализируемых кислотами, уникальной селективностью и в то же время проявляют свойства молекулярного сита, и поэтому они особенно интересны как катализаторы.

7.7.1. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА

В табл. 7.2 приведены взятые из книги Брека [25] данные, относящиеся к некоторым хорошо изученным цеолитам, представляющим интерес для катализа. Особенно большое значение для промышленного применения имеют цеолиты типа Y, морденит, эрионит и оффретит (имеющие близкие структуры и часто образующие взаимно прорастающие сростки) и цеолиты, синтезированные в присутствии различных алкильных производных четвертичного аммония. В табл. 7.2 указаны размеры каналов, определенные для структур гидратированных цеолитов, а также кинетические диаметры дегидратированных форм, установленные по данным адсорбционных измерений. В процессе дегидратации или при взаимодействии с адсорбированными молекулами катионы могут переместиться в другие положения и тем самым изменить структуру. Следовательно, эффективный диаметр пор дегидратированных цеолитов нельзя определить по данным, полученным для гидратированных форм. Кроме того, эффективный диаметр пор может зависеть от природы катиона (например, Na, Ca, H), от дегидроксилирования и других обработок. Чтобы цеолиты можно было использовать в каталитических реакциях, они должны быть стабильны при высоких температурах; при минимальном содержании натрия термическая стабильность цеолитов обычно повышается.

Молекулярно-ситовыми свойствами обладают различные вещества с узкими однородными порами, например узкопористые силикагели, пористые стекла, монтмориллонит и другие глины и пористые угли, получаемые пиролизом синтетических полимеров в контролируемых условиях. Чтобы выделить цеолиты из этой большой группы адсорбентов, их иногда называют *цеолитовыми молекулярными системами*. Однако было бы неверно, хотя некоторые авторы именно так поступают, использовать название *молекулярное сито* как синоним названия «цеолит», особенно если молекулярные свойства последнего вообще не используются.

Система пор цеолитов может быть одномерной, двумерной или трехмерной [25, стр. 69]. В мордените система каналов двумерна, однако большие каналы соединяются такими узкими

боковыми каналами, что молекулы через них пройти не могут, и структуру морденита можно рассматривать как систему параллельных несоединяющихся каналов. В идеальном кристалле морденита каналы имеют эллиптическое сечение размером $0,70 \times 0,67$ нм*. Na-Морденит в отличие от цеолита типа Y можно обработать кислотой и получить активную и стабильную

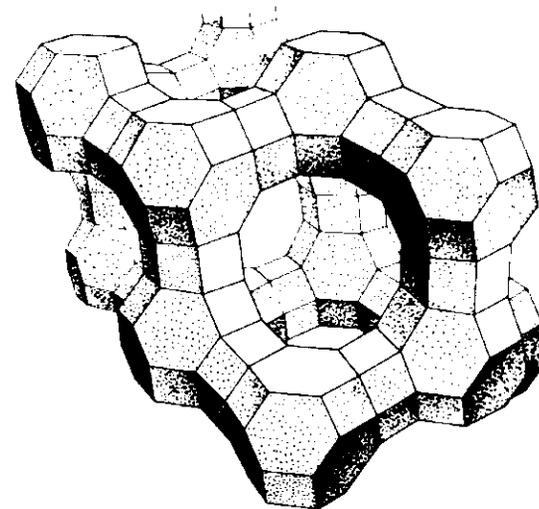


Рис. 7.8. Схематическое изображение структуры фожазита (с разрешения П. Б. Венуто).

водородную форму. При такой обработке селективно вымывается часть алюминия и размер каналов увеличивается до 0,8—1,0 нм. Соотношение Si/Al в dealюминированном мордените достигает 50 и больше; структура цеолита при этом сохраняется.

Шабазит, эрионит и цеолиты со структурой фожазита (X и Y) имеют трехмерную систему пересекающихся каналов, в которой минимальный свободный диаметр одинаков во всех направлениях. Для эрионита характерна зигзагообразная форма каналов. Некоторые промышленные образцы могут иметь смешанную структуру эрионита и оффретита. Пористая структура цеолитов X и Y образована большими полостями с внутренним диаметром около 1,2 нм. В каждую полость ведут четыре одинаковых окна диаметром 0,74 нм. Y цеолитов X и Y самые широкие окна и самый большой свободный объем. Их структура схематически представлена на рис. 7.8. На переднем плане

* Размер больших каналов морденита составляет $0,70 \times 0,58$ нм [25, стр. 159].— Прим. перев.

изображено 12-членное окно, сквозь которое видны большая полость и частично остальные три ведущих в нее окна. Система полостей и окон обеспечивает свободное перемещение молекул во всех направлениях.

Ряд цеолитов с относительно открытой структурой можно синтезировать в присутствии тетраалкиламмониевых катионов (см. ниже), которые затем можно удалить нагреванием и освободить пористую структуру. Например, цеолиты Ω и O (ТМА-оффретит) синтезируют в присутствии катионов тетраметиламмония (ТМА). Цеолиты группы ZSM синтезируют с использованием алкилзамещенных оснований четвертичного аммония. Основная идея состоит в том, что неорганический катион Na^+ заменяют на органический катион с таким же зарядом, объем которого можно менять, выбирая алкильные группы различного размера. По-видимому, таким методом можно в значительной степени регулировать структуру и эффективный размер каналов.

7.7.2. СИНТЕЗ

Обычно цеолиты синтезируют в гидротермальных условиях из геля, образующегося при добавлении гидроксида натрия к раствору силиката и алюмината натрия [25, стр. 257]. Часто осажденный гель оставляют стареть при комнатной температуре, после чего нагревают до 50—200°C. Давление при этом равно давлению насыщенных паров присутствующей воды. В условиях синтеза все цеолиты нестабильны. В первую очередь образуются цеолиты с широкими порами, при более высокой температуре преобладают цеолиты с более компактной структурой [27]. Синтез определенной кристаллической фазы определяется выбором состава исходной смеси, условиями и продолжительностью реакции и применением затравки. Даже при одинаковом составе исходной смеси можно получить разные продукты в зависимости от применяемого реагента, например при замене силиката натрия на коллоидный кремнезем.

Исходными веществами могут также служить природные минералы, в частности каолиновые глины [25, стр. 324]. Чтобы повысить в глине соотношение Si/Al , из нее можно вымыть часть алюминия или добавить к ней кремнезем. Природный клиноптилолит и один из промышленных морденитов (Губера) были перекристаллизованы в фожазит [28] обработкой гидроксидом натрия при 100°C. Цеолиты, полученные непосредственно из минералов, могут содержать посторонние включения, и как катализаторы они могут оказаться непригодными, хотя в других целях их можно использовать. В конечном продукте размер кристаллитов обычно достигает микрона или незначительно

превосходит его. Этот тонкий порошок таблетуют или вводят в гель. Внешняя поверхность кристаллов цеолитов составляет приблизительно 1% внутренней поверхности, которая обычно равна от 500 до 800 м²/г*.

7.7.3. ЭФФЕКТИВНЫЙ РАЗМЕР ПОР

Цеолиты имеют такие узкие поры, что первостепенное значение приобретает вопрос, смогут ли реагирующие молекулы свободно проникать внутрь кристалла и смогут ли молекулы продукта выходить из него в условиях реакции. Достоверных данных на этот счет пока получено очень мало. Минимальный размер пор часто определяют, основываясь на результатах кристаллографических измерений, однако при этом не учитывается влияние природы катионов и термических обработок. Во многих веществах размер каналов может уменьшаться вследствие смещений кристаллической решетки, различных деформаций или под влиянием примесей. В то же время в результате некоторых обработок каналы могут расширяться. Поэтому для определения размеров каналов, особенно в целях сравнения, проводят измерение адсорбции веществ с различными размерами молекул и определяют, какие из них адсорбируются в порах и какие не адсорбируются [25, стр. 649].

Точность количественного применения этого метода ограничивается несколькими факторами. Полярные адсорбированные молекулы могут несколько деформировать кристаллическую решетку, кроме того, эффективный диаметр молекул определен не вполне точно. Для сферических неполярных молекул кинетический диаметр можно установить по потенциалу Леннарда-Джонса. Для более сложных молекул кинетический диаметр следует определять, исходя из длин и углов связей и вандерваальсовых радиусов атомов. В табл. 7.3 приведены критические диаметры молекул некоторых веществ, найденные двумя методами. К интерпретации коэффициентов разделения бинарных смесей необходимо подходить осторожно. Значительная степень разделения может достигаться даже в тех случаях, когда оба вещества свободно проникают в поры и когда оба этих вещества имеют очень близкую структуру [31].

Размеры пор, полученные из адсорбционных измерений, для хорошо изученных цеолитов обычно вполне согласуются с кристаллографическими данными. Однако для морденита обнаружены две модификации: широкопористая и узкопористая. Они существенно различаются по адсорбционным свойствам, хотя

* Понятие «удельная поверхность» применительно к цеолитам не имеет физического смысла.— *Прим. перев.*

Таблица 7.3. Критические диаметры (нм) некоторых молекул

Соединение	Расчет проведен, исходя из структуры ^а		Кинетический диаметр по Ленарду-Джонсу ^а [25, стр. 652]
	[29]	[30]	
C ₃ H ₈	—	—	0,43
n-C ₄ H ₁₀	—	—	0,43
изо-C ₄ H ₁₀	0,56	—	0,50
n-C ₅ H ₁₂ и все вышние n-парафины	0,49	—	—
2,2-Диметилпропан (неопентан)	—	—	0,62
2,2,4-Триметилпентан	0,67	—	—
Бензол	0,63	0,675	0,585
Толуол	—	0,675	—
Кумол	0,67	0,675	—
Циклогексан	0,65	0,69	0,60
m-Ксилол	—	0,74	0,71
n-Ксилол	—	0,675	—
1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	0,84	0,84	0,85
1,3,5-Триэтилбензол	0,92	0,92	—
1,3-Диэтилбензол	—	0,74	—
1-Метилнафталин	—	0,79	—
(C ₂ F ₆) ₃ N	—	—	0,80
(C ₄ H ₉) ₃ N	—	—	0,81
(C ₄ F ₉) ₃ N	—	—	1,02

^а Диаметры рассчитаны, исходя из длин и углов связей и ван-дерваальсовых радиусов атомов.

рентгенограммы у них одинаковы. Причина такого различия не вполне ясна. Поскольку система каналов в мордените одномерная, большое влияние на адсорбцию может оказывать блокировка каналов, например посторонними ионами. Характеристика различных цеолитов, составленная по результатам измерения сорбции и диффузии, рассмотрена в обзоре [32].

7.7.4. ДИФФУЗИЯ В ЦЕОЛИТАХ

Если размер молекул приближается к диаметру пор, по которым эти молекулы перемещаются, они все время находятся под воздействием стенок пор, и диффузия становится очень медленной. Такой режим называют *затрудненной* или *конфигурационной диффузией*. В отличие от этого типа диффузии при *кнудсеновской диффузии* в узких порах длина свободного пробега молекул много больше, чем размеры пор, но движение молекул осуществляется путем свободного полета, прерывае-

мого кратковременной адсорбцией и десорбцией на стенках. Диффузия в цеолитах сложнее и имеет существенно большую энергию активации, чем кнудсеновская диффузия и диффузия в объеме.

Коэффициенты диффузии в цеолитах обычно не превышают 10^{-11} см²/с; это наибольшая величина, которую можно определить, измеряя скорость сорбции. Для сравнения можно сказать, что коэффициенты диффузии в объеме жидкости имеют величины порядка 10^{-1} см²/с, а для кнудсеновской диффузии в газах они не превышают 10^{-3} см²/с (в жидкостях кнудсеновская диффузия невозможна) (рис. 7.9). При обычном методе измерения нестационарной скорости адсорбции в кристаллах цеолитов (или десорбции из них) наименьшая измеряемая величина ограничена только терпением исследователя, а наибольшая зависит от того, какую максимальную скорость позволяет достаточное точно измерить применяемая методика. Для кристаллов размером порядка 1 мкм этот максимум соответствует коэффициентам диффузии порядка 10^{-11} см²/с. Для измерения диффузии можно также использовать метод ЯМР, что позволяет определять большие коэффициенты диффузии, чем это доступно при сорбционных измерениях. В старых работах сообщалось, что коэффициенты диффузии в цеолитах составляют примерно 10^{-3} — 10^{-6} см²/с. Если эти результаты относятся к сорбционным измерениям на прессованных таблетках или слое порошка, то они, по-видимому, относятся к диффузии в зазорах между кристаллами, а не внутри самих кристаллитов цеолита. Диффузия в порах диаметром 1—5 нм, в которых кнудсеновская диффузия может сочетаться с конфигурационной, почти не изучена, но в этих условиях существенную роль может играть поверхностная диффузия.

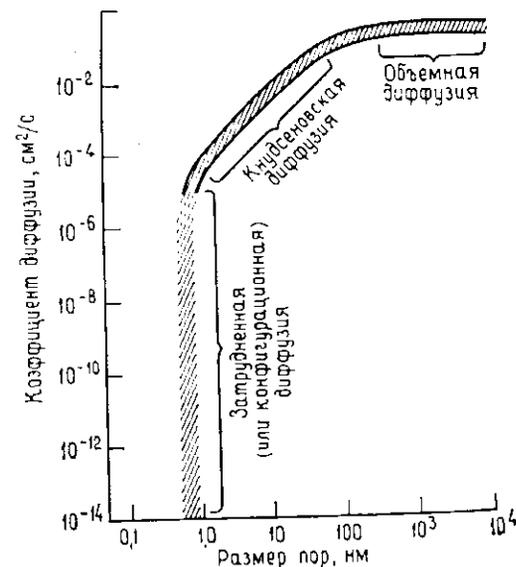


Рис. 7.9. Зависимость коэффициента диффузии от размера пор (с разрешения Chemtech. Copyright Am. Chem. Soc.) [23].

Скорость конфигурационной диффузии, определенная по скорости адсорбции молекул различного размера, возрастает приблизительно пропорционально увеличению размеров пор. Для данного цеолита энергия активации диффузии растет с увеличением размера диффундирующих молекул для ряда молекул одного типа. Однако существенное влияние может оказывать энергия взаимодействия молекул со стенками пор.

Измерению коэффициентов диффузии углеводородов в цеолитах типа Y и в мордените при комнатной температуре посвящено большое число работ [30—39]. В отличие от кнудсеновской диффузии, при которой встречные потоки движущихся молекул независимы друг от друга, при диффузии в цеолитах поток молекул в одном направлении сильно мешает встречному потоку. В условиях каталитической реакции такая встречная диффузия неизбежна. Кроме того, на диффузию могут заметно влиять небольшие изменения структуры цеолита, природа катионов, присутствие примесей, а также размеры и полярность диффундирующих навстречу друг другу молекул.

Для того чтобы определить, влияет ли диффузия на скорость реакции, приходится экстраполировать данные, полученные при температурах, близких к комнатной, на область высоких температур, при которых протекают каталитические реакции. Однако имеющиеся данные о влиянии температуры на скорость диффузии для таких экстраполяций явно недостаточно. Кажущаяся энергия активации для диффузии в цеолитах больше, чем для объемной, или кнудсеновской, диффузии. Полученные величины энергий активации недостаточно точны, поскольку получены в ограниченном температурном интервале. Кроме того, возможны ошибки, связанные с отклонением от закона Фика, эффектами сорбции и различиями между диффузией в одном направлении и встречной диффузией. Обычно, чем меньше коэффициент диффузии, тем выше энергия активации. Какое значение имеет даже небольшое изменение энергии активации, показывает следующий пример: с повышением температуры от 25 до 310°C коэффициент диффузии должен увеличиться в 60 раз, если энергия активации равна 21 кДж/моль, и в 5000 раз, если энергия активации составляет 46 кДж/моль.

Обнаружить диффузионное торможение можно, сравнивая наблюдаемую энергию активации с энергией активации той же реакции в условиях, когда торможение отсутствует. Можно также изучать зависимость скорости реакции от размера кристаллов (разд. 11.2), однако трудно получить цеолиты с однородными кристаллами разных размеров. Авторы работы [40] считают, что диффузия не лимитирует скорость крекинга *n*-гексана на водородной форме морденита и на нескольких фожазитных катализаторах при температурах 270—500°C, поскольку

для этих цеолитов наблюдалась такая же энергия активации, как и на аморфном алюмосиликате. Изучение жидкофазной изомеризации ксилолов на цеолитсодержащем катализаторе AP (превращение ароматических углеводородов) при 150—300°C показало, что диффузия не тормозит скорость реакции на кристаллитах размером 0,2—0,4 мкм, но сильно ограничивает ее при более высоких температурах на кристаллитах размером 2—4 мкм [41].

Промышленные цеолитные катализаторы содержат цеолит, введенный в аморфную матрицу, но коэффициенты диффузии в порах матрицы значительно больше, чем в порах цеолита. В промышленном каталитическом крекинге диффузионное торможение в порах цеолита, по-видимому, не оказывает заметного влияния, однако имеющиеся по данному вопросу сведения противоречивы, поскольку диффузия зависит от состава сырья, закоксованности катализатора и ряда других факторов [42]. Молекулы с тремя-четырьмя ароматическими кольцами, судя по их размерам, не должны проникать в поры цеолита типа Y. Хотя некоторые реакции могут протекать в матрице, активность и селективность катализатора определяются прежде всего содержанием и свойствами цеолита, входящего в его состав [43]. Матрица может стабилизировать цеолит, адсорбируя мигрирующие из него ионы натрия при высокой температуре реакции.

Полезным методом контроля размеров каналов цеолитов может служить сравнение на серии цеолитов скоростей реакций двух соединений с одинаковой химической природой и с сильно различающимися минимальными диаметрами молекул. В патентной литературе фирмы Mobil Oil Co. используется так называемый «индекс затрудненности», равный отношению скоростей крекинга *n*-гексана и 3-метилпентана в их 50 %-ной смеси. Этот индекс используется для характеристики цеолитов типа ZSM-5 и ТЭА-морденита, которые проявляют необычайно высокую селективность в реакции превращения метанола в алифатические и ароматические соединения, входящие в состав бензина. По-видимому, эффективность этих катализаторов, по крайней мере отчасти, зависит от их молекулярно-ситовых характеристик. Измерения, проведенные с *n*-гексаном, 3-метилпентаном и 2,3-диметилбутаном, показали [44], что по размеру окон цеолиты типа ZSM-5 находятся между такими узкопористыми цеолитами, как шабазит и эрионит, и такими широкопористыми цеолитами, как фожазит.

7.7.5. МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОЙ КАТАЛИЗ

Вейс и Фрилетти [45], вероятно, первыми обнаружили молекулярно-ситовую селективность в катализе и вместе с дру-

гими авторами описали различные примеры использования этого явления. Такого рода результаты приведены в обзоре Чичери [46]. Размер и форма пор цеолита могут влиять на селективность реакции двояко: *селективность к реагентам* наблюдается в тех случаях, когда размер окон цеолита допускает проникание внутрь кристалла только определенных небольших молекул и исключает попадание туда более крупных молекул. При этом только маленькие молекулы из смеси вступают в реакцию. *Селективность к продуктам* наблюдается в том случае, когда образующиеся крупные молекулы продукта не могут диффундировать из кристалла и превращаются в более мелкие молекулы или углеродистые отложения в порах. В последнем случае возможна блокировка пор. Возможно также, что форма пор может стерически затруднять протекание реакций определенного типа и таким образом влиять на селективность, однако четкие доказательства осуществления такого механизма пока не получены.

Молекулярно-ситовая селективность проявляется только в том случае, когда практически все активные центры находятся внутри пор. Внешняя поверхность кристаллов цеолитов составляет около 1% общей поверхности. Однако при сильном диффузионном торможении может возникнуть необходимость в дезактивации внешней поверхности с целью уменьшения ее вклада в реакцию. Некоторые цеолиты имеют подходящие размеры окон, но нестабильны в условиях реакции. В некоторых металл-содержащих цеолитах металл может постепенно мигрировать из пор; селективность катализатора при этом ухудшается.

Примером промышленного применения катализатора, селективного к реагентам, может служить процесс *селектоформинга* фирмы Mobil, используемый в нескольких установках для гидрокрекинга *n*-парафинов из смеси с другими парафинами и ароматическими соединениями. Реакцию проводят при 300—500°C, давлении 1,3—4 МПа и мольном отношении водород/углеводород, равном 2:4 [47]. Разветвленные и циклические парафины и ароматические соединения в реакцию не вступают. Сырьем для селектоформинга обычно служат продукты каталитического риформинга, поэтому селектоформинг можно осуществлять в последнем реакторе установки риформинга.

Важное преимущество этого процесса состоит в том, что он не затрагивает разветвленные парафины и повышение октанового числа (разд. 9.3) достигается с небольшим понижением выхода продуктов.

Катализатором селектоформинга служит эрнонит, возможно, с примесью оффретита. Из него удаляется большая часть калия, а в качестве гидрирующего компонента применяется никель [48]. Гидрирующий компонент, как и в катализаторах

риформинга, снижает скорость образования углеродистых отложений.

Распределение продуктов гидрокрекинга в процессе селектоформинга указывает на селективность к продуктам. В этих продуктах преобладают низшие нормальные парафины, тогда как в отсутствие молекулярно-ситовой селективности основными продуктами гидрокрекинга являются изопарафины. В обычном гидрокрекинге с использованием цеолитов типа Y молекулярно-ситовые эффекты не наблюдаются. При каталитической изомеризации парафинов (разд. 9.6) желательнее получать сильно разветвленные продукты, поэтому поры должны быть достаточно широкими и не должны препятствовать свободному движению молекул реагентов и продуктов.

Цеолитный катализатор процессов превращения ароматических соединений AP фирмы Mobil Oil имеет пористую структуру, которая может обеспечивать селективность реакций. При изомеризации ксилолов желательнее подавить реакции диспропорционирования, приводящие к образованию полиметилбензолов. Высокая селективность катализаторов AP основана на том, что их каналы доступны для ксилолов, но не пропускают замещенные бензолы с тремя и больше метильными группами. Катализаторы AP имеют структуру цеолита Q с системой широких одномерных каналов [48].

Постепенно накапливаются данные, которые показывают, что скорости диффузии и скорости реакций в цеолитах изменяются не монотонно для членов гомологических рядов реагентов. Горнинг [49] обнаружил, что коэффициенты диффузии в K-форме цеолита T (смешанная структура оффретита и эрионита) для нормальных парафинов с увеличением молекулярной массы до C₈ уменьшаются, затем вновь увеличиваются, проходя через максимум при C₁₂, и вновь снижаются при C₁₄. При гидрокрекинге трех многокомпонентных смесей, содержащих *n*-парафины от C₄ до C₁₆, на эрионите было обнаружено [50], что константы скорости имеют два максимума для парафинов C₆ и C₁₀—C₁₁. Относительные скорости реакций и распределение продуктов могут различаться для смесей и для индивидуальных соединений. Однако отмеченный выше параллелизм активностей и скоростей диффузии указывает на важную роль диффузии в порах.

При одинаковых условиях проведения реакций были определены кажущиеся энергии активации превращения *n*-парафинов C₄, C₅ и C₆ и их смесей. Для смеси C₅ и C₆ диффузионное торможение начинается приблизительно при 400°C, тогда как для чистого пентана торможение не наблюдается, а для гексана реакция тормозится диффузией уже при 370°C — самой низкой из испытанных температур. Наблюдаемые закономерности диф-

фузии и реакции объясняются так называемым «клеточным эффектом», т. е. соотношением между размерами молекул и размерами полостей в цеолите, которые больше, чем ведущие в них окна.

Нарушения последовательности в ряду гомологов наблюдаются также при адсорбции из растворов. Была изучена адсорбция бинарных смесей *n*-парафинов C_{16} , C_{12} и C_{14} с *n*-октаном на цеолите NaY. Во всех трех случаях происходит преимущественная адсорбция октана, но наименьший фактор разделения оказался в смеси с C_{12} [39].

7.7.6. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НА ЦЕОЛИТАХ

Первым важным этапом в истории внедрения цеолитов в промышленный катализ явилось использование в 1962 г. нового типа катализатора крекинга, содержащего 15 % цеолита типа Y в алюмосиликатной матрице. Хотя кислотные формы цеолитов значительно активнее аморфных алюмосиликатов, их поведение в условиях промышленного реактора трудно предсказать, опосываясь на результатах опытов, проведенных в лабораторных и пилотных установках. Хотя в промышленном реакторе активность цеолитов не столь высока, как в предварительных опытах, при правильном выборе условий можно было получить более высокий, чем прежде, выход бензина из газойля. Кроме того, бензин имел более высокое октановое число. Наилучшие результаты на цеолитсодержащих катализаторах достигаются при использовании легкого и парафинистого сырья и при эффективной регенерации катализатора с целью уменьшения содержания кокса [42]. Для этого требуется существенная модификация существующих реакторов или разработка новых (например, использование лифт-реактора крекинга вместо реактора с плотным кипящим слоем), а также модификация стадии регенерации. Необходимы также некоторые изменения схемы, чтобы возвращаемый в цикл поток, богатый ароматическими углеводородами, и исходное сырье перерабатывались в разных условиях.

На нескольких цеолитах и на аморфном алюмосиликате энергия активации крекинга *n*-гексана приблизительно одинакова и составляет около 125 кДж/моль. На H-формах цеолитов при 270°C и ниже реакция может идти с такой же скоростью, как и на алюмосиликате в тех же условиях, но при 540°C [40]. Отсюда следует, что цеолиты по крайней мере в 10^4 раз активнее аморфного алюмосиликата, если предположить для изученных катализаторов постоянство энергий активации в указанном интервале температур.

Причины столь большого различия в активностях не вполне ясны. Концентрация кислотных центров в цеолитах может быть только в 10—100 раз выше, чем в алюмосиликате. Высказано предположение, что в узких порах вблизи неэкранированных катионов возникает сильное электростатическое поле, которое может повышать активность. Это отчасти подтверждается тем фактом, что состав продуктов крекинга на NaY ближе к продуктам свободнорадикального термического пиролиза, чем к составу продуктов, получаемых на алюмосиликате по карбонийионному механизму. Однако активность NaY, хотя и сравнима с активностью алюмосиликата, но много меньше, чем у кислотной формы цеолита Y. По-видимому, механизм, связанный с электростатическим полем, не может иметь существенного значения в условиях промышленного крекинга. При 500°C и атмосферном давлении цеолит KY, который подобен NaY, увеличивает скорость реакции по сравнению с чисто термическим распадом всего в пять раз [51, стр. 112].

Цеолит должен иметь достаточно широкие поры для адсорбции большинства молекул сырья, обладать высокой стабильностью при высоких температурах проведения реакции и регенерации и быть устойчивым к действию паров воды, которые образуются при регенерации, а также используются в качестве вытеснителя между реактором и регенератором. Стабильность цеолита увеличивается с ростом отношения Si/Al. В катализаторах обычно используют цеолит типа Y, в котором отношение Si/Al выше, чем в цеолите X (примерно 2,5 по сравнению примерно с 1,25), и гидротермальная стабильность которого выше. Цеолит типа Y синтезируется с ионами Na, которые затем можно обменять на катионы различных металлов или ионы H^+ . В результате многочисленных подробных исследований разработан активный и высоко стабильный катализатор. В большинстве случаев от 80 до 97 % ионов Na в цеолите Y замещают ионами редкоземельных элементов, что повышает его стабильность. Такие цеолиты называют PЗЭУ или PЗЭНУ. Из редкоземельных элементов в природе наиболее распространены Ce, La и Nd (в порядке убывания распространенности). Содержание этих элементов может несколько меняться в зависимости от месторождения. При использовании смеси ни один из них не обменивается предпочтительно, и соотношение элементов в смеси редких земель не влияет на активность и селективность катализатора. Однако, поскольку La или Nd обеспечивают более высокую стабильность, чем Ce, желательнее, чтобы содержание этих элементов в цеолите было повышенным.

Водородную форму цеолита Y нельзя получить прямой обработкой NaY кислотой, так как структура его при этом разру-

шается. Вместо этого Na^+ обменивают на NH_4^+ . При последующем нагревании удаляется аммиак, а затем или иногда одновременно удаляется вода и цеолит переходит в *декаатионированную* форму. Ионы натрия занимают в структуре разные положения, и часть из них обменивается труднее, чем остальные. Чтобы степень удаления натрия была достаточно высокой, используют различные методики, так как при этом повышается термостабильность цеолита. Для стабилизации структуры применяют также извлечение из каркаса цеолита Y части алюминия с помощью хелатных комплексообразователей с последующим прогреванием. При этом структура немного сжимается. Этим методом получают так называемую *ультрастабильную форму Y*, которая сохраняет кристаллическую структуру при нагревании до 1000°C . В промышленном катализаторе цеолит вводят в алюмосиликатную матрицу, и его стабильность может повыситься благодаря миграции ионов Na в матрицу. Стабильность цеолитов и ультрастабильные цеолиты описаны в обзоре Мак-Даниэля и Мейера [52].

Промышленный способ получения цеолитного катализатора подробно описан в обзоре [42]. Цеолит обычно синтезируют отдельно, а затем вводят в алюмосиликатный гель. После распыливающей сушки из геля получают микросферические частицы со средним диаметром около 60 мкм, которые можно применять в реакторах с кипящим слоем. Полученный продукт промывают, ионным обменом удаляют примесные ионы Na^+ и SO_4^{2-} и снова сушат в роторной сушилке. Можно также получать катализатор, содержащий некоторое количество цеолита, из каолиновой глины и щелочи, но такой метод редко используют в промышленности.

Цеолит HY обычно более активен в превращении углеводородов, чем HX [51]. H-Морденит еще более активен, но его активность быстро падает, по-видимому, в результате блокирования одномерных каналов углеродистыми отложениями. Цеолиты со щелочными катионами (NaX , NaY) относительно мало активны, хотя на них можно наблюдать наиболее легко катализируемые реакции, например перемещение двойной связи в олефинах. В цеолите NaY не удается обнаружить кислотность ни методом титрования, ни методом изучения ИК-спектров, но CaY проявляет значительную активность и имеет весьма сильные кислотные центры. Пущма [51, стр. 47] рассмотрел зависимость активности от природы обменного катиона для цеолитов X и Y на примере 11 реакций. Найденные им ряды активностей зависят от степени обмена и температуры активации, но обычно для цеолитов обоих типов наблюдается такая последовательность: $\text{H}^+ > \text{R}_3\text{Э}^{3+} > \text{группа IIА}^{2+} > \text{группа IА}^+$.

Число и сила кислотных центров зависят от степени обмена, природы катионов и температуры обработки. В цеолите HY со степенью обмена 90,4 % сила кислотных центров, определенная бутиламинным титрованием, лежит в пределах H_0 от -4 до -8 . В цеолите IAX число и сила кислотных центров повышаются с увеличением степени обмена [53]. Слишком большая сила кислотности в цеолитах X и Y или в алюмосиликатах приводит к усилению образования кокса и газа и соответствующему уменьшению выхода бензина [54]. Сила центров в HY не выше, чем в аморфных алюмосиликатах, но в цеолите R3ЭY центры могут быть сильнее, чем в HY. Силу кислотных центров можно понизить прогреванием цеолита или обработкой паром. Более подробные сведения о кислотности и каталитических свойствах цеолитов содержатся в обзоре [55].

При каталитическом крекинге на цеолитах образуется меньше олефинов и нафтенов и больше парафинов и ароматических углеводородов, чем на алюмосиликатах, что связано с повышенной активностью цеолитов в реакциях переноса водорода. Этим же объясняется повышенный выход продуктов C_5 — C_{10} и меньший выход C_3 — C_4 , поскольку реакции переноса водорода задерживают крекинг на стадии образования продуктов с большой молекулярной массой [уравнение (7.8)]. Кокс образуется в результате сложного комплекса реакций крекинга, полимеризации и конденсации. Скорость его образования увеличивается реакциями переноса водорода от адсорбированных молекул, являющихся предшественниками кокса, к молекулам в газовой фазе. Низкая скорость образования кокса на цеолитах связана с более быстрым переносом водорода к акцепторам протонов среди молекул продуктов, чем отрыв водорода от предшественников кокса.

7.7.7. ЛИТЕРАТУРА ПО ЦЕОЛИТАМ

Получение и промышленное использование цеолитных катализаторов крекинга описано в обзорах [42, 43], использование цеолитов в других каталитических процессах — в обзоре [48]. Минчев и Исаков [56] рассмотрели металлсодержащие цеолитные катализаторы и представили обширную библиографию по этому вопросу. В обзоре [57] подробно обсуждается катализ на цеолитах со структурой фожазита. Цеолитным катализаторам гидрокрекинга посвящен разд. 9.7.

Обширная информация о цеолитах содержится в трудах международных конгрессов, которые проводятся каждые 3—4 года. Такие конгрессы проводились в Лондоне в 1967 г. [58], Вочестере в 1970 г. [59], Цюрихе в 1973 г. [60], Чикаго в 1977 г. [61] и в Неаполе в 1980 г. В обзоре Рикерта [62] дан теоре-

тический подход к проблемам сорбции и реакций на цеолитах. Очень полезная подробная книга о цеолитах написана Бреком [25], однако в ней не рассматриваются вопросы, связанные с катализом. Этот пробел восполнен в монографии, вышедшей под редакцией Рабо [63], в которой описаны как механизмы реакций, так и технология промышленных процессов. Якобс [64] критически рассмотрел каталитические реакции на цеолитах и влияние на активность физических свойств и кислотности. В этой книге дан обзор литературы главным образом за период с 1970 по 1976 г. Многочисленные работы по цеолитам выполнены Баррером, который описал некоторые аспекты их химии и технологии [65]. Позднее он подробно рассмотрел вопросы сорбции и диффузии в цеолитах, а также в глинах и слоистых силикатах [66].

7.8. ДРУГИЕ ТВЕРДЫЕ КИСЛОТЫ

Кислотными свойствами обладают многие твердые вещества, и они, так же как и цеолиты, могут использоваться в качестве катализаторов. Получены синтетические слоистые силикаты и алюмосиликаты, имеющие структуру близкую к структуре природных глин. Например, в качестве катализатора крекинга был испытан синтетический слоистый алюмосиликат со структурой монтмориллонитовой слюды [67]. В структуру такого катализатора можно ионным обменом ввести металл, и таким образом получить катализатор гидрокрекинга.

Катионообменные смолы в форме мелких шариков были использованы как кислотные катализаторы некоторых жидкофазных реакций. Смолы обычно получают сополимеризацией стирола с дивинилбензолом с последующим сульфированием (дауэкс, амберлит). Эти смолы имеют очень узкопористую структуру, и проводимые на них реакции сильно тормозятся диффузией. Чтобы избежать такого торможения, синтезируя смолы, получают так называемые *макроресчатые структуры* с более широкими порами.

Некоторые марки углей, активированных в окислительных условиях, содержат на поверхности кислотные и карбоксильные группы. Такие угли не используются в качестве кислотных катализаторов, но их каталитическая активность может проявиться в тех случаях, когда она нежелательна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Танабе К.*, Твердые кислоты и основания.— М.: Мир, 1973.
2. *Hirschler A. E.*, *J. Catal.*, **2**, 428 (1963).
3. *Голдштейн М.*— В кн.: «Экспериментальные методы исследования катализа»/Под ред. Р. Б. Андерсона.— М.: Мир, 1972, с. 362.

4. *Forni L.*, *Catal. Rev.*, **8**, 65 (1974).
5. *Benesi H. A., Wingquist B. H. C.*, *Adv. Catal.*, **27**, 97 (1978).
6. *Benesi H. A.*, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957).
7. *Takeshita T., Ohnishi R., Tanabe K.*, *Catal. Rev.*, **8**, 29 (1974).
8. *McMahon J. F., Bednars C., Solomon E.* in *J. J. McKetta (ed.)*, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, vol. 7, Wiley, New York, 1963, p. 284.
9. *Schaad R. E.*, in *B. T. Brooks et al. (eds.)*, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, vol. 3, Reinhold, New York, 1955, p. 221.
10. *Villadsen L., Livbjerg H.*, *Catal. Rev., Sci. Eng.*, **17**, 203 (1978).
11. *Johnson O.*, *J. Phys. Chem.*, **59**, 827 (1955).
12. *Pines H., Haag W. O.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).
13. *Облад А., Мулликен Т. мл., Милс Г.*— В кн.: «Катализ в органической химии».— М.: ИЛ, 1953, с. 185.
14. *Райленд Л. Б., Темеле М. В., Уилсон Д. Н.*— В кн.: «Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности».— М.: Гостехиздат, 1963, с. 11.
15. *Рус. Г.*— В кн.: «Катализ. Катализаторы органических реакций».— М.: ИЛ, 1955, с. 37.
16. *Пайнс Г., Шаан Л.*— В кн.: «Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции».— М.: Мир, 1965, с. 345.
17. *Pines H.*, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **6** (2), 1 (1972).
18. *Pines H., Stalick W. M.*, *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds*, Academic, New York, 1977.
19. *Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2573 (1949).
20. *Thomas C. L.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949).
21. *Хенсфорд Р. С.*— В кн.: «Катализ. Катализаторы органических реакций».— М.: ИЛ, 1955, с. 5.
22. *Emmett P. H.*, *Catalysis Then and Now*, Franklin, Englewood, N. J., 1965.
23. *Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A.*, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979.
24. *Weisz P. B.*, *Chemtech*, **3**, 498 (1973).
25. *Брек Д.*, Цеолитовые молекулярные сита.— М.: Мир, 1976.
26. *Sherman J. D.* in *J. R. Katzer (ed.)*, "Molecular Sieves, II", *ACS Symp. Ser.*, No 40, 1977, p. 30.
27. *Смит Дж. В.*— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»/Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 1, с. 11—103.
28. *Rohson H. E., Riley K. L., Maness D. D.* in *J. R. Katzer (ed.)*, "Molecular Sieves, II", *ACS Symp. Ser.*, No. 40, 1977, p. 233.
29. *Pitcher W. H., Jr.*, *Sc. D. thesis*, M. I. T., Cambridge, Mass., 1972.
30. *Moore R. M., Katzer J. R.*, *AIChE J.*, **18**, 816 (1972).
31. *Satterfield C. N., Cheng C. S.*, *AIChE J.*, **18**, 720 (1972).
32. *Эберли П. Е. мл.*— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»/Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 1, с. 461—504.
33. *Satterfield C. N., Cheng C. S.*, *AIChE Symp. Ser.*, No 117, **67**, 43 (1971).
34. *Satterfield C. N., Chiu G. T.*, *AIChE J.*, **20**, 522 (1974).
35. *Satterfield C. N., Frabetti A. J., Jr.*, *AIChE L.*, **13**, 731, (1967).
36. *Satterfield C. N., Katzer J. R.*, in *E. M. Flanigen, L. B. Sand (eds.)*, *Adv. Chem. Ser.* No 102, "Molecular Sieve Zeolites, II", 1971, p. 193.
37. *Satterfield C. N., Katzer J. R., Vieth W. R.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 478 (1971).
38. *Satterfield C. N., Margetts W. G.*, *AIChR J.*, **17**, 295 (1971).
39. *Satterfield C. N., Smeets J. K.*, *AIChE J.*, **20**, 618 (1971).
40. *Miale J. N., Chen N. Y., Weisz P. B.*, *J. Catal.*, **6**, 278 (1966).
41. *Chutoransky P., Jr., Dwyer F. G.*, "Molecular Sieves", *Adv. Chem. Ser.*, No. 121, 1973, p. 540.

42. Magee Дж., Блажек Дж.— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 220—295.
43. Magee J. S., in J. R. Katzer (ed.), "Molecular Sieves, II", ACS Symp. Ser., No. 40, 1977, p. 650.
44. Chen N. Y., Garwood W. E., J. Catal., 52, 453 (1978).
45. Weisz P. B., Frilette V. J., J. Phys. Chem., 64, 382 (1960).
46. Чисери З. М.— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 296—336.
47. Chen N. Y., Muziuk J., Schwartz A. B., Weisz P. B., Oil Gas J., 66 (47), 154 (1968).
48. Болтон А. П.— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 337—409.
49. Goring R. L., J. Catal., 31, 13 (1973).
50. Chen N. Y., Garwood W. E., "Molecular Sieves", Adv. Chem. Ser., No. 121, 1973, p. 545.
51. Пуцма М. Л.— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 5—153.
52. Мак-Даниэль К. В., Мейер П. К.— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 1, с. 347—397.
53. Otouta H., Arai Y., Ukihashi H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 2449 (1969).
54. Moscou L., Mone R., J. Catal., 30, 417 (1973).
55. Barthomeuf D., in J. R. Katzer (ed.), "Molecular Sieves, II", ACS Symp. Ser., No. 40, 1977, p. 453.
56. Миначев Х. М., Исakov Я. И.— В кн.: «Химия цеолитов и катализ на цеолитах»./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 154—219.
57. Rudham R., Stockwell A., Catalysis, The Chemical Society, London, 1977, vol. 1, chap. 3, p. 87.
58. Society of Chemical Industry (London): Molecular Sieves, 1968.
59. Flanigen E. M., Sand L. B. (eds.), "Molecular Sieve Zeolites, I and II", Adv. Chem. Ser., Nos. 101 and 102, 1971.
60. Meier W. M., Uytterhoeven J. B. (eds.), "Molecular Sieves", Adv. Chem. Ser., No. 121. [Discussion and recent progress reports published as a separate volume: L. B. Uytterhoeven (ed.): Proceedings of the Third International Conference on Molecular Sieves, Leuven Univ. Press, Leuven, Belgium, 1973.]
61. Katzer J. R. (ed.), "Molecular Sieves, II", ACS Symp. Ser., No. 40, 1977.
62. Rieker L., Adv. Catal., 21, 281 (1970).
63. Химия цеолитов и катализ на цеолитах./Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980.
64. Якобс П., Карбонийонная активность цеолитов.— М.: Химия, 1983.
65. Barrer R. M., Chem. Ind., Sept. 7, 1968, p. 1203.
66. Barrer R. M., Zeolites and Clay Minerals, as Sorbents and Molecular Sieves, Academic, New York, 1978.
67. Swift H. E. in J. J. Burton and R. L. Garten (eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic, New York, 1977, p. 209.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Глубокое каталитическое окисление используется для устранения органических загрязнений в газовых потоках, а парциальное окисление воздухом или кислородом — для производства разнообразных органических веществ. Кислород при этом может входить в целевой продукт (как, например, при окислении пропилена в акролеин или *o*-ксилола во фталевый ангидрид) или, если это реакция окислительного дегидрирования, не входить в него (например, при конверсии бутена в бутадиев). Окисление может сопровождаться или не сопровождаться разрывом связи C—C. С реакциями окисления тесно связаны реакции окислительного аммонолиза, или аммоокисления, в которых смесь воздуха и аммиака каталитически реагирует с органическим соединением, образуя нитрил (например, окислительный аммонолиз пропилена в акрилонитрил). С появлением более активных и селективных катализаторов процессы прямого окисления постепенно вытесняют применявшиеся ранее методы окисления с применением таких окислителей, как диоксид азота, хромовая и хлорноватистая кислоты.

Процессы мягкого каталитического окисления имеют несколько общих особенностей.

1. Они высоко экзотермичны. Эффекты тепло- и массопереноса могут быть очень существенными, и поэтому эти процессы обычно проводят в многотрубчатых теплообменных реакторах или реакторах с кипящим слоем. При конструировании таких реакторов важно предотвратить возможность дезактивации катализаторов при повышенных температурах или при выходе реакций из-под контроля.

2. Некоторые реакционные смеси могут быть взрывоопасны. Избежать создания взрывоопасной концентрации обычно удается соответствующим выбором соотношения органического вещества и воздуха (или кислорода) в исходной реакционной смеси. По той же причине воздух можно вводить в реактор не в одной, а во многих точках. Процесс можно вести, используя либо обогащенные, либо обедненные смеси.

3. Целевой продукт должен быть в условиях реакции существенно стабильней исходных веществ, чтобы его можно было

достаточно экономично удалить из реакционной смеси (обычно используя быстрое охлаждение), прежде чем он разложится или подвергнется дальнейшим превращениям. Большинство выпускаемых промышленностью соединений имеют замкнутую структуру, что делает их высокостабильными (например, фталевый и малеиновый ангидриды и этиленоксид), или структуру с сопряженными связями, что также придает им стабильность (например, $C=C-C=C$, $C=C-C\equiv N$ и $C=C-C=O$). В то же время многочисленные попытки разработать процесс прямого гетерогенного окисления метана в формальдегид к успеху не привели, поскольку целевой продукт значительно менее стабилен, чем исходный. Иногда относительно хорошая селективность по отношению к целевому продукту достигается при малых степенях превращения. Обычно в этих случаях продукт удаляют из отходящих газов, которые направляют затем в следующий реактор. В другом варианте процесса отходящие газы, из которых удален целевой продукт, возвращаются в первый реактор.

Эффективные катализаторы реакций окисления делятся на три категории:

1. Оксиды переходных металлов, в которых кислород легко входит в структуру и легко извлекается из нее. Большинство (но не все) промышленных катализаторов этого типа представляют собой смешанные оксиды, содержащие два или более катионов, и являются нестехиометрическими соединениями. В качестве примера можно привести железомолибдатный катализатор окисления метанола в формальдегид, висмутмолибдатные катализаторы окисления пропилена в акролеин или окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил и катализаторы на основе оксида ванадия, предназначенные для превращения бензола в малеиновый ангидрид и нафталина или *o*-ксилола во фталевый ангидрид.

2. Металлы, на поверхности которых хемосорбирован кислород. Например, нанесенный серебряный катализатор, на котором проводится окисление этилена в этиленоксид, платиновая сетка, применяемая при окислении аммиака в оксид азота, и массивный серебряный катализатор для окисления метанола в формальдегид.

3. Оксиды металлов, на поверхности которых активным является хемосорбированный в виде молекул или атомов кислород. Такой кислород может в определенных условиях также давать значительный дополнительный вклад в механизм окисления на оксидных катализаторах, содержащих в качестве активной формы междоузельный кислород.

Охарактеризовать используемые на практике оксидные катализаторы, по-видимому, значительно труднее, чем другие типы катализаторов. Методы определения доли активной по-

верхности нанесенных оксидных катализаторов по отношению к их общей поверхности, подобные селективной хемосорбции, применяемой при изучении нанесенных металлических катализаторов, или титрованию основаниями, используемому для оценки числа кислотных центров на поверхности кислотных катализаторов, развиты в значительно меньшей степени. Кнэзингер [1] детально рассмотрел процессы специфической адсорбции, которую можно применить в этих целях. Многие из оксидных катализаторов могут быть в той или иной степени аморфными, и, даже наблюдая рентгенограммы таких катализаторов, нельзя однозначно решить, насколько велик вклад кристаллической фазы в общие каталитические свойства. Некоторые каталитические контакты содержат до четырех или даже до пяти элементов, каждый из которых должен присутствовать в оптимальных количествах, но роль их пока не выяснена. Дефекты кристаллической структуры также, по-видимому, влияют на каталитические свойства, однако не ясно, насколько широко они распространены в условиях реакции.

Некоторые реакции проводятся в таких условиях, что первоначально твердый катализатор плавится и удерживается в порах носителя в жидком состоянии. Именно так обстоит дело (по крайней мере при некоторых условиях) с катализатором оксид ванадия—сульфат натрия, используемым для окисления диоксида серы в триоксид (разд. 8.9), а также металл-хлоридными катализаторами оксихлорирования (разд. 8.8).

8.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ

Поведение большинства катализаторов окисления можно рассматривать в рамках представлений о механизме окисления-восстановления, в котором постулируется, что каталитическая реакция состоит из двух стадий:

1. Реакции между катализатором в окисленном состоянии Кат—О и углеводородом R, в которой оксид восстанавливается: Кат—О + R → RO + Кат.

2. Повторного окисления восстановленного катализатора, Кат, кислородом газовой фазы: 2Кат + O₂ → 2Кат—О. В условиях равновесия скорости обеих стадий должны быть равны.

Основываясь на этих предположениях, Марс и ван Кревелен [2] развили более конкретные модели, с тем чтобы объяснить кинетические закономерности мягкого окисления некоторых ароматических углеводородов и диоксида серы на оксидованадиевых катализаторах различного состава. В частности, эти авторы отмечают, что скорость реакции не зависит от природы углеводорода и его парциального давления в широком диапазоне.

Строго говоря, модель, разработанная Марсом и ван Кревеленом, не содержит каких-либо предположений о форме активного кислорода катализатора. Это может быть как хемосорбированный, так и решеточный кислород. Поведение систем с активным решеточным кислородом вполне соответствует этой модели, в то же время некоторые системы с хемосорбированным кислородом проявляют такие кинетические закономерности, которые легче понять, исходя из модели Ленгмюра—Хиншельвуда или Ридила. Активным решеточным кислородом являются, по-видимому, ионы O^{2-} .

Разрабатывая простую математическую модель окисления углеводорода, Марс и ван Кревелен предположили, что скорость окисления углеводорода пропорциональна доле активных центров в окисленном состоянии и парциальному давлению углеводорода, а скорость реокисления катализатора пропорциональна доле центров на поверхности катализатора в восстановленном состоянии (или пустых) и $P_{O_2}^n$. Тогда

$$r = kP_{HC}(1 - \theta) = (k^*/\beta)P_{O_2}^n\theta \quad (8.1)$$

где P_{HC} — парциальное давление углеводорода; k — константа скорости реакции окисления углеводорода; k^* — константа скорости реакции реокисления поверхности; β — число молей O_2 , расходуемых на моль реагирующего углеводорода; θ — доля активных центров в восстановленном состоянии:

$$\theta = kP_{HC} / [kP_{HC} + (k^*/\beta)P_{O_2}^n] \quad (8.2)$$

Подстановка уравнения (8.2) в уравнение (8.1) дает

$$r = 1 / (\beta/k^*P_{O_2}^n + 1/kP_{HC}) \quad (8.3)$$

Для реакций окисления углеводородов данные Марса и ван Кревелена наилучшим образом удовлетворяют значению $n = 1$.

Уравнение (8.3) позволяет сделать несколько выводов. Если скорость каталитического окисления катализатором превышает скорость реокисления катализатора, то

$$kP_{HC} \gg k^*P_{O_2}^n/\beta \quad (8.4)$$

и уравнение (8.3) сокращается до

$$r = (k^*/\beta)P_{O_2}^n \quad (8.5)$$

Наблюдаемая суммарная скорость реакции должна быть равна скорости окисления поверхности катализатора и не должна, следовательно, зависеть от парциального давления углеводорода (т. е. должен наблюдаться нулевой порядок по углево-

дороду). Марс и ван Кревелен подтвердили справедливость этих выводов на примере реакций окисления нескольких ароматических веществ на катализаторе, содержащем 9% V_2O_5 , 2,9% MoO_3 и 0,03% P_2O_5 , нанесенных на корунд.

Последующее изучение окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид на V_2O_5/SiC [3] показало, что реокисление катализатора является лимитирующей стадией, энергия активации которой равна примерно 167 кДж/моль. Энергия активации стадии окисления углеводорода была оценена в 113 кДж/моль. Таким образом, при относительно высоких температурах знак в неравенстве (8.4) можно, по-видимому, заменить на обратный, а это означает, что в указанных условиях скорость реакции не зависит от давления кислорода и что она пропорциональна парциальному давлению углеводорода.

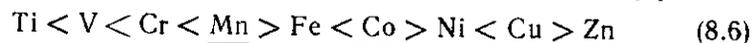
Для других реакций окисления это неравенство действительно имеет обратный знак ($k^*/\beta \gg k$ для $n = 1$), и, следовательно, скорость реакции пропорциональна парциальному давлению углеводорода и не зависит от давления кислорода. Такая зависимость наблюдается, например, при окислительном аммонолизе пропилена в акрилонитрил на висмутмолибдатном катализаторе или на сурьмяноурановом оксидном катализаторе, не используемом в промышленности. Здесь процессом, лимитирующим скорость, является реакция углеводорода с катализатором, а не реокисление катализатора. В таком случае для поддержания катализатора в высокоокисленном состоянии необходим только небольшой избыток кислорода.

Для достаточно большого ряда оксидных катализаторов максимальная скорость определенной реакции будет наблюдаться, по-видимому, при некоторых промежуточных теплотах реакции реокисления катализатора, Q_0 . Таким образом, зависимость скорости реакции от Q_0 должна иметь форму вулканообразной кривой, аналогичной обнаруженной для ряда реакций на металлах. Такая концепция развивалась многими исследователями; она рассматривается, в частности, в обзорах [4, 5]. При более точной ее формулировке Баландин подчеркнул, что максимум скорости должен иметь место при $Q \approx Q_R/2$, где Q_R — суммарная теплота реакции превращения исходного вещества в продукт. Этот факт отмечался многими исследователями. См., например, окисление водорода и глубокое окисление пропилена [6].

Применяя соотношение Поляни (разд. 3.4), можно заключить, что для малых величин Q_0 энергия активации реакции реокисления должна быть большой. Лимитирующей стадией должно являться, следовательно, реокисление катализатора. В рамках схемы Марса—ван Кревелена это означает, что реакция должна иметь нулевой порядок по исходному реагенту

и n -й порядок по кислороду. При больших величинах Q_0 реокисление идет быстро, и лимитирующей стадией должно являться окисление адсорбированного реагента. Следовательно, в этих условиях скорость реакции пропорциональна парциальному давлению реагента и не зависит от давления кислорода. Результаты изучения окисления пропилена и других углеводородов [7] подтвердили справедливость этого общего предположения. При окислении пропилена с увеличением Q_0 активность катализатора снижается. Кинетический порядок по пропилену меняется от -1 до $+1$, а по кислороду уменьшается от $0,5$ до 0 .

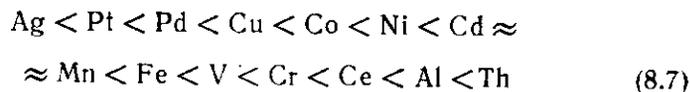
Результаты ряда других исследований также показывают, что с увеличением Q_0 наблюдается общее снижение активности катализаторов. Однако корреляция с порядком реакции менее удовлетворительна, причем разброс результатов весьма велик. Активность катализаторов газофазного окисления водорода, аммиака, метана, этилена, пропилена, монооксида углерода и толуола хотя в некоторой степени и зависит от реагирующего вещества, но в целом меняется следующим образом [4]:



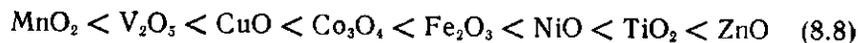
Почти во всех случаях наиболее активные катализаторы — оксиды марганца или кобальта, наименее активные — оксиды титана или цинка. Оксиды ванадия, хрома и никеля относительно активны в одних реакциях и довольно неактивны в других.

Представленная зависимость активности соответствует в целом подвижности кислорода. Последнюю можно выразить различными способами: в виде теплоты диссоциации первых порций кислорода с оксида при его переходе в следующее, более низкое состояние окисления или в виде скорости изотопного обмена между газофазным кислородом и кислородом катализатора. Подвижность кислорода можно охарактеризовать также величиной парциального давления кислорода над оксидом при определенной температуре.

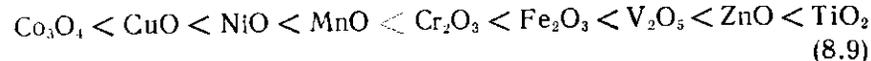
Теплоты образования оксидов металлов [7] в расчете на один кислородный атом увеличиваются в ряду



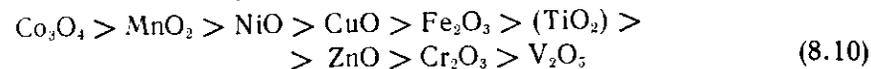
Если в качестве критерия используется теплота диссоциации кислорода из оксида металла [8], то полученная последовательность имеет следующий вид:



Исходя из температурной зависимости равновесного парциального давления кислорода над оксидами, Боресков рассчитал величины теплот десорбции и получил, что



В то же время данные по энергии активации изотопного обмена дают такую последовательность:



Хотя при различных методах определения подвижности кислорода наблюдаются значительные колебания, в целом расположение оксидов в этих рядах можно считать примерно одинаковым.

Это приближение, как отмечает в своем детальном обзоре Жермен [4], полезно тем, что позволяет установить для простых металлоксидных катализаторов удовлетворительную корреляцию между каталитической активностью и подвижностью кислорода. Прямые методы определения подвижности кислорода, например путем изучения хемосорбции кислорода или кислородного обмена, дают лучшую корреляцию с активностью, чем термодинамический подсчет теплоты диссоциации оксида металла. Однако, применяя это приближение, нельзя, конечно, ожидать, что природа стадии окисления реагента останется постоянной для широкого набора катализаторов.

Захтлер и де Бур [9, 10] предположили, что максимальная селективность реакций связана с оптимальной степенью подвижности кислорода. Оптимальное сочетание селективности и активности возможно лишь при определенном соответствии между трудностью окисления реагента и легкостью удаления кислорода из катализатора. Присутствие прочно связанного кислорода должно приводить к низкой активности катализатора, а присутствие высокоподвижного кислорода — к высокой активности, но низкой селективности. И действительно, максимальная селективность в реакции дегидрирования бутена-1 в бутадиев наблюдается при некоторой промежуточной подвижности кислорода [8].

Применение концепции кислородной подвижности весьма ограничено в силу ряда причин. Она наиболее полезна, по-видимому, при рассмотрении очень широкого набора катализаторов различного состава, однако при этом начинает оказывать влияние множество других факторов. Для высокой селективности реакции типа $A \rightarrow B \rightarrow C$ необходимо, чтобы скорость десорбции целевого промежуточного соединения B была высока по сравнению со скоростью его дальнейшего окисления. Таким

образом, существует связь с прочностью адсорбции В, которая определяется не подвижностью кислорода, а особенностями структуры катализатора. Другое ограничение заключается в том, что большинство оксидных катализаторов, обладающих высокой селективностью, не являются простыми оксидами, а представляют собой сложные соединения, содержащие более чем один тип металла. Их свойства могут существенно образом меняться при небольших изменениях состава. Более того, способность к адсорбции и реакционная способность реагента или промежуточного соединения могут существенно образом меняться под действием дефектов катализатора.

По крайней мере в нескольких случаях, например при окислении бутилена на различных свинцово-висмут-молибдатных катализаторах [11], максимальная активность в окислении наблюдалась для катализаторов, находящихся в частично восстановленном, а не в полностью окисленном состоянии. Так, максимальная активность или селективность оксида ванадия соответствует составу V_2O_4 или промежуточному между V_2O_4 и V_2O_5 (см. разд. 8.6). Селективность может возрастать также с увеличением кислотности катализатора или в присутствии паров воды, которые могут способствовать десорбции целевого промежуточного продукта.

Концепция влияния адсорбции промежуточного соединения на селективность обобщена Жерменом [4] в рамках механизма, названного им *скелетным*. Рассмотрим адсорбцию, например, молекулы пропилена. Последовательный отрыв от нее атомов водорода ведет к образованию «скелета» адсорбированной молекулы: $C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 \rightarrow C_3H_4 \rightarrow C_3H_3$. Третья промежуточная форма в этом ряду может десорбироваться в виде акролеина при окислении, а четвертая — в виде акрилонитрила при окислительном аммонолизе (разд. 8.2). Эта концепция полезна тем, что предполагает возможность улучшения селективности реакций путем модифицирования состава катализатора, приводящего к увеличению десорбции целевого промежуточного продукта.

В оксидных катализаторах наряду с решеточным кислородом может играть определенную роль также и хемосорбированный поверхностный кислород. Исследование окисления пропилена в акролеин на катализаторе $BiMo/SiO_2$ в импульсном реакторе с использованием изотопного кислородного обмена показало, что в этой реакции участвует как поверхностный хемосорбированный, так и решеточный кислород [12]. Энергия активации реакции с участием хемосорбированного кислорода составляет около 54 кДж/моль, а энергия активации реакции с решеточным кислородом — около 84 кДж/моль. Следовательно, механизм с участием поверхностного кислорода дает

меньший вклад в реакцию при более высоких температурах. В рассматриваемом случае доля акролеина, образующегося по этому механизму, составляла всего около 8% при температуре около 590 К и 1% при 770 К. Представляется вероятным, что во многих случаях взаимодействие с хемосорбированным кислородом может приводить к образованию иных продуктов, чем взаимодействие с решеточным кислородом, и поэтому оба механизма могут играть существенную роль. Хабер [5] выдвинул гипотезу, согласно которой хемосорбированный на поверхности кислород преимущественно приводит к глубокому окислению, тогда как под действием решеточного кислорода происходит лишь мягкое окисление. Однако для проверки этого предположения необходимы дальнейшие исследования.

Большинство представляющих интерес оксидов металлов имеет нестехиометрический состав. Отношение металла к кислороду у них зависит от температуры, парциального давления кислорода и состава окружающей среды. Поэтому зависимость между реакционными условиями и состоянием окисления катализатора и, как следствие, составом катализатора и его активностью и селективностью может быть достаточно сложной.

V_2O_x можно легко восстановить до состояния, характеризующегося x , равным почти 3, и также легко вновь окислить до V_2O_5 . Это свойство позволяет использовать оксиды ванадия и других металлов, способных к быстрому и обратимому окислению и восстановлению, в качестве носителей кислорода для реакций мягкого окисления, при этом сам оксид может окисляться в отдельном объеме воздухом. Такой способ проведения реакции окисления позволил бы достичь в принципе таких составов твердого контакта, которые не образуются в стационарных условиях в присутствии кислородно-углеводородной смеси, и поэтому получить продукты, которые были бы слишком реакционноспособны в присутствии кислорода. Однако сведения о том, что такой процесс осуществлен на практике, мы пока не располагаем. Один из недостатков метода — необходимость иметь большое (по сравнению с целевым продуктом) количество оксида, который необходимо перемещать между реактором и регенератором. Кроме того, такой оксид должен наряду с необходимыми химическими свойствами обладать хорошим сопротивлением к механическому истиранию и быть устойчивым в условиях повторяющихся циклов с различными температурами и составами реагентов. Необходимо также предусмотреть разделение потоков, идущих через реактор и регенератор, поскольку их неконтролируемое смешивание может привести к взрыву.

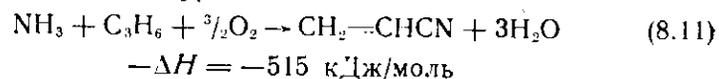
Многие промышленные катализаторы представляют собой сложные оксиды металлов, содержащие два или более различ-

ных катионов, со структурой, значительно отличающейся от структуры составляющих их простых оксидов. Во многих случаях она достаточно сложна или даже неизвестна. В литературе наибольшее внимание уделено исследованиям сложных оксидов металлов трех классов: шпинелей (разд. 4.5.1), шеслитов (разд. 8.2 и [13]) и перовскитов [14]. Эти оксиды отличаются достаточной устойчивостью и проявляют высокую каталитическую активность (в расчете на единицу поверхности) в реакциях, представляющих практический интерес; структура их установлена достаточно надежно. Однако у этих систем имеется существенный недостаток: при их приготовлении традиционными методами исходные материалы прогревают при высоких температурах, чтобы они приобрели необходимую для катализа структуру. В результате такой обработки образуются непористые материалы с типичной величиной удельной поверхности примерно $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Некоторые из этих материалов инертны и, поскольку они стабильны, представляют интерес в качестве носителей.

8.2. ОКИСЛЕНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ПРОПИЛЕНА

8.2.1. АКРИЛОНИТРИЛ

Производство акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена стало одним из основных способов его получения после открытия ряда смешанных металлоксидных катализаторов Айдолом и сотрудниками (Standart Oil Co. of Ohio, Sohio). Впервые в промышленном масштабе оно было осуществлено примерно в 1962 г. Этот процесс, как и тесно связанные с ним процессы фирм Montedison и Nitto, ведется в реакторе с кипящим слоем. Аммиак, воздух и пропилен подаются в реактор под давлением около 2 атм в почти стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением



Температура поддерживается в интервале $400\text{--}500^\circ\text{C}$, время контакта составляет несколько секунд. В ходе реакции образуются некоторые побочные продукты, в частности цианистый водород, ацетонитрил и оксиды углерода. В некоторых условиях при использовании соответствующих катализаторов аммиак и пропилен расходуются полностью. При применении других катализаторов в отходящих газах остается небольшое количество аммиака, который может возвращаться в цикл или перед отделением акрилонитрила превращаться под действием

серной кислоты в сульфат аммония. Теплота, выделяющаяся в ходе этой реакции, используется обычно для получения пара. Аналогичная реакция осуществляется и в многотрубчатом реакторе с неподвижным слоем в процессе, разработанном фирмой British Petroleum (Distillers)/Ugine, который проводится с катализатором, содержащим смешанные оксиды сурьмы и олова и, возможно, железа. Однако этот процесс распространен не слишком широко.

Первыми промышленными катализаторами окислительного аммонолиза в процессе фирмы Sohio были фосфорвисмутмолибдатные контакты, обогащенные оксидами сурьмы и урана или (в Японии) оксидами сурьмы и железа. В некоторых случаях эти контакты содержали также небольшие количества других элементов. В 1972 г. фирма Sohio разработала третью модификацию этого катализатора. Согласно патентным данным [15], этот катализатор представляет собой композицию состава $\text{M}_3^{\text{II}}\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{V}_3^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_{12}\text{O}_{12}$, где M — ионы Ni^{2+} и Co^{2+} в различных соотношениях. Этот катализатор позволяет получать больше акрилонитрила и меньше побочных продуктов, чем его предшественники, и может использоваться в условиях полного расхода реагентов при их однократном пропускании над катализатором. Во всех случаях катализаторы для придания им повышенного сопротивления истиранию, необходимого в условиях реактора с кипящим слоем, наносят на оксид кремния. Катализатор фирмы Montedison содержит оксиды теллура, церия и молибдена, нанесенные на оксид кремния. Процесс проводится в условиях, аналогичных использованным в процессе Sohio, однако при этом небольшое количество аммиака, по-видимому, все же остается непрореагировавшим.

Висмутмолибдаты и другие молибденсодержащие системы относятся, по-видимому, к числу наиболее интенсивно изучаемых металлоксидных катализаторов, а процесс каталитического окисления пропилена представляет собой одну из наиболее популярных модельных реакций в каталитических исследованиях, поскольку катализаторы этого типа применяются в промышленности и поскольку акрилонитрил производится в промышленных масштабах. Общие черты реакций окисления и окислительного аммонолиза в настоящее время достаточно хорошо установлены, однако многие их детали пока не выяснены.

Первой стадией как окисления, так и окислительного аммонолиза пропилена является его диссоциативная адсорбция с отрывом атома водорода и образованием адсорбированного симметричного аллильного радикала C_3H_5 . Это, в частности, удалось показать, используя изотоп ^{14}C [9]. Катализаторы

окислительного аммонолиза пропилена обычно также эффективны в реакции его окисления в акролеин кислородом в отсутствие аммиака (см. разд. 8.2.2). В некоторых случаях акролеин образуется в качестве промежуточного продукта в небольших количествах и в присутствии аммиака. По-видимому, образовавшийся при адсорбции пропилена поверхностный интермеднат может десорбироваться в виде акролеина или превратиться в акрилонитрил, возможно, через промежуточную стадию обра-

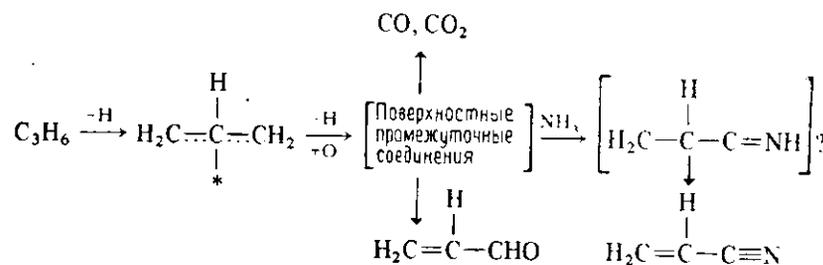


Рис. 8.1. Предполагаемый механизм реакции окисления и окислительного аммонолиза пропилена.

зования аминоподобной структуры. Кроме того, этот или некий другой поверхностный интермеднат превращается также в оксиды углерода. Как входит аммиак в конечный продукт — не ясно. Вполне вероятно, что он диссоциирует с образованием NH_2 или NH , хотя прямых доказательств этого и не получено. Обсуждавшиеся выше стадии процесса схематически представлены на рис. 8.1.

Первая стадия, образование аллильного радикала, является, согласно многочисленным наблюдениям, лимитирующей. Скорости реакций окисления и окислительного аммонолиза на различных молибдатах одинаковы, а их энергии активации близки ($\sim 80-90$ кДж/моль) [16]. Селективность по отношению к акролеину определяется, по-видимому, превращениями адсорбированного интермедната, структура которого близка к структуре акролеина. При наличии в решетке слишком подвижного или реакционноспособного кислорода этот интермеднат переходит в монооксид или диоксид углерода, а не в акролеин. Селективность уменьшается при гомогенно-гетерогенном катализе (см. разд. 1.3.5), когда образовавшиеся на поверхности катализатора альдегиды могут легко десорбировать в газовую фазу, где они легко разлагаются и вызывают быстрое газофазное окисление пропилена [17].

Все оксидные катализаторы, проявляющие высокую селективность и активность в реакции окислительного аммонолиза, отличаются сложной структурой и содержат два или более

ионов различных металлов. В реакциях окисления или окислительного аммонолиза такие катализаторы ведут себя совершенно иначе, чем простые оксиды. Так, при окислении пропилена один V_2O_5 проявляет низкую активность и способствует образованию в основном продуктов глубокого окисления. MoO_3 проявляет хорошую селективность, но еще менее активен, чем V_2O_5 . Несмотря на многочисленные исследования систем $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, их структура охарактеризована недостаточно, а связь между структурой и активностью не вполне выяснена. В литературе часто рассматриваются три кристаллические фазы этой системы, α , β и γ , в которых мольное отношение MoO_3 к V_2O_5 составляет 3, 2 и 1 соответственно. Внутри каждой из этих фаз структура может также несколько меняться. Возможно, более важным, чем природа фазы, являются степень ее нестехиометричности и природа дефектов структуры, которые определяются, в частности, методами приготовления катализаторов [11].

Активной и селективной фазой в реакциях образования акролеина и акрилонитрила в смешанных U—Sb-оксидных катализаторах является $\text{USb}_3\text{O}_{10}$. Сам оксид Sb_2O_4 неактивен, а оксид UO_3 катализирует глубокое окисление до CO_2 и CO .

В катализаторах третьего поколения (фирма Sohio) основной структурой, определяемой рентгеновским методом, является кобальт-никелевый молибдат [15]. Однако не ясно, какую часть всей системы он составляет и в какой форме находятся другие элементы. Эти молибдаты могут содержать избыток триоксида молибдена. Так, молибдат железа, применяемый в промышленности для окислительного дегидрирования метанола в формальдегид, проявляет максимальную селективность в этой реакции, когда содержит избыток триоксида молибдена. Детальная структура таких многокомпонентных катализаторов окислительного аммонолиза сложна и может существенно различаться внутри и снаружи гранулы катализатора.

Изучены также различные многокомпонентные молибдаты, содержащие ионы кобальта, железа, висмута, теллура и других тяжелых металлов. Попытки связать их структуру с активностью и селективностью в различных реакциях мягкого окисления к однозначному выводу пока не привели [18]. CoMoO_4 может существовать в двух формах — α и β . Первая форма стабильна при температурах выше 420°C , однако на некоторых носителях или при наличии некоторых добавок она остается стабильной и при низких температурах. Эти две формы резко отличаются по своим каталитическим свойствам. На ход реакций мягкого окисления влияет также кислотность катализатора, однако роль этого фактора пока малоопытна.

При выборе промышленных катализаторов учитываются различные их характеристики, например стабильность в процессе

работы, стабильность по отношению к флуктуациям условий реакции, максимально достигаемая селективность. Тот факт, что реакция образования акрилонитрила имеет нулевой порядок по отношению к кислороду (и также нулевой порядок по отношению к аммиаку) и первый порядок по отношению к пропилену, показывает, что скорость реокисления катализатора высока и не является лимитирующей. Максимальная селективность, согласно механизму, представленному на рис. 8.1, достигается на восстановленном (до относительно высокой степени) катализаторе. Однако высокая степень восстановления может привести к изменению его структуры и исчезновению активной фазы. Более того, появление металлической фазы может привести к нежелательному полному разложению аммиака на элементы. По-видимому, одна из функций некоторых добавок, вводимых в катализаторы в небольших количествах, и заключается в стабилизации активной фазы по отношению к флуктуациям температуры и состава реакционной среды.

Существенное влияние дефектов на активность и селективность катализаторов в реакциях окисления и окислительного аммонолиза можно показать на примере систем, имеющих структуру типа шеелита [19]. Эти системы проявляют достаточно высокую активность и селективность, и в то же время их легче охарактеризовать, чем молибдатные системы. Структура и свойства шеелитов, названных так по одному из представителей этой группы — минералу шеелиту, CaWO_4 , рассматриваются в обзоре [13]. Они имеют идеальную структуру AMO_4 , в которой М и А — катионы. Катионы А относительно велики ($r > 0,08$ нм), а катионы М относительно малы ($r < 0,06$ нм); все атомы кислорода эквивалентны. Во многих системах такого типа, в которых в качестве А выступают один или несколько больших катионов, могут образовываться в значительных концентрациях вакансии катионов. Получающуюся в результате структуру можно представить как $\text{A}_{1-x}\text{F}_x(\text{MO}_4)$, где F — беспорядочно распределенные вакансии катиона А. Как показано на рис. 8.2, состав шеелитов, в которых А — свинец и висмут в различных соотношениях, а М — молибден, существенно влияет на скорость и селективность реакции образования акрилонитрила. При этом количество катионных вакансий F меняется в зависимости от соотношения висмута и свинца.

В такого рода исследованиях трудно отделить роль дефектов от роли висмута. Однако исследования, проведенные на различных шеелитовых структурах, позволили заключить, что наиболее важная роль вакансий катионов типа А состоит в том, что они способствуют образованию аллильных радикалов из олефина. Для протекания этой стадии висмут не требуется; он способствует увеличению подвижности решеточных анионов

кислорода O^{2-} и, возможно, является центром адсорбции кислорода. Максимальная конверсия пропилена в акрилонитрил, достигаемая на этих системах, выше, чем на промышленных висмутмолибдатных катализаторах. Однако промышленному использованию шеелитов препятствует их малая удельная поверхность.

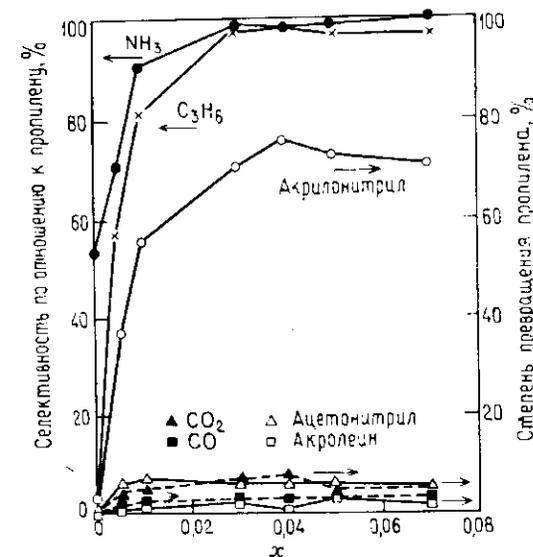


Рис. 8.2. Зависимость степени превращения пропилена и аммиака и селективности окислительного аммонолиза пропилена от параметра x в системе $\text{Pb}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x(\text{MoO}_4)$ (с разрешения *Advances in Catalysis*. Copyright Acad. Press.) [19].

Температура реакции 140°C , состав реакционной смеси 4,0 % C_3H_6 , 4,8 % NH_3 , 47,7 % воздуха, 43,5 % N_2 ; время контакта 6 с.

В работах [11, 15, 20] детально обсуждаются другие возможные механизмы окисления и окислительного аммонолиза пропилена. В работе [15] рассматриваются также объемные структуры различных бипарных оксидов, применяемых в качестве катализаторов, и соответствующих простых оксидов. Однако о поверхностной структуре этих систем и ее отличии от объемной структуры известно очень мало. Подробный обзор работ, опубликованных за период с 1973 г. до середины 1976 г., в которых рассматриваются вопросы селективного окисления углеводородов на смешанных оксидных катализаторах, можно найти в [18].

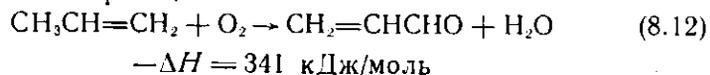
Различные методы получения акрилонитрила, включая такие первые промышленные методы, как реакция ацетилена с циан-

нистым водородом, описаны в специальной монографии [21], в которой приведено около 1400 ссылок на патенты и оригинальные статьи. Много полезной информации содержится в книге Хэнкокка [22]. Характеристики большого числа каталитических систем суммированы в статье Колчина [23]. В последнее время значительное внимание уделялось изучению окислительного аммонолиза пропана, поскольку он стоит дешевле, чем пропилен; однако о том, что этот процесс используется в промышленных масштабах, нигде не сообщалось.

Около половины выпускаемого в настоящее время акрилонитрила расходуется на производство акрилового волокна. Методом электролитической гидродимеризации (например, в процессе фирмы Monsanto) из акрилонитрила получают нитрил адипиновой кислоты, применяемый при производстве нейлона 66. Некоторая его часть используется для получения ряда сополимеров, например сополимера стирола и акрилонитрилбутадиена.

8.2.2. АКРОЛЕИН И АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

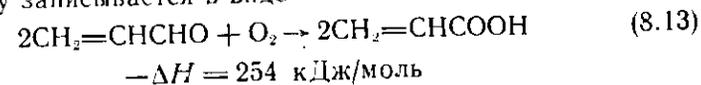
Пропилен можно окислить воздухом или кислородом согласно уравнению реакции



В процессе, разработанном фирмой Shell, пропилен разбавляется водяным паром и реагирует с воздухом при температуре около 350°C и давлении около 200 кПа над нанесенным оксидомедным катализатором. При степени превращения пропилена около 20 % выход акролена составляет примерно 85 %. В процессе фирмы Sohio смесь пропилена, воздуха и водяного пара пропускают над неподвижным слоем висмутмолибдатного катализатора при давлении 200—300 кПа и температуре 320—370°C. При этом в качестве побочных продуктов образуются также ацетальдегид и акриловая кислота.

Акриловая кислота производится аналогичным способом. В так называемом процессе «Дистиллерс» (Distillers), применяемом фирмой Border Chemicals в Англии и фирмой Union Carbide в США, смесь пропилена, воздуха и водяного пара в соотношении 1 : 5 : 4 при давлении несколько выше атмосферного окисляется в акриловую кислоту и акролеин в многотрубчатом реакторе. Конверсия пропилена составляет 22,5 % за один проход (12,5 % акриловой кислоты и 10 % акролена) [24]. Этот процесс, согласно патентным данным, ведется над сложным катализатором, содержащем оксиды сурьмы, олова и ванадия. Образующийся в первом реакторе акролеин можно отделить, или можно направить всю образовавшуюся в первом

реакторе смесь продуктов во второй реактор для дальнейшего окисления в акриловую кислоту, вероятно, с другим катализатором и в других условиях. Превращение акролена в акриловую кислоту записывается в виде



В процессе получения акриловой кислоты по лицензии фирмы Sohio используется система из двух реакторов с неподвижным слоем с двумя различными катализаторами; реакция проводится при температурах от 290 до 400°C и давлениях в интервале 200—300 кПа. В процессе, применяемом фирмой Toyo Soda, температура реакции в первом реакторе составляет от 330 до 370°C, а во втором — от 260 до 300°C. Суммарный выход акриловой кислоты равен примерно 67 % (в расчете на пропилен). Во всех случаях в качестве побочного продукта образуется также некоторое количество уксусной кислоты.

Акролеин применяется преимущественно в качестве промежуточного продукта при производстве акриловой кислоты, которая в свою очередь перерабатывается в различные эфиры, например метил- или этилакрилаты. В качестве катализаторов при этом обычно служат ионообменные смолы, а сама реакция проводится в жидкой фазе.

С реакцией окисления пропилена тесно связана реакция окисления изобутилена в метакролеин, который можно в свою очередь превратить в метакриловую кислоту. Для процесса получения метакролена запатентован ряд сложных металлооксидных катализаторов, однако они пока не используются в промышленности.

8.2.3. ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА

Способам получения нитрилов окислительным аммонолизом органических соединений посвящено значительное число работ. В промышленном процессе, впервые осуществленном в Японии в 1968—1970 гг. (фирма Mitsubishi/Badger), *o*-окислол превращается в изофталонитрил в реакторе с кипящим слоем. Аналогичный процесс осуществляется также фирмой Showa Denko. При этом образуются также небольшие количества бензонитрила и *m*-метилбензонитрила, цианистого водорода и оксидов углерода. При помощи этой же реакции гетероциклические соединения, такие, как алкилпиридины, можно превратить в соответствующие нитрилы. Нитрилы в свою очередь можно гидролизовать в карбоновые кислоты или гидрировать в амины. Некоторые данные по развитию и применению каталитического процесса окислительного аммонолиза метилтриазола в соответ-

ствующий циантриазол можно найти в трудах симпозиума [25], а книга Суворова [26] полностью посвящена окислительному аммонолизу органических соединений.

8.3. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В ЭТИЛЕНОКСИД

На нанесенных серебряных катализаторах этилен с высокой селективностью окисляется в этиленоксид. В настоящее время все его промышленное производство основано на этом процессе прямого окисления этилена. Впервые он был применен фирмой Union Carbide в 1937 г. В пятидесятых годах процесс прямого окисления этилена был разработан также фирмой Scientific Design Co., а фирмой Shell Development Co. был применен для окисления вместо воздуха чистый кислород. В настоящее время оба эти процесса получили широкое распространение. Большая часть этиленоксида гидролизуеться в этиленгликоль, используемый в качестве антифриза в системах охлаждения автомобилей, или применяется как мономер при производстве полиэтилентерефталатных (полиэстер) волокон и полимеров. В недавно разработанном фирмой Oligane конкурентном процессе производства этиленгликоля этилен каталитически реагирует с уксусной кислотой с образованием этилацетата, который затем гидролизуеться в гликоль, а уксусная кислота вновь возвращается в цикл. Этиленоксид при этом не образуется.

При окислении этилена в этиленоксид воздухом оптимальная температура реакции составляет примерно 260—280°C, а время контакта равно примерно 1 с. Если же окисление ведется кислородом, то оптимальная температура составляет около 230°C, давление — от 1 до 3 МПа. Процесс ведется в реакторах кожухо-трубчатого типа с диаметром труб от 2,5 до 5 см. Реакторы обычно охлаждаются органическими теплоносителями, а тепло реакции используется для получения водяного пара. Реакционную смесь, содержащую от 5 до 10 об. % этилена и от 5 до 10 об. % кислорода (остальное диоксид углерода и азот), обычно приготавливают, смешивая свежую порцию реагентов с реагентами, возвращаемыми обратно в цикл. Для получения высокой селективности (порядка 70—80 %) конверсия этилена поддерживается на уровне около 30 %. При окислении воздухом образовавшийся этиленоксид удаляют из отходящих газов, поглощая водой, находящейся под давлением; после этого часть отходящих газов вновь возвращается в цикл, а часть поступает во второй реактор, в котором проводится доокисление этилена и очистка азота и других инертных газов. Рециркуляцию можно использовать и во втором реакторе. Содержание диоксида углерода в реакционной смеси, входящей в первый реактор, регулируется поглощением некоторых количеств ди-

оксида из газов, возвращающихся в цикл. Для этого используются такие абсорбенты, как, например, раствор карбоната натрия. Окисление чистым кислородом ведут обычно в одном реакторе; при этом часть диоксида углерода так же, как и при окислении воздухом, удаляют из рециркулирующих газов.

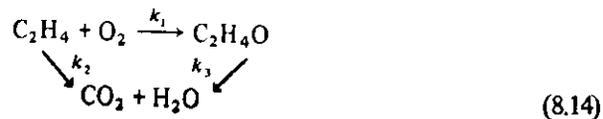
Окисление чистым кислородом позволяет повысить производительность реактора (выход оксида на единицу объема реактора) и уменьшить содержание этилена в рециркулирующих газах, что вполне окупает затраты на получение чистого кислорода. Окисление чистым кислородом предпочтительно при крупнотоннажном производстве, и некоторые заводы, использовавшие ранее окисление воздухом, изменили свою технологию. Кроме того, добавки метана к кислороду повышают производительность реактора, поскольку позволяют повысить концентрацию этилена и кислорода. Предпринимались попытки применить в этом процессе реакторы с кипящим слоем, однако промышленного развития они не получили. Более подробную информацию об этих процессах можно найти в работах [27—29].

Реакция окисления этилена в этиленоксид имеет несколько особенностей. Во-первых, никакой другой металл не может сравниться по селективности с серебром; во-вторых, эта реакция характерна только для этилена. Ни пропилен, ни бутилен не образуют оксидов ни на серебре, ни на других гетерогенных катализаторах. Возможно, алкены адсорбируются в форме д-связанных аллильных частиц, которые легко окисляются в оксиды углерода и воду.

В промышленных катализаторах серебро наносится в количестве около 10—15 % на α -оксид алюминия с малой удельной поверхностью ($< 1 \text{ м}^2/\text{г}$). Это позволяет получить в катализаторах большие поры и тем самым избежать диффузионного режима проведения реакции, что могло бы привести к понижению ее селективности. С этой же целью серебро наносят в виде корки на внешнюю поверхность катализатора.

Для того чтобы получить максимальную селективность, необходимо частично отравить катализатор (см. ниже), поэтому в исходные реагенты постоянно добавляют хлорсодержащие соединения, например дихлорид этилена. Оптимальная концентрация его должна составлять всего несколько частей на миллион, иначе активность катализатора значительно снизится. Хотя при таких малых концентрациях хлорид адсорбируется на поверхности катализатора, он так же быстро десорбируется с нее, что и вызывает необходимость постоянного его добавления в реагенты. В качестве промоторов широко используются соли кальция и бария; они оказывают противоположное по сравнению с дихлоридом этилена влияние — увеличивают конверсию и уменьшают селективность.

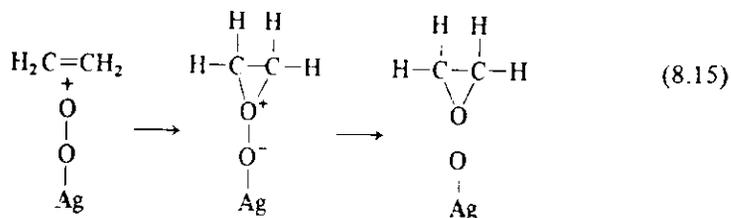
Суммарная кинетическая схема процесса имеет следующий вид:



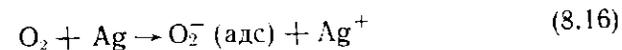
Теплоты реакций в расчете на моль этилена равны $-\Delta H_1 = 146$ кДж/моль и $-\Delta H_2 = 1320$ кДж/моль. Большая часть диоксида углерода в промышленных условиях образуется, по-видимому, по реакции 2, а не 3. Хотя механизм эпоксицирования широко изучался, однако многие вопросы еще не удалось решить окончательно. Не существует единого мнения относительно формы хемосорбированного на серебре кислорода и путей взаимодействия этилена с хемосорбированным кислородом и атомами серебра.

Адсорбированные на серебре кислородные комплексы исследовались различными методами, включая калориметрию, ИК-спектроскопию, изотопный обмен, дифракцию электронов и кинетические исследования скоростей адсорбции. Из-за наличия следовых количеств примесей на серебре интерпретация результатов во многих случаях была неоднозначной. По-видимому, наиболее вероятный механизм реакции предложен Килти и Захтлером [30]; он подробно обсуждается в статье Карра и Форцатти [31]. Не вызывает сомнения, что на поверхности серебра образуются двухатомные кислородные частицы, которые легко реагируют с этиленом с образованием этиленоксида. На чистом серебре этилен не адсорбируется, однако в промышленных условиях его адсорбция, по-видимому, может иметь место. При больших концентрациях этилена реакция имеет первый порядок по кислороду и нулевой по этилену.

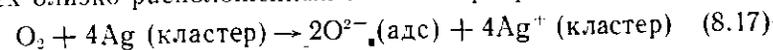
Полагают, что реакция эпоксицирования протекает по механизму Ридила: молекула этилена взаимодействует с предварительно адсорбированным двухатомным ионом кислорода, O_2^- . В образовавшемся комплексе связь $\text{O}-\text{O}$ разрывается, что приводит к образованию этиленоксида и адсорбированного атома кислорода:



Следовательно, первую основную стадию можно записать так:

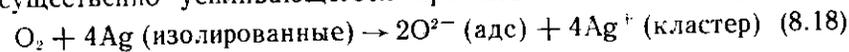


т. е. кислород из газовой фазы адсорбируется на одном атоме серебра. Адсорбция кислорода может происходить также и в диссоциативной форме с образованием одноатомного иона кислорода, взаимодействующего с кластером, состоящим из четырех близко расположенных атомов серебра:



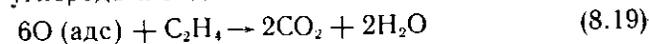
Этот процесс не требует активации, однако он может быть полностью подавлен при любой температуре адсорбции атомов хлора, когда поверхность катализатора будет покрыта ионами хлора примерно на четверть.

Постулируется, что кластеры атомов серебра могут образовываться и в ходе активационного процесса миграции атомов, существенно усиливающегося при повышенных температурах:



Реакции (8.17) и (8.18) являются нежелательными, поскольку считается, что адсорбированные ионы (или атомы) кислорода способствуют образованию моно- и диоксида углерода.

Максимальная селективность в эпоксицировании этилена достигается в том случае, когда вторичные реакции этиленоксида и реакция (8.18) идут с пренебрежимо малыми скоростями, а реакция (8.17) ингибирована атомами хлора. Согласно представленному механизму, максимально достижимая селективность не может равняться 100%, поскольку некоторая часть этилена должна расходоваться на восстановление ионов серебра, образовавшихся по реакции (8.15) и содержащих адсорбированные на них атомы кислорода, в металлическое серебро. Минимальное количество этилена расходуется в этом процессе при условии, что в ходе восстановления в соответствии с приведенным ниже стехиометрическим уравнением образуются только диоксид углерода и вода:



Максимальная селективность, согласно этому механизму, должна равняться 6/7, или 85,6%. Этот вывод хорошо согласуется с тем фактом, что до настоящего времени не сообщалось о достижении селективности более высокой, чем рассчитанная выше.

Причины, вызывающие уникальное каталитическое действие серебра в реакции окисления этилена, до сих пор остаются невыясненными. Анион-радикалы O_2^- , являющиеся основной промежуточной частицей в этой реакции, образуются и на дру-

гих металлах, поэтому их образование можно рассматривать как необходимое, но не достаточное условие, обеспечивающее высокую селективность в реакции эпюксидирования этилена. Роль хлоридов заключается в ингибировании диссоциативной адсорбции кислорода, которая, как полагают, происходит на четырехатомных кластерах серебра. Добавки золота к серебру также *увеличивают* селективность эпюксидирования этилена даже в отсутствие добавок хлорсодержащих соединений [32]. Этот эффект можно объяснить уменьшением концентрации четырехатомных кластеров серебра вследствие его разбавления золотом (см. также разд. 6.3). Небольшие концентрации углеродистых отложений на катализаторе улучшают его селективность, по-видимому, препятствуя образованию кластеров.

Прямое окисление пропилена с целью получения его оксида не применяется. Процесс, разработанный фирмами Halcon и Oxi-gane, заключается в жидкофазном окислении этилбензола воздухом в его гидроперекись, которая затем реагирует с пропиленом с образованием пропиленоксида и фенилэтилового спирта. Последний гидратируется далее в газовой фазе на катализаторе TiO_2 в стирол при $180-280^\circ C$. В другом варианте этого процесса, примененном на первом заводе по производству пропиленоксида в США, вместо этилбензола использовался изобутан, при этом в качестве побочного продукта образовывался изобутилен.

8.4. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

Производство формальдегида в промышленном масштабе впервые было освоено примерно в 1890 г. в Германии, когда был разработан процесс каталитического мягкого окисления метанола воздухом в условиях обогащенной метанолом смеси. Катализатор представлял собой нанесенную металлическую медь. Процесс проводился при атмосферном давлении. Формальдегид с целью его быстрого охлаждения растворяли в воде. В Германии и США начиная с 1910 г. медный катализатор был заменен на серебряный, что позволило увеличить выход целевого продукта. В другом процессе, который использовался в промышленности в сороковых-пятидесятых годах, применяется железомолибдатный катализатор, работающий в условиях обедненных метанолом реакционных смесей. Практически весь формальдегид производится с помощью этих двух процессов, причем первый процесс получил более широкое распространение. Небольшое количество формальдегида производится также по способу гомогенного окисления бутана или пропана.

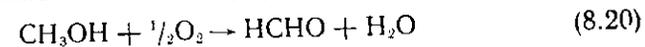
Возможность прямого окисления метана в формальдегид исследовалась довольно интенсивно. Однако в промышленности

этот процесс пока не используется, возможно, потому, что реакционная способность формальдегида значительно выше, чем у метана. Реакция прямого разложения метанола на формальдегид и водород является эндотермической, и все катализаторы, используемые в этой реакции, ведут к существенному разложению формальдегида на моноксид углерода и водород. Область взрывоопасных концентраций метанольно-воздушной смеси при атмосферном давлении лежит в интервале от 6,7 до 36,5 об. %. С увеличением температуры она несколько расширяется. И рабочие концентрации в целях безопасности должны лежать за пределами этой области. Рассмотренные выше процессы обсуждаются в статьях [33—35].

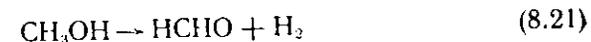
8.4.1. ОБОГАЩЕННЫЕ МЕТАНОЛОМ СМЕСИ (СЕРЕБРЯНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ)

Метанольно-воздушная смесь (мольное отношение около 50:50) пропускают при давлении несколько выше атмосферного над катализатором, представляющим собой сетку из серебряной проволоки или кристаллы металлического серебра размером от 0,5 до 3 мм. Температура на выходе из реактора составляет около $600^\circ C$, время контакта обычно равно 0,01 с или меньше. Степень превращения в указанных условиях не достигает термодинамически равновесной величины. Реакция лимитируется диффузионными процессами и проводится в адiabатических условиях. Серебряные катализаторы более чувствительны к примесям металлов группы железа, чем описанные ниже железомолибдатные катализаторы. Конструкция такого реактора проще, и поэтому он значительно дешевле, чем многотрубчатый реактор с внешним охлаждением, применяемый в процессе с железомолибдатным катализатором. Однако общий выход продукта, получаемого на серебряном катализаторе, меньше. Поскольку температура, при которой проводится реакция, значительно выше температуры Таммана ($\sim T_{пл}/2 = 615 K$), серебряный катализатор претерпевает в ходе процесса существенные физические изменения.

Отходящие газы всегда содержат значительные количества водорода и воды, что свидетельствует о протекании двух реакций — мягкого окисления и дегидрирования:



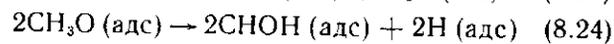
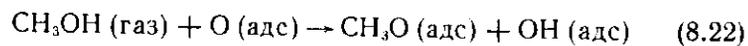
$$-\Delta H = 158 \text{ кДж/моль}$$



$$-\Delta H = -84 \text{ кДж/моль}$$

Даже при высоких температурах чистое серебро проявляет слабую каталитическую активность в реакции разложения метанола. Для того чтобы стать активным в этой реакции, оно должно хемосорбировать кислород, поскольку метанол плохо адсорбируется на металлическом серебре, однако легко взаимодействует с хемосорбированным кислородом, образуя достаточную прочные комплексы. Ситуация здесь аналогична до некоторой степени наблюдаемой при образовании этиленоксида, когда этилен взаимодействует с хемосорбированным на серебре кислородом. Однако, поскольку окисление метанола ведется при значительно более высоких температурах, считается, что хемосорбированный кислород находится в этих условиях в мономерной форме. Использование реакционных смесей, обедненных кислородом, и отсутствие адсорбции метанола на чистом серебре приводят к тому, что активность свежего катализатора мала и возрастает лишь по мере увеличения адсорбции. Адсорбционная способность по отношению к кислороду уменьшается в ряду медь, серебро, золото. В этом ряду серебро характеризуется промежуточной адсорбционной способностью и, как следствие, лучшей каталитической активностью.

В результате изучения взаимодействия метанола и кислорода с медью и серебром был предложен следующий механизм реакции:



Этот механизм показывает, что реакции окисления и дегидрирования не являются отдельными процессами, идущими на различных центрах, — они взаимно связаны. Кроме того, при высоких степенях покрытия поверхности катализатора кислородом образуется значительное количество форматных структур, что уменьшает селективность. Таким образом, для протекания реакции оптимальны относительно низкие степени покрытия поверхности хемосорбированным кислородом. Форматные структуры при этом быстро разлагаются с образованием диоксида углерода и водорода или монооксида углерода и воды. В реакционную смесь часто добавляют также пары воды для того, чтобы уменьшить образование углерода на поверхности катализатора. Это позволяет несколько увеличить степень конверсии метанола, не снижая существенно селективности процесса. Чтобы предотвратить разложение формальдегида на водород и монооксид углерода, сразу после выхода из реактора

его быстро охлаждают. В качестве побочного продукта в процессе окисления образуются значительные количества диоксида углерода. Он образуется, вероятно, в результате окисления монооксида углерода, а не самого метанола.

Если окисление проводится в одном реакторе, конверсия метанола не превышает 70%. После отделения целевого продукта непрореагировавший метанол вновь возвращается в цикл. Для более полного превращения метанола без использования рециркуляции необходим второй реактор, в который с целью предотвращения создания взрывоопасных концентраций дополнительно вводят воздух. Стоимость стадии очистки формальдегида при этом уменьшается, но общий выход по отношению к метанолу падает.

8.4.2. ОБЕДНЕННЫЕ МЕТАНОЛОМ СМЕСИ (ЖЕЛЕЗОМОЛИБДАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ)

Концентрация метанола в воздухе в этом процессе составляет от 6 до 9 мол.%. Катализатором служит $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ с некоторым избытком MoO_3 . Эксплуатационные температуры лежат в интервале от 350 до 400°C. Максимальная температура не должна превышать 425°C, иначе в результате испарения оксидов молибдена образуются «обедненные молибденом» молибдаты железа, селективность которых понижена. Избыток MoO_3 , добавляемый при приготовлении катализаторов, помогает предотвратить образование обедненных молибдатов. Тем не менее в ходе окисления отношение Mo/Fe постепенно падает, поэтому обычно катализатор используется в течение 6—12 месяцев. Иногда в катализатор добавляют также небольшие количества оксидов хрома или кобальта, которые, по-видимому, стабилизируют структуру молибдата железа. Катализатор используется в форме таблеток размером 3,5 × 3,5 мм или колец внешним диаметром 4 мм, внутренним диаметром 2 мм и высотой 3,5 мм.

При избытке метанола молибдатный катализатор становится неактивным, и, чтобы активность его оставалась высокой, необходимо достаточно большое парциальное давление кислорода, что достигается введением в реакционную смесь значительного избытка воздуха. Реакция более экзотермична, чем при протекании ее на серебре, и поэтому для поддержания температуры на оптимальном уровне необходимо охлаждение. Обычно используют многотрубчатый реактор с внешним охлаждением его расплавленной солью или теплоносителем Dowtherm. Время контакта составляет около 0,5 с. За один проход достигается почти полное превращение метанола. Выходы целевого продукта составляют 91—94%. Хотя расходы на получение сжатого воз-

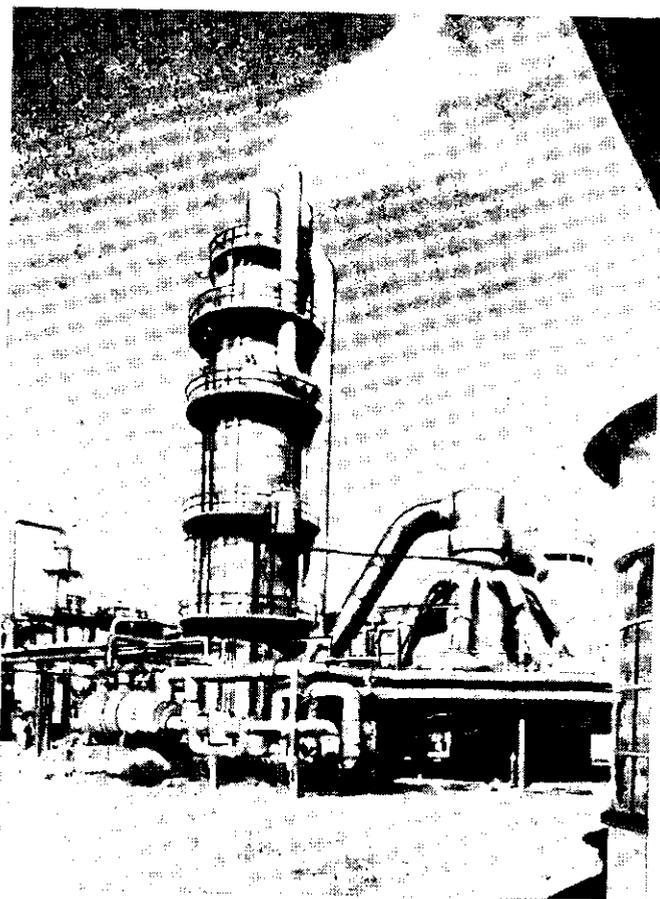
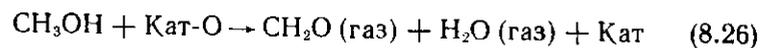


Рис. 8.3. Завод по производству формальдегида в Кастелланце (Варезе), Италия (с разрешения фирмы Montedison, S. p. A.).

духа довольно существенны, они оправдываются безопасностью производства и возможностью поддерживать при этом катализатор в активном состоянии. На рис. 8.3 представлена фотография завода, производящего 90 000 т в год 37 %-ного раствора формальдегида. В правой части фотографии изображен реактор, в левой — поглотительная башня.

Полагают, что окисление метанола на молибдатных катализаторах проходит по окислительно-восстановительному механизму:

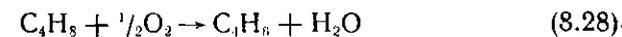


где Кат-О — катализатор в окисленном состоянии, а Кат — в восстановленном. Активная форма — анионы решеточного кислорода. В то же время показано [37], что активность молибдатных катализаторов существенно зависит и от их кислотности.

Выход формальдегида на железомолибдатных катализаторах выше, чем на серебряных, однако применяемый при этом реактор более сложен, катализатор заменяется чаще и стоимость воздушного дутья выше.

8.5. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ

Наряду с прямым дегидрированием нормального бутилена в бутадиев (разд. 9.11) последний можно также получать путем окислительного дегидрирования:



$$-\Delta H = 121 \text{ кДж/моль}$$

В отличие от реакции прямого дегидрирования в реакции окислительного дегидрирования равновесие существенно сдвинуто вправо и поэтому конверсия исходного реагента не лимитируется малыми равновесными концентрациями целевого продукта. Олефины более высокой молекулярной массы, например пентен, реагируют подобным же образом, однако в результате реакции образуется набор различных продуктов. Изобутилен подвергается в основном глубокому окислению, а предельные углеводороды относительно неактивны в этой реакции.

Реакция окислительного дегидрирования бутилена была впервые осуществлена в промышленном масштабе в 1965 г. фирмой Petro-Tech. В 1978 г. около 75 % всего бутадиев в США производилось по разработанной этой фирмой технологии [38]. В качестве катализаторов, согласно патентным данным, используются железомарганцевая шпинель, структуру которой можно записать как MnFe_2O_4 или $\text{Fe}[\text{MnFe}]\text{O}_4$, или хромомангнесовый феррит. Согласно данным [39, 40], цинкхромовый феррит в этой реакции обладает высокой активностью и селективностью. Структуры этих соединений можно записать в виде $\text{Zn}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ и $\text{Mg}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$. Максимальная селективность достигается при величинах x , приблизительно равных 1. Кинетика окислительного дегидрирования бутилена на нанесенной шпинели ZnCrFeO_4 с соотношением всех трех металлов 1:1:1 рассматривается в работе [41]. Удельная поверхность шпинель-

ных катализаторов лежит в пределах от 1 до 10 м²/г и зависит от температуры их прокаливания. В статье [41] приведен также обзор первых работ, посвященных вопросам окислительного дегидрирования.

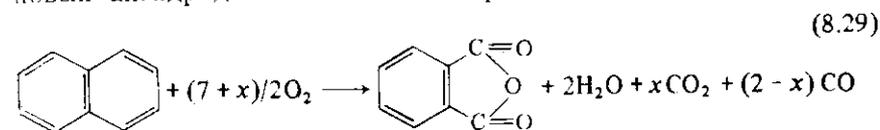
Об исследовании этих и других ферритных шпинелей, содержащих различные металлы, в том числе медь и кобальт, сообщается в работах [42, 43]. В этой реакции также проявляют высокую активность и селективность висмутмолибдатные катализаторы [44, 45] и смешанные оксиды фосфора и олова [46]. В процессе фирмы British Petroleum Chemicals реакция проводится в присутствии водяного пара и воздуха при температурах 400—450°C с использованием катализатора, представляющего собой, по-видимому, смешанный оксид сурьмы и олова.

В процессе, разработанном фирмой Petro-Tex, смесь воздуха и бутиленов, концентрация которых превышает стехиометрическую, подается вместе с большим количеством водяного пара в адиабатический реактор с неподвижным слоем при давлении выше атмосферного. Температура зажигания реакции соответствует примерно 345—360°C; максимально возможная температура, при которой еще не наступает дезактивация катализатора, составляет около 575—595°C. Весь подаваемый кислород расходуется полностью. Конверсия бутиленов равна 65 % за проход при селективности около 93 %. Отношение водяного пара к бутиленам в мольном исчислении при этом равно 12 [38]. Такое значение минимально необходимо для предотвращения повышения адиабатической температуры выше приемлемого уровня, определяемого в свою очередь соотношением углеводород/кислород и степенью протекания побочных реакций. Основные побочные продукты — винилацетилен, формальдегид, ацетальдегид, акролеин и оксиды углерода. Некоторые данные об аналогичном процессе, разработанном фирмой Phillips, опубликованы в [47].

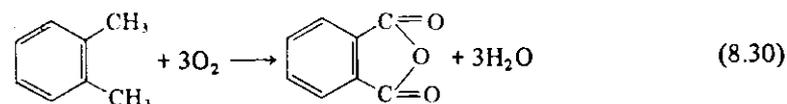
Процессы окислительного дегидрирования углеводородов достаточно полно рассмотрены в обзоре [48]. Интенсивно исследовалось также окислительное дегидрирование предельных углеводородов, которое катализируется газообразными галогенами, например бромом или иодом, как в присутствии твердых катализаторов, так и без них. Однако эти процессы не нашли применения в промышленности, в частности, из-за сложностей, связанных с коррозией оборудования и необходимостью регенерации галогенов.

8.6. ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛЕВОГО И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДОВ

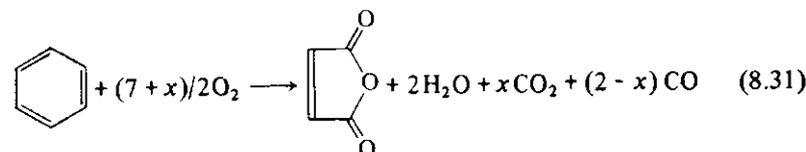
Реакции окисления нафталина или *o*-ксилола во фталевый ангидрид и окисления бензола, *n*-бутана или *n*-бутена в малеиновый ангидрид имеют большое промышленное значение.



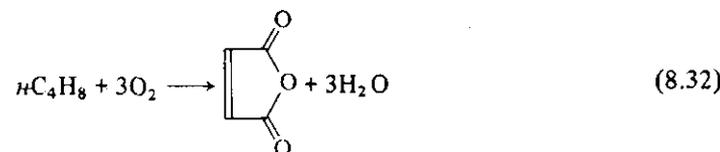
$$-\Delta H = 1790 \text{ кДж/моль при } x = 2$$



$$-\Delta H = 1200 \text{ кДж/моль } o\text{-ксилола}$$



$$-\Delta H = 1870 \text{ кДж/моль при } x = 2$$



$$-\Delta H = 1315 \text{ кДж/моль}$$

Малеиновый ангидрид может также образовываться в качестве побочного продукта при окислении α -ксилола, особенно если оно проводится при высоких температурах. Основной составной частью всех катализаторов этих процессов является оксид ванадия, но для каждого определенного процесса и реагента применяются различные носители и добавки. Большое число патентов и оригинальных работ посвящено реакциям окисления с образованием ангидридов. Пентоксид ванадия был предложен

в качестве катализатора реакций этого типа еще в 1917 г., когда Гиббс и Коновер получили патент на его использование в этих целях.

8.6.1. ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В этом разделе мы рассмотрим окисление бензола в малеиновый ангидрид и нафталина или *о*-ксилола во фталевый.

Малеиновый ангидрид. Каталитическое окисление бензола воздухом в малеиновый ангидрид было описано Вейсом и Доунсом в 1920 г., а промышленное его производство было начато в 1928 г. Типичный катализатор (Montedison MAT5) состоит из V_2O_4 и MoO_3 (молярное соотношение ~ 2) и небольшого количества Na_2O , нанесенных на оксид алюминия, на долю которого приходится от 88 до 89 % всей массы. Катализатор обычно выпускают в виде таблеток размером 5×5 мм. Процесс ведут в реакторе с неподвижным слоем. Разработан также катализатор, содержащий кроме оксидов ванадия и молибдена очень небольшие количества фосфатов и никеля [49]. С целью предотвращения протекания реакции в диффузионной области, что снизило бы ее селективность, при приготовлении катализаторов используются носители с малой удельной поверхностью (например, около $1 \text{ м}^2/\text{г}$), а иногда даже катализаторы «коркового» типа. Типичное молярное соотношение воздух/бензол лежит в интервале 65—85, давление несколько превышает атмосферное, а время контакта составляет примерно 0,5—1 с.

Рассматриваемая реакция высокоэкзотермична, и обычно вдоль реактора наблюдается значительный градиент температур. Реактор охлаждается, как правило, расплавленными неорганическими солями, например эвтектической смесью состава 7 % $NaNO_3$, 40 % $NaNO_2$ и 53 % KNO_3 , позволяющей поддерживать в этом случае температуру около 375°C . Тепло расплавленной соли в свою очередь используется для получения водяного пара высокого давления. (В более ранних процессах в этих целях применялась ртуть.) В реактор подается предварительно нагретая до 200°C воздушно-бензольная смесь, которая уже в начале реактора (например, на длине около 30 см) нагревается до необходимой ($\sim 350^\circ\text{C}$) температуры. Скорость реакции при этой температуре становится уже достаточно большой. В этих условиях тепло переносится к стенкам реактора, а не от них. Даже при использовании труб достаточно малого внутреннего диаметра (~ 2 см) скорость отвода тепла недостаточна для поддержания изотермического режима по всему реактору, и поэтому наблюдается образование горячей зоны, температура которой может на 100°C превышать температуру теплоносителя. На выходе из реактора, где концентрация реагентов

существенно уменьшается, реагенты охлаждаются. Обычно степень превращения составляет около 97—98 % при начальной селективности примерно 74 %; с течением времени селективность постепенно падает. Обычная длительность эксплуатации катализатора составляет от двух до трех лет.

Фталевый ангидрид. Промышленное получение фталевого ангидрида каталитическим окислением нафталина воздухом было начато в двадцатых годах. В процессе использовался реактор с неподвижным слоем. Нафталин получали из камменноугольной смолы. В 1946 г. фирма Chevron начала производство фталевого ангидрида окислением *о*-ксилола в газовой фазе. С разработкой процесса, использующего реактор с кипящим слоем (фирмы Sherwin Williams и Badger), впервые осуществленного в пятидесятых годах, окисление нафталина стало использоваться еще шире. Этот процесс позволил получить высокие выходы целевого продукта при окислении нафталина высокой степени чистоты, однако при окислении *о*-ксилола он оказался неэкономичным. В связи с этим в начале шестидесятых годов был разработан метод получения нафталина из нефти путем гидродеалкилирования алкильных производных нафталина, присутствующих в некоторых продуктах ее переработки (разд. 9.12). Сами алкильные производные нафталина, например метилнафталин, при их мягком окислении дают очень низкие выходы целевого продукта.

В последнее время фталевый ангидрид получают преимущественно из *о*-ксилола в многотрубчатых реакторах с неподвижным слоем. В процессе фирмы Von Heyden, Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) температура реакции составляет $350\text{—}360^\circ\text{C}$, давление несколько превышает атмосферное, время контакта составляет примерно 5 с. В ходе реакции помимо оксидов углерода образуются небольшие количества других побочных продуктов. В другом варианте этого процесса (например, в процессе фирмы Chevron) окисление проводится при $400\text{—}475^\circ\text{C}$ при времени контакта около 0,5 с. В этом случае образуются также значительные количества малеинового ангидрида и других побочных продуктов. В этом высокотемпературном процессе применяются меньший по размерам реактор и меньшие количества катализатора, однако и выход целевого продукта несколько меньше, чем в низкотемпературном варианте.

В обоих процессах исходным сырьем может служить нафталин, получаемый при переработке нефти или камменноугольной смолы. В процессе фирмы Von Heyden выход целевого продукта составляет около 82 % при окислении нафталина и около 92 % при окислении *о*-ксилола. (Однако стехиометрический выход в первом случае выше.) Максимальная концентрация аромати-

ческих соединений в исходной реакционной смеси не может превышать определенной величины, в противном случае смесь становится взрывоопасной. Например, для *o*-ксилола эта величина составляет около 1 об. %. Процесс с использованием реактора с кипящим слоем (фирмы Sperwin-Williams и Badger) в настоящее время устарел.

Поскольку цены на исходное сырье и целевой продукт устанавливаются исходя из их массы, целесообразнее вести окисление *o*-ксилола, а не нафталина: в этом случае углерод не расходуется на образование побочных продуктов. Таким образом, при 100 %-ном теоретическом выходе из 100 кг *o*-ксилола может образоваться 139,6 кг целевого продукта. (Согласно опубликованным данным, выход фталевого ангидрида достигает примерно 80 %.) Теплота реакции окисления нафталина существенно больше, чем *o*-ксилола, что значительно усложняет проблемы теплоотвода и охлаждения реактора.

Предпочтение *o*-ксилолу отдается также и потому, что в настоящее время он легкодоступен. Ксилолы получают каталитическим риформингом, после чего *o*-ксилол отделяют от его изомеров. В промышленных процессах обычно используется *o*-ксилол 95 %-ной степени чистоты. Поскольку в обычных условиях *o*-ксилол представляет собой жидкость, его легче транспортировать и хранить, чем нафталин. В гл. 11 (разд. 11.9) показаны примерные температурные профили, возникающие в реакторе при окислении *o*-ксилола во фталевый ангидрид, и влияние на них таких параметров, как диаметр труб реактора и температура их стенок. В основу расчетов положены упрощенная кинетическая модель и данные, опубликованные в работе [50]. Условия эксплуатации промышленных реакторов обычно выбираются таким образом, чтобы расход исходного реагента был практически полным, так как при этом снижаются расходы на отделение целевого продукта.

Для процессов получения фталевого и малеинового ангидридов характерен ряд тонких взаимосвязей между составом катализатора, составом исходной смеси, конструкцией реактора и эксплуатационными условиями, с одной стороны, и активностью и селективностью — с другой. Для этих процессов разработано значительное число самых различных катализаторов, основной составной которых во всех случаях являются оксиды ванадия. Наиболее активные катализаторы содержат ванадий в состоянии окисления меньше +5. Согласно данным [51], активной формой при окислении *o*-ксилола можно считать оксид низзарядных ионов ванадия, $V_{12}O_{27}$ или V_6O_{13} . Результаты изучения каталитического действия ряда оксидов ванадия показали, что наиболее активный катализатор окисления нафталина [52] и бензола [53] — тетроксид ванадия V_2O_4 . Предполагается,

что добавляемый к оксидованадиевым катализаторам MoO_3 способствует стабилизации ионов V^{4+} . Введение других элементов в ванадийсодержащие катализаторы также направлено в первую очередь на получение и стабилизацию этих ионов. Однако следует отметить, что эти добавки могут влиять и на дефектность структуры катализаторов.

Когда фталевый ангидрид получают из нафталина, катализатором служат пентоксид ванадия и сульфат калия, нанесенные на оксид кремния. Этот катализатор аналогичен используемому в процессе окисления диоксида серы. Оптимальные каталитическая активность, селективность и стабильность достигаются при значительном содержании в нем пиросульфата, который образуется при паличии в исходном сырье серусодержащих реагентов. Поэтому в чистый нафталин добавляют небольшие количества диоксида серы, а в нафталине, полученном из каменноугольной смолы, снижают путем соответствующей обработки содержание серы до оптимального уровня, который зависит от типа реактора. Если процесс проводится в реакторе с кипящим слоем, оптимальное отношение SO_3/K_2O , равное 2, достигается при содержании серы в нафталине около 0,1 %. Если же окисление проводится в трубчатом реакторе с неподвижным слоем, содержание серы должно быть другим, что связано, по-видимому, с наличием локальных разогревов, приводящих к различию в составе катализатора в местах разогрева при одном и том же составе реакционной смеси. Влияние содержания серы в нафталине на условия его окисления в реакторах с неподвижным или кипящим слоем обсуждается в [54].

Согласно патентным данным, наибольший выход достигается при окислении *o*-ксилола на катализаторе оксид ванадия—диоксид титана. Каталитически активный смешанный оксид наносится с целью уменьшения диффузионных затруднений в виде тонкого слоя на внешнюю поверхность инертного зерна. Основной путь реакции — мягкое окисление *o*-ксилола в толуиловый альдегид, который затем превращается во фталид, а тот в свою очередь через ряд стадий — во фталевый ангидрид. Некоторое количество *o*-ксилола может непосредственно превращаться в оксиды углерода. Наряду с основным продуктом могут образовываться также небольшие количества малеинового ангидрида.

Скорости различных стадий зависят от состава катализатора. Ионы щелочных металлов ингибируют дальнейшее окисление *o*-толуилового альдегида, однако этот эффект можно нейтрализовать добавками буры (тетраборат натрия). Дальнейшее окисление целевого продукта — фталевого ангидрида — можно ингибировать добавками небольших количеств P_2O_5 [55]. Общую схему реакции и кинетические данные можно найти

в работах [55—57]. В статье [58] суммированы данные по механизму окисления *o*-ксилола.

Дикарбоновые кислоты, например терефталевая кислота $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, слишком нестабильны, чтобы их можно было получать окислением в газовой фазе. Поэтому их получают окислением воздухом *o*-ксилола, растворенного в уксусной кислоте, с использованием гомогенных катализаторов (процесс фирм Mid-Century и Amoco).

8.6.2. ОКИСЛЕНИЕ ПАРАФИНОВ И ОЛЕФИНОВ

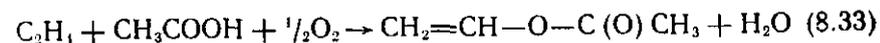
На основе газофазного каталитического окисления *n*-бутана и *n*-бутиленов (α -бутилена и β -бутилена) были разработаны новые процессы получения малеинового ангидрида. Выше мы уже говорили, что при получении фталевого ангидрида *o*-ксилол экономически более выгоден, чем нафталин; аналогично при получении малеинового ангидрида углеводороды C_4 имеют преимущество перед бензолом, поскольку их окисление не сопровождается потерей углерода, обусловленной образованием оксидов углерода. В патентной литературе, посвященной окислению бутана, описаны сложные ванадийфосфатные катализаторы, содержащие в некоторых случаях также оксиды железа, титана и другие добавки. Производство малеинового ангидрида из *n*-бутана было начато относительно недавно фирмой Amoco.

В связи с тем что при пиролизе нефти образуются в значительных количествах *n*-бутилены, рядом фирм были разработаны процессы окисления этих соединений в малеиновый ангидрид. Так, фирма Mitsubishi (Япония) разработала процесс окисления в реакторе с кипящим слоем, а фирмы Bayer и BASF (ФРГ) — процесс окисления в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора, охлаждаемом расплавленной солью. Производство на заводе фирмы Mitsubishi было начато около 1971 г. Используемый этой фирмой катализатор представляет собой сложную композицию на основе, скорее всего, пентоксида ванадия (или оксидов ванадия и молибдена) и фосфатов щелочных металлов. Роль промоторов, согласно патентным данным, выполняют железо, олово и (или) вольфрам. Реакцию проводят при температурах от 350 до 450°C и давлении несколько выше атмосферного. Реакционные смеси содержат значительное количество воздуха. Углеводороды пиролиза фракции C_4 состоят в основном из бутиленов и бутадиена и содержат небольшие количества различных изомеров бутана. В оптимальных условиях *n*-бутилены и бутадиен окисляются в малеиновый ангидрид, изобутилен сгорает до воды и оксидов углерода, а бутаны в реакцию не вступают. В обзоре [27] обобщены результаты исследований окисления бутана и бути-

ленов в малеиновый ангидрид на различных катализаторах. Данные по составу большого числа катализаторов, описанные в патентах, и обсуждение возможного механизма и кинетики этой реакции можно найти в обширном обзоре [59].

8.7. ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТАТА

Если газовую смесь, состоящую из кислорода, уксусной кислоты и значительного избытка этилена, пропускают над катализатором при температуре 150—175°C и давлении около 0,5 МПа, то происходит следующая реакция:



$$-\Delta H = 176 \text{ кДж/моль}$$

Катализатор содержит палладий, нанесенный на кислотостойкий носитель, например оксид кремния (сферы диаметром 4—5 мм). С целью увеличения каталитической активности и уменьшения окисления в диоксид углерода в катализатор добавляется также несколько процентов ацетата калия. Поскольку он постепенно улетучивается из катализатора и поскольку эти потери необходимо возмещать, в исходную реакционную смесь добавляют ацетат калия.

Реакция является сильноэзотермической, и проводят ее в многотрубчатом реакторе (например, трубы с внутренним диаметром 2,5 см), используя в качестве теплоносителя кипящую воду. Конверсия этилена за один проход составляет 10—20% при 60—70%-ном расходе кислорода. Селективность в расчете на прореагировавший этилен составляет около 91—94%. Примерно 1% этилена расходуется на образование ацетальдегида, а остальной этилен окисляется в диоксид углерода. Прямое окисление уксусной кислоты кислородом пренебрежимо мало. Кислота превращается только в винилацетат, при этом ее конверсия составляет около 15—30%. Отходящие из реактора продукты быстро охлаждаются, винилацетат поглощается органическим растворителем, например пропиленгликолем, а диоксид углерода — основаниями, например горячим водным раствором карбоната. Очищенные таким образом газы смешиваются с исходными реагентами и вновь поступают в цикл. Для создания взрывобезопасной концентрации кислорода в газовой смеси концентрацию диоксида углерода и других инертных газов (азота и аргона), подаваемых в систему вместе с кислородом, необходимо поддерживать на определенном уровне.

Промышленное производство винилацетата рассмотренным выше методом начато примерно в 1968 г. почти одновременно

в ФРГ фирмами Bayer и Hoechst и в США фирмой National Distillers (U. S. Industrial Chemicals). Этот процесс будет использоваться и в строящихся сейчас новых заводах. Он заменил разработанный ранее жидкофазный процесс получения винилацетата из этилена с гомогенным катализатором на основе хлоридов палладия и меди, аналогичным применяемому в вакер-процессе при получении ацетальдегида из этилена. Проблемы коррозии в жидкофазном процессе оказались настолько сложными, в основном из-за образования HCl в качестве промежуточного продукта, что сомнительно, чтобы он нашел промышленное применение. В качестве конкурентного процесса в шестидесятых годах рассматривалось также получение винилацетата из ацетиленов: ацетилен и уксусная кислота взаимодействуют при 180—230°C на нанесенном на углеродный носитель ацетате цинка в многотрубчатом реакторе. Однако в настоящее время этот метод расценивается как неперспективный. Более подробную информацию о нем и других конкурентных процессах получения винилацетата можно найти в работах [60, 61].

При исследовании механизма этой реакции на палладиевом катализаторе было обнаружено, что в отсутствие кислорода этилен и уксусная кислота не образуют винилацетата [62]. Поэтому был сделан вывод, что молекулы уксусной кислоты активируются на поверхности палладия путем отрыва атома водорода только в присутствии кислорода. Этилен адсорбируется на палладии с отрывом атома водорода и в отсутствие кислорода. Молекулы винилацетата образуются при взаимодействии диссоциативно адсорбированных молекул уксусной кислоты и этилена. Эта поверхностная реакция и определяет скорость всего процесса.

При добавлении ацетата калия в катализатор 1% Pd/Al₂O₃ скорость реакции при 120°C возрастает в 10 раз [62]. Максимальная активность достигается при содержании ацетата калия от 2 до 3%, а затем она уменьшается. Поскольку это соединение достаточно летуче, важно поддерживать его содержание в катализаторе в условиях реакции на оптимальном уровне.

При исследовании влияния на активность добавок ацетатов других щелочных металлов было обнаружено, что ацетаты цезия и рубидия сравнимы по своему эффекту с ацетатом калия, ацетаты натрия и лития менее эффективны, а ацетаты щелочноземельных элементов практически неэффективны. Среди других солей калия эффективными промоторами оказались те, в которых анион легко замещается на ацетат-ион. Их промотирующее действие аналогично действию ацетата калия. Такие соединения, как, например, хлорид калия, не оказывают промотирующего влияния, по-видимому, из-за трудности замещения хлорид-иона на ацетат-ион. Предполагается, что ацетат калия не

только способствует отрыву водорода от молекулы адсорбированной уксусной кислоты, но и ослабляет связь Pd—O в ацетате палладия, образующемся на поверхности.

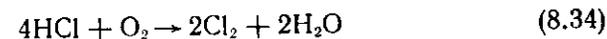
В работе [62] приведено выражение для определения скорости реакции образования винилацетата, положенное в основу моделирования реакции. Кинетика этой реакции очень сложна. Исходя из условий ее проведения, нельзя исключить наличия жидкой фазы по крайней мере внутри некоторых пор (температура кипения уксусной кислоты при атмосферном давлении равна 119°C).

Образование аллилацетата из пропилена, уксусной кислоты и кислорода в газофазном процессе происходит со значительно большей селективностью, чем в аналогичном жидкофазном с использованием соли палладия и других сокатализаторов.

Большую часть винилацетата полимеризуют в поливинилацетат, применяемый при производстве эмульсионных красок, покрытий, клеевых материалов и т. п., либо перерабатывают в поливинилловый спирт (связующие, клеи и т. п.) или поливинилловый эфир масляной кислоты, применяемый при производстве безопасных слоистых стекол. Некоторое количество винилацетата сополимеризуют с винилхлоридом и другими мономерами.

8.8. ОКСИХЛОРИРОВАНИЕ

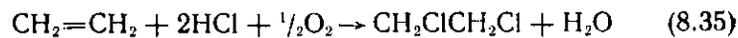
Путем хлорирования углеводов можно получить широкий набор различных хлорсодержащих продуктов. В качестве побочного продукта при этом образуется хлорид водорода, который достаточно неудобен для транспортировки и вместе с тем производится в количествах значительно больших, чем это необходимо для промышленности. Поэтому процесс обратного превращения хлорида водорода в молекулярный хлор представляет большой интерес как самостоятельная реакция и как реакция, сопровождающая реакцию хлорирования. В так называемом процессе Дикона, разработанном достаточно давно, реакция



катализируется хлоридом меди при 600°C. В условиях реакции катализатор испаряется, что приводит к коррозии оборудования, которая проходит особенно интенсивно под действием смеси воды и хлорида водорода при повышенных температурах. Кроме того, получение высоких степеней превращения в этой экзотермической реакции ограничено условиями достижения термодинамического равновесия.

В 50-х годах был разработан процесс (фирма Shell) с использованием катализатора на основе хлорида меди с добавками хлоридов калия и редкоземельных элементов, например хлорида лантана. Этот катализатор проявляет достаточно хорошую активность при 420°C. Хлорид калия приводит к уменьшению испарения катализатора, а хлорид лантана существенно увеличивает его каталитическую активность. В процессе фирмы Kel-Chlor, конкурирующем с вышеописанным, применяются соединения оксида азота в присутствии 70—80 %-ной серной кислоты, которые выполняют роль промежуточных соединений, а не гомогенных катализаторов. Процесс проводится при давлении от 0,1 до 1,5 МПа и температуре от 130 до 180°C [63].

Хлорирование и окисление образующегося при этом хлорида водорода можно проводить одновременно. Такой процесс называется оксихлорированием. Наиболее важным является превращение этилена в 1,2-дихлорэтан, который в свою очередь превращается в процессе его пиролиза в винилхлорид:



$$-\Delta H = 119 \text{ кДж/моль}$$



Этилен может взаимодействовать также непосредственно с хлором с образованием дихлорэтана:



Реакцию (8.37) можно проводить в жидкой фазе, используя в качестве катализатора, например, хлорид железа (50—60°C, жидкий дихлорэтан как растворитель). Для осуществления такой реакции в газовой фазе необходимы температуры от 370 до 500°C. В этом случае могут образовываться также небольшие количества винилхлорида и хлорида водорода. По этому способу, который вошел в практику в шестидесятых годах, в США производится более 90 % винилхлорида. Он заменил применявшийся ранее способ (винилхлорид получали реакцией ацетилен с хлоридом водорода на катализаторе хлорид ртути(II)/углеродный носитель в многотрубчатом реакторе, охлаждаемом кипящей водой, температура которой регулировалась изменением давления в системе).

Типичным катализатором реакции оксихлорирования является нанесенный на оксид алюминия хлорид меди(II), модифицированный, чтобы уменьшить его испарение, хлоридом калия. Хлорид меди образует с OH-группами оксида алюминия структуры типа $-\text{Al}-\text{O}-\text{CuCl}$ и в результате удерживается на поверхности катализатора. Температура реакции составляет от 250 до 315°C, давление примерно равно атмосферному или

несколько превышает его. С увеличением температуры конверсия хлорида водорода уменьшается, возможно, из-за уменьшения его адсорбции на катализаторе. В целом эту реакцию можно рассматривать как комбинацию реакции Дикона и реакции хлорирования, причем первая, по-видимому, определяет скорость всего процесса. Имеются данные, говорящие о том, что дихлорэтан адсорбируется на катализаторе прочнее, чем исходные реагенты, и поэтому ингибирует реакцию. В статье [64] рассматривается кинетика реакции, проходящей на катализаторе хлорид меди/оксид алюминия при 180°C.

Чтобы конверсия хлорида водорода была полной, смесь исходных реагентов обычно содержит избыток этилена и кислорода. С целью создания взрывобезопасной концентрации в нее добавляют также водяной пар. Реакция сопровождается интенсивным выделением тепла, поэтому ее проводят либо в реакторе с кипящим слоем, либо в многотрубчатом реакторе. В качестве окислителя используется как кислород, так и воздух. Так, процесс, разработанный фирмой Pechiney—St. Gobain, проводится в реакторе с кипящим слоем при температурах от 280 до 480°C и давлениях от 0,2 до 0,8 МПа на катализаторе соль меди/оксид. Окислителем служит воздух.

Очевидно, что реакции (8.35) и (8.36) желательнее было бы провести одновременно; с этой целью разработано значительное число катализаторов. Однако в промышленных масштабах этот процесс пока еще не осуществлен. Более подробные данные о нем можно найти в статьях [65, 66]. Катализатор процесса оксихлорирования, как и катализатор дикон-процесса фирмы Shell, может в условиях реакции находиться в расплавленном состоянии в порах носителя.

В 1974 г. было опубликовано сообщение [67] о том, что разработанный фирмой Transcat, С-Е Lummus процесс оксихлорирования метана осуществлен в промышленных масштабах. Процесс проводят при давлении ниже 0,7 МПа и температурах от 370 до 450°C на катализаторе, представляющем собой смесь расплавленных хлоридов меди(I) и меди(II) и калия (последний уменьшает температуру плавления). Расплав этих солей циркулирует между двумя реакторами — реактором окисления и реактором хлорирования-оксихлорирования. В первом из реакторов расплав подается сверху вниз, а противотоком к расплаву подаются воздух и продукты пиролиза хлорсодержащих углеводородов, проводимого в отдельной установке; CuCl_2 окисляется в $\text{CuO} \cdot \text{Cl}_2$, часть CuCl взаимодействует с Cl_2 с образованием CuCl_2 , а другая часть — с HCl и O_2 с образованием CuCl_2 и H_2O . Во втором реакторе метан превращается в различные хлорметаны, а образовавшийся HCl — в H_2O и Cl_2 , на что расходуется кислород, освобождаемый из расплава

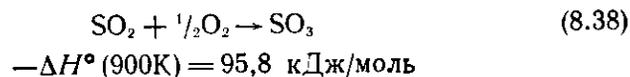
солей. Этот процесс можно применять также и для хлорирования этана. Данные о составе катализатора и механизме процесса можно найти в работах [68, 69].

Более 90 % потребляемого в США хлорида водорода производится как побочный продукт других процессов. Однако перевозят его в основном в виде водного раствора, и транспортные расходы при этом оказываются довольно существенными. Поэтому из-за местных экономических условий небольшое количество HCl получают также по методу «хлорного горения» — прямым взаимодействием Cl_2 и H_2 .

8.9. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота — одно из наиболее важных и широко используемых неорганических веществ, получаемых химическим путем. В девятнадцатом веке ее получали камерным способом: при взаимодействии разбавленного диоксида серы, получаемого сжиганием на воздухе железного колчедана (пирита) или элементной серы, с оксидами азота. Реакция проводилась в камерах, обычно покрытых изнутри свинцом для придания им стойкости, — отсюда и название процесса. Целая серия сложных реакций, происходящих как в газовой, так и в жидкой фазе, вела к образованию разбавленной серной кислоты. Оксиды азота и промежуточное нестабильное соединение $HNOSO_4$, нитрозилсерная кислота, играющие роль гомогенных катализаторов, извлекались и использовались повторно. Основным достоинством этого процесса являлась возможность использования без существенной очистки достаточно загрязненных газов. Однако этот способ не позволял получать концентрированную серную кислоту, а производственное оборудование было громоздким.

В начале этого века в Европе начал применяться новый промышленный метод получения серной кислоты, основанный на гетерогенном каталитическом окислении:



Этот процесс позволил непосредственно получать дымящую серную кислоту, или олеум, представляющую собой раствор SO_3 в H_2SO_4 . Такая кислота была особенно необходима для проведения реакций сульфирования в интенсивно развивавшейся промышленности красителей. Образующийся в результате реакции SO_3 растворяют в 98 %-ной H_2SO_4 , поскольку растворить его в воде или разбавленной серной кислоте практически невозможно: образуется трудноудаляемый «кислотный туман». В то

же время концентрированный раствор H_2SO_4 всегда можно разбавить до необходимой концентрации.

На первых заводах по производству серной кислоты в качестве катализатора использовали платину, нанесенную на кислотостойкий носитель — обычно асбест, сульфат магния или силикагель. Между 1920 и 1940 гг. эти катализаторы были постепенно заменены на ванадиевые, состоящие из оксида ванадия и сульфата калия, нанесенных на оксид кремния. Хотя

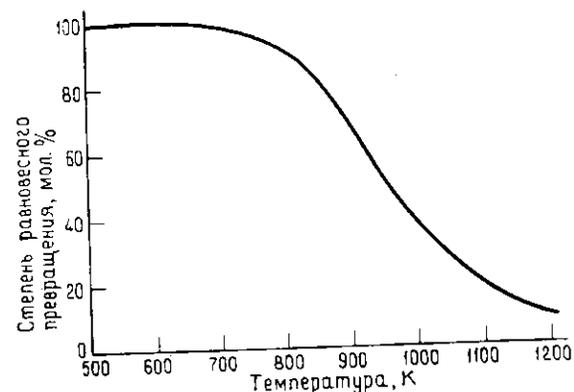


Рис. 8.4. Зависимость равновесного превращения диоксида серы в триоксид от температуры (исходная концентрация серы равна 8 об. % в воздухе).

активность этих новых катализаторов меньше, чем у платины, они дешевле и более устойчивы к отравлению. На всех заводах, построенных после второй мировой войны, используются, по видимому, только ванадиевые катализаторы.

На рис. 8.4 показана зависимость от температуры равновесной концентрации SO_3 в смеси, состоящей в исходном состоянии из 8,0 мол. % SO_2 , 13 мол. % O_2 и 79 мол. % N_2 при атмосферном давлении. Поскольку при повышенных температурах равновесие в реакции окисления диоксида серы смещается влево, реактор состоит из четырех разделенных между собой секций, которые работают в адиабатическом режиме при давлении несколько выше атмосферного. Между секциями реагирующие газы охлаждаются. Исходная концентрация SO_2 составляет обычно от 7 % (отходы металлургического производства) до 10,5 % (сжигание элементной серы).

Если в исходной смеси содержится около 9 % SO_2 , температура смеси на входе в первую секцию реактора составляет около $420^\circ C$. На выходе температура поднимается приблизительно до $600^\circ C$, и поэтому после первой секции смесь охлаж-

дается. При этом выделяемая теплота обычно расходуется на получение водяного пара. При прохождении последующих секций реакционная смесь нагревается на 50—60, 10—15 и 5°C соответственно. Как правило, уже в первой секции реактора степень превращения достигает ~75 %, а в последней секции она составляет всего примерно 2 %. Выбор исходных температур реакционной смеси в каждой секции зависит от конкретных условий проведения процесса и концентрации исходного SO_2 , однако обычно она соответствует интервалу 420 и 440°C. В тех случаях, когда используется SO_2 , полученный сжиганием серы, для увеличения содержания кислорода в реакционной смеси может применяться также дополнительное введение воздуха после второй и третьей секций. При этом необходимое количество катализатора несколько снижается, однако выход непрореагировавшего SO_2 немного увеличивается.

Стоимость катализатора составляет существенную часть общей стоимости загруженного реактора. Толщина слоев катализатора равняется 45—75 см. Реактор производительностью 1000 т кислоты в сутки содержит от 150 000 до 200 000 л катализатора. Достаточно важную роль играет распределение катализатора между секциями реактора, которое не одинаково для всех секций. По-видимому, более экономично загружать в последнюю секцию большие количества катализатора. Результаты расчета оптимальных загрузок катализатора для промышленного реактора фирмы Monsanto для различных составов газовых смесей и различных степеней превращения показывают, что необходимо принимать во внимание также степень загрязнения катализатора пылью в отдельных секциях реактора и некоторые другие факторы [70]. Ванадиевые катализаторы могут работать чрезвычайно долго: для них не является редкостью безостановочная работа в течение десяти и более лет. Обычно принято заменять или очищать катализатор только в первой секции, где больше всего скапливается пыли и других загрязнений.

Суммарная степень превращения достигает обычно примерно 99,7 %, и определяется она в первую очередь необходимостью охраны окружающей среды, а не экономикой процесса. Для того чтобы концентрация SO_2 в выбросах в атмосферу не превышала 300—1000 млн. д., т. е. отвечала установленным нормам, значительную часть SO_3 удаляют абсорбцией после третьей секции, а оставшийся SO_2 реагирует на катализаторе четвертой секции.

На рис. 8.5 представлена принципиальная схема конструкции реактора. После второй секции для охлаждения отбирается только часть реакционной смеси, поскольку условия проведения реакции подобраны таким образом, чтобы на входе в третью

секцию необходимая температура устанавливалась при смешивании охлажденного и неохлажденного газов. На выходе из третьей секции смесь вновь охлаждается с помощью теплообменника, проходит через абсорбер, а затем подается в четвертую секцию, после чего она вновь охлаждается и подается

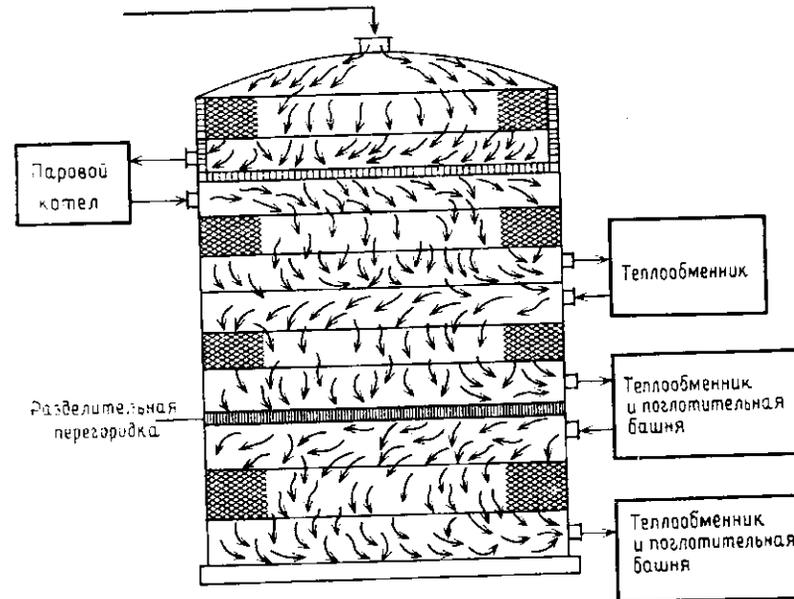


Рис. 8.5. Типичная схема конструкции конвертера диоксида серы (с разрешения фирмы Monsanto Enviro Chem. Systems, Inc.).

во второй абсорбер. Применение двух абсорберов увеличивает общую конверсию и сводит к минимуму выброс SO_2 в атмосферу. На рис. 8.6 представлена фотография завода по производству серной кислоты производительностью 850 т в сутки. В левой части фотографии находится реактор, в правой — один из теплообменников.

Типичный ванадиевый катализатор содержит оксид ванадия и сульфат калия, нанесенные на оксид кремния. Атомное отношение K/V лежит в интервале от 2 до 3,5. Например, катализатор VK38 фирмы Haldor Topsøe содержит 8 % V_2O_5 при атомном отношении K/V , равном 3. Носителем служит кизельгур (диатомовая земля). Такой катализатор более активен, чем чистый пентоксид ванадия. При приготовлении такого катализатора кизельгур предварительно промывают кислотой, чтобы удалить железо и другие примеси, прокаливают и смешивают

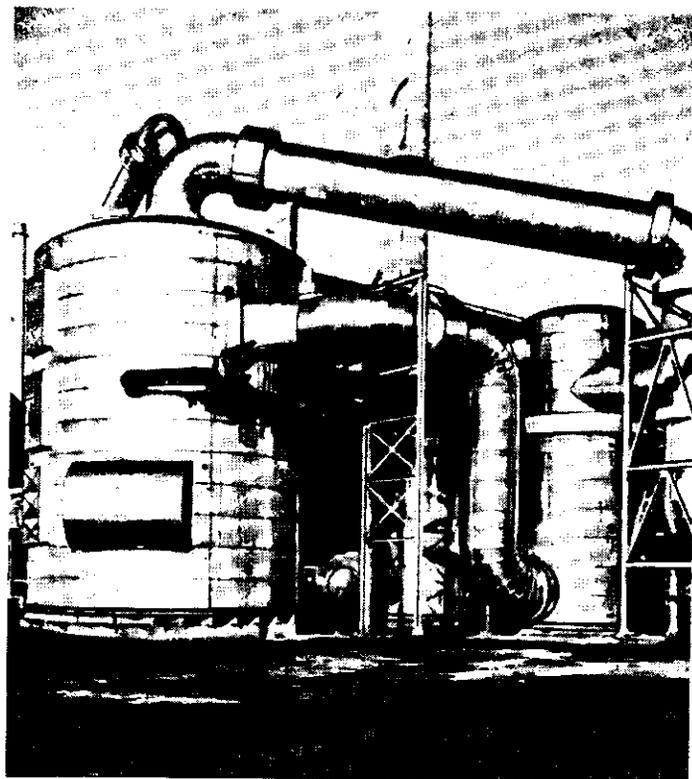


Рис. 8.6. Завод по производству серной кислоты в Скарлино/Фоллонике (Грозето), Италия (с разрешения фирмы Montedison S. p. A.).

с ванадатом аммония и гидроксидом калия и небольшим количеством силиката калия, который действует как связующее. Полученную в результате густую пасту формуют, высушивают на воздухе и прокалывают в атмосфере SO_2 или $\text{SO}_2\text{—SO}_3$. Последнее обусловлено тем, что реакция SO_2 со щелочью достаточно экзотермична, и поэтому ее желательно провести перед помещением катализатора в реактор.

Необычность этого катализатора состоит в том, что при взаимодействии соединений калия и ванадия друг с другом, а также с SO_2 и SO_3 образуются сложные калиево-ванадиевые пиросульфаты, которые в условиях реакции полностью или частично находятся в расплавленном состоянии [71]. (Температура плавления пиросульфатов ниже, чем у соответствующих сульфатов.) Расплав образует пленку на поверхности пор силикатного носителя. Состав расплава зависит от температуры и

состава газовой смеси и других эксплуатационных параметров, что сказывается на его активности. При изменении температуры реакции для достижения нового стационарного состояния требуется значительное время, особенно при относительно низких температурах. Для описания характера распределения жидкого расплава на носителе предложено много различных моделей, позволяющих определять его оптимальное содержание. Однако результаты расчетов зависят от выбранной модели. Подробно эти вопросы рассмотрены в обзорах [68, 72].

Промышленные катализаторы формируются, как правило, в гранулы, имеющие форму цилиндров диаметром 5,5 мм и длиной 8 мм. Чтобы уменьшить перепад давления по слою катализатора, особенно возрастающего в первой секции реактора из-за накопления в ней пыли, могут использовать цилиндрические гранулы большего размера, например 8×11 мм. В некоторых случаях в последнюю секцию реактора загружают ванадиевый катализатор несколько другого состава, обладающий большей активностью для реакционных смесей с малым содержанием SO_2 . Средний размер пор таких катализаторов лежит в микрометровом диапазоне, а удельная поверхность равна около $1 \text{ м}^2/\text{г}$. В условиях реакции, когда происходит образование расплава, она существенно не меняется.

Активность промоторов, стабилизирующих пятизарядный нон ванадия, убывает в ряду $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$ [71], а точка плавления и вязкость образующегося расплава возрастают в этом же ряду. Поэтому более высокая активность катализаторов, содержащих калий, по сравнению с катализаторами, содержащими натрий, может отчасти объясняться влиянием физических эффектов, а отчасти стабилизацией ионов V^{5+} . Разумно полагать, что в реакции окисления диоксида серы ионы V^{4+} менее активны, чем ионы V^{5+} . Соотношение ионов V^{4+} и V^{5+} увеличивается с понижением температуры и уменьшением отношения $P_{\text{SO}_2}/P_{\text{SO}_3}$. По-видимому, во все промышленные катализаторы с целью увеличения низкотемпературной активности вводят калий, а во многие и натрий. Высокая стоимость цезия и рубидия сводит на нет преимущества их высокой активности.

Диоксид серы можно окислить воздухом в триоксид, пропуская эту газовую смесь через расплав сульфат калия — оксид ванадия [73]. Такой расплав катализирует и другие реакции окисления, катализируемые твердым оксидом ванадия, например мягкое окисление *o*-ксилола во фталевый ангидрид [74]. Однако в такой системе скорость, рассчитанная на объем катализатора, меньше по сравнению с наблюдаемой на твердых контактах.

Кажущаяся энергия активации окисления SO_2 в SO_3 при температурах ниже $440\text{—}460^\circ\text{C}$ значительно больше, чем при

более высоких температурах. Причины этого явления неясны. Единого уравнения, описывающего кинетику этой реакции в широком интервале условий, не существует. Так, например, в работе [75] приводятся 12 кинетических уравнений. Хотя эти уравнения отчасти относятся к различным экспериментальным

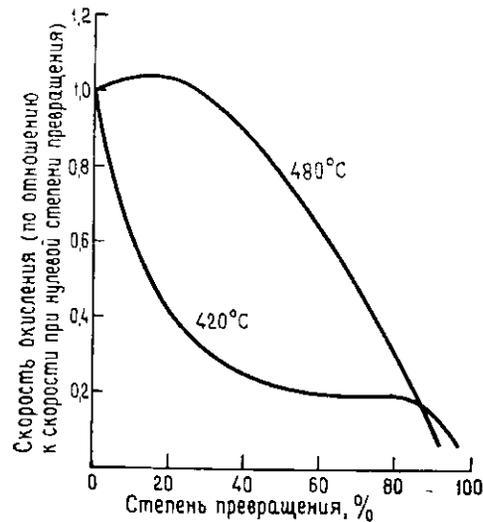


Рис. 8.7. Влияние степени превращения диоксида серы на скорость его окисления. Исходная концентрация 13 % SO_2 , 8 % O_2 [70].

условиям, они до некоторой степени противоречат друг другу. Ни одно из них, очевидно, нельзя экстраполировать за границы той области условий, для которой оно получено. В целом реакция имеет первый порядок по кислороду и даже далеко от состояния равновесия частично ингибируется адсорбцией SO_3 . Зависимость от концентрации SO_2 довольно сложна. При использовании катализатора в виде таблеток размером 6×6 мм порядок реакции по SO_2 , согласно оценочным данным, равен от 0,3 до 0,8 [75] (более точное определение затруднено из-за сложной кинетики реакции).

В литературе сообщалось также о наличии диффузионных эффектов в катализаторах СВД (СССР) и фирмы Imperial Chemical Industries (I. C. I.) (таблетки размером 6×4 мм) [76]. На рис. 8.7 и 8.8 показана зависимость относительной скорости реакции окисления диоксида серы от условий ее проведения в дифференциальном реакторе на промышленном катализаторе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$ фирмы Monsanto [70]. Этот катализатор, по-видимому, аналогичен использовавшемуся фирмой и в 1980 г. Представленные данные говорят о необычной кинетике реакции. Ее скорость при 420°C уменьшается с увеличением степени превращения, а при 480°C сначала, до достижения 15 %-ной степени превращения, скорость реакции *возрастает*, а затем снижается. Состав расплава, образующегося на поверхности катализатора, существенным образом зависит от состава газовой среды, находящейся в контакте с ним. Это влияет, очевидно, на его каталитическую активность. Кажущаяся энергия активации для этого катализатора при низких температурах (до $\sim 460^\circ\text{C}$)

значительно больше, чем при высоких, что хорошо согласуется с литературными данными.

Подробные данные по составу катализаторов и условиям проведения процесса окисления диоксида серы можно найти в книге [77]. Обзор кинетических данных и возможных механизмов реакции как для платиновых, так и для ванадиевых катализаторов проведен в статье [34]. Реакция окисления диоксида серы подробно исследовалась Г. К. Боресковым и сотрудниками; полученные ими кинетические данные и обзор их более ранних работ дается в статье [78]. В работе [79] приведены кинетические данные, полученные при давлениях 0,1, 0,5 и 1,0 МПа на ванадиевых катализаторах, содержащих в качестве промотора оксид бария вместо соединений калия. В экономическом смысле эта замена вряд ли оправдана из-за необходимости проводить реакцию при давлении выше атмосферного. В обзоре [68], посвященном использованию расплавленных солей в качестве катализаторов, обсуждается кинетика реакции окисления диоксида серы. Эти же вопросы подробно рассматриваются в обзоре [69], в котором особое внимание уделено зависимости состава расплава солей от условий проведения реакции.

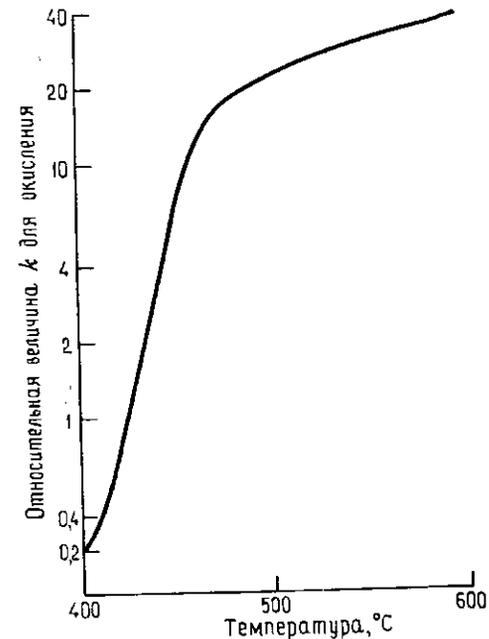


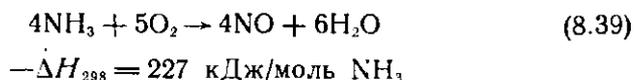
Рис. 8.8. Влияние температуры на константу скорости окисления (k) диоксида серы [70].

8.10. ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

В 1838 г. Кюхльман запатентовал платиновую чернь как катализатор окисления аммиака воздухом в оксид азота, и эта работа была положена в основу современного способа получения азотной кислоты. В 1901—1904 гг. Оствальд изучал эту реакцию в масштабах пилотной установки, а в 1906 г. в Герма-

нии был построен первый завод по производству азотной кислоты. Его производительность составляла всего 300 кг кислоты в сутки. В 1909 г. Кайзер запатентовал катализатор в виде платиновой сетки; такого типа сетки используются и в наше время. В первых промышленных процессах применялся аммиак, образующийся как побочный продукт при коксовании угля и поэтому сильно загрязненный примесями. Однако вскоре был разработан процесс получения относительно чистого и дешевого аммиака (разд. 10.5), что стимулировало в двадцатых годах широкое развитие производства азотной кислоты путем окисления аммиака. От 75 до 80 % получаемой в настоящее время во всем мире азотной кислоты расходуется на получение минеральных удобрений, остальная кислота идет на производство взрывчатых веществ и как окислитель различных химических соединений.

В современном производстве окисление аммиака осуществляется воздухом. Смесь аммиака и воздуха пропускают сверху вниз через слой тонких сеток из платиновых сплавов под давлением в интервале от чуть выше атмосферного до приблизительно 0,9 МПа (рис. 8.9). Целевая реакция:



Стехиометрия этой реакции соответствует содержанию 14,2 % аммиака в воздухе, однако его взрывоопасная концентрация при давлении 0,8 МПа равна 12,4 мол. %, а при 0,1 МПа даже несколько выше. Поэтому концентрация аммиака в установках высокого давления обычно не превышает 11 %, а в установках, работающих при атмосферном давлении, — 13,5 %. Реакция сопровождается интенсивным выделением тепла, идет с чрезвычайно высокой скоростью, лимитируется процессами массопереноса и полностью заканчивается уже примерно за 1 мс или даже быстрее. Предполагается, что в ходе реакции образуются такие промежуточные частицы, как NH , HNO и NH_2OH , однако в целом о механизме реакции известно довольно мало.

Чтобы реакция началась, необходимо нагреть катализатор до такой температуры, при которой она станет самопроизвольной. После этого за счет тепла реакции температура в реакторе поднимается до стационарной, которая всегда значительно выше температуры зажигания реакции. Условия начала экзотермической реакции, подобной рассмотренной выше, и условия поддержания реактора в течение многих лет в стационарном состоянии широко рассматривались в литературе. Анализ этих результатов применительно к окислению аммиака можно найти в статьях [80, 81].

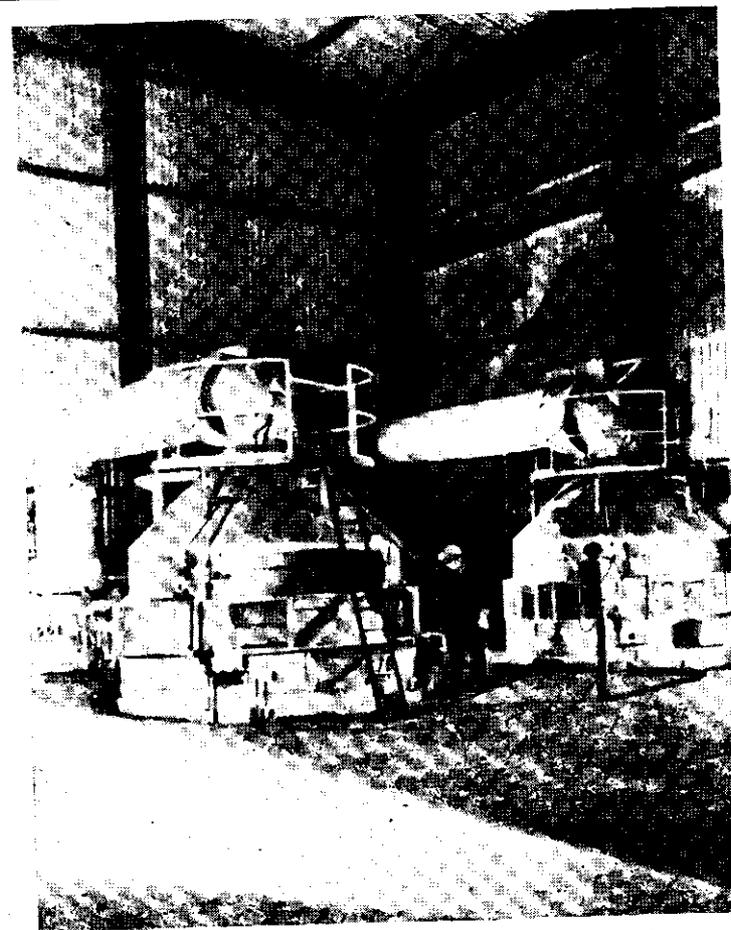


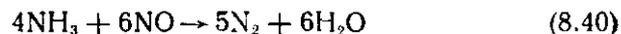
Рис. 8.9. Реакторы окисления аммиака (с разрешения фирм Johnson Matthey and Co., Ltd. и I. C. I. Agricultural Division).

Выходящая из реактора газовая смесь быстро охлаждается на последних по слою каталитических сетках, лежащих на керамической основе, в свою очередь помещенной над теплообменником. NO в охлажденной смеси гомогенно окисляется до NO_2 . Далее NO_2 поглощается водой, что сопровождается его окислением с образованием HNO_3 . Процессы окисления и поглощения проводят всегда при повышенном давлении — от 0,5 до 0,8—0,9 МПа. Каталитическое окисление аммиака можно проводить при атмосферном давлении с последующим повышением давления газообразных продуктов реакции и при давлении, опреде-

ляемом эксплуатационными условиями, без промежуточного его повышения. На практике чаще используется последний способ.

Повышение давления увеличивает скорость переноса NH_3 и O_2 к поверхности катализатора и, следовательно, увеличивает скорость реакции, что позволяет уменьшить количество катализатора и размеры реактора. Однако при использовании избыточного давления в оптимальных условиях селективность реакции несколько снижается, а потери платины увеличиваются. При давлении 0,8 МПа оптимальная температура платиновых сеток составляет 920—940°C, а при атмосферном давлении — 810—850°C. При давлении от 0,7 до 0,9 МПа выход равен около 95 %, а при атмосферном давлении — от 97 до 98 %. Остальной аммиак расходуется на образование N_2 . Потери платины обусловлены испарением образующегося оксида платины (см. ниже) и механическими потерями. При высоких эксплуатационных температурах они обычно составляют от 200 до 400 мг на тонну 100 %-ной HNO_3 . С увеличением скорости потока через единичное поперечное сечение платиновой сетки потери платины возрастают. При атмосферном давлении и 800°C потери платины обычно составляют около 50 мг на тонну HNO_3 .

NH_3 гомогенно реагирует с NO с образованием N_2 по реакции

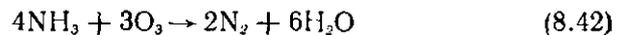


$$-\Delta H = 1810 \text{ кДж/моль}$$

Эта побочная нежелательная реакция усиливается, если в газовом потоке, проходящем через слой сеток, образуются завихрения, уменьшающие вероятность контакта молекул NH_3 с поверхностью катализатора. Поэтому, чтобы исключить возможность образования свободного пространства между сетками, их укладывают в слой очень тщательно (рис. 8.10). При очень малых скоростях потока газовой смеси некоторое количество NO может подвергаться каталитическому разложению:



Окисление NH_3 в азот также может оказаться существенным:



$$-\Delta H = 1265 \text{ кДж/моль}$$

Толщина слоя каталитических сеток обычно составляет около 5 мм, а диаметр 4 м и более. Поскольку перепад давления в системе невелик, для создания однородного потока газа необходимо принимать особые меры. С этой целью над слоем катализатора часто помещают длинную входную конусообразную секцию (рис. 8.9). Сам слой может содержать до 40 сеток,

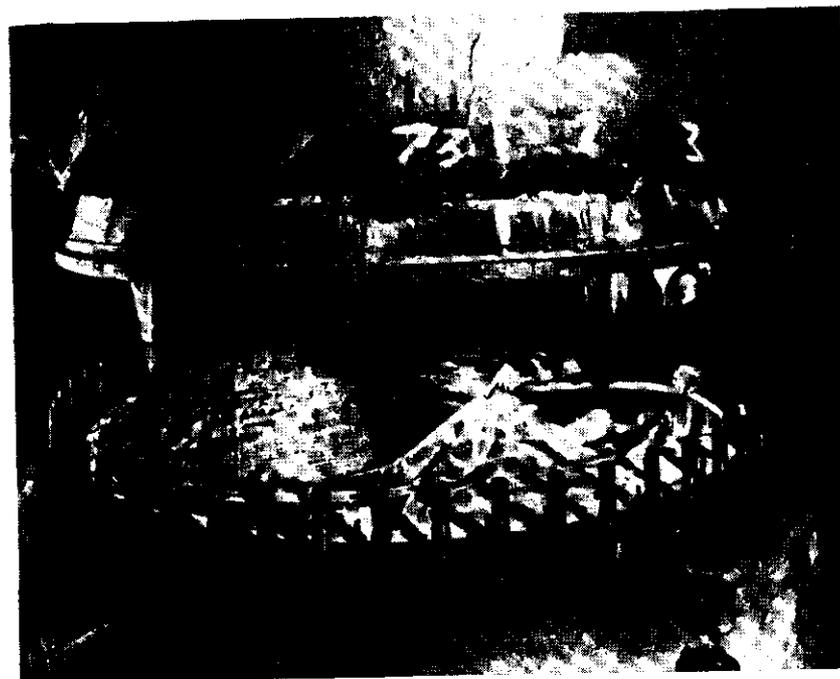


Рис. 8.10. Установка новой катализаторной сетки в реакторе окисления аммиака (с разрешения фирмы Johnson Matthey and Co., Ltd. и Thames Nitrogen Co., Ltd.).

однако реакция практически полностью проходит на первых двух или трех из них. Остальные сетки увеличивают общую эффективность процесса благодаря повышению перепада давления в системе, приводящему к более однородному распределению газового потока и температуры. Они необходимы также на случай разрушения первых по слою сеток или их дезактивации (см. ниже). Однако с увеличением числа сеток в слое суммарная скорость потери металла возрастает. В некоторых случаях нижняя часть слоя выполняется из пористого никель-хромового сплава, что позволяет получить необходимый перепад давлений и уменьшить количество загружаемой в реактор платины.

Свежая платиновая сетка не проявляет высокой активности. Однако в течение нескольких первых дней работы происходит существенная перестройка макроструктуры металла, в результате которой на его поверхности образуются наросты и трещины. Он становится, как показано на рис. 8.11, шероховатым, а его активность при этом существенно возрастает. Такому пре-

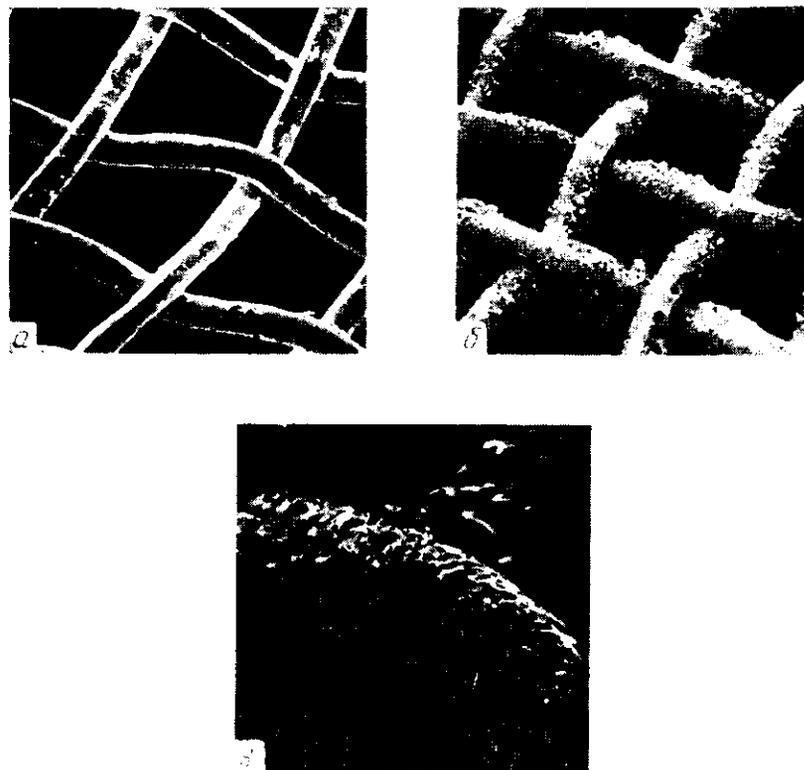
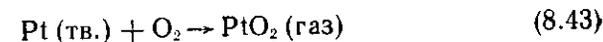


Рис. 8.11. Фотографии проволочной сетки (10 % Rh-90 % Pt, диаметр 0,075 мм), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (с разрешения Platinum Metals Review) [95].

а — новая сетка. Поверхность проволоки гладкая, наросты отсутствуют. б — та же сетка, проработавшая в реакторе для получения азотной кислоты в течение половины обычного времени ее работы. Отчетливо видны наросты, типичные для активного катализатора. в — увеличенное изображение места пересечения двух проволочек сетки. Видны характерная восьмиугольная кристаллическая структура и наросты, образующиеся преимущественно в местах пересечения проволочек.

вращению подвергаются в первую очередь верхние сетки, на которых в основном и происходит реакция. Поэтому в структуре поверхности первой, второй и третьей сеток и даже между верхней и нижней поверхностями активных сеток наблюдаются существенные различия. Электронно-микроскопические исследования показывают, что процесс перестройки активной поверхности катализатора происходит постоянно в течение всего времени работы катализатора. Эта перестройка является следствием самой реакции, поскольку она не происходит при таких же температурах в атмосфере лишь одного аммиака или кислорода.

В ходе процесса наблюдается потеря платины, идущая практически с постоянной скоростью и обусловленная в основном реакцией



Давление паров металлической платины (например, $8,9 \cdot 10^{-7}$ Па при 1570°C) слишком низко для того, чтобы непосредственное ее испарение было значительным. С повышением температуры равновесие в реакции (8.43) сдвигается вправо. Скорость потерь определяется процессом массопереноса с поверхности катализатора испаряющегося оксида PtO_2 [82], и поэтому она возрастает с увеличением температуры и скорости газового потока. По ходу газового потока в результате обратной реакции (8.43) PtO_2 вновь превращается в металлическую платину и отлагается на поверхности теплообменника и других частях установки. Часть платины можно уловить с помощью фильтров и регенерировать. На некоторых установках применяются «геттерные» системы (фирмы Degussa), которые представляют собой сетки из сплава 20 % золота — 80 % палладия, помещенные непосредственно за платиновым катализатором [83]. В результате взаимодействия этого сплава с испарившимся оксидом платины образуется твердый раствор платины. Однако из «геттерных сеток» в свою очередь испаряется палладий, а удельная (на единицу массы) регенерация платины падает с возрастом их числа. Время от времени «геттерные сетки» удаляют для извлечения платины и заменяют на новые. Оптимальным с точки зрения экономии является возврат от 55 до 70 % платины. Дальнейшее увеличение толщины «геттерного» слоя для более полного извлечения платины не оправдывается в связи с увеличением расходов.

Как уже говорилось, потери платины происходят преимущественно в верхней части слоя сеток, что приводит к постепенному разрушению сеток. Поэтому к слою катализатора, обычно в его нижней части, время от времени добавляют новые сетки, при этом работавшие сетки постепенно передвигаются вверх. Такой способ замены сеток уменьшает активационный период.

Добавка нескольких процентов родия к платине увеличивает конверсию и уменьшает потери катализатора [84]. Поэтому каталитические сетки обычно представляют собой сплав следующего состава: 95 % платины — 5 % родия или 90 % платины — 10 % родия. Последний сплав предпочтительнее для проведения реакции при высоких температурах и давлениях. Добавки родия придают сплаву также механическую прочность, однако, если его концентрация увеличивается более чем на 10 %, сплав становится хрупким, что приводит к трудностям при изгото-

товлении сеток. Кроме того, родий дороже платины. Можно использовать также сплав, состоящий на 90 % из платины, на 5 % из палладия и на 5 % из родия, в котором половина родия заменена значительно более дешевым палладием. Заметного снижения выхода целевого продукта при этом не наблюдается. Стандартная каталитическая сетка содержит 80 ячеек на дюйм (31,5 проволоки на сантиметр) и изготавливается из проволоки диаметром 0,003 дюйма (0,075 мм). При этом достигается разумное оптимальное соотношение между толщиной проволоки и ее поверхностью, с одной стороны, и механической прочностью — с другой.

По мере испарения в ходе реакции платины поверхность сплава постепенно обогащается родием, который обладает почти такой же активностью, как и платина. Однако температура разложения фазы оксида родия в металлический родий довольно близка к температуре реакции. Образование оксидов родия способствуют понижению температуры, увеличение парциального давления кислорода и возрастание содержания родия в сплаве. Родий может испаряться с поверхности в результате образования RhO_2 , который, однако, менее летуч, чем PtO_2 . Одновременно может также образовываться Rh_2O_3 , который относительно неактивен, и поэтому его образование приводит к дезактивации катализатора [85]. Поскольку образованию Rh_2O_3 благоприятствует понижение температуры, ее падение в условиях реакции ниже нормальной приблизительно на $50^\circ C$ приводит к потере активности платиново-родневой сетки [86]. Исследования, проведенные методом электронного микроанализа, показали, что на поверхности сплава происходит сегрегация родия (разд. 5.5.4 и рис. 8.12).

Уменьшение выхода целевого продукта может вызываться также загрязнениями сетки железом (железо хороший катализатор разложения аммиака), попадающим на нее из технологического оборудования или при ее изготовлении. Даже небольшие концентрации поверхностного железа приводят к существенному изменению каталитической активности.

В поисках замены платиновых катализаторов изучалась активность в реакции окисления аммиака различных твердых контактов. Так, во время первой мировой войны использовалась система 90 % Fe_2O_3 , 5 % Mn_2O_3 и 5 % Bi_2O_3 . С этой же целью использовался также оксид кобальта как в чистом виде, так и в комбинации с другими оксидами, в том числе оксидами железа и хрома. Активной формой в них является, по-видимому, оксид $Co(II, III)$, который восстанавливается в неактивный оксид $Co(II)$ при содержании аммиака в воздухе более 7 %. Однако все эти системы экономически значительно менее выгодны, чем катализаторы на основе платины.

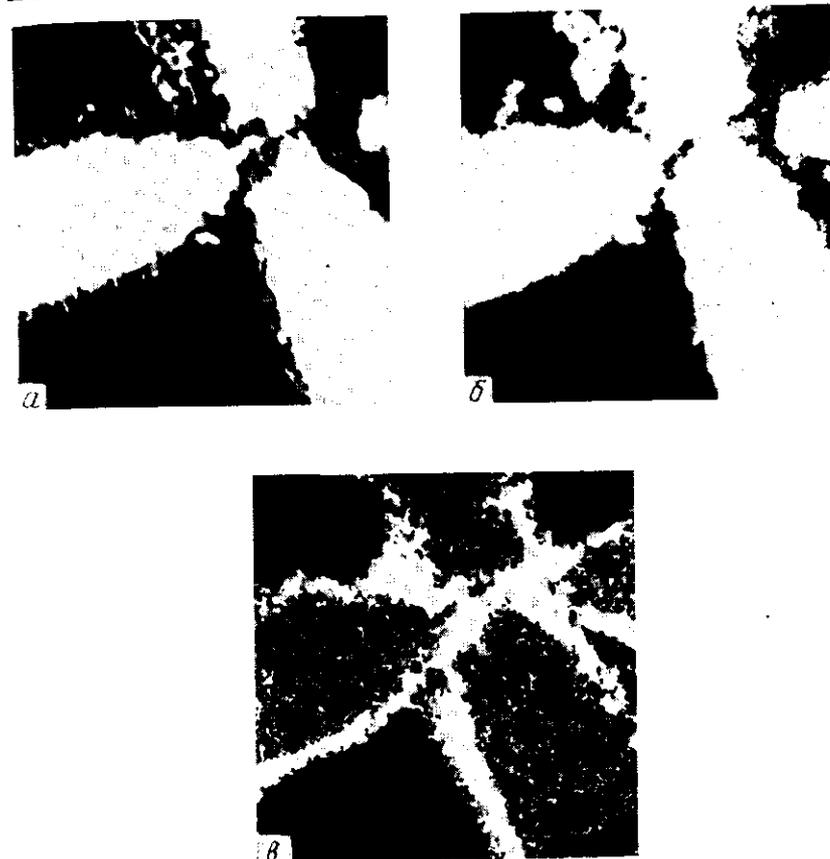


Рис. 8.12. Фотографии неактивной каталитической сетки, полученные с помощью электронного и рентгеновских микроанализаторов, наглядно показывающие распределение родия по поверхности (с разрешения Platinum Metals Review) [95].

а — общий вид сетки (электронная микрофотография); б — распределение платины и в — распределение родия (рентгеновские микрофотографии).

Окисление аммиака как на платиновых катализаторах, так и на простых оксидах металлов рассматривается в обзоре [34]. Процесс получения азотной кислоты при высоком давлении был разработан в двадцатых годах фирмой du Pont Co. и описан в [87]. Подробные данные о десяти современных процессах получения азотной кислоты можно найти в обзоре [88].

8.11. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Основы современного процесса получения цианистого водорода были развиты в начале тридцатых годов в работах Андрусова. Как и при окислении аммиака, реакционную смесь, состоящую из металла, аммиака и воздуха, пропускают через слой сеток, изготовленных из платиновых сплавов. Целевую реакцию можно записать следующим образом:



$$-\Delta H = 482 \text{ кДж/моль}$$

В продуктах реакции наряду с азотом воздуха содержится также значительное количество H_2 и CO , непрореагировавший аммиак и небольшое количество метана. Метан и аммиак обычно берутся в некотором избытке по отношению к воздуху по сравнению со стехиометрическим количеством. В ряде случаев реакционную смесь предварительно подогревают.

Катализатор, как и при окислении аммиака, представляет собой слой сеток из сплава 90% Pt — 10% Rh, помещенных на керамическую основу. Чтобы продукты реакции быстро охлаждались, ее помещают непосредственно над теплообменником. При высоких температурах HCN легко вступает в гомогенную реакцию с водой:



В равновесных условиях концентрация HCN в реакции (8.45) пренебрежимо мала.

Реакция (8.44) ведется при температуре около 1100—1150°C и давлении около 0,2 МПа; время контакта составляет порядка миллисекунды. При более низких температурах может происходить отложение кокса, что снижает каталитическую активность сетки и может вызвать ее механическое разрушение. Выход в расчете на NH_3 обычно составляет около 70%, поэтому аммиак, как правило, отделяют от продуктов реакции для повторного использования. Как и при окислении NH_3 , небольшое загрязнение платины железом уменьшает выход и, кроме того, в данном случае способствует образованию кокса.

Потери платины в ходе реакции образования цианистого водорода невелики, поскольку восстановительная среда реакции не способствует образованию летучих оксидов платины. Новый катализатор достигает своей полной активности и селективности за период от двух до трех дней, в течение которых он претерпевает существенную перестройку структуры, сопровождающуюся увеличением шероховатости поверхности и ее вели-

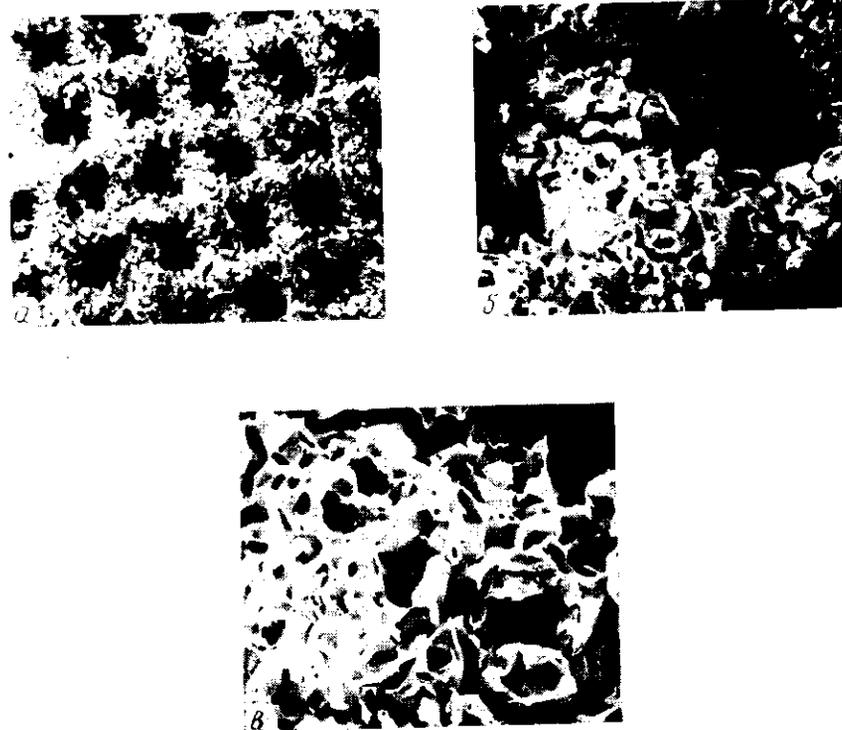


Рис. 8.13. Фотографии платино-родиевой сетки, в течение длительного времени работавшей в процессе синтеза HCN, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (с разрешения Platinum Metals Review) [96]. а — увеличение 40; поверхность проволоки шероховатая, размер ячеек уменьшился. б — увеличение 150; на поверхности наблюдается значительное количество кристаллитов, многие из которых имеют хорошо развитые пирамидальные грани. в — увеличение 375; та же картина, что и на б.

чины (рис. 8.13). Затем активность и селективность катализатора в течение нескольких месяцев медленно уменьшаются. Добавка в начальный период следовых количеств серосодержащих соединений приводит к сокращению длительности работы катализатора. Причины этого явления неясны, хотя электронномикроскопические фотографии показывают, что при этом перестройка структуры происходит быстрее. Авторы работы [89] с помощью различных методов провели детальное исследование свойств платино-родиевых сеточных катализаторов в ходе реакций окисления NH_3 и получения HCN; причем в последнем случае изучалось влияние добавок серосодержащих соединений. Данные о морфологических изменениях катализатора Pt—Rh после его использования в пилотном заводском реакторе с внут-

ренным диаметром 10 см приведены в работе [90]. Расчет, сделанный в этой же работе, показывает, что реакция практически не зависит от процессов массопереноса. Однако такое утверждение представляется несколько сомнительным.

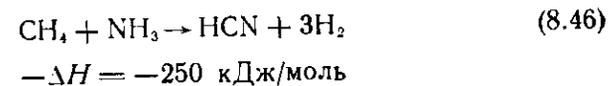
Первые работы по исследованию реакции получения цианистого водорода обобщены в обзорах [91, 92]. Полные данные о ее скорости и селективности в зависимости от молярного соотношения CH_4/NH_3 и соотношения воздуха, метана и аммиака, полученные в реакторе с внутренним диаметром 10 см, представлены в работе [93]. В ходе процесса аммиак может образовывать HCN, разложиться на элементы или остаться в исходном состоянии. Со снижением молярного отношения воздух/реагенты менее 2,8 наблюдалось существенное уменьшение выхода HCN. Катализатор становился малоактивным из-за усиления отложения кокса при недостаточном содержании в реакционной смеси кислорода. С увеличением соотношения воздуха и реагентов выше 3,25 реакционная смесь становится взрывоопасной. Выход HCN в расчете на NH_3 составляет около 85% при молярных отношениях $\text{CH}_4/\text{NH}_3 \approx 1,0$ и воздух/ $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3) \approx 2,8$. При отношениях $\text{CH}_4/\text{NH}_3 \approx 1,6$ и воздух/ $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3) \approx 3,25$ выход равен 88%. Обнаружено, что с увеличением соотношения CH_4/NH_3 выше 0,8 возрастает доля непрореагировавшего аммиака, а доля разложившегося на элементы аммиака возрастает при уменьшении соотношения CH_4/NH_3 ниже 1,2.

Выбор соотношения CH_4/NH_3 до некоторой степени зависит от того, рассчитан ли процесс на получение максимального выхода или максимальной продуктивности установки. В реакторе с неподвижным слоем температура реакции меняется с изменением соотношения реагентов и скорости их подачи, что также может привести к изменению конверсии и селективности процесса. По-видимому, в промышленных условиях трудно получить такие высокие выходы, как указано в [93], поскольку по всему реактору большого диаметра трудно достичь высокой однородности потока и поскольку вдоль потока могут происходить побочные реакции.

Механизм реакции получения цианистого водорода изучен весьма слабо. При высоких температурах в отсутствие кислорода аммиак и метан реагируют непосредственно между собой с образованием цианистого водорода (см. далее). Вполне возможно, что теплота экзотермической реакции, выделяющаяся на одной из двух первых каталитических сетках, расходуется далее на соответствующую эндотермическую реакцию. Следует отметить, что ранее цианистый водород получали окислением NH_3 до NO , который реагировал с CH_4 на Pt при 600°C с образованием HCN. И хотя в отходящих газах процесса Андруссова NO не обнаружен, тем не менее вполне возможно, что он

образуется в качестве промежуточного продукта. Эффект усиления каталитической активности с развитием шероховатости поверхности является, по крайней мере отчасти, физическим эффектом, поскольку он приводит к увеличению активной поверхности и, следовательно, к увеличению скорости переноса вещества к этой поверхности.

В неполучившем широкого распространения процессе синтеза цианистого водорода, разработанном фирмой Degussa, смесь метана и аммиака пропускается через стопку керамических трубок длиной около 2 м и диаметром 2 см, покрытых изнутри слоем платинового катализатора и нагреваемых снаружи. Реакция, в которой в качестве побочного продукта образуется водород, проводится при температурах от 1200 до 1300°C ; она сопровождается поглощением большого количества тепла:



Исследование этой реакции в трубчатом реакторе, почти идентичном используемому в промышленности, проведено автором [94]. Протекания каких-либо других реакций при этом обнаружено не было. Разложение аммиака также было пренебрежимо мало. Реакция проходила в основном на небольшой части трубки и контролировалась процессами переноса вещества. Входная часть трубки при этом служила для нагрева реакционной смеси, выходная — для ее охлаждения. Из-за большой разности в молекулярных массах водорода и других присутствующих в реакционной смеси веществ, а также из-за большой разности температур между стенкой реактора и газовой фазой на выходе из него происходило существенное разделение продуктов, обусловленное процессами диффузии [94].

Процесс фирмы Degussa позволяет получать более высокие, чем в процессе Андруссова, концентрации, что приводит к понижению стоимости очистки целевого продукта. Однако он в значительно большей степени чувствителен к эксплуатационным условиям и достаточно экономичен, по-видимому, только в условиях не крупного производства при высокой стоимости природного газа.

Некоторое количество цианистого водорода получают также как побочный продукт при производстве акрилонитрила. Цианистый водород используется преимущественно для получения нитрила адипиновой кислоты реакцией с бутадиеном (при производстве найлона 66) и метилметакрилата реакцией с ацетоном с последующей этерификацией метанолом. Полимеризацией метилметакрилата получают прозрачные пластики, такие, как люцит (Lucite) и плексиглас (Plexiglas), и защитные по-

крытия. Некоторая часть цианистого водорода используется также для получения хелатообразующих веществ.

8.12. ОЧИСТКА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания содержат в небольших концентрациях углеводороды и СО, образующиеся из-за неполного сгорания топлива, а также оксиды азота, NO_x, образующиеся при высокой температуре в результате окисления азота воздуха. Вышеназванные соединения и являются основными загрязнителями воздуха, особенно больших городов.

В США на автомобили, выпускаемые с 1975 г., установлен максимально допустимый уровень выброса этих соединений, выраженный в граммах на милю пробега. Разработана детальная процедура определения средних концентраций токсичных веществ в условиях прогрева и нормальной работы двигателя. Содержание токсичных веществ можно несколько уменьшить, совершенствуя рабочий процесс в двигателях и подбирая оптимальное соотношение топливо/воздух. Однако в большинстве случаев (исключение составляют лишь несколько моделей, в основном для малых автомобилей) необходимого уровня СО и углеводородов можно достигнуть только при их каталитическом окислении до СО₂ и Н₂О. Ситуация в этом вопросе в Соединенных Штатах усложнилась в связи с тем фактом, что по мере того, как становились все яснее технические сложности проблемы и необходимые затраты на ее осуществление, предполагаемое ежегодное понижение максимально допустимого уровня токсичных веществ в выхлопных газах, предусмотренное законами США, тормозилось или даже отменялось. Для автомобилей выпуска 1981 г. и нескольких последующих лет установлен следующий максимально допустимый уровень содержания токсичных веществ (в граммах на милю пробега): 0,41 углеводородов, 3,4 СО и 1,0 NO_x. Первоначально предполагался уровень для NO_x (0,4 грамма на милю) был признан практически трудно осуществимым в рамках экономически приемлемых технических решений, и поэтому его достижение является пока только задачей различных исследовательских программ.

Отдельные штаты могут устанавливать более жесткие нормы, чем установленные общенациональными законами. Так, до 1981 г. в шт. Калифорния этот уровень был ниже, чем по всей стране, однако для автомобилей выпуска 1981 г. он уже совпадает с ним. Согласно закону, каталитическая система нового автомобиля должна обеспечивать необходимый уровень очистки в течение 50 000 миль пробега или 5 лет в зависимости от того, что наступит в первую очередь. Установленный стандартами

уровень 2,0 г NO_x на милю для автомобилей выпуска до 1980 г. включительно достигался, как правило, усовершенствованием двигателей. Однако уровень 1 г NO_x на милю, установленный на 1981 г., можно достигнуть только с помощью каталитических систем, причем отличных от применявшихся в автомобилях выпуска 1975—1980 гг. и предназначенных только для окисления (см. разд. 8.12.1).

Применение катализаторов в автомобилях — в своем роде явление уникальное. Это первый пример использования катализаторов в широком масштабе в товарах массового потребления, причем осуществленного за достаточно короткий срок. Катализатор должен проводить почти полное окисление токсичных продуктов в прерывистом потоке газов, чья температура, состав и скорость меняются сложным образом и который содержит широкий набор следовых количеств каталитических ядов, таких, как различные добавки к топливу, смазка и ржавчина*. Более того, каталитический блок должен быть компактным из-за ограниченности места и необходимости быстрого разогрева до температур зажигания реакции (см. ниже); кроме того, чтобы потери мощности двигателя были минимальны, в нем должен быть чрезвычайно низкий перепад давления. Суммарные затраты на исследование и разработку этого единственного вида продукции исчисляются сотнями миллионов долларов и превосходят, вероятно, затраты на разработку любого другого катализатора. Сегодня каталитические блоки в автомобилях не подвергаются серьезной критике отчасти из-за того, что их работа в процессе эксплуатации автомобиля практически не контролируется. Однако в будущем ситуация, по-видимому, изменится.

Несмотря на интенсивные исследования, к настоящему времени еще не разработан такой катализатор, который обеспечивал бы необходимую стабильную активность при использовании топлива, содержащего тетраэтилсвинец, обычно добавляе-

* Как влияет накопление каталитических ядов, даже если их концентрация очень низка, хорошо видно из следующего примера. В среднем количество топлива, сжигаемого автомобилем в год, равно его массе. Автомобиль массой 1000 кг за 5 лет расходует 5000 кг топлива. Если отношение воздух/топливо равно примерно 14,5, то вместе с продуктами сгорания топлива через катализатор пройдет около 72 500 кг воздуха. Если используется обычный этилированный бензин, содержащий около 3 г свинца на галлон, то за пятилетний период через катализатор, содержащий всего от 1 до 2 г драгоценного металла, пройдет около 5 кг свинца. Даже при использовании неэтилированного бензина, который, согласно стандартам, содержит не более 0,05 г свинца на галлон, это количество составит 80 г. При содержании серы в бензине около 100 млн. д. (эта величина установлена стандартами для топлива, применяемого в автомобилях с каталитической очисткой) за пятилетний период в контакт с катализатором вступит около 9 кг диоксида серы.

мый в бензине для повышения его октанового числа (гл. 9), или фосфорсодержащие соединения. В результате приходится пользоваться неэтилированным бензином, т. е. не содержащим свинца.

Каталитически активны в реакции окисления различные оксиды металлов. К числу наиболее активных относятся, в частности, оксид кобальта и хромит меди. Однако они недостаточно устойчивы к спеканию при высоких температурах, что уменьшает продолжительность их работы, и, кроме того, при низких температурах, когда проводится разогрев двигателя, менее активны, чем катализаторы на основе благородных металлов. Катализаторы на основе неблагородных металлов также более чувствительны к отравлению оксидами серы, присутствующими в выхлопных газах. Некоторые оксидные системы могут терять активность в чисто окислительных или чисто восстановительных условиях.

Вплоть до 1980 г. катализаторы окисления CO и углеводородов представляли собой во всех случаях чистую металлическую платину или платину с небольшим содержанием палладия. Эти катализаторы более активны и более стабильны, чем оксидные системы. Использовались каталитические блоки двух конфигураций. В одной из них благородный металл наносился на тонкие пластины из оксида алюминия, собранные в слоистую структуру в стальном контейнере. Газовый поток распространялся вдоль слоя такого катализатора. Блоки второй конфигурации представляли собой ячеистый сотоподобный монолит, состоящий из параллельных перекрещивающихся каналов (см. рис. 4.13—4.15). Эти блоки изготавливали из кордьерита, магнево-алюминиевого силиката $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$, который имеет низкий коэффициент теплового расширения и обладает хорошей механической прочностью. Поверхность монолита покрывали тонким слоем оксида алюминия, на который затем путем пропитки наносили благородный металл. В поперечном сечении монолита обычно около 70% площади свободно (от 31 до 62 ячеек на 1 см^2 , толщина стенок от 0,25 до 0,15 мм). Конструкция с большим числом ячеек более трудна в изготовлении, однако позволяет уменьшить размеры каталитического блока. Чем меньше масса блока, тем он быстрее нагревается до температуры зажигания реакции. По этой же самой причине в конструкции блока с неподвижным слоем гранулированного катализатора используются специальным образом приготовленные таблетки оксида алюминия, обладающие малой массой.

Платина более активна в реакции окисления предельных углеводородов, а палладий более активен в реакции окисления CO и, по-видимому, ненасыщенных углеводородов. В атмосфере кислорода платина, нанесенная на оксид алюминия, спекается

быстрее, чем палладий [97]. В то же время платина менее чувствительна к отравлению свинцом. Как правило, в окислительных условиях палладий существует в виде оксида PdO, который более активен в реакции окисления, чем металлический палладий. Платина, наоборот, активнее в этой реакции в металлическом состоянии.

Платина и палладий в естественных условиях сопутствуют друг другу и содержатся в основном в рудах, добываемых в Южной Африке и СССР. Их цена определяется отношением спроса на эти два металла к их относительному содержанию в естественных условиях. В 1978 г. спрос на платину в капиталистических странах составил около 2500000 тройственных унций* (1 тройственная уncia = 31,1 г); около половины этого количества платины было израсходовано в ювелирной промышленности, в основном в Японии. Около трети всей платины было использовано в системах каталитической очистки выхлопных газов автомобилей. В последние годы около двух третей всей платины, поступившей на рынок, было добыто в Южной Африке, от 5 до 10% получено в Судбури (Канада) при переработке никелевой руды, которую здесь проводит фирма Inco. Остальное количество поступило из СССР. Количество платины, добываемое фирмой Inco, зависит в первую очередь от спроса на никель, в то время как в Южной Африке добываются платина и палладий, а никель является побочным продуктом. Основной потребитель палладия — электронная промышленность, где он расходуется преимущественно на изготовление защитных покрытий.

Мировая добыча металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) составила в 1978 г. около 6000000 тройственных унций. Одна треть этого количества была израсходована в США. Добываемые в Южной Африке руды содержат около 0,2 тройственной унции металлов платиновой группы на тонну руды. Их относительное (по массе) содержание составляет: Pt 1; Pd 0,6—0,4; Ru 0,15—0,07; Rh 0,06—0,04; Ir 0,02—0,01; Os ~ 0,002. Некоторое количество осмия и иридия добывается также в качестве побочного продукта при переработке золотых руд Южной Африки. Этот концентрат, называемый обычно осмиридием, состоит на треть из Os, на треть из Ir и примерно на одну шестую из Pt.

* При продаже драгоценных металлов их масса измеряется в тройственных унциях. Однако при их использовании в системах каталитической очистки в том случае, когда один из этих металлов может заменить другой, цена за 1 г-атом может оказаться более важной. Исторически сложилось, что цена платины за единицу массы, выше чем у палладия. Однако, поскольку атомная масса палладия 106, а атомная масса платины 195, применение палладия экономически более оправдано.

Ювелирная промышленность США потребляет лишь небольшое количество платины. Около трети платины и палладия расходуется на изготовление катализаторов очистки выхлопных газов и около четверти — в химической и нефтехимической промышленности. Обычно фирмы-производители драгоценных металлов устанавливают для покупателей, заключающих долговременные контракты, цены, отличающиеся от разовых цен на рынке драгоценных металлов. Однако как те, так и другие цены подвержены достаточно резким колебаниям, определяемым спросом и предложением. В 1978—1979 гг. в США контрактные цены на платину колебались между 166 и 300 долл. за тройственную унцию, в то время как разовые цены колебались в пределах от 144 до 392 долл. В 1978 г. средние контрактные цены составили 237 долл. за тройственную унцию платины и 71 долл. за такое же количество палладия. В том же 1978 г. приближенные цены других драгоценных металлов (за тройственную унцию в долларах) составляли: Ru 60, Rh 500, Ir 250 и Os 150. Для сравнения можно сказать, что цены на такие металлы, как Ni, Cr, Mo и Co, составляли от 2 до 20 долл. за фунт, а цена рения, используемого в катализаторах риформинга, равнялась около 350 долл. за фунт.

Поскольку металлы платиновой группы довольно дороги, для обеспечения установленного уровня очистки выхлопных газов их количество в каталитических системах очистки берется минимально возможным. Так, для обеспечения очистки выхлопных газов до уровня, установленного в США на 1980 г., катализаторы должны содержать от 1 до 2 г платины и палладия на один каталитический блок. Применяемые в автомобилях катализаторы подвержены отравлению оксидами серы, однако этот эффект обратим, поскольку оксиды серы адсорбируются при низких температурах и десорбируются при высоких.

При нормальных эксплуатационных условиях температура катализатора составляет от 400 до 600°C, однако в жестких условиях работы двигателя или при его повреждении она может подниматься на несколько сотен градусов. После достижения рабочих температур скорость реакции определяется в первую очередь процессами переноса вещества, и поэтому эффективнее всего наносить благородный металл относительно тонким слоем на внешнюю поверхность катализатора. При этом каталитические яды адсорбируются в основном на наиболее удаленной внутренней поверхности пористого носителя. Поэтому располагать благородный металл следует в приповерхностном слое; это будет способствовать удлинению сроков работы катализатора. Катализаторы с таким способом нанесения благородного металла иногда называют катализаторами *коркового типа*. Усложняющим фактором является также то, что скорость реак-

ции окисления CO на платине обратно пропорциональна концентрации CO. При проведении реакции в диффузионном режиме на катализаторе с однородным распределением платины локальная скорость реакции (вплоть до некоторых степеней превращения) возрастает по мере проникновения реакционной смеси в глубь катализатора [98] (в отличие от обычной ситуации, когда скорость реакции уменьшается при наличии диффузионного ограничения).

8.12.1. КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

Более жесткие ограничения, установленные в США на содержание оксидов азота NO_x (NO и NO₂) в выхлопных газах автомобилей, выпускаемых с 1981 г., потребовали разработки соответствующего катализатора. Поскольку достаточно активный катализатор разложения оксидов азота пока не разработан, их удаляют из выхлопных газов, восстанавливая до N₂. В зависимости от характеристик двигателя и других факторов используются каталитические блоки различных конфигураций. Основная проблема состоит в том, что двигатели автомобилей работают в нестационарном режиме.

В очень многих случаях можно, по-видимому, достигнуть одновременного уменьшения концентрации углеводородов, CO и NO_x до необходимого уровня, используя всего лишь один каталитический блок, работающий в интервале концентраций, близком к стехиометрическому отношению воздух/топливо. Однако это требует наличия системы очень точной регулировки состава подаваемой в автомобильный двигатель смеси топливо—воздух при всех условиях его эксплуатации, поскольку один каталитический блок обеспечивает необходимый уровень концентрации токсичных веществ только при работе в очень узком «окне» составов топливной смеси. Обычно в этих целях необходимо установить датчик содержания кислорода в выхлопных газах. Поскольку все три типа токсичных веществ удаляются при таком способе очистки одновременно, катализаторы этого типа называют катализаторами тройного действия.

Высокоактивным катализатором восстановления оксидов азота является платина; однако некоторое количество NO_x восстанавливается на платине не до N₂, а до NH₃, что нежелательно. По-видимому, наиболее эффективным катализатором конверсии NO_x в N₂ можно считать сплав платины с небольшим количеством родия. Однако родий повсеместно получают только в качестве побочного продукта при производстве платины и палладия; содержание родия в рудах мало; например, в рудах Южной Африки оно составляет всего 0,06—0,04 содержания в них платины. В результате стоимость катализатора оптималь-

ного состава существенным образом зависит от колебаний цены на побочный продукт производства, каковым является родий. Каталитические составы, содержащие рутений, эффективны в реакции восстановления NH_3 в N_2 . Однако в окислительных условиях, которые могут случайно возникнуть при эксплуатации двигателя, могут образоваться летучие и токсичные оксиды рутения. Рутений также производится как побочный продукт, однако его содержание в платиновых рудах значительно выше, чем родия.

В целом ряде случаев за катализатором тройного действия необходимо устанавливать второй катализатор окисления. В этой ситуации требуется дополнительная подача воздуха между двумя каталитическими слоями.

Информация о каталитических системах очистки выхлопных газов весьма обширна, но она рассредоточена по различным журналам и патентам и является собственностью тех или иных фирм. Кроме того, она быстро устаревает из-за бурного развития этой области знаний. При попытке достигнуть оптимальных решений возникает ряд трудностей. О некоторых из этих трудностей говорится, в частности, в трудах симпозиума [99], посвященного проблемам очистки выхлопных газов. В обзоре [100] рассмотрены данные по катализаторам, применявшимся на ранних этапах разработки систем очистки выхлопных газов. Реакции удаления оксидов азота подробно рассмотрены в статье [101]. В статье [102] особое внимание уделено кинетике этих реакций и конструированию реакторов. В гл. 4 и 6 настоящей книги обсуждаются вопросы спекания и агломерирования кристаллитов драгоценных металлов. Вопросы отравления автомобильных катализаторов рассмотрены в обзоре [103].

8.13. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ

В системах очистки выхлопных газов автомобилей каталитическое горение используется относительно недавно, тогда как в ряде областей химии оно успешно применяется уже в течение многих лет. Таким способом можно, в частности, существенно снизить содержание углеводородов и их токсичных производных в отходящих газах, например, лакокрасочной промышленности. В некоторых случаях газы могут содержать CO и углеводороды в таких количествах, что будут представлять интерес в энергетических целях, даже если их концентрация и недостаточна для создания условий, обеспечивающих нормальное горение. Растет интерес к применению каталитического горения для получения энергии с помощью стационарных газовых турбин. Предполагается, что в этом процессе загрязнение атмосферы, особенно оксидами азота, будет значительно

ниже, чем при использовании традиционных способов сжигания. Происходящие при этом реакции, вероятнее всего, являются отчасти каталитическими, отчасти термическими. Иногда роль катализатора заключается в основном в поддержании горения. В качестве катализаторов во всех этих процессах используют благородные металлы, нанесенные на специальные носители, которые должны быть достаточно прочными и стабильными при температурах вплоть до 1500°C . Последнее обстоятельство часто ограничивает возможности применения таких катализаторов.

Для уменьшения содержания оксидов азота в отходящих газах заводов по получению азотной кислоты и ряда других производств уже более двадцати лет применяются каталитические очистные блоки. «Хвостовые» газы заводов, выпускающих азотную кислоту, имеют следующий состав: 2—3% O_2 , 0,3—0,4% NO_x , остальное N_2 (в расчете на сухой газ). К этому газу добавляют некоторое количество топлива и пропускают смесь над катализатором, состоящим из платины и (или) палладия на носителе. Реакционную смесь предварительно нагре-



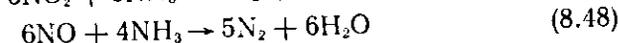
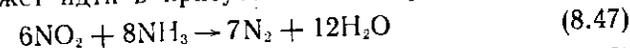
Рис. 8.14. Загрузка каталитического блока очистки «хвостовых» газов, выделяющихся при производстве азотной кислоты; катализатор представляет собой платину, нанесенную на «сотовую» керамику (с разрешения Platinum Metals Review) [112].

вают до температуры зажигания, т. е. до температуры, при которой реакция протекает настолько быстро, что выделяющейся в ходе реакции теплоты достаточно для последующего ее самопроизвольного течения. Поскольку скорость реакции экспоненциально зависит от температуры, температура зажигания для определенного катализатора лежит обычно в достаточно жестких пределах. Добавки небольших количеств родия к платине, как установлено, снижают температуру зажигания. Первые очистные блоки работали в основном в таком режиме, при котором коричневый NO_2 восстанавливался в бесцветный NO . Такой процесс достаточно легко осуществим. Однако в связи с принятием в последнее время более жестких законов об охране окружающей среды, режимы проведения процесса были изменены таким образом, чтобы общая концентрация NO_x составляла всего несколько сотен миллионных долей [104, 105].

Температура зажигания (для платинового и (или) палладиевого катализаторов) зависит от типа используемого в реакции топлива. Так, для метана она равна $450\text{--}500^\circ\text{C}$, для нефти — около 400°C , для синтез-газа — около 200°C , для водорода $150\text{--}200^\circ\text{C}$. По мере дезактивации катализатора температура зажигания постепенно увеличивается. Значительная степень превращения NO в N_2 может быть достигнута только после расходования существенной части кислорода реакционной смеси. Реактор работает в адиабатическом режиме. На каждый процент содержания кислорода в исходной смеси его рабочая температура при использовании метана или нефти увеличивается приблизительно на 130°C , а при использовании водорода — приблизительно на 160°C . Таким образом, максимальная концентрация кислорода, при которой единичный каталитический блок может работать, ограничена термической стабильностью катализатора, обычно устойчивого до температур примерно $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Максимальная исходная концентрация кислорода при использовании метана составляет около $2\text{--}2,5\%$ и при использовании водорода $3,5\text{--}3,7\%$. При более высоких концентрациях O_2 можно воспользоваться двухступенчатыми каталитическими блоками с введением дополнительного топлива после первой ступени. Давление отходящих газов заводов, производящих HNO_3 при высоком давлении, составляет $0,8\text{--}0,9$ МПа, поэтому и каталитические блоки очистки также работают в этих условиях. Энергия, освобождаемая в процессе очистки отходящих газов расходуется обычно на получение пара.

Относительно недавно разработан еще один метод селективного восстановления оксидов азота в N_2 . Он основан на их взаимодействии с добавляемым в реакционную смесь аммиаком.

Эта реакция может идти в присутствии кислорода:



При проведении этого процесса необходимо достаточно точно регулировать скорость подачи NH_3 в «хвостовые» газы в зависимости от содержания в них NO_x . Реакционную смесь необходимо хорошо перемешивать и поддерживать температуру на соответствующем уровне ($\sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$). При более низких температурах образуются нитрат и нитрит аммония, при более высоких некоторое количество аммиака может окисляться в оксиды азота. В статье [106] обсуждаются результаты изучения этой реакции на нанесенных платине и палладии при использовании различных топлив.

При значительно более высоких температурах целевые реакции (8.47) и (8.48) могут происходить и в гомогенной фазе. В этом случае катализатор необходим для более полного удаления оксидов азота. Эти же реакции были недавно применены в Японии для восстановления оксидов азота, содержащихся в дымовых газах котелов, теплоцентралей и т. п. В этом случае важно учитывать неизбежное наличие в реакционной смеси оксидов серы. Важно также обеспечить в каталитическом блоке небольшой перепад давлений.

8.14. ЛИТЕРАТУРА

Реакциям мягкого (частичного) окисления и соответствующим катализаторам посвящено значительное число книг и статей. В монографии Хакисла [20] обсуждаются вопросы селективного окисления непредельных и предельных углеводородов, однако не рассматриваются ароматические и гетероциклические соединения. В обзоре [107] обсуждается окисление этилена, пропилена, бутана, бутилена, бензола, нафталина и *o*-ксилола. Окислению олефинов, от этилена до пентенов, посвящена работа [27]. Книга Жермена [108] посвящена общим вопросам механизмов реакций углеводородов; в ней приведено более 1000 ссылок на оригинальные работы. В статье Харченко [48] дан обзор реакций окислительного дегидрирования углеводородов; в ней также приведено большое число ссылок на оригинальные работы, многие из которых опубликованы в СССР. Данные о механизмах и особенностях кинетики большого числа реакций и факторах, влияющих на конструкции реакторов, содержатся в статье [31]. В обзоре [109] основное внимание уделено оксидным катализаторам, особенно молибдатным; эти же вопросы обсуждаются в одной из глав книги [15]. Данные

об условиях работы и составе большого числа промышленных катализаторов можно найти в монографии [110].

Из числа более ранних публикаций следует отметить книгу Л. Я. Марголис [111], в которой дан общий обзор реакций окисления углеводородов и большое внимание уделено их кинетике и механизму. В монографии Диксона и Лонгфелда [34] подробно рассмотрено окисление ароматических, олефиновых и гетероциклических соединений и окисление NH_3 , SO_2 и CO ; значительное внимание уделено механизму реакций. В этой же монографии приведен список оригинальных работ, в которых обсуждаются самые различные каталитические реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knözinger H., Adv. Catal., 25, 184 (1976).
2. Mars P., van Krevelen D. W., Chem. Eng. Sci., 3 (special supplement), 41 (1954).
3. Calderbank P. H., Caldwell A. D., Adv. Chem. Ser., No. 109, 38 (1972).
4. Germain J. E., Intra-Sci. Chem. Rep., 6, 101 (1972).
5. Haber J., Int. Chem. Eng., 15, 21 (1975).
6. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И., Труды 4-го междунар. конгресса по катализу.— М.: Наука, 1970, т. 1, с. 365.
7. Moro-oka Y. Y., Morikawa Y., Ozaki A., J. Catal., 7, 23 (1967).
8. Simons Th. G. E., Verheijen E. G. M., Batist Ph. A., Schuit G. C. A., Adv. Chem. Ser., No. 76, 261 (1968).
9. Sachtler W. M. H. et al., Rec. trav. chim., 89, 460 (1970).
10. Sachtler W. M. H., deBoer N. H., Third Congress on Catalysis, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965, p. 252.
11. Sleight A. W., Linn W. J., Ann. N. Y. Acad. Sci., 272, 22 (1976).
12. Sancier K. M., Wentzcek P. R., Wise H., J. Catal., 39, 141 (1975).
13. Sleight A. W., in Burton J. J., Garten R. L. (eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic, New York, 1977, p. 181.
14. Voorhoeve R. J. H., in Burton J. J., Garten R. L. (eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic, New York, 1977, p. 129.
15. Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A., Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, 1979.
16. Callahan J. L., Grasselli R. K., Milberger E. C., Strecker H. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 9, 134 (1970).
17. Cathala M., Germain J. E., Bull. Soc. chim. Fr., 38, 2174 (1971).
18. Higgins R., Hayden P., Catalysis, vol. 1, The Chemical Society, London, 1977, chap. 5, p. 168.
19. Aykan K., Halvorson D., Sleight A. W., Rogers D. B., J. Catal., 35, 401 (1974).
20. Hucknall D. J., Selective Oxidation of Hydrocarbons, Academic, New York, 1974.
21. Далин М. А., Колчин И. К., Серебряков Б. Р., Нитрил акриловой кислоты.— Баку. Изд-во АИ АзССР, 1968.
22. Hancock E. G. (ed.), Propylene and its Industrial Derivatives, Benn, London, 1973.
23. Колчин И. К., Изд-во Хим. промышленность, 49, 815 (1973).
24. Hahn A. V. G., The Petrochemical Industry: Market and Economics, McGraw-Hill, New York, 1970.

25. Klink A., Paul E., Gillin J., Sklarz W., Proceeding of the Fourth International/Sixth European Symposium on Chemical Reaction Engineering, DECHEMA, 1976, p. 327.
26. Суворов Б. В., Окислительный аммонолиз органических соединений.— Алма-Ата: Наука, 1971.
27. Voge H. H., Adams C. R., Adv. Catal., 17, 151 (1967).
28. Kiguchi I., Kumazawa T., Nakai T., Hydrocarbon Process., March 1976, p. 69.
29. Gans M., Ozero B. J., Hydrocarbon Process., March 1976, p. 73.
30. Kilty P. A., Sachtler W. M. H., Catal. Rev., Sci. Eng., 10, 1 (1974).
31. Carra' S., Forzatti P., Catal. Rev., Sci. Eng., 15 (1), 1 (1977).
32. Flank W. H., Beachell H. C., J. Catal., 8, 316 (1967).
33. Walker J. F., Formaldehyde, 3d ed., Reinhold, New York, 1964.
34. Dixon J. K., Longfield J. E., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 7, Reinhold, New York, 1960.
35. Chauvel A. R., Courty P. R., Maux R., Petipas C., Hydrocarbon Process., September 1973, p. 179.
36. Wachs I. E., Madix R. J., J. Catal., 53, 208 (1978).
37. Ai M., J. Catal., 54, 426 (1978).
38. Welch L. M., Croce L. J., Christmann H. F., Hydrocarbon Process., November 1976, p. 81.
39. Rennard R. J., Kehl W. L., J. Catal., 21, 282 (1971).
40. Alasoth F. E., Scarpiello D. A., J. Catal., 21, 294 (1971).
41. Sterrett J. S., McIlroyed H. G., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 13, 54 (1974).
42. Gibson M. A., Hightower J. W., J. Catal., 41, 420 (1976).
43. Gibson M. A., Cares W. R., Hightower J. W., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 22, 475 (1977).
44. Batist Ph. A., Kapteijns C. J., Lippens B. C., Schuit G. C. A., J. Catal., 7, 33 (1967).
45. Batist Ph. A., Der Kinderen A. H. W. M., Leeuwenburgh Y., Metz F.A.M.G., Schuit G. C. A., J. Catal., 12, 45 (1968).
46. Pitzer E. W., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 11, 299 (1972).
47. Hutson T., Skinner R. D., Logan R. S., Hydrocarbon Process., June 1974, p. 133.
48. Sharchenko V. K., Int. Chem. Eng., 9, 1 (1969).
49. Becker M., Barker R. S., Пат. США 2967185 (to Scientific Design Co.), January 3, 1961.
50. Froment G. F., Ind. Eng. Chem., 59 (2), 23 (1967).
51. Simard G. L., Steger J. F., Arnott R. J., Siegel L. A., Ind. Eng. Chem., 47, 1424 (1955).
52. Вольфсон В. Я., Жигайло Я. В., Тоцкая Е. Ф., Ракша В. В., Кинетика и катализ, 6, 162 (1965).
53. Schaefer H., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 71 (8), 222 (1967).
54. Saffer A., in "Catalysis in Practice", Symposium, Institution of Chemical Engineers, London, 1963, p. 54.
55. Calderbank P. H., Chandrasekháran K., Fumagalli C., Chem. Eng. Sci., 32, 1435 (1977).
56. Herten J., Froment G. F., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 7, 516 (1968).
57. Froment G. F., "Chemical Reaction Engineering", Fourth International/Sixth European Symposium, DECHEMA, 1976, p. 421.
58. Wainwright M. S., Hoffman T. W., Adv. Chem. Ser. No. 133, 1974, p. 669.
59. Varma R. L., Saraf D. N., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 18, 7 (1979).
60. Stobaugh R. B., Allen W. C., Van Sternberg R. H., Hydrocarbon Process., May 1972, p. 153.

61. Krekeler H., Kronig W., Seventh World Petroleum Congress, vol. 5, Elsevier, 1967, p. 41.
62. Nakamura S., Yasui T., J. Catal., **17**, 366 (1970).
63. Schreiner W. C., Cover A. E., Hunter W. D., van Dijk C. P., Jongenburger H. S., Hydrocarbon Process., November 1974, p. 151.
64. Carrubba R. V., Spencer J. L., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **9**, 414 (1970).
65. Wimer W. E., Feathers R. E., Hydrocarbon Process., March 1976, p. 81.
66. Reich P., Hydrocarbon Process., March 1976, p. 85.
67. Chem. Eng., June 24, 1974, p. 114.
68. Kenney C. N., Catal. Rev., Sci. Eng., **11**, 197 (1975).
69. Villadsen J., Livbjerg H., Catal. Rev., Sci. Eng., **17**, 203 (1978).
70. Fariss R. H., in "Catalysis in Practice", Symposium, Institution of Chemical Engineers, London, 1963, p. 51.
71. Tandy G. H., J. Appl. Chem., **6**, 68 (1956).
72. Livbjerg H. B., Sorenson B., Villadsen J., Adv. Chem. Ser., No. 133, 1974, p. 242.
73. Haldor-Topsoe F. A., Nielsen A., Trans. Dan. Acad. Tech. Sci., **1**, 18 (1947).
74. Satterfield C. N., Loftus J., AIChE J., **11**, 1103 (1965).
75. Livbjerg H. B., Villadsen J., Chem. Eng. Sci., **27**, 21 (1972).
76. Kadlec B., Michálek J., Simeček A., Chem. Eng. Sci., **25**, 319 (1970).
77. Duecker W. W., West J. R., The Manufacture of Sulfuric Acid, New York, Reinhold, 1959.
78. Боресков Г. К., Буянов Р. А., Иванов А. А., Кинетика и катализ, **8**, 153 (1967).
79. Herce J. L., Gros J. B., Bugarel R., Chem. Eng. Sci., **32**, 729 (1977).
80. Liljenroth F. G., Chem. Metall. Eng., **19** (6), 287 (1918).
81. Wagner C., Chem. Tech. (Chem. Fabr., Neue Folge), **18**, 1, 28 (1945).
82. Nowak E. J., Chem. Eng. Sci., **21**, 19 (1966); **24**, 421 (1969).
83. Holzmann H., Chemie Ing. Tech., **40**, 1229 (1968).
84. Handjorth S. L., Tilley J. N., Ind. Eng. Chem., **26**, 1288 (1934).
85. Harbord N. H., Platinum Met. Rev., **18**, 97 (1974).
86. Sperner F., Hohmann W., Platinum Met. Rev., **20**, 12 (1976).
87. Chilton T. H., Chem. Eng. Prog. Monogr. Ser., **56** (3), (1960).
88. Eur. Chem. News, Nitric Acid Supplement, Jan. 30, 1970.
89. Schmidt L. D., Luss D., J. Catal., **22**, 269 (1971).
90. Pan B. Y. K., J. Catal., **21**, 27 (1971).
91. Andrussow L., Angew. Chemie, **63**, 21 (1951).
92. Pfeil E., Hoffmann P., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **67**, 229 (1963).
93. Pan B. Y. K., Roth R. G., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **7**, 53 (1968).
94. Koberstein E., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **12**, 444 (1973).
95. Platinum Met. Rev., **15** (2), 52 (1971).
96. Platinum Met. Rev., **22** (4), 131 (1978).
97. Klimish R. L., Summers J. C., Schlatter J. C., Adv. Chem. Ser. No. 143, 1975, p. 103.
98. Wei J., Becker E. R., Adv. Chem. Ser. No. 143, 1975, p. 116.
99. McEvoy J. E. (chairman), "Catalysts for the Control of Automotive Pollutants", Symposium, Adv. Chem. Ser. No. 143, 1975.
100. Dwyer F. G., Catal. Rev., **6**, 261 (1972).
101. Shelef M., Catal. Rev., Sci. Eng., **11**, 1 (1975).
102. Wei J., Adv. Catal., **24**, 57 (1975).
103. Shelef M., Otto K., Otto N. C., Adv. Catal., **27**, 311 (1978).
104. Adhart O. J., Hindin S. G., Kenson R. E., Chem. Eng. Progr., **67** (2), 73 (1971).
105. Newman D. J., Chem. Eng. Progr., **67** (2), 79 (1971).

106. Anderson H. C., Green W. J., Steele D. R., Ind. Eng. Chem., **53** (3), 199 (1961).
107. Sampson R. J., Shoofer D., Oxid. Combust. Rev., **1**, 223 (1965).
108. Germain J. E., Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Academic, New York, 1969.
109. Schuit G. A., Chim. Ind., **51**, 1307 (1969).
110. Waddams A. L., Chemicals from Petroleum, 3d ed., Wiley, New York, 1973.
111. Марголис Л. Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов.— М.: Химия, 1967.
112. Platinum Metals Rev., **17** (2), 57 (1973).

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И УГЛЕВОДОРОДОВ

Наибольшее распространение каталитические процессы получили в нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитический риформинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг и гидрообессеривание применяются при переработке нефти в самых широких масштабах, а с целью улучшения свойств полученных при этом углеводородных продуктов и полупродуктов проводится их каталитическое гидрирование. Основными продуктами переработки сырой нефти являются различные виды топлива, и только небольшая, правда постоянно увеличивающаяся, часть (в США в среднем около 5 %) сырой нефти перерабатывается на нефтехимических заводах с целью получения таких углеводородов, как этилен, пропилен, бутилен, бутadiен, бензол, толуол и ксилол. Ароматические соединения получают в основном при каталитическом риформинге. Они используются как в качестве высокооктановых компонентов бензина, так и для получения ценных органических соединений.

Некоторые низкомолекулярные олефины образуются как побочные продукты при каталитическом крекинге нефти. При термическом крекинге в присутствии водяного пара, так называемом пиролизе, образуется смесь олефинов и ряд других самых различных продуктов, состав которых зависит от исходного сырья и условий его обработки. В настоящее время пиролиз проводится преимущественно с целью получения этилена, однако в связи с имеющейся в последнее время в США тенденцией к использованию более тяжелого сырья можно ожидать, что практически весь необходимый бутadiен можно будет получать также в процессе пиролиза. Кроме того, все возрастающая часть потребляемого в США бензола также извлекается из бензиновой фракции пиролиза нефти.

Еще один важный полупродукт — ацетилен получают обработкой природного газа или других углеводородов при очень высоких температурах. Для получения этилена из этана необходимы температуры примерно 750—900°C, а для получения ацетилена — около 1200°C. Они определяются термодинамикой процесса крекинга этана. В последние 10—15 лет количество ацетилена, используемого в качестве исходного продукта для

производства различных химических соединений, постоянно уменьшается: его вытесняют более дешевые олефины. Так, винилхлорид теперь получают не из ацетилена, а из этилена, а акрилонитрил — из пропилена. Однако можно ожидать, что вскоре ацетилен вновь будет широко применяться, поскольку переработка все более тяжелых фракций нефти методом пиролиза приобретает важное значение, а в процессе пиролиза этих фракций ацетилен образуется в качестве побочного продукта в достаточно больших количествах.

9.1. СОСТАВ НЕФТИ

Нефть состоит в основном из различных типов углеводородов; она содержит небольшие количества серы, азота и кислорода, входящие в состав ряда органических соединений. В ней содержатся также ванадий и никель, входящие в состав порфиринов и родственных им соединений. Нефть некоторых месторождений содержит небольшие количества элементной серы. Нефть различных месторождений существенно образом различается по составу.

При первичной добыче нефти она самопроизвольно подается на поверхность под действием давления, например газов (растворенных в ней или содержащихся над ней в окружающих пластах) или воды (присутствующей в окружающих пластах). Однако при этом нефть извлекается неполностью.

Поэтому разработаны так называемые вторичные методы, позволяющие более полно извлекать нефть из частично отработанных месторождений и увеличивать скорость ее добычи. С этой целью, например, повышают давление внутри скважины путем закачки в нее с поверхности воды или газа, понижают вязкость нефти путем ее разогрева водяным паром или закачкой растворителей, используют поверхностно-активные вещества и т. п.

Вместе с нефтью под действием внутреннего давления извлекается значительное количество сопутствующего (природного) газа, состоящего обычно на 80—90 % из метана, а также из этана, пропана и бутана. Относительное содержание последних трех углеводородов уменьшается в указанном порядке. Сопутствующий газ, содержащий значительные количества углеводородов $C_2—C_4$, называется «мокрым». Газ, добываемый в отсутствие нефти, например в Западной Европе, на 96—97 % состоит из метана; его называют «сухим». В США добывается в основном «мокрый» газ. Во всех случаях в газах содержится довольно значительное количество сероводорода, кроме того, в нем могут присутствовать диоксид углерода и азот. В некоторых месторождениях США газ содержит также гелий, при-

чем в таких концентрациях, что его извлечение представляется экономически целесообразным. Углеводороды C_2 — C_4 удаляют из «мокрого» газа абсорбцией нефтью или на современных заводах с помощью криогенных процессов. Этап служит сырьем для получения этилена пиролизом; углеводороды C_3 и C_4 потребляются в виде сжиженного газа или подвергаются термическому крекингу. В 1980 г. в США из природного газа было выделено в два раза больше нормальных и разветвленных углеводородов C_4 , чем из продуктов переработки нефти.

Основными углеводородами нефти являются парафиновые, ароматические и нафтеновые (циклические насыщенные углеводороды с пятью или шестью атомами углерода в кольце). Олефиновые и ацилиновые углеводороды отсутствуют. По составу нефти можно разделить на нефти парафинового основания и асфальтенового основания. Первые содержат значительные количества линейных и разветвленных парафинов (алканов), присутствующих в особенно больших концентрациях в низкокипящей фракции. Значительную их часть составляют также циклические соединения, как ароматические, так и нафтеновые. Нефти асфальтенового основания содержат значительные количества высокомолекулярных трудноиспаряющихся веществ, которые с помощью растворителей можно разделить на две фракции — смолы и асфальтены*. Асфальтены представляют собой довольно сложные композиции различных, как правило, ароматических веществ с молекулярной массой от 1000 до 100 000.

Содержание парафиновых углеводородов в различных фракциях перегонки нефти уменьшается по мере повышения их температур кипения. В состав нефти входят обычно разветвленные парафины. В низкокипящих фракциях циклические соединения с одним кольцом имеют, как правило, одну, две или три алкильные цепи. С увеличением молекулярной массы структура молекул усложняется, и в высококипящих фракциях присутствуют в основном полициклические структуры, имеющие как ароматические, так и насыщенные кольца. Кольцевые структуры могут связываться друг с другом самым различным образом, например с помощью алкильных групп или непосредственно, как в нафталине или декалине (декагидронафталине); возможно также образование сопряженных структур, как в бициклогексиле.

При проведении каталитических процессов наиболее важными примесями в фракциях перегонки нефти являются соеди-

* Обычная процедура разделения заключается в экстракции *n*-пентаном. Нерастворимая часть называется *асфальтеновой*; растворимая — *мальтеновой*. Ее в свою очередь можно разделить на смолы и масла.

нения, содержащие серу и азот. Содержание сероорганических соединений в различных нефтях колеблется от 0,05 % (в расчете на серу) до 5 %. Довольно часто присутствует также сероводород, а иногда и элементарная сера. Содержание серы в виде различных соединений возрастает с увеличением общей молекулярной массы перегонной фракции нефти, поэтому в высококипящих и остаточных фракциях серы значительно больше, чем в исходной сырой нефти. В низкокипящих фракциях основными соединениями, содержащими серу, являются органические сульфиды и дисульфиды, меркаптаны ($R-S-H$, где R — алифатическая или насыщенная циклическая группа) и тиофены. В высококипящих фракциях сера присутствует в виде производных тиофена, таких, как бензо- и дибензотиофены. Гетероциклические соединения серы термически малостабильны и поэтому в процессе перегонки в значительной степени разлагаются или вступают в реакции.

Большинство сырых нефтей содержит около 0,1 % или даже меньше азота, однако в нефтях некоторых месторождений его может быть до 0,9 %. Так, в нефти, добываемой в западных штатах США из сланцев, содержится до 2 % азота, а в так называемых синтетических жидких топливах, получаемых из угля или битуминозного песка, — до 1 %. Содержание азота в перегонных фракциях нефти, как и содержание серы, возрастает с увеличением средней молекулярной массы входящих во фракцию соединений. Однако структуры азотсодержащих соединений нефтей охарактеризованы хуже, чем серосодержащих. По-видимому, в основном это гетероциклические соединения двух больших групп — основания (различные алкильные производные пиридинов и хинолинов) и соединения, не имеющие основного характера (производные индола, пиррола и карбазола).

Кислород присутствует в низко- и средскипящих фракциях перегонки нефти в виде таких соединений, как алифатические и циклические карбоновые кислоты, и иногда в небольших количествах в виде фенолов. Содержание соединений ванадия и никеля в различных нефтях колеблется от 3 млн. д. до 500—600 млн. д., а отношение ванадия к никелю (по массе) составляет от 5 : 1 до 10 : 1. Металлы присутствуют преимущественно в асфальтенах, которые содержатся в остаточных фракциях перегонки нефти.

9.2. ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА

Первая стадия переработки сырой нефти заключается в ее перегонке и разделении на фракции, характеризующиеся определенным интервалом температур кипения. В зависимости от того, где эти фракции будут далее использоваться, они могут

значительно отличаться друг от друга; так, например, они могут быть «широкими» или «узкими», могут до некоторой степени перекрываться друг с другом. Типичный фракционный состав нефти представлен в табл. 9.1. В этой таблице фракции охарактеризованы не только интервалом температур кипения, но и числом атомов углерода в содержащихся в них углеводородах. В последнем столбце таблицы указано, где чаще всего такие фракции применяются.

Таблица 9.1. Типичные фракции перегонки нефти

Фракция	Состав углеводородов и (или) интервал температур кипения, °С	Применение
Газ	До C ₄	Топливо. Методом термического крекинга из этана получают этилен. Пропан или смесь пропана с бутаном используют в сжиженном виде в различных целях
Прямогонный бензин	C ₄ —C ₅	Компонент бензина
Легкий бензин (легкий дистиллят)	C ₅ ; 150	Сырье для каталитического риформинга или компонент бензина
Тяжелый бензин (керосин)	120—200 (до ~C ₁₅)	Реактивное топливо, керосин
Легкий газойль	200—310 (до ~C ₂₀)	Компонент реактивного или дизельного топлива, а также дистиллятное котельное топливо № 2
Газойль (тяжелый дистиллят)	До ~350 (~C ₂₅)	Сырье для каталитического крекинга или котельное топливо
Мазут (остаток атмосферной перегонки нефти)	> ~350	В различных целях, в том числе как котельное топливо. Может быть подвергнут вакуумной перегонке для получения вакуумного газойля и сырья для производства кокса
Гудрон (остаток вакуумной перегонки нефти)	> ~560	

Сырьевые нефти, полученные из различных месторождений, существенно различаются по углеводородному составу. Так, легкие светлые нефти Алжира, Ливии и Нигерии могут содержать до 30 % углеводородов, кипящих до 200°C, в то время как в тяжелых нефтях, например Венесуэлы, такие углеводороды могут практически отсутствовать, тогда как на долю углеводородов с температурой кипения выше 560°C может приходиться от 35 до 50 %.

При атмосферном давлении жидкую фракцию нефти без заметного ее разложения обычно удается нагреть до 430°C. Однако температура кипения наиболее тяжелой фракции, выделяемой из нефти, как правило, не превышает 350°C. Это обусловлено необходимостью получения фракции, обладающей не очень большой вязкостью при комнатной температуре, а также другими необходимыми свойствами, например, в процессах горения. Оставшуюся часть нефти можно в свою очередь фракционировать вакуумной перегонкой на один или несколько тяжелых газойлей и неперегоняющуюся фракцию, так называемый вакуумный остаток, температура кипения которого при атмосферном давлении превышает 560°C. Тяжелые газойли могут подвергаться гидрокрекингу или каталитическому крекингу либо (при соответствующем их составе) перерабатываться в смазочные масла и твердые воскообразные вещества.

Потребность в различных продуктах нефтепереработки в разных странах весьма неодинакова. Так, в США нефтеперерабатывающая промышленность нацелена преимущественно на производство бензина как топлива для автомобилей. В этих целях там расходуется около 50 % всей сырой нефти, перерабатываемой в США. Отчасти это объясняется развитым автомобильным транспортом и расходом топлива в качестве топлива в первую очередь природного газа. В то же время в странах Западной Европы и в Японии нефтеперерабатывающая промышленность в основном производит котельное топливо и только 15—20 % нефти перерабатывается в бензин. В соответствии с этим в США большие нефтеперерабатывающие заводы, предназначенные для получения бензина, представляют собой сложные взаимосвязанные технологические комплексы существенно различных химических процессов, в то время как в других странах большие нефтеперерабатывающие заводы в основном предназначены для фракционной перегонки нефти.

9.3. БЕНЗИН

Бензин, используемый как топливо в двигателях внутреннего сгорания, должен удовлетворять следующим двум основным требованиям:

1. Топливо должно испаряться в определенном температурном интервале. Некоторая его часть должна легко испаряться в карбюраторе холодного двигателя для того, чтобы двигатель мог начать работать; однако в то же время испаряемость топлива не должна быть слишком большой, чтобы в разогретом двигателе не образовывались пузырьки паров бензина. Появление таких пузырьков в карбюраторе или топливном насосе существенным образом мешает работе двигателя. Тяжелые ком-

поненты бензина должны также испаряться в условиях работы двигателя. Вязкость бензина не должна быть слишком высокой даже в холодную погоду. Очевидно, что в различных климатических условиях этим требованиям отвечают смеси углеводородов различного состава. При определенной температуре испаряемость жидкости определяется в первую очередь ее молекулярной массой, поэтому наиболее пригодны в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания углеводороды от C_5 до C_8 , в смесь которых для улучшения испарения добавляют также углеводороды C_4 .

2. Октановое число топлива должно равняться некоторому минимальному значению или превосходить его. Чем выше степень сжатия в двигателе внутреннего сгорания, тем большим должно быть октановое число используемого в нем бензина. При этом эффективность работы двигателя возрастает.

Октановое число является, по существу, хотя и количественной, однако не очень точной мерой максимальной степени сжатия, при которой смесь воздуха и данного топлива не будет самопроизвольно детонировать в двигателе внутреннего сгорания. Топливо-воздушная смесь, подаваемая в цилиндр двигателя, поджигается при помощи искры, однако распространяющийся от искры фронт пламени сжимает оставшуюся невоспламененной часть смеси до такой степени, что она может сдетонировать прежде, чем к ней подойдет фронт пламени. В результате скорости повышения давления резко возрастает, что приводит к снижению мощности двигателя. В жестких условиях эксплуатации это может привести к разрушению двигателя. Октановое число определяют путем сравнения детонационных характеристик топлива и смесей изооктана (2,2,4-триметилпентана), октановое число которого принято за 100, и *n*-гептана, октановое число которого принято за 0. Смесь этих двух веществ называется *первичным эталонным топливом*. Считается, что у топлива, имеющего такие же детонационные характеристики, как, например, у смеси, состоящей (по объему) на 90 частей из изооктана и на 10 из *n*-гептана, октановое число равно 90.

Определяют октановое число на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия, что позволяет установить момент начала детонации воздушно-топливной смеси. Двигатель может работать в двух режимах. Один из них соответствует умеренным условиям эксплуатации. Метод определения октанового числа в этих условиях называется *исследовательским* или *методом F-1*. Другой режим соответствует жестким условиям эксплуатации, например высокой скорости и большой нагрузке на двигатель. Метод определения октанового числа в жестких условиях называется *моторным* или *мето-*

дом F-2. Октановые числа ниже 100, определенные по исследовательскому методу, всегда меньше определенных этими двумя методами, называется *чувствительностью*. В литературе чаще приводится октановое число, определенное по исследовательскому методу.

Безусловно, окончательно выяснить детонационные характеристики топлива можно только при эксплуатации реального двигателя в реальных условиях. Эти характеристики зависят также от таких параметров, как конструкция двигателя, угол опережения зажигания, срок работы двигателя и количество углеродистых отложений на стенках его цилиндров. Существует еще такая характеристика топлива, как дорожное октановое число, однако его определение более трудоемко, чем определение октанового числа по исследовательскому или моторному методу. Поэтому для каждой модели автомобиля выведены эмпирические соотношения между дорожным октановым числом, с одной стороны, и октановыми числами, определенными по исследовательским и моторным методам, — с другой. Эти соотношения и используются при приготовлении бензина путем смешивания различных углеводородов.

Октановое число смесей углеводородов не является аддитивной функцией их октановых чисел. Некоторые соединения, например толуол и ксилол, существенно увеличивают порог детонации смесей парафиновых углеводородов. Этим соединениям приписывают высокие, так называемые *октановые числа смешения*. Другие соединения, например бензол, менее эффективны, и им приписывают значительно меньшие октановые числа смешения. Октановое число смешения зависит как от концентрации добавляемого в смесь соединения, так и от исходного состава этой смеси.

Хотя использование октановых чисел на практике и сопряжено с рядом сложностей, тем не менее оно широко распространено. Октановые числа некоторых углеводородов приведены в табл. 9.2. Разветвленные парафиновые углеводороды имеют более высокие октановые числа, чем линейные с такой же молекулярной массой. Причем наивысшее октановое число наблюдается у таких углеводородов, в которых боковые цепи сконцентрированы в центре молекулы. Так, среди изомеров октана наивысшее октановое число имеет 2,2,3-триметилпентан. Октановое число парафинов заметно возрастает с уменьшением их молекулярной массы. Как правило, октановые числа олефинов выше, чем у соответствующих парафинов. При этом они выше у тех молекул, в которых двойная связь располагается в центре. Диолефины при стоянии склонны образовывать смолоподобные вещества, поэтому их присутствие в бензине нежелательно.

Таблица 9.2. Октановые числа некоторых соединений, установленные по исследовательскому методу

Соединение	Октановое число		Температура кипения, °C
	действительное	смешения ^а	
Парафины			
метан	>120		-161
этан	118		-88
<i>n</i> -пропан	112		-42
<i>n</i> -бутан	93	113	0
<i>n</i> -пентан	62	62	36
<i>n</i> -гексан	25	19	69
<i>n</i> -гептан	0	0	98
2,2,4-изооктан	100	100	
другие триметилпентаны (2,2,3; 2,3,3; 2,3,4)	103—106		} 99—119
диметилгексаны	55—75		
метилгептаны	22—33		
Нафены			
циклопентан	101	141	49
метилциклопентан	91	107	72
циклогексан	83	110	81
алкилциклопентаны и алкилциклогексаны	<80—70		>88—132
Олефины по сравнению с парафинами			
2-метилгексен-1	91		91
2-метилгексан	42		90
3-метилпентен-2	97		68
3-метилпентан	74		63
Ароматические соединения			
бензол	>100	99	80
толуол	120	124	111
<i>m</i> -ксилол	117	145	139
Спирты			
метанол	106 (92) ^б	134—138 ^а	65
этанол	99	128—135 ^а	78,5
пропанол-2	90		82
Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	117 (101) ^б	118 ^г	55
Метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ)		112 ^г	

^а Определено при растворении 20 об. % соединения в 80 об. % смеси (60:40) изооктана с *n*-гептаном.

^б Октановое число, определенное по моторному методу.

^в Определено при растворении 10 об. % соединения в неэтилированном бензине с октановым числом от 90 до 93 (исследовательский метод).

^г Определено при растворении 5—10 об. % соединения в неэтилированном бензине с октановым числом 89 (исследовательский метод).

Наиболее высокие октановые числа — у ароматических соединений. Однако эти соединения являются также ценным сырьем для нефтехимической промышленности. Получают их в основном каталитическим риформингом, в ходе которого они образуются в результате дегидрирования нафтен. Состав продуктов риформинга зависит от условий его проведения (разд. 9.5) и природы исходных веществ. Например, продукт риформинга с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) примерно на 60 % состоит из ароматических углеводородов (C₆ и более высоких углеводородов). Обычно в ароматической фракции содержится 10 % бензола, 47 % толуола, 32 % ксилола и 11 % остатка (например, этилбензола). Поскольку потребность в бензоле как химическом сырье существенно выше, чем в толуоле, часть толуола подвергается гидродеалкилированию в бензол.

Высокое октановое число в сочетании с хорошей испаряемостью делают толуол одним из наиболее удобных компонентов бензина. Хотя в двигателях внутреннего сгорания сам бензол не детонирует, он в отличие от большинства других ароматических соединений практически не увеличивает октановое число при смешивании с парафиновыми углеводородами. Кроме того, поскольку бензол безвреден, его концентрация в бензинах, выпускаемых в США, обычно не превышает 2 %.

Температура кипения диметилбензола (ксилола) и этилбензола значительно выше, чем у парафинов и олефинов с таким же числом атомов углерода в молекуле. Поэтому, хотя октановое число этих производных бензола достаточно высоко, концентрацию их в бензине нельзя сильно увеличивать. Общая концентрация ароматических углеводородов в бензине определяется также и экономическими соображениями. Кроме того, высокая концентрация этих углеводородов может способствовать появлению значительных количеств сажи в выхлопных газах и отложению углерода в двигателе. Испаряемость большинства компонентов топливной смеси должна быть лучше, чем у толуола. Желательно также, чтобы испаряемость высокооктановых компонентов соответствовала достаточно широкому интервалу. По перечисленным причинам концентрация ароматических углеводородов составляет обычно около 35 %.

Октановое число некоторых соединений и смесей превышает октановое число изооктана, т. е. 100. В этом случае оно подсчитывается с помощью определенной экстраполяционной процедуры. При этом октановое число, определенное по моторному методу, может быть больше, чем определенное по исследовательскому методу. Спирты и эфиры имеют высокие собственные октановые числа и октановые числа смешения. Добавки метанола и этанола к парафиновым углеводородам заметно увеличивают октановое число смеси, однако при попадании в топлив-

ную смесь даже следов воды она может разделиться на отдельные фазы. Поскольку этанол достаточно легко можно получить из биомассы, его во второй половине нашего века неоднократно использовали в различных странах в качестве добавки к бензину. Количество добавляемого этанола достигало примерно 10%. Из олефинов и метанола можно получить эфиры, температуры кипения которых лежат в удобном интервале. Эти эфиры являются эффективными добавками, повышающими октановое число бензина. В то же время их смеси с углеводородами в присутствии примесей воды не так легко разделяются на фазы, как это имеет место в случае спиртов. Применяемый в качестве таких добавок метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) получают из изобутилена и метанола в присутствии катализатора на основе ионообменных смол [1]. Для получения добавок такого типа, как выяснилось, можно использовать образующиеся в процессе пиролиза углеводороды C_4 , которые в противном случае служили бы только топливом. В 1980 г. в Италии и ФРГ были построены два завода, производящие МТБЭ; несколько таких заводов построено и в США.

Октановое число бензина можно увеличить с помощью добавок алкильных производных свинца. Для получения необходимого интервала летучести в бензин добавляют тетраэтил- и тетраметилсвинец. Одновременно в бензин добавляют также дихлор- или дибромэтилен. Эти соединения образуют легколетучие оксигалогениды свинца и тем самым препятствуют отложению нелетучего свинца на стенках и головке блока цилиндров двигателя.

До 1970 г. в США почти весь бензин содержал свинец (около 0,8 г/л). Начиная с 1975 г. большинство автомобилей в США оборудуются каталитическими блоками для очистки выхлопных газов путем окисления CO и углеводородов до CO_2 и H_2O . Однако достаточно активных и стабильных катализаторов очистки выхлопных газов, содержащих алкильные производные свинца и органические галогенпроизводные, несмотря на интенсивные исследования, пока не разработано. Соединения свинца постепенно отравляют катализаторы, а галогенсодержащие кислоты, образующиеся из дихлор- или дибромэтилена, постепенно разрушают оксид алюминия, выполняющий роль носителя. Поэтому автомобили, оборудованные каталитическими блоками, работают в настоящее время на бензине, в котором необходимое октановое число достигается без добавок соединений свинца. Кроме того, соединения свинца токсичны, и поэтому в США была разработана общая программа постепенного снижения допустимого содержания свинца в бензине.

Некоторое время в США для повышения октанового числа бензина использовали вместо соединений свинца небольшие до-

бавки метилциклопентаденилтрикарбонилмарганца (от 0,017 до 0,034 г Mn на литр). Однако регулярное его применение начиная с 1980 г. было прекращено, поскольку длительное воздействие этого соединения на окружающую среду и каталитические блоки очистки выхлопных газов пока не выяснено.

Бензин готовят смешиванием углеводородов. Основными компонентами смеси являются достаточно летучие углеводороды, полученные: 1) каталитическим крекингом, 2) каталитическим реформингом, 3) гидрокрекингом, 4) алкилированием, 5) прямой перегонкой нефти.

Иногда в бензин добавляют также легкие изопарафины и *n*-бутан, образующиеся на разных стадиях переработки нефти. Реакции олефинов C_3-C_5 с изобутаном, приводящие к образованию изопарафинов C_7-C_9 (алкилирование), катализируются серной кислотой или почти безводным фтористым водородом. Чтобы свести до минимума возможность полимеризации олефинов, применяется большой избыток изобутана. Катализаторами алкилирования могут также служить цеолиты, обладающие кислотными свойствами, но соответствующий промышленный процесс пока не разработан.

Только на очень немногих нефтеперерабатывающих заводах одновременно осуществляются сразу все четыре вышеназванных каталитических процесса. Поэтому выбор компонентов бензина на различных нефтеперерабатывающих заводах определяется такими факторами, как доля сырой нефти, перерабатываемой в бензин, объем производства, потребность в ароматических углеводородах как сырья для нефтесимини, наличие высокооктановых компонентов и т. п.

9.4. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

С широким развитием автомобильного транспорта потребность в бензине в США стала существенно превышать то его количество, которое можно извлечь из сырой нефти путем только ее перегонки и отбора соответствующей фракции. Поэтому уже в начале века были разработаны и освоены промышленные процессы термического (некаталитического) крекинга (разложение больших молекул углеводородов на меньшие), позволившие увеличить долю нефти, перерабатываемой в бензин.

Поскольку хорошо было известно, что природные глинистые минералы, особенно специальным образом обработанные, ускоряют различные реакции углеводородов, Е. Гудри предложил использовать это их свойство для улучшения качества получаемого бензина. В 1936 г. был запущен первый завод по переработке нефти методом каталитического крекинга. Катализатором

служил обработанный кислотой монтмориллонит. Процесс проводился в реакторе с неподвижным слоем циклически: после 10-минутного контакта с реакционной средой катализатор продували паром и выжигали углеродистые отложения, снижающие активность катализатора. Процессы каталитического крекинга получили широкое распространение перед самым началом второй мировой войны, так как получаемый таким методом бензин имеет более высокое октановое число, чем бензин термического крекинга, а спрос на высокооктановые бензины резко возрос в связи с развитием авиации.

Обработанные кислотой монтмориллонитовые катализаторы достаточно чувствительны к высокотемпературной паровой регенерации. Имеющиеся в их кристаллической решетке примесное железо становится в присутствии серосодержащих соединений каталитически активным: окисляясь в ходе регенерации, оно катализирует нежелательные процессы образования кокса и водорода. Кроме монтмориллонита, в качестве катализаторов применялись и другие природные глинистые минералы, однако постепенно их вытеснили синтетические алюмосиликаты — однородные ксерогели содержащие 10—20 % Al_2O_3 и свободные от примесей железа. Роль катализаторов в некоторых процессах выполняли также различные полусинтетические материалы. В шестидесятых годах синтетические алюмосиликаты в свою очередь постепенно вытеснили каталитические композиции, представляющие собой аморфные алюмосиликаты, содержащие несколько процентов цеолитов (кристаллических алюмосиликатов; разд. 7.7). В результате этой замены выход бензина увеличился. Другие кислотные твердые системы, например магний-силикаты, также катализирующие реакции крекинга, широкого применения в промышленности не получили.

Активность свежеприготовленных катализаторов крекинга в ходе процесса постепенно уменьшается, причем наиболее резкое ее падение наблюдается в первые несколько секунд их контакта с реакционной средой. Поэтому промышленные катализаторы исследуют, как правило, в стационарном состоянии, которого достигают, многократно повторяя циклы реакция—регенерация.

Каталитический крекинг является наиболее многотоннажным каталитическим процессом. В США такой обработке подвергается 35 % всей сырой нефти. Однако если измерять это количество нефти в абсолютных единицах, то оно окажется гораздо больше, так как значительная часть продуктов крекинга вновь поступает в цикл. Данные о свойствах катализаторов, разработанных на начальных этапах развития процесса каталитического крекинга, и характеристик этих катализаторов можно найти в [2—4].

В процессе крекинга на поверхности катализатора довольно быстро образуются углеродистые отложения (кокс), поэтому конструкция используемых в этом процессе реакторов должна позволять проводить их удаление с помощью прокаливания катализаторов на воздухе. Вначале крекинг проводился в реакторах с неподвижным слоем, в которых повторялись циклы реакция—регенерация. Позднее был сконструирован реактор с движущимся слоем катализатора; в этом реакторе реакцию и регенерацию проводили в различных частях реакционного объема. Перед началом второй мировой войны в США был разработан процесс с кипящим слоем катализатора, и в пятидесятых—шестидесятых годах он стал доминирующим. В этом процессе мелкодисперсный катализатор быстро циркулирует между реактором и регенератором, где из катализатора выжигается кокс. Выделяющаяся при этом теплота расходуется на проведение эндотермической реакции крекинга, для чего выходящий из регенератора катализатор смешивается со свежей порцией исходной реакционной смеси. Для эффективного проведения процесса в целом необходимо, чтобы обе стадии его хорошо согласовались.

С появлением цеолитных катализаторов крекинга конструкция реактора была модифицирована с тем, чтобы можно было использовать эти катализаторы более эффективно. В частности, необходимо было повысить температуру крекинга и сократить время контакта перерабатываемого сырья с катализатором. В результате был разработан *крекинг в восходящем слое*. В установках предназначенных для крекинга в восходящем слое, исходное сырье смешивается с нагретым регенерированным катализатором, испаряется и вместе с катализатором перемещается снизу вверх в вертикальном трубчатом реакторе (лифт-реакторе) со скоростями, которые приблизительно на порядок больше, чем в традиционном реакторе с кипящим слоем. Поток смеси исходного сырья и катализатора движется в условиях, близких к условиям идеального вытеснения. Время контакта при этом составляет примерно 2—4 с. Регенерация катализатора проводится в реакторе с кипящим слоем. Ряд модифицированных вариантов реакторов с кипящим слоем и установок для крекинга в восходящем слое описан в монографии [5].

Чтобы максимально использовать тепло, выделяющееся в регенераторе, желательно получить в выходящих из него газах максимальное отношение CO_2/CO (теплота сгорания углерода при 800 К до CO_2 равна 395 кДж/моль, а до CO — всего 123 кДж/моль). Желательно также свести к минимуму сгорание CO за счет регенерирующего катализатора, так как оно может привести к разрушению катализатора. Кроме того, выброс CO в атмосферу не должен превышать некоторого допу-

стимого уровня. Высокое отношение CO_2 к CO можно получить, проводя выжигание кокса при высоких температурах, однако при этом может сократиться срок работы катализатора и в конструкции регенератора при этом необходимо использовать специальные материалы.

Чтобы окисление CO в регенераторе было более полным, несколько лет назад в алюмосиликатные катализаторы иногда добавляли оксид хрома, однако селективность катализаторов крекинга при этом уменьшилась, поэтому позднее в катализаторы стали вводить микродобавки платины (порядка 1—10 млн. д.) [6—9]. Такие количества платины практически не влияют на целевую реакцию крекинга, но способствуют более полному сгоранию CO в регенераторе. Платину можно применять также в виде отдельных твердых добавок. Это позволяет быстро увеличивать содержание платины в катализаторе до требуемого уровня, зависящего от состава исходного сырья. Если в качестве добавок использовать вещества, скорость истирания которых больше, чем у катализатора, то при этом можно также достаточно быстро уменьшить содержание платины до необходимого уровня. Несмотря на дороговизну платины и неизбежные ее потери, количество платины, необходимое для ускорения сжигания CO , настолько мало, что введение таких добавок экономически оправданно.

Увеличивая отношение CO_2/CO как под действием высоких температур в регенераторе, так и при помощи специальных катализаторов, можно уменьшить содержание остаточного кокса в регенерированном катализаторе и улучшить отношение катализатор/нефть за счет проведения крекинга в более благоприятных условиях [10].

На алюмосиликатных катализаторах в реакторах с кипящим слоем крекинг проводится при температуре около 460°C , а на цеолитных катализаторах — при $520\text{—}540^\circ\text{C}$. При этом октановое число, определяемое по исследовательскому методу, возрастает на 1,5—3 единицы. Степень превращения сырья на цеолитных катализаторах также увеличивается без расширения масштабов вторичного крекинга. Все чаще регенерацию катализатора начинают проводить при больших давлениях (порядка 0,3 МПа), что улучшает кинетику процесса и эффективность работы центробежных отделителей катализатора — циклонов. Однако при этом крекинг должен также проводиться при повышенном давлении, что может неблагоприятным образом сказаться на его селективности.

В настоящее время для производства бензина термический крекинг уже не применяется, однако этим методом в присутствии водяного пара (пиролиз) получают этилен, пропилен и другие полупродукты. Термический крекинг в умеренных усло-

виях, так называемый легкий крекинг, или висбрейкинг, применяется для уменьшения вязкости остаточной фракции. Чтобы получить из этого остатка нефтяной кокс и более легкие продукты, проводят термический крекинг в жестких условиях.

Каталитическому крекингу как при атмосферном, так и при пониженном давлении можно подвергнуть любую фракцию перегонки нефти. В результате такой обработки молекулярная масса продуктов снижается. Обычно на крекинговые установки поступают фракции с температурой кипения выше 200°C , поскольку более летучие фракции можно непосредственно использовать как компоненты бензина. Таким образом, сырье может содержать широкий набор углеводородов различной природы и различной молекулярной массы. При наличии в сырье значительных количеств сероорганических соединений их содержание перед проведением процесса крекинга можно уменьшить с помощью каталитического обессеривания. Механизм реакции идущих при каталитическом крекинге, достаточно сложен. Продукты каталитического крекинга существенно отличаются от продуктов, образующихся при термическом крекинге. Обзор литературы, посвященной вопросам каталитического крекинга, можно найти, например, в [3, 11, 12]. Все катализаторы крекинга обладают сильными кислотными свойствами; механизм реакций, идущих на таких катализаторах, подробно обсуждался в гл. 7.

Летучесть примерно половины образующихся при каталитическом крекинге продуктов лежит в интервале, позволяющем использовать их в качестве компонентов бензина. Конечно, состав углеводородных смесей, получаемых при крекинге, существенно отличается от состава прямогонного бензина (получаемого прямым фракционированием нефти) с таким же интервалом температур кипения. Для крекинг-бензина характерны более высокие концентрации серо- и азотсодержащих органических соединений, так как количество этих примесей возрастает с увеличением молекулярной массы исходной фракции нефти. Обычно продукты каталитического крекинга разделяют затем перегонкой на следующие фракции:

1. C_4 и более легкие углеводороды. Углеводороды этой фракции можно применять в качестве сырья для процесса алкилирования.

2. Легкий крекинг-бензин (температура кипения от 18 до 93°C). Применяется в качестве компонента бензина.

3. Промежуточный крекинг-бензин (температура кипения от 93 до 165°C). Чтобы понизить содержание диолефинов в этой фракции, ее необходимо подвергнуть мягкому гидрированию. При стоянии диолефины могут образовывать смолообразные вещества. Однако при этом важно избежать гидрирования мо-

ноолефинов, так как иначе октановое число фракции снизится. В целом октановое число этой фракции меньше, чем у легкого крекинг-бензина, и поэтому для улучшения октановых характеристик ее можно подвергнуть каталитическому риформингу. (Легкий и промежуточный крекинг-бензины могут выделяться также в виде одной фракции.)

4. Тяжелый крекинг-бензин (температура кипения от 150 до 235°C). Содержащиеся в этой фракции ароматические углеводороды можно экстрагировать из нее; парафиновые углеводороды могут служить топливом для реактивных двигателей. Кроме того, углеводороды этой фракции могут подвергаться гидрокрекингу или использоваться в качестве компонентов котельного топлива.

5. Фракция с температурой кипения выше 235°C. В этой фракции содержится значительное количество ароматических углеводородов. Ее можно подвергнуть гидрообессериванию и затем использовать в качестве топлива или повторно подвергнуть каталитическому крекингу (поэтому эту фракцию называют рециркулятом). Поскольку ароматические соединения недостаточно легко подвергаются крекингу, их необходимо предварительно гидрировать.

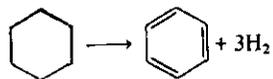
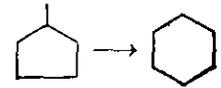
9.5. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

Основная цель каталитического риформинга — повысить октановое число той или иной углеводородной фракции нефти, не меняя существенно ее молекулярной массы. Каталитический риформинг является также принципиально важным методом получения ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилолов) для нефтехимии. Он широко применяется при переработке нефти; так, например, в США почти четвертая часть всей сырой нефти подвергается риформингу. Механизм риформинга довольно сложен; он включает самые различные реакции, в первую очередь реакции дегидрирования и изомеризации и до некоторой степени гидрокрекинга.

В качестве примера в табл. 9.3 приведены константы равновесия и теплоты реакций углеводородов C_6 [13]. Скорости реакций уменьшаются в порядке их следования в таблице. Образующийся в ходе риформинга водород представляет собой ценный побочный продукт, поскольку он используется далее при гидрообессеривании и гидроочистке. Катализатором служит нанесенная на обладающий кислотными свойствами оксид алюминия чистая платина или платина, содержащая добавки других металлов, например рения.

Первые три реакции, представленные в табл. 9.3, происходят очень быстро, в результате чего достигаются равновесные

Таблица 9.3. Типичные реакции каталитического риформинга

Реакция	K	ΔH , кДж/моль
Дегидрирование нафтеновых соединений в ароматические	$6 \cdot 10^6$	+221
		
Дегидрирование парафинов в олефины	$\sim 4 \cdot 10^{-2}$	$\sim +130$
$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12} + H_2$		
Изомеризация алкилциклопентанов	$8,6 \cdot 10^{-2}$	-15,9
		
Изомеризация <i>n</i> -парафинов в изопарафины	~ 1	~ 5
$n-C_6H_{14} \rightarrow \text{изо-}C_6H_{14}$		
Дегидроциклизация парафиновых соединений в ароматические		
$n-C_6H_{14} \rightarrow C_5H_8 + 4H_2$		
Гидрокрекинг парафинов		
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow \text{олефины и парафины}$		

концентрации продуктов. При этом концентрация олефинов довольно мала, так как их образование термодинамически невыгодно. Однако олефины образуются на промежуточной стадии реакции изомеризации парафинов (см. ниже). Очевидно также, что хотя равновесие в этой реакции не благоприятствует образованию продуктов, однако благодаря расходованию образующихся в ней циклопарафинов за счет их быстрого дегидрирования изомеризация алкилциклопентанов идет с большими скоростями. Комбинацию реакции изомеризации и дегидрирования называют *дегидроизомеризацией*. Дегидроизомеризация алкилциклопентанов является важной реакцией в процессе риформинга, так как содержание этих соединений довольно велико: отношение концентраций алкилциклопентанов и алкилциклогексанов в различных фракциях нефти лежит в интервале от 0,5 до 1,5. Как правило, при изомеризации *n*- C_6H_{14} в изопарафины равновесное распределение диметилбутанов не достигается.

В процессе риформинга может происходить также *дегидроциклизация* нормальных парафинов, однако скорость этого процесса, возрастающая с увеличением молекулярной массы парафинов, относительно мала. При дегидроциклизации *n*-гексана в качестве промежуточных соединений образуются, по-видимому, метилциклопентан и метилциклопентен.

Катализатор риформинга — это типичный катализатор *бифункционального действия*, поскольку для протекания реакций изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекинга необходимо наличие на его поверхности как металла, например платины, так и кислотных центров. Изомеризация нормальных парафинов в изопарафины происходит не непосредственно, а через стадию дегидрирования в олефины. Последние изомеризуются в изоолефины, которые в свою очередь гидрируются в соответствующие изопарафины. Стадии гидрирования-дегидрирования осуществляются на активных центрах металла, а изомеризация — на кислотных центрах.

Рассмотренная выше концепция бифункционального катализатора, содержащего активные центры двух различных по природе типов, предложена авторами работы [14], которые исследовали катализаторы, содержащие только кислотные центры, или только центры дегидрирования, или же центры обоих типов. Несколько позднее при изучении механических смесей катализаторов этих двух типов было показано, что предполагаемые промежуточные соединения реально существуют в газовой фазе, через которую осуществляется их перенос между активными центрами различной природы [15]. Например, в одинаковых условиях как на катализаторе платина/силикагель, так и на алюмосиликатном (кислотном) катализаторе изомеризация гексана происходит в незначительной степени. В то же время механическая смесь этих катализаторов довольно активна (табл. 9.4). Эти данные получены при температуре 373°C и молярном отношении водорода к *n*-гексану 5:1. Исследования изомеризации *n*-гептана также показывают, что на катализато-

Таблица 9.4. Изомеризация гексана в присутствии механических смесей катализаторов [15]

Катализатор	Степень превращения в изогексаны, %
Алюмосиликат (10 см ³)	0,9
Алюмосиликат (10 см ³)	0,3
Смесь двух указанных выше катализаторов (по 10 см ³)	6,8

рах платина/силикагель и платина/углеродный носитель эта реакция идет в незначительной степени, тогда как смешивание каждого из них с алюмосиликатом приводит к значительному возрастанию скорости реакции (рис. 9.1). Верхние три кривые, представленные на этом рисунке, показывают, что, чем меньше частицы катализатора, содержащего металл, тем больше скорость изомеризации. На механической смеси алюмосиликата

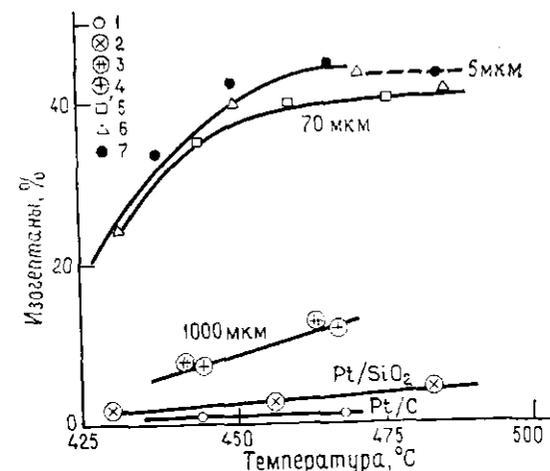


Рис. 9.1. Зависимость от температуры выхода изогептанов при изомеризации *n*-гептана на различных катализаторах (с разрешения Advances in Catalysis) [15].

1 — Pt/C, 1000 мкм; 2 — Pt/SiO₂, 1000 мкм; 3 — Pt/SiO₂+SiO₂·Al₂O₃, 1000 мкм; 4 — Pt/C+SiO₂·Al₂O₃, 1000 мкм; 5 — нанесенная Pt+SiO₂·Al₂O₃, 70 мкм; 6 — нанесенная Pt-SiO₂·Al₂O₃, 5 мкм; 7 — Pt, нанесенная пропиткой на SiO₂·Al₂O₃.

с металлосодержащим катализатором с наименьшим размером частиц реакции идут с такой же скоростью, как на платине, нанесенной на алюмосиликат. Максимальное расстояние между активными центрами бифункционального катализатора, при котором диффузия еще не лимитирует скорость всего процесса, как показали расчеты (см., например, [16]), зависит от ряда параметров, в том числе от скоростей индивидуальных реакций и термодинамического равновесия.

Как видно из данных табл. 9.5, полученных для *n*-C₁₂H₂₆ и *n*-C₁₆H₃₄ при 370°C и 75 кПа водорода, для осуществления гидрокрекинга* также необходим бифункциональный катализа-

* Селективный гидрокрекинг, в котором происходит расщепление молекулы в центре, требует наличия в катализаторах кислотных центров. Гидрокрекинг концевых связей C—C, идущий с образованием метана, происходит на металлической платине (см. гл. 6).

Таблица 9.5. Гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов на механической смеси катализаторов (размер частиц 0,8—1,4 мкм) [15]^а

Катализатор	Степень превращения, %	
	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆ (до 175 °C) ^б	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄ (до 275 °C) ^б
Алюмосиликат	2,7	2,1
Платина/углеродный носитель	4,0	2,5
Алюмосиликат + платина/углеродный носитель	13,2	36,5

^а С разрешения Advances in Catalysis.

^б Максимальная температура кипения углеводородов.

тор. Распределение продуктов, образующихся из додецена-1 и додекана, полностью аналогично. Это показывает, что промежуточным продуктом в процессе гидрокрекинга является олефин. Некоторые реакции, происходящие в процессе риформинга, например дегидроциклизация нормальных парафинов типа *n*-гексана, не очень чувствительны к наличию механической смеси катализаторов различной природы [17]. Полагают, что в этом случае в качестве промежуточных соединений образуются, по-видимому, диолефины, десорбция которых с поверхности затруднена. Поэтому эти промежуточные соединения должны взаимодействовать с кислотными центрами, находящимися рядом с центрами их образования, или мигрировать к таким центрам вследствие поверхностной диффузии.

Следует отметить, что сравнение каталитических свойств механических смесей монофункциональных катализаторов с соответствующими многофункциональными катализаторами необходимо проводить достаточно осторожно, особенно при наличии сложных кинетических закономерностей. Даже при одинаковом содержании активных компонентов различие во времени контакта и распределении концентраций реагентов по слою катализатора могут привести к появлению сложных эффектов. На рис. 9.2 на примере углеводородов C₆ схематически представлены те реакции, которые идут на бифункциональном катализаторе и играют важную роль в процессе риформинга. Наблюдаемое распределение продуктов, образующихся в процессе риформинга на молибденосодержащих катализаторах, позволяет отнести эти катализаторы также к бифункциональным. В этом случае активные центры различной природы присутствуют на

поверхности одного и того же индивидуального соединения; так, кислотную функцию можно приписать поверхности оксида, а гидрирующе-дегидрирующую — ионам металла. Обзор свойств полифункциональных катализаторов можно найти в [15, 17].

Добавляемая в катализаторы риформинга платина не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет

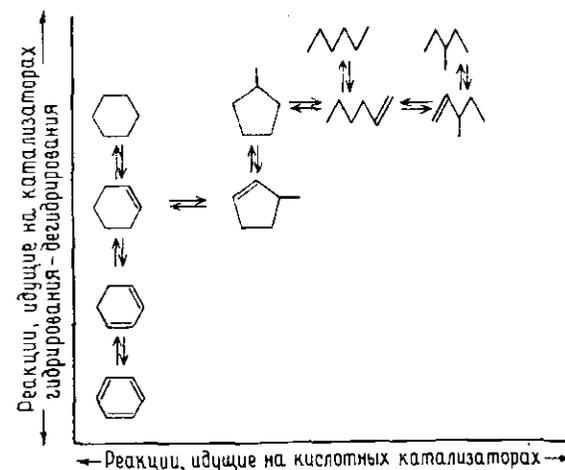


Рис. 9.2. Последовательность реакций углеводородов C₆ на бифункциональном катализаторе (с разрешения Ind. and Eng. Chem.) [14].

образование кокса на поверхности. Объясняется это следующим: диссоциативно адсорбированный на платине водород диффундирует по поверхности катализатора к местам образования отложений кокса. (Такую адсорбцию, сопровождающуюся поверхностной диффузией, иногда называют *спилловером*). Зародыши кокса гидрируются, что способствует десорбции углерода с поверхности, и в результате этого скорость образования кокса зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется скорее необходимостью поддерживать их поверхность в «чистом» состоянии, а не необходимостью получения достаточного числа активных центров на поверхности металла. В определенной степени эта концентрация зависит также от природы используемого сырья и условий проведения процесса.

В катализаторах риформинга прямогонных фракций бензина минимальное содержание платины составляет от 0,2 до 0,3 %; оно до некоторой степени зависит от частоты регенерации катализатора и условий проведения процесса. В настоящее время усиливается интерес к риформингу продуктов крекинга (напри-

мер, бензина каталитического крекинга) или пиролиза, однако наличие в них олефинов и особенно диолефинов приводит к быстрому отложению кокса. Этот процесс можно несколько ослабить, если использовать катализаторы с большим содержанием платины. При проведении риформинга в промышленных условиях реакции гидрирования-дегидрирования являются, по-видимому, равновесными, а активные центры настолько близко расположены друг к другу, что диффузия не лимитирует скорость всего процесса и последняя определяется скоростью изомеризации на кислотных центрах. Реакции изомеризации идут и на поверхности металла, однако вклад этих реакций в общий процесс незначителен.

Среди различных факторов, определяющих оптимальные технологические условия процесса риформинга, необходимо принимать во внимание также и экономические. Так, достижение равновесия в реакциях дегидрирования способствует повышению температуры и понижению давления водорода, однако при этом скорость отложения кокса увеличивается, что вызывает дезактивацию катализатора. Увеличение содержания платины снижает скорость отложения кокса, однако катализатор при этом удорожается.

Для проведения риформинга используются реакторы по крайней мере трех различных конструкций. Во всех случаях процесс проводится в последовательно расположенных адиабатических реакторах, причем перед поступлением в тот или иной реактор продукт дополнительно подогревается. Обусловлено это следующим: скорость эндотермической реакции дегидрирования настолько велика, что температура реакционной смеси уже при прохождении первого из реакторов падает до такой степени, что реакция становится экономически невыгодной.

С 1967 г. использовавшиеся ранее в промышленности алюмоплатиновые катализаторы стали заменяться нанесенными биметаллическими катализаторами, представляющими собой смесь платины и рения, нанесенную на оксид алюминия, обладающий кислотными свойствами. В некоторых случаях платину смешивают не с рением, а с иридием. Эти новые катализаторы сохраняют высокую активность при более низком давлении водорода значительно дольше, чем алюмоплатиновые. Низкое давление водорода способствует увеличению степени дегидроциклизации парафинов в ароматические углеводороды и вообще получению более высокого выхода углеводородов C_5+ и водорода. Однако биметаллические нанесенные катализаторы более чувствительны к отравлению серусодержащими соединениями. Причины повышенной эффективности биметаллических катализаторов пока еще недостаточно ясны. Некоторое количество рения, по-видимому, не восстанавливается до металлического

состояния и модифицирует носитель. В сплавах платины с другими металлами важную роль может играть геометрия активных центров реакции, представляющих собой специфические группы атомов поверхности (см. разд. 6.3). Реакции гидрирования-дегидрирования относительно нечувствительны к геометрии активных центров, однако реакции гидрогенолиза и гидроциклизации идут на достаточно сложных активных центрах, геометрия которых может существенно влиять на их протекание.

Обычно биметаллические катализаторы в три-четыре раза более активны, чем платиновые, и поэтому, используя их в уже имеющемся технологическом оборудовании, можно: 1) уменьшить количество загружаемого в реактор катализатора; 2) оставить то же самое количество катализатора и условия его регенерации, однако увеличить в риформате концентрацию ароматических углеводородов за счет проведения процесса в более жестких условиях; 3) оставить то же самое количество катализатора, но увеличить среднюю длительность работы катализатора между циклами; 4) оставить то же самое количество катализатора, но уменьшить давление в системе и тем самым увеличить выход бензина.

Понижение давления в каталитическом риформинге приводит к увеличению степени изомеризации и дегидроциклизации и снижает долю реакций гидрокрекинга. Все это приводит к увеличению октанового числа риформата. В 1974 г. в США около 40 % объема производства каталитического риформинга приходилось на установки пониженного давления, использующие биметаллические катализаторы.

В обычном процессе риформинга на основе катализатора Pt/ Al_2O_3 применяются три (иногда четыре) реактора с неподвижным слоем, между которыми располагаются дополнительные подогреватели реакционной смеси. В типичной системе с четырьмя реакторами температура снижается на 55, 40, 20 и 5°C соответственно. При этом количество катализатора, загружаемого в каждый реактор, неодинаково: в первом оно наименьшее, в последнем наибольшее. Приблизительно каждые шесть месяцев эта группа реакторов отключается, и находящийся в них катализатор регенерируется путем выжигания отложений кокса и серусодержащих соединений. После регенерации катализатора начинается обычный цикл операций. Такие установки каталитического риформинга называются *полурегенеративными*.

В последнее время наметилась тенденция применять установки циклического действия, имеющие от четырех до шести реакторов с неподвижным слоем, в каждом из которых попеременно проводится процесс регенерации катализатора. В этом случае температура в каждом реакторе снижается примерно на 25—30°C; весь катализатор распределяется по реакторам оди-

паково. Каждый день можно регенерировать один или два реактора, поэтому отложения кокса удаляются довольно часто, что позволяет вести процесс в таких условиях, при которых скорость образования кокса достаточно высока. Поэтому эти реакторы могут эффективно работать при более низких давлениях и меньшем количестве рециркулирующих продуктов, чем это предусмотрено для полурегенеративных реакторов, что позволяет увеличить выход бензина. Циклические установки каталитического риформинга позволяют легко изменять условия проведения процесса в зависимости от состава сырья, необходимого октанового числа продуктов и т. п. Поэтому такие установки особенно удобны в тех случаях, когда исходное сырье часто меняется или когда требуется получать продукты с высоким октановым числом.

В установках каталитического риформинга третьего вида три реактора с подвижным слоем катализатора устанавливаются один над другим. Добавление и удаление катализатора осуществляются постоянно в ходе процесса. Однако средняя длительность нахождения катализатора в реакторе настолько велика — от 50 до 60 сут, что постоянное регенерирование катализатора в некоторых случаях представляется излишним.

На платиновых катализаторах риформинг обычно проводится при 480°C и 2 МПа, а на биметаллических — при 1 МПа. Чтобы октановое число продукта было постоянным, температура в полурегенеративных установках каталитического риформинга постепенно повышается по мере дезактивации катализатора. Верхний ее предел определяется свойствами материалов, используемыми в конструкции установки, и мощностью подогревателей. Обычно максимальная температура составляет от 520 до 550°C. После достижения этого предела реактор отключают и проводят регенерацию катализатора. Кроме того, реактор отключают при слишком большом перепаде давления в нем, вызванном образованием кокса, или значительном уменьшении выхода.

Условия каталитического риформинга определяются также природой сырья и требованиями к целевому продукту. При нежестких условиях происходят только реакции дегидрирования и дегидроизомеризации алкилциклопентанов. В таком случае образуются в большом количестве углеводороды, летучесть которых вполне позволяет использовать их в качестве компонентов бензина, однако их октановое число невысоко. В жестких условиях возрастает выход ароматических углеводородов (отчасти в результате дегидроциклизации), однако усиливается и гидрокрекинг. Поэтому выход углеводородов C_5+ падает, хотя содержание в них ароматических углеводородов и увеличивается. Октановое число продукта также возрастает. Если цель

риформинга — получить ароматические углеводороды для нефтехимии, то его проводят в очень жестких условиях. Концентрация ароматических углеводородов при этом повышается, что позволяет снизить стоимость последующих технологических операций (экстракции, фракционирования). Однако при этом возрастает доля сырья, подвергнувшегося гидрокрекингу, продукты которого слишком летучи и потому непригодны в качестве компонентов бензина. Кроме условий проведения процесса, степень превращения исходного сырья в ароматические углеводороды существенно зависит и от содержания в нем нафтеннов. Нефть Среднего Востока содержит большое количество парафиновых углеводородов, и поэтому выход ароматических соединений при ее переработке меньше, чем из нефти США или южноамериканских стран.

По составу катализаторов риформинга опубликованы сотни патентов. Все промышленные катализаторы содержат платину как в чистом виде, так и с добавками других металлов. Концентрация платины в монометаллических катализаторах лежит обычно в интервале от 0,35 до 0,6 %. В биметаллических катализаторах содержится обычно около 0,3 % платины и 0,3 % рения. В других биметаллических катализаторах концентрация платины также составляет, как правило, около 0,3 %. Ее минимальное количество определяется скоростью образования кокса и поэтому зависит от природы исходного сырья. Например, легкость образования кокса из диолефинов можно скомпенсировать большим содержанием платины в катализаторе. С целью максимального использования такого дорогого материала, как платина, необходимо добиваться максимально возможного ее диспергирования по поверхности катализатора. Поэтому в промышленных катализаторах значительная доля атомов платины является поверхностной. В качестве носителя используют γ - или η -оксиды алюминия, кислотные свойства которых модифицированы введением в их структуру на стадии приготовления около 1 % хлоридов или фторидов. Так, вводить хлорид в оксид алюминия можно, пропитывая катализатор платинохлористоводородной кислотой на стадии его приготовления.

В ходе процесса кислотность катализатора постоянно падает. Это падение можно скомпенсировать, добавляя в сырье небольшие количества органических соединений хлора или фтора. Эти соединения разлагаются с образованием, по-видимому, галогенсодержащих кислот, адсорбирующихся на поверхности катализатора.

Иногда биметаллические катализаторы называют *сплавленными*, однако их действительное состояние в условиях реакции неизвестно. Их структура может также постепенно меняться при проведении повторяющихся циклов регенерации.

Все промышленные катализаторы постепенно отравляются серосодержащими соединениями, присутствующими в качестве примесей в сырье. Сера, находящаяся в этих соединениях преимущественно в двухзарядном состоянии, адсорбируется на активных центрах металла и тем самым ингибирует катализатор. Часть серы адсорбируется необратимо, а часть — обратимо. Небольшие количества серы могут оказывать на катализатор полезное влияние. Монометаллические платиновые катализаторы можно удовлетворительно эксплуатировать при содержании серы в сырье в интервале от 10 до 50 млн. д. в зависимости от количества платины в катализаторе и частоты повторения циклов регенерации. При полном удалении примесей серы из сырья по крайней мере часть серы, адсорбированная на катализаторе, в ходе процесса постепенно гидрируется в сероводород и десорбируется. Катализаторы $\text{Re-Pt/Al}_2\text{O}_3$ более чувствительны к отравлению серой, и поэтому ее содержание в сырье не должно превышать примерно 1 млн. д. В связи со сказанным жидкое сырье необходимо предварительно обессеривать. Если специальное оборудование, предназначенное для проведения такого процесса, отсутствует, можно использовать только моноплатиновый катализатор. По-видимому, сульфид рения превращается вновь в металлический рений значительно труднее, чем сульфиды платины в платину.

Новые, переработавшие платиновые или платино-ренийские катализаторы могут в значительной степени катализировать процесс гидрокрекинга; процесс этот экзотермический и вызывает существенное повышение температуры. Чтобы избежать разогрева сырья, на начальном этапе риформинга можно вводить небольшие добавки серосодержащих соединений. Такая обработка называется *предварительным сульфидированием катализатора*. Уменьшение первоначальной активности катализатора может привести и к уменьшению скорости отложения кокса, а следовательно, к увеличению продолжительности его работы. По-видимому, в результате такой обработки отравляются наиболее активные центры, катализирующие реакции гидрокрекинга, полимеризации и конденсации. Небольшое содержание серы в сырье полезно также и в стационарных условиях работы некоторых катализаторов. Это объясняется усилением кислотности катализаторов [18] или подавлением их гидрокрекирующей активности [19]. Однако во всех случаях высокое содержание серы ведет к быстрому коксообразованию и дезактивации катализаторов. Азотсодержащие соединения, обладающие основными свойствами, адсорбируются на кислотных центрах катализаторов и уменьшают их изомеризующую и крекирующую активность, не оказывая при этом существенного влияния на реакцию дегидрирования. Следовые количества мышьяка и дру-

гих тяжелых металлов могут необратимо отравлять катализатор.

Процесс регенерации, заключающийся в тщательном выжигании отложений кокса, проводится таким образом, чтобы избежать перегрева катализаторов, способного вызвать разрушение последних. При регенерации платинового катализатора обычно применяется циркуляция инертного газа, содержание кислорода в котором вначале составляет около 1%. После удаления наиболее активных отложений кокса содержание кислорода можно поднять, например, до 2%, а температуру — до 480—500°C. Можно использовать и более высокие концентрации кислорода. Эти условия поддерживаются до полного удаления отложений кокса. В ходе регенерации происходят самые различные процессы, в том числе способные приводить как к спеканию, так и диспергированию нанесенной платины. Вероятно, на промежуточной стадии регенерации образуются оксиды (типа диоксида платины), имеющие значительную летучесть и поверхностную подвижность. Взаимодействие платины с монооксидом углерода и хлором может также приводить к образованию промежуточных соединений. Последняя стадия регенерации катализаторов проводится в условиях, способствующих максимальному повторному диспергированию нанесенного металла (см. разд. 6.5).

Первый в США промышленный процесс каталитического риформинга был освоен в 1939 г. Его разработка стимулировалась большой потребностью в ароматических углеводородах, в частности в толуоле, используемом для получения тринитротолуола, и в высокооктановом бензине для авиации. Вначале процесс проводился при высоком давлении водорода в реакторе с неподвижным слоем; катализатором служил оксид молибдена/оксид алюминия. Однако вскоре каталитический риформинг стали проводить на том же самом катализаторе в реакторах с движущимся или кипящим слоем. Кокс на этом катализаторе оседает очень быстро, и поэтому необходима частая регенерация. В пятидесятых годах с развитием алюмоплатиновых катализаторов этот процесс стал экономически невыгодным.

Впервые платиновый катализатор в процессе риформинга был применен в 1949 г. фирмой Universal Oil Products Co. (UOP). Основой для его создания послужили работы Хенселя и сотрудников. Процесс проводился в реакторе с неподвижным слоем, образующийся водород вновь направлялся в реактор, что позволяло поддерживать его парциальное давление на таком высоком уровне, при котором образование кокса было сведено к минимуму. Таким образом, катализатор мог работать месяцами без регенерации. Это первый пример использования катализатора, содержащего благородный металл, в нефтехими-

ческой промышленности. Вскоре был разработан ряд сходных процессов, в которых катализатором служила платина, нанесенная на самые различные носители.

Уже первые работы по изучению катализаторов показали, что носитель должен обладать кислотными свойствами, однако вскоре выяснилось, что кислотность катализатора должна соответствовать некоторому оптимальному уровню. Первый катализатор фирмы UOP содержал связанные галогениды типа фторидов или хлоридов. Однако даже небольшие концентрации воды, образующейся в ходе регенерации, приводили к удалению галогенидов с носителя. При добавлении к исходным продуктам небольших концентраций галогенорганических соединений эффективность катализатора восстанавливалась. Устойчивость катализаторов к действию воды значительно повысилась, когда в качестве носителя начали использовать алюмосиликат, не содержащий галогенидов. Для достижения определенной кислотности его необходимо подвергнуть специальной обработке. В настоящее время алюмосиликаты в качестве носителя не применяются, так как они обладают слишком большой гидрокрекирующей активностью. Затем были разработаны носители на основе η -оксида алюминия, кислотность которого выше по сравнению с более распространенным γ -оксидом алюминия (см. разд. 4.5.1 и рис. 7.5). В эти носители не нужно вводить галогениды, и они легко подвергаются регенерации. При проведении риформинга на катализаторах на основе η -оксида алюминия достигается высокое соотношение скоростей циклизации парафиновых углеводородов и их гидрокрекинга.

Рассмотрение работ, посвященных каталитическому риформингу и механизмам идущих при этом реакций, можно найти в обзоре [20]. В нем подробно описаны реакции, катализируемые оксидами молибдена и хрома. Последний особенно эффективен в дегидроциклизации парафиновых углеводородов в ароматические. В обзоре [21] рассмотрены катализаторы Pt/Al_2O_3 и $Pt-Re/Al_2O_3$ и катализируемые ими реакции. Интересные данные по ранним разработкам платинусодержащих катализаторов и особенностям процесса риформинга с их участием содержатся в обзоре [22]. Вследствие большой промышленной важности этого процесса были проведены фундаментальные исследования методов приготовления катализаторов, содержащих высокодисперсные металлы (в том числе платину) на оксиде алюминия, и методов определения дисперсности этих металлов, включая хемосорбционные методы измерения удельной поверхности нанесенных металлов. Развитие этого метода стимулировало также исследование влияния размера частиц металла на его активность и исследование каталитических свойств высокодисперсных сплавов (гл. 6).

9.6. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

9.6.1. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВ

Парафиновые углеводороды C_5 и C_6 , используемые в качестве легких компонентов бензина для повышения октанового числа, можно изомеризовать. (Октановые числа n -пентана и

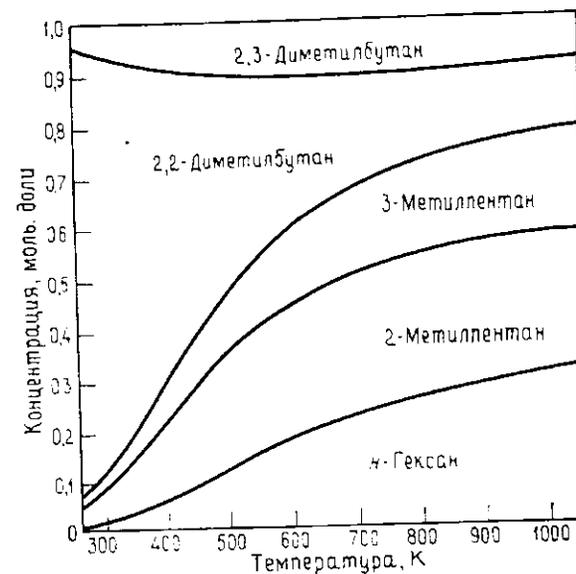


Рис. 9.3. Равновесные концентрации пяти изомеров гексана в газовой фазе (концентрация задается шириной полосы, занимаемой соответствующим изомером) [27].

изопентана, найденные исследовательским методом, равны 62 и 92 соответственно.) Изомеризация тесно связана с риформингом, однако она направлена на достижение термодинамически равновесных концентраций парафиновых углеводородов. Таким образом, изомеризация позволяет увеличить количество углеводородов, которые можно применять в высокооктановых бензинах. Это особенно важно, так как в последнее время бензины с добавками тетраэтилсвинца постепенно выходят из употребления. Однако изомеризация парафинов не получила столь широкого развития, как риформинг.

Высокоразветвленные парафины, характеризующиеся, как известно, наиболее высокими октановыми числами, имеют наибольшие равновесные концентрации при низких температурах (рис. 9.3). Поэтому для проведения изомеризации при сравни-

тельно низких температурах необходимы высокоактивные катализаторы, например платина, нанесенная на фторированный оксид алюминия или алюмосиликат. Катализаторы изомеризации подобны катализаторам риформинга, однако обычно первые имеют несколько большую кислотность. Изомеризация проводится при температурах от 200 до 400°C (т. е. значительно более низких, чем температура риформинга) и давлениях 2—3,5 МПа. Чтобы уменьшить образование кокса, применяется высокое парциальное давление водорода. Катализаторами могут служить также обладающие кислотными свойствами цеолиты, содержащие благородный металл. Они эффективны при более низких температурах и давлениях. В 1970 г. фирма Shell освоила изомеризацию на водородной форме морденита, содержащей благородный металл (хайзомер-процесс) [23, 24]. Для изомеризации парафинов C₇ этот процесс не пригоден, так как на таком сильнокислотном носителе, как морденит, парафины в значительной степени подвергаются крекингу (что нежелательно). На этом катализаторе можно также проводить изомеризацию *n*-бутана в изобутан, предназначенный для последующего алкилирования.

Во время второй мировой войны потребность в высокооктановом бензине значительно увеличилась, в связи с чем был построен ряд установок, где в качестве катализатора использовался хлорид алюминия. На этом катализаторе реакция идет при низких температурах и, следовательно, завершается образованием высокооктановых продуктов. Однако процесс оказался довольно дорогим, а размещение его отходов представляло собой трудную проблему. Разработка бифункциональных катализаторов на основе как платины, так и других благородных и неблагородных металлов позволила в пятидесятых годах в США заменить этот процесс на более удобные и экономичные. Обзор катализаторов и возможных механизмов изомеризации парафиновых углеводородов, а также ссылки на более ранние обобщающие работы можно найти, например, в [25].

9.6.2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КСИЛОЛА

Этот процесс используется в связи с необходимостью разделения ароматической фракции C₈ каталитического риформинга на три изомера ксилола и этилбензол. Обычно в продуктах риформинга в наибольшей концентрации присутствует *мета*-ксилол, тогда как наибольший интерес представляют его изомеры — *орто*- и *пара*-ксилолы. *о*-Ксилол и этилбензол можно отделить один от другого и от остальных изомеров фракционированием. *n*-Ксилол выделяется из смеси углеводородов адсорбцией цеолитом (парекс-процесс фирмы UOP) или низкотемпе-

ратурной фракционной кристаллизацией. Во всех этих случаях бывает желательнее провести изомеризацию смеси остающихся после разделения изомеров ксилола до термодинамически равновесного состава. При этом могут происходить также реакции диспропорционирования (переалкилирования), приводящие к образованию толуола, триметилбензола и других продуктов.

Для изомеризации ксилолов в промышленных масштабах используется ряд процессов. Причем в отличие от изомеризации парафинов изомеризация ксилолов не столь существенно зависит от температуры. Практически равновесный состав ксилолов можно получить при 400°C на катализаторе платина/алюмосиликат в присутствии водорода, уменьшающего образование кокса [24]. Один из промышленных процессов (так называемый октафайнинг-процесс), в котором используется катализатор такого типа, разработан фирмой Engelhard Co. Его проводят при 430—480°C и 1—2 МПа [26]. Одно из достоинств этого процесса состоит в том, что сопутствующий ксилолам этилбензол превращается в ксилолы. Реакция эта, по-видимому, идет через стадию образования промежуточного соединения — этилциклогексана; степень превращения этилбензола достаточно высокая. В то же время алюмосиликат без добавок благородного металла, катализируя изомеризацию ксилолов, не катализирует конверсию этилбензола. В отсутствие платины и водорода кокс отлагается на катализаторе с большей скоростью.

Фирма Mobil Oil разработала жидкофазную изомеризацию ксилола на цеолитном катализаторе (см. разд. 7.7.5). Реакцию эту проводят при значительно более низких температурах (200—260°C) и 2 МПа. (При 230°C равновесная смесь содержит 21 % *орто*-, 55 % *мета*- и 24 % *пара*-ксилолов.) Чтобы снизить диспропорционирование, в исходное сырье добавляют от 10 до 20 % толуола. В жидкой фазе катализатор дезактивируется медленнее; чем в паровой; по-видимому, жидкость, действуя как растворитель, способствует удалению кокса. Этилбензол на этом катализаторе не превращается в ксилолы, и поэтому его предварительно удаляют из смеси.

9.7. ГИДРОКРЕКИНГ

Гидрокрекинг, объединяющий реакции каталитического крекинга и каталитического гидрирования, проводится при значительных давлениях водорода. Водород, гидрируя зародыши кокса на поверхности катализатора, снижает скорость отложения кокса и тем самым способствует увеличению длительности работы катализатора между циклами регенерации. Процессы гидрокрекинга были разработаны в Германии и Англии в тридцатых годах с целью получения компонентов высокооктановых

бензинов, необходимых для военной авиации. Применявшийся вначале катализатор состоял из сульфидов ряда металлов, таких, как никель или вольфрам, нанесенных на обработанные HF монтмориллонит или алюмосиликат. Гидрокрекинг проводился при очень высоких давлениях (выше 20 МПа) и был экономически невыгодным.

Первый современный вариант гидрокрекинга на бифункциональном катализаторе был разработан в 1959 г. фирмой Standart Oil Co. of California. В этом катализаторе можно менять соотношение металлического и кислотного компонентов, что позволяет получить широкий набор различных продуктов. Так, в начале шестидесятых годов производство было нацелено на получение только компонентов бензина с температурой кипения от 200 до 350°C, а в последнее время получают компоненты бензина, а зимой — котельное топливо. Современные процессы гидрокрекинга предназначены в первую очередь для переработки сырья с высоким содержанием полиароматических соединений, относительно трудно вовлекаемых в процесс каталитического крекинга. Таким сырьем являются тяжелый вакуумный газойль, не содержащий асфальтенов гудрон, тяжелый газойль из нефтяного кокса и каталитический рециркулят.

Температуры гидрокрекинга ниже, чем обычного каталитического крекинга, они лежат в интервале от 200 до 400°C. Давление водорода в зависимости от типа сырья и целевых продуктов может меняться от 1 до 10 МПа. Минимальное давление водорода обычно выбирается таким, чтобы скорость образования кокса была небольшой, а расход водорода в целевой реакции значителен. Понижение давления водорода приводит к уменьшению числа продуктов за счет превращения ароматических углеводородов в нафтеновые.

Применявшиеся вначале для процессов гидрокрекинга катализаторы сульфид металла/кислотный носитель обладали очень сильными кислотными свойствами, а гидрирующая их активность была умеренной. Распределение продуктов при этом показывало, что механизм процесса в целом подобен механизму каталитического крекинга, сопровождающегося в некоторой степени реакциями гидрирования и гидроизомеризации. Происходила также небольшая изомеризация не подвергшихся крекингу *n*-парафинов. В целом продукт, получаемый на этих катализаторах, содержал значительные количества ароматических и разветвленных углеводородов. В качестве компонента бензина этот продукт отвечал самым высоким требованиям, однако в качестве компонента других видов моторных топлив (дизельное, для реактивных двигателей) был малоприменим.

Проведение гидрокрекинга на катализаторах, активность которых в реакции гидрирования выше, чем в реакции изомериза-

ции (последняя растет с увеличением кислотности катализатора), позволяет получить более насыщенные продукты, которые могут служить компонентами дизельного и реактивного топлив. Примерами таких катализаторов могут являться не содержащие серы нанесенные на алюмосиликат платина, палладий или никель. Если используемый носитель не обладает кислотными свойствами, изомеризация практически не происходит и парафиновые углеводороды участвуют только в реакции гидрогенолиза. На кислотных носителях процессы изомеризации (без крекинга), а при наличии благородного металла также и процессы циклизации приводят к термодинамически равновесным концентрациям продуктов. Соотношение разветвленных и нормальных углеводородов при этом меньше, чем в продуктах каталитического крекинга или в продуктах, полученных на катализаторах с умеренными гидрирующими свойствами (разд. 9.4), что является нежелательным. Соотношение газообразных (до C₄) и жидких (C₅ и выше) продуктов при этом также меньше; по-видимому, промежуточные частицы быстрее превращаются в стабильные парафины, чем подвергаются реакциям крекинга. Таким образом, меняя соотношение между гидрирующей и изомеризирующей активностью катализатора, с одной стороны, и жесткостью условий проведения гидрокрекинга — с другой, можно получить оптимальное соотношение между различными реакциями. В целом высокое отношение гидрирующих свойств к кислотным благоприятствует получению жидких продуктов (C₅+), а низкое — высокооктановых.

Чтобы получить высокооктановую фракцию бензина непосредственно на установке гидрокрекинга, как правило, необходимо сырье с высоким содержанием ароматических углеводородов. Сырье с низким содержанием таких углеводородов для увеличения его октанового числа должно быть подвергнуто каталитическому реформингу. При проведении гидрокрекинга обычно используется также рециркуляция продуктов, что позволяет превратить в целевой продукт с определенной максимальной температурой кипения все исходное сырье.

В промышленных условиях гидрокрекинг ведется также на цеолитных катализаторах, содержащих благородные и неблагородные металлы. Катализаторы на основе морденита достаточно эффективны для получения углеводородов C₃ и C₄ из прямогонных фракций бензина, однако эти катализаторы недостаточно стабильны, если сырьем служит газойль [24]. Цеолиты типа Y в декагидрированной форме или содержащие редкоземельные ионы (разд. 7.7) также обладают высокой активностью, но, чтобы получить требуемую стабильность, необходимо провести катионный обмен с двухзарядными ионами. В совместном процессе фирм Union Oil и Exxon используется

цеолит типа Y, содержащий палладий, в то время как катализаторы на основе цеолитов типа L и Z, содержащие палладий, в этих целях не пригодны.

Цеолитные катализаторы легко отравляются серу- и азотсодержащими органическими соединениями, поэтому предварительно проводят гидрообессеривание и гидродеазотирование сырья. В результате такой обработки сера и азот удаляются в виде H_2S и NH_3 соответственно. Цеолитные катализаторы более устойчивы к высоким концентрациям H_2S и NH_3 , чем алюмосиликатные, и поэтому перед подачей сырья в установки гидрокрекинга из него не удаляют ни сероводород, ни аммиак, образовавшиеся в процессе предварительной обработки сырья. Это существенно уменьшает стоимость процесса.

Первый промышленный процесс гидрокрекинга на цеолитных катализаторах был разработан фирмой Union Oil и осуществлен в 1964 г. совместно фирмами Union Oil и Exxon. Подробные данные об этом процессе можно найти в [24]. Механизмы реакций гидрокрекинга обсуждаются в ряде статей и монографий [28—30]. В статье [31] рассматривается состав катализаторов гидрокрекинга остаточных фракций.

9.8. ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ

Содержание серы в нефти разных месторождений может быть самым различным. Так, в высокопарафиновых нефтях Северной Африки (Ливия, Алжир), Нигерии и Индонезии концентрация серы может составлять всего 0,2 %. Содержание металлов при этом также мало, примерно 3 млн. д. В легких нефтях Саудовской Аравии серы содержится обычно около 1,5 %, а в нефти Кувейта — от 2,5 до 4 %. Концентрация металлов при этом составляет от 10 до 30 млн. д. В нефти, добываемой в США, серы от 0,2 до 2,5 %. В тяжелых нефтях с большой концентрацией нелетучих компонентов, как правило, содержится много серы и металлов. Так, в нефти Венесуэлы от 2 до 4 % серы и от 400 до 550 млн. д. металлов.

Концентрация серы во фракциях перегонки нефти возрастает с увеличением температуры их кипения (табл. 9.6) [32]. Металлы практически полностью концентрируются в остаточных фракциях, что сильно усложняет процесс гидрообессеривания последних, поскольку металлы отлагаются на внешней поверхности катализаторов и в их порах и закупоривают их, что приводит к дезактивации.

Уменьшение содержания серы во фракциях перегонки нефти необходимо проводить по различным причинам:

1. Максимальное содержание серы в сырье, подвергнутом каталитическому риформингу, зависит от типа используемого

Таблица 9.6. Содержание серы в различных фракциях нефти Кувейта [32]

Фракция	Интервал температур кипения, °C	Содержание серы, %
Бензин (C_4)	150	0,02
Керосин	150—230	0,175
Котельное топливо	230—345	1,23
Тяжелое котельное топливо	345—370	2,37
Тяжелый газойль	350—550	2,91
Остаток	>370	4,22
Остаток	>550	5,12

катализатора. Биметаллические катализаторы наиболее чувствительны к примесям серы, и поэтому ее концентрация в сырье не должна превышать 1 млн. д.

2. В соответствии с требованиями по охране окружающей среды содержание серы в некоторых видах топлива необходимо снизить на 80 % и более.

3. Большая часть серы, содержащейся в перерабатываемом в процессе каталитического крекинга газойле, отлагается на катализаторе и при его регенерации превращается в диоксид серы, выбрасываемый в атмосферу с отходящими газами. Поэтому, чтобы уменьшить загрязнение воздуха диоксидом серы, необходимо проводить обессеривание газойля перед его подачей в установки каталитического крекинга.

4. Содержание сероорганических соединений в сырье, подаваемом в установки каталитического гидрокрекинга, должно быть очень низким, чтобы не происходило отравления используемых в этом процессе катализаторов.

5. Уменьшение содержания серы способствует подавлению коррозии в установках переработки нефти и улучшает запах получаемых продуктов.

Удаляют серу каталитической обработкой водородом, в результате соединения серы превращаются в сероводород, который легко отделить и перевести в элементарную серу*. Последняя

* Соединения серы можно также удалить из сырья адсорбцией оксидом цинка, который при этом превращается в сульфид цинка. Максимальная температура этой реакции (около 400°C) обусловлена побочными реакциями перерабатываемого сырья. В этом процессе можно удалить только те соединения серы, которые легко разлагаются на H_2S термически. К таким соединениям относятся меркаптаны и дисульфиды, в то же время большинство сульфидов и все тиофены относительно стабильны даже при максимальной температуре реакции. Израсходованный оксид цинка не регенерируется. Этот процесс не применяется при большом содержании серы в перерабатываемом сырье.

удобна для транспортировки и хранения. Для превращения сероводорода в серу используется процесс Клауса. Часть сероводорода окисляется воздухом в диоксид серы, а элементарная сера образуется в результате реакции



В качестве катализатора используется оксид алюминия. Обсуждение кинетики и механизма реакции можно найти в работе [33].

Первоначально интерес к процессу гидрообессеривания стимулировался доступностью водорода, получаемого в процессе каталитического риформинга. Однако в настоящее время количество водорода, необходимого для гидрообессеривания и гидрообработки, превышает количество водорода, получаемого на отдельном нефтеперерабатывающем заводе в процессе каталитического риформинга, и поэтому необходимо специальное его производство. При благоприятных обстоятельствах достаточное количество водорода образуется в ходе побочных реакций дегидрирования в самом реакторе гидрообессеривания, причем образующийся водород можно повторно направлять в цикл. В качестве примера можно привести аутофайнинг-процесс, разработанный фирмой British Petroleum, в котором сырье с высоким содержанием нафтенов и низким содержанием олефинов перерабатывается в таких условиях, когда в значительной степени идет дегидрирование нафтенов в ароматические углеводороды.

В процессе гидрообессеривания происходит также ряд других реакций гидрирования, в том числе и нежелательных. Диолефины гидрируются достаточно легко, что улучшает стабильность перерабатываемого сырья и уменьшает смолообразование. В результате гидродеазотирования, которое происходит одновременно с гидрообессериванием, уменьшается также содержание азотсодержащих органических соединений (см. разд. 9.9). Азотсодержащие соединения, обладающие основными свойствами, адсорбируясь на кислотных центрах, ингибируют реакцию крекинга и ускоряют образование кокса. Этим же объясняется необходимость в гидрообработке сырья, подвергнутого каталитическому крекингу. Поскольку полициклические ароматические соединения довольно трудно вступают в реакцию крекинга, их необходимо перед подачей в установку каталитического крекинга подвергнуть гидрированию. Причем, чтобы продукты крекинга можно было использовать в качестве компонентов бензина, желательно при этом получить соединения, содержащие только одно ароматическое кольцо. Процесс, в котором фракции перегонки нефти или продукты каталитического крекинга подвергаются гидрообессериванию и одновременно гидрированию, называют иногда *гидроочисткой* (см. также

разд. 9.10). Если цель этого процесса — получение компонентов бензина с высоким октановым числом, необходимо свести к минимуму реакции гидрирования моноолефиновых и моноароматических углеводородов. Обычно это достигается тщательным регулированием температуры и давления процесса.

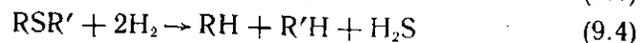
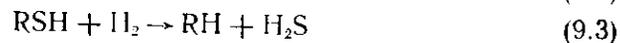
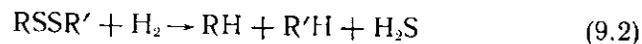
Водород является довольно дорогим продуктом, поэтому желательно проводить гидрообессеривание и гидрообработку так, чтобы свести к минимуму расход водорода. Соответственно условия гидрообессеривания и гидрообработки в значительной степени определяются составом перерабатываемой фракции. Состав фракции *прямой перегонки* нефти (полученный в результате простой перегонки сырой нефти) может существенно отличаться от состава фракции с той же температурой кипения, но подвергнутой переработке, например каталитическому крекингу.

Гидрообессеривание фракций перегонки нефти с низкими и средними (до 400°C) температурами кипения проводится при 300—400°C и давлении водорода от 1 до 7 МПа. Чем выше температура кипения фракции, тем больше в ней серы (табл. 9.6) и тем менее реакционноспособны содержащиеся серу соединения. Поэтому фракции с высокими температурами кипения необходимо перерабатывать в более жестких условиях (более высокие температуры и давления, большее время контакта). Как правило, сочетания высоких давлений и низких температур, например 7 МПа и 300°C, стараются избегать, это позволяет свести к минимуму расход водорода вследствие снижения скорости процессов превращения ароматических углеводородов в нафтеновые. Обычно количество водорода, подаваемое в реактор, значительно превышает стехиометрическое, и поэтому непрореагировавший водород после отделения от продуктов и очистки от примесей вновь подается в реактор. Циркуляцию водорода проводят при его высоком парциальном давлении и минимально возможном общем давлении.

Гидрообессеривание и гидрирование сопровождаются выделением тепла. Их проводят в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора. Часто используют многосекционные реакторы. Охлаждение обычно осуществляют путем подачи дополнительного водорода между секциями реактора. Сырье, подаваемое в реактор, может все находиться в паровой фазе, представлять собой смесь жидкости и газа или полностью быть жидким. В двух последних случаях поток жидкости и газа обычно движется в реакторе сверху вниз через неподвижный слой катализатора. Иногда при переработке тяжелого газойля поток жидкости и газ пропускают снизу вверх через кипящий слой мелких частиц катализатора. При таком способе проведения процесса уменьшается образование твердых отло-

жений (таких, как соединения ванадия и никеля) на внешней поверхности частиц катализатора и обеспечиваются хорошее регулирование температуры и удобный отбор отработавшего и введение нового катализатора непосредственно в ходе процесса.

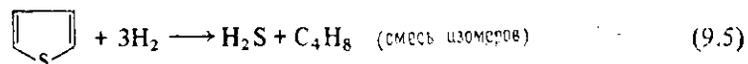
Сера в нефти присутствует в основном в виде меркаптанов, сульфидов и различных тиофенов и их производных. Меркаптаны и сульфиды реагируют с водородом с образованием сероводорода и углеводородов:



где R и R' — различные углеводородные группы.

Ряд активности имеет приблизительно следующий вид: $\text{RSH} > \text{RSSR}' > \text{RSR}' >$ тиофены. Их активность уменьшается с увеличением размера молекул и зависит от того, является ли R алифатической или ароматической группой. Активность производных тиофена в условиях промышленного проведения процесса уменьшается приблизительно в следующем порядке: тиофен $>$ бензотиофен \approx дибензотиофен $>$ метилзамещенные бензотиофены. Алкилзамещенные тиофены по сравнению с тиофенами в целом менее активны, однако среди них также существует большой разброс в активности в зависимости от положения алкильной группы. Метильные группы в положениях 2 и 5, по-видимому, в результате стерических эффектов, снижают активность сильнее всего. В дибензотиофене метильные группы в положении 4 или положениях 4 и 6 значительно снижают активность, в то же время, если эти группы находятся в положениях 3 и 7 или 2 и 8, активность соединения возрастает. С возрастанием активности более важную роль играют, вероятно, индукционные эффекты, а с уменьшением активности — стерические [34].

Тиофен гидрируется в основном по реакции



В качестве промежуточного продукта может образоваться в небольшом количестве бутадиеп, однако он быстро гидрируется в бутилен, который в свою очередь, хотя и более медленно, гидрируется в бутан. Тиофеновое кольцо не гидрируется до тех пор, пока из него не удалится сера, хотя первая стадия реакции может включать одновременно и удаление атома серы, и присоединение двух атомов водорода. В отсутствие азотсодержащих основных соединений в продуктах реакции содержится в не-

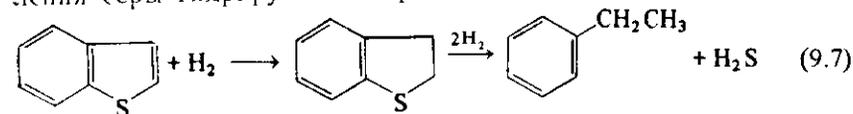
больших количествах тиофан (полностью гидрированный аналог тиофена), который, возможно, образуется в результате побочной реакции. Однако тиофан более реакционноспособен, чем тиофен, и в присутствии азотсодержащих соединений образуется в очень малых количествах или вообще не образуется [35].

Кинетические исследования гидрообессеривания тиофена при атмосферном давлении и температуре от 235 до 265°C на промышленном катализаторе Co-Mo-Al₂O₃ в дифференциальном реакторе [36] показали, что реакция ингибируется сероводородом. Скорость реакции можно записать в виде выражения типа уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда:

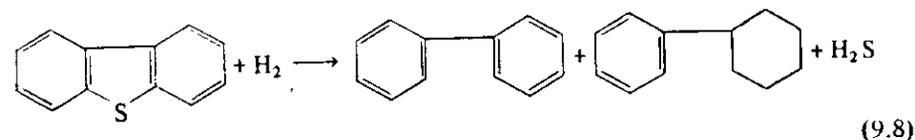
$$-r = kP_T P_H^2 / (1 + K_T P_T + K_S P_S)^2 \quad (9.6)$$

(индекс T относится к тиофену, S — сероводороду, H — водороду). Эта работа, а также ряд других исследований показали, что реакции гидрообессеривания и гидрирования происходят на различных активных центрах. Порядок реакции гидрообессеривания по отношению к водороду при давлениях выше атмосферного лежит между половиной и единицей. Азотсодержащие соединения существенно снижают скорость реакции.

Бензотиофен ведет себя совершенно иначе, чем тиофен: как в замещенном, так и в незамещенном бензотиофене еще до удаления серы гидрируется тиофеновое кольцо:



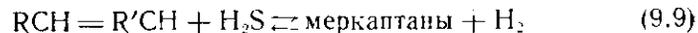
Метилпроизводные и в этом случае менее активны. Дибензотиофен реагирует с образованием в основном бифенила и небольших количеств фенилциклогексана:



Бифенил также может гидрироваться в фенилциклогексан. Получены достаточно убедительные доказательства того, что некоторое его количество образуется непосредственно из исходного продукта (см. также разд. 3.3.1, п. 5).

Все реакции гидрообессеривания при проведении их в промышленных условиях практически необратимы, тем не менее получить очень малое содержание серы (например, меньше 1 млн. д.) не представляется возможным по условиям термоди-

намического равновесия. Таким образом, минимальное содержание серы в продуктах определяется реакцией следующего типа:



Эта реакция экзотермична и сдвигается вправо с понижением температуры.

Наиболее распространенным катализатором гидрообессеривания является смесь оксидов кобальта и молибдена, нанесенная на γ -оксид алюминия. Катализатор перед применением сульфидируют. Отношение Mo/Co всегда значительно превышает единицу; типичный катализатор содержит 3% CoO и 12% MoO₃. Применяются также, особенно если необходимо усилить гидродеазотирование и гидрирование, катализаторы состава Ni-Mo/Al₂O₃, в которых, как и в кобальтомолибденовых катализаторах, отношение Mo/Ni больше единицы. Менее распространены катализаторы Ni-W/Al₂O₃; они хотя и высокоактивны, однако более дороги. Предварительное сульфидирование особенно важно в том случае, когда катализатором служит Ni-Mo/Al₂O₃. В нессульфидированном катализаторе NiO может в соответствующих условиях восстановиться до металлического никеля, который с трудом превращается в сульфид никеля. Металлический никель может вызывать нежелательные побочные реакции и, кроме того, он спекается быстрее, чем сульфид никеля.

Исследованию структуры активных катализаторов гидрообессеривания посвящено значительное число работ, однако полной ясности в этом вопросе пока не достигнуто. Можно предположить, что в кобальтомолибденовых катализаторах присутствуют такие сульфиды, как MoS₂ и Co₉S₈, однако действительный состав образующихся сульфидов более сложен. Сульфид кобальта более активен, чем сульфид молибдена, в то же время их смесь более активна, чем каждое из индивидуальных соединений. Механизм взаимодействия этих соединений не совсем ясен. Кроме того, они могут реагировать и с оксидом алюминия. Правда, в настоящее время имеются достаточно веские аргументы в пользу того, что образующиеся при этом соединения мало активны или вообще неактивны в целевой реакции и, как и оксид алюминия, выполняют только роль носителя. Структуры сульфидированных и оксидных катализаторов существенно различны. MoS₂ и WS₂ имеют слоистую структуру, в которой слои атомов S чередуются со слоями атомов металлов. Предполагают, что на краях такой структуры атомы Ni или Co могут проникать между слоями в MoS₂ и WS₂, образуя активные центры. Следует отметить, что метода определения удельной поверхности сульфида металла в нанесенном катализаторе,

аналогичного хемосорбционным методам определения удельной поверхности металла в нанесенных металлических катализаторах, пока, по-видимому, не существует.

В остаточных фракциях перегонки нефти содержание соединений ванадия и никеля составляет тысячи частей на миллион. В условиях гидрообессеривания они отлагаются в порах катализатора, забивая их и дезактивируя катализатор. При этом возможна закупорка самого реактора. Следует отметить, что в типичных промышленных условиях на инертном носителе не наблюдается значительного образования отложений; для этого необходим катализатор. На рис. 5.10 (гл. 5) представлен ряд фотографий, показывающих, как образуются такие отложения при переработке остаточной фракции нефти в пилотном реакторе.

Детальную информацию о структуре катализаторов, механизме процесса гидрообессеривания и его кинетике можно найти в статьях [32, 37—39]. В монографии [40] проведен детальный, с большим числом ссылок обзор сульфидных катализаторов и катализируемых ими реакций. Природа серосодержащих соединений нефти подробно рассмотрена в [41], а в [42] можно найти данные по содержанию серы в нефти США. Реакторы с неподвижным слоем, предназначенные для гидрообессеривания и других реакций с одновременным присутствием жидкой и газообразной фаз, рассмотрены в обзоре [43].

Процесс, предназначенный для удаления соединений, придающих продуктам переработки нефти неприятный запах, называют *демеркаптанизацией*, так как этот запах обусловлен в первую очередь присутствием меркаптанов. Эти соединения можно удалять с помощью различных экстракционных и адсорбционных процессов или каталитическим окислением воздухом в жидкой фазе до дисульфидов, которые не имеют запаха. Согласно патентной литературе, в этой реакции эффективными катализаторами являются нанесенные металлосодержащие фталоцианины, например фталоцианин кобальта, нанесенный на углеродный носитель. В разд. 10.1.4 обсуждается ряд других методов удаления серы.

9.9. ГИДРОДЕАЗОТИРОВАНИЕ

Органические соединения азота присутствуют в нефти в меньших концентрациях, чем соединения серы. Массовое отношение N/S колеблется от 1:2 для нефтей с высоким содержанием азота до 1:5 или 1:10 для обычных нефтей. Так, в нефти Калифорнии концентрация азота достигает 0,9%, а в нефти Карибского бассейна — 0,4% (при концентрации серы от 2,5 до 4,0%). Однако обычная концентрация азота со-

ставляет примерно 0,1 %. В процессе гидрообессеривания некоторые органические азотсодержащие соединения превращаются в аммиак, но в целом они более устойчивы, чем сероорганические соединения. Так, гидрообессеривание тяжелой фракции нефти Карибского бассейна приводит к уменьшению содержания серы обычно от 4 до 1 %, а азота только от 0,4 до 0,25 %. Содержание азота, как и содержание серы, возрастает с увеличением температуры кипения фракции.

Природа азот- и кислородсодержащих соединений нефти подробно рассмотрена в [44]. В сырой нефти азот присутствует в основном в виде гетероциклических соединений с пяти- или шестичленными кольцами, как правило, ненасыщенного характера. К числу негетероциклических соединений относятся анилины, алифатические амины и нитрилы. Деазотирование некоторых из этих соединений происходит легче, чем гетероциклических.

Из сланцев нефть добывается путем термической перегонки, которая вызывает также разложение нестабильных соединений азота. В результате содержание азота в бензиновых фракциях перегонки сланцевой нефти составляет около 1 %, а в целом достигает примерно 2 %. При этом на долю кислородсодержащих органических соединений приходится 1 % и более, а на долю серусодержащих органических соединений — около 1 %. Эти соединения распределены по различным фракциям довольно равномерно. Гетероциклические и другие азотсодержащие соединения часто делят на сильные основания, например хинолины, пиридины, акридины, и слабые основания или соединения, не имеющие основных свойств, например индолы, пирролы, карбазолы (табл. 9.7). Соединения, обладающие сильными основными свойствами, оказывают влияние на каталитические реакции кислотного типа, в частности каталитический крекинг, так как отравляют активные кислотные центры.

Гидродеазотирование гетероциклических соединений азота изучено хуже, чем гидрообессеривание. Обычно вначале происходит гидрирование гетероцикла, а затем его расщепление по связи C—N. Азот удаляется из образующихся при этом амина или анилина в виде аммиака [45]. Алифатические амины значительно более реакционноспособны, чем ароматические. Пиридин сначала гидрируется до пиперидина, который в свою очередь превращается в пентиламин и далее в пентан и аммиак [46]:

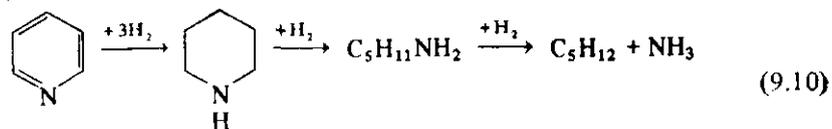
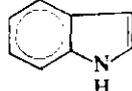
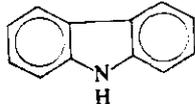
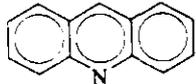


Таблица 9.7. Типичные азотсодержащие гетероциклические соединения

Название	Формула	Структура
Пиррол	C ₄ H ₅ N	
Индол	C ₈ H ₇ N	
Карбазол	C ₁₂ H ₉ N	
Пиридин	C ₅ H ₅ N	
Хинолин	C ₉ H ₇ N	
Изохинолин	C ₉ H ₇ N	
Акридин	C ₁₃ H ₉ N	

При использовании никельмолибденового катализатора, ускоряющего реакции гидрирования, первая стадия реакции (9.10) достигает в широком интервале условий практически своего термодинамического равновесия [35, 47].

Хинолин подвергается аналогичным превращениям, но различных промежуточных продуктов при этом образуется значительно больше. Эти продукты, в том числе 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, 5,6,7,8-тетрагидрохинолин и декагидрохинолин, в результате гидрокрекинга образуют ароматические и насыщенные циклические углеводороды. В целом общая схема процесса довольно сложна [48].

В настоящее время гидродеазотирование, как правило, отдельно не проводят — оно является частью комплексного процесса гидрообработки. Гидродеазотирование и гидрообессери-

вание связаны друг с другом сложным образом. В одних случаях они ингибируют друг друга, а в других сероводород, образующийся при гидрообессеривании, ускоряет гидродеазотирование [35, 49].

9.10. ГИДРООБРАБОТКА

Этот термин объединяет ряд каталитических процессов гидрирования, применяемых для получения различных видов топлив или для очистки таких продуктов, как промышленные растворители. Все эти процессы можно разделить на две группы: предназначенные для улучшения качества конечных продуктов или продуктов, используемых в дальнейшем как сырье. Гидрообработка включает такие процессы, в которых основными реакциями являются реакции гидрообессеривания или гидрокрекинга, а также процессы, в которых преимущественно идут реакции гидрирования различных ненасыщенных молекул; органические соединения серы или азота в последнем случае должны практически отсутствовать.

Примером первой группы процессов является гидрообработка, применяемая в качестве последней стадии при производстве смазочных материалов и специальных масел с целью их осветления и повышения стабильности. Эффективными катализаторами такой обработки являются предварительно сульфидированные $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$. Для поддержания катализатора в сульфидной форме в реакционной среде должно присутствовать некоторое количество сероводорода. Как правило, для этого достаточно уже того количества сероводорода, которое образуется из содержащихся в сырье соединений серы. При необходимости можно в перерабатываемое сырье добавлять небольшие количества сероводорода. В отсутствие сероводорода активность катализатора снижается быстрее, что обусловлено, по-видимому, восстановлением сульфида никеля до металла и его спеканием.

Другим примером этой группы процессов служит частичное гидрирование *пиролизного бензина* — продукта, имеющего необходимый для бензина интервал температур кипения, однако нестабильного из-за наличия диолефинов и других смолообразующих соединений. Еще одним примером таких процессов является обработка с целью снижения содержания ароматических углеводородов до необходимого уровня в топливе, используемом в реактивных двигателях. При сгорании топлив, содержащих высокие концентрации ароматических углеводородов, образуются большие количества сажи (это свойство топлив характеризуется *люминометрическим числом*), что приводит к загрязнению окружающей среды, а также ухудшает теплопередачу

внутри камеры сгорания двигателя. В качестве компонентов дизельных топлив парафины также более желательны, чем ароматические углеводороды, поскольку в отсутствие последних легче получить топливо с необходимым *цетановым числом* (характеризующим его способность к самовоспламенению).

Примером процессов второй группы, используемых для улучшения качества промежуточного сырья, служит предварительная гидрообработка газойля, часто применяемая перед его подачей в установку каталитического крекинга. Проводится такая обработка в следующих целях:

1. Гидрообессеривание позволяет уменьшить выброс серы в атмосферу; сера отлагается на поверхности катализаторов в процессе крекинга и выжигается затем воздухом при регенерации.

2. Гидродеазотирование приводит к удалению азотсодержащих соединений, которые дезактивируют активные кислотные центры катализаторов крекинга, а также способствуют образованию кокса.

3. Перед проведением крекинга ароматические соединения предварительно гидрируют, поскольку в противном случае полициклические ароматические соединения проходят через катализатор, практически не подвергаясь крекингу.

Технология гидрообработки достаточно полно рассматривается в обзоре [50]. Некоторые процессы ожигения угля также включают его обработку водородом в жидкой фазе при повышенных температурах с использованием таких катализаторов, как $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$. Механизм протекающих при этом реакций довольно сложен [51].

9.11. ДЕГИДРИРОВАНИЕ

9.11.1. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА ИЗ БУТАНА И БУТИЛЕНА

Бутадиен — один из основных полупродуктов нефтесхимии. Он используется в производстве бутадиенстирольного и других синтетических каучуков, а также многих других веществ. В основном его получают двумя методами. Фирма Phillips разработала двухстадийный процесс получения бутадиена из *n*-бутана; бутадиен образуется на второй стадии из бутилена, образовавшегося на первой стадии процесса. По одностадийному методу (процесс Гудри) бутадиен получают из *n*-бутана и *n*-бутиленов. Бутилены, образующиеся при нефтепереработке или в других процессах, можно также с помощью одностадийного процесса превратить в бутадиен. В США оба эти процесса начали использоваться в промышленности в начале второй мировой войны, когда поступление натурального каучука резко сократи-

лось. Реакции дегидрирования бутана и бутилена являются эндотермическими:



ΔH обеих реакций равна приблизительно 134 кДж/моль. Степень превращения существенно ограничена термодинамическим равновесием, и, так как число молей вещества в ходе реакции возрастает, необходимо применять по возможности низкие парциальные давления углеводорода. Оптимальные температуры реакции (9.11) от 500 до 600°C, реакции (9.12) от 600 до 700°C. В указанных температурных интервалах термодинамические равновесные концентрации целевых продуктов достаточно высоки. Максимальная селективность достигается при времени контакта порядка долей секунд.

В двухстадийном процессе бутан превращается в бутилены при давлении около 1 атм и температуре около 600°C над алюмохромовым катализатором, помещенным в трубчатый реактор, нагреваемый печью. Процесс проводят циклически: примерно раз в час подача сырья прекращается и, чтобы удалить отложение кокса, подается поток газа, содержащего 2—3 % кислорода.

Далее бутилены, от которых предварительно отделяют бутадиев, смешивают с водяным паром в отношении около 1 : 10 и подают при 600—700°C на нанесенный катализатор, представляющий собой оксиды железа и хрома, промотированные солями калия. Например, широко распространенный катализатор Shell 105 состоит на 90 % из Fe_2O_3 , на 4 % из Cr_2O_3 и на 6 % из K_2CO_3 . В ходе реакции железо образует, по-видимому, более устойчивый оксид Fe_3O_4 , который стабилизируется оксидом хрома. Предварительно катализатор прокаливают при высоких температурах, чем объясняется его невысокая удельная поверхность, примерно 2 м²/г. Соединения калия ускоряют реакцию водяного пара с углеродом и тем самым предотвращают отложение кокса. При температурах реакции K_2CO_3 обладает высокой летучестью и поэтому медленно испаряется из катализатора; чтобы компенсировать потери, его добавляют в сырье. Алюмохромовые катализаторы, используемые, например, в процессе Гудри (см. ниже), нестабильны в присутствии водяного пара.

В другом варианте этого процесса смесь бутиленов с перегретым паром пропускается при температуре 660°C и давлении несколько выше атмосферного через адиабатический реактор, содержащий кальцийникельфосфатный катализатор $Ca_8Ni(PO_4)_6$ с добавкой 2 % Cr_2O_3 . Использование смеси бутилена с водяным паром (молярное отношение пар/бутилен 16—17) позволяет поддерживать необходимую температуру, свести к минимуму скорость отложения кокса и понизить парциальное давление угле-

водорода. Катализатор периодически регенерируют, обрабатывая воздушно-паровой смесью. Этот катализатор стоит дороже, чем рассмотренный выше катализатор Shell 105, но он позволяет получить более высокий выход бутадиев. Даже в том случае, когда подача избытка пара обеспечивает подвод большого количества тепла, температура реакции падает по слою катализатора приблизительно на 50°C.

Достаточно сложную проблему представляет образование кокса на поверхности катализатора; большие количества кокса дезактивируют катализатор, его приходится заменять. Отложение кокса инициируется металлическим никелем, который может образоваться как при разложении $Ca_8Ni(PO_4)_6$, так и из свободного оксида никеля, легко восстанавливающегося до металла при температуре реакции в углеводородной атмосфере. Согласно [52], добавки в сырье сероводорода в количестве от 5 до 12 млн. л. позволяют существенно уменьшить отложение кокса. Установлено, что и в других реакциях, катализируемых никельсодержащими контактами, добавки сероводорода приводят к уменьшению образования кокса. По-видимому, при этом поверхность металлического никеля покрывается его сульфидом.

При получении этого катализатора необходимо следить, чтобы весь никель входил в кристаллическую решетку и чтобы образовывался именно указанный выше ортофосфат. С этой целью отношения концентраций исходных веществ строго контролируют и ведут обжиг при достаточно высоких температурах. Удельные поверхности получаемых таким способом катализаторов составляют 5—10 м²/г.

Процесс можно несколько улучшить, добавляя в реакционную смесь небольшие количества кислорода, например от 0,1 до 0,2 молей на моль бутилена. Кислород уменьшает коксообразование и, реагируя с водородом, делает процесс в целом термически более нейтральным и сдвигает термодинамическое равновесие в благоприятную сторону [53]. При этом кальцийникельфосфатный катализатор ускоряет прямое окисление водорода кислородом. В недавно разработанных процессах окислительного дегидрирования водород вообще может не образовываться в качестве промежуточного продукта (см. разд. 8.5).

В одностадийном процессе Гудри предварительно нагретые до приблизительно 620°C *n*-бутан или *n*-бутилены пропускают через неподвижный слой катализатора (18—20 % оксида хрома, нанесенного на оксид алюминия), имеющего вид таблеток размером 3—4 мм, к которым для придания всей системе дополнительной теплоемкости добавляется значительное количество инертного материала. Чтобы перепад давления по слою катализатора был относительно небольшим, используются сравнительно (по отношению к их диаметру) тонкие слои — толщиной

около 1 м. Общее давление составляет от 10 до 20 кПа (ниже атмосферного), время контакта — около 0,2 с. В установку входит несколько параллельно включенных реакторов, работающих в адиабатическом режиме. Каждый реактор работает в течение пяти—десяти минут; по окончании цикла реакционная смесь подается в другой реактор. Отложения кокса, образовавшегося в первом реакторе, выжигаются током воздуха, что соответственно приводит к нагреванию слоя катализатора. Далее катализатор вакуумируется и восстанавливается, после чего на него вновь подается реакционная смесь. Температура реакции лежит в интервале от 625 до 675°C. Выше 700°C наблюдаются нежелательные процессы образования кокса, ацетиленовых углеводородов и полимеризации. Ниже 600°C скорость целевой реакции становится экономически неоправданно низкой. Полный цикл длится от 15 до 30 мин, поэтому для осуществления непрерывной работы установки необходимо по крайней мере три реактора. В промышленности используются установки, содержащие до восьми реакторов.

В ходе процесса образуется смесь бутадиена и бутиленов. Бутадиен выделяется из смеси, а бутилены и непрореагировавший бутан вновь подаются в цикл. Общий выход бутадиена из бутана составляет около 60%. Данные по кинетике процесса, коксообразованию и конструкции используемых в нем реакторов, а также список первых работ, посвященных этому вопросу, можно найти в обзоре [54].

n-Бутилены получают в значительных количествах каталитическим дегидрированием *n*-бутана; образуются они также в процессе каталитического крекинга и как побочные продукты пиролиза. В процессе пиролиза бензиновых фракций перегонки нефти и газойля также образуется значительное количество бутадиена. Поэтому в последнее время наметилась тенденция использовать для его производства эти фракции нефти вместо бутана, содержащегося в природном газе. Почти весь потребляемый в Западной Европе бутилен получают пиролизом, в США значительные его количества получают каталитическим дегидрированием. Однако сейчас на новых заводах для получения бутадиена используется преимущественно окислительное дегидрирование (разд. 8.5).

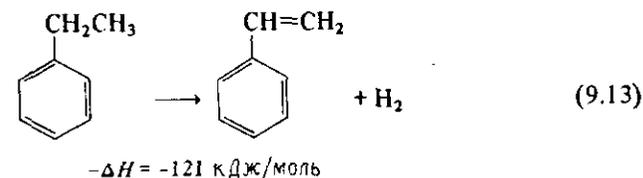
История разработки процесса каталитического дегидрирования бутана и бутиленов и соответствующих катализаторов рассматривается в обзорах [55, 56]. Алюмохромовые катализаторы имеют сложную структуру, существенно зависящую от метода их приготовления, изучением которой занимались многие исследователи. Если эти катализаторы получают методом пропитки оксида алюминия, оксид хрома присутствует в виде микросталлитов и покрывает только часть поверхности оксида

алюминия. Распределение оксида хрома по таблетке катализатора в большой степени зависит от природы раствора, предназначенного для пропитки, и методики ее проведения. В определенных условиях алюмохромовые катализаторы ведут себя как бифункциональные катализаторы, обладающие как кислотными, так и дегидрирующими свойствами. Их физические и химические свойства детально рассмотрены в обзоре [57]. Обсуждение кинетики и возможных механизмов реакций дегидрирования проведено в обзоре [58].

9.11.2. ПОЛУЧЕНИЕ СТИРОЛА ИЗ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Этилбензол традиционно получают алкилированием бензола этиленом на алюминийхлоридном катализаторе. В последнее время фирмы UOP и Mobil разработали гетерогенные каталитические процессы получения этилбензола при высоких температурах и умеренных давлениях. После отделения целевого продукта ароматические углеводороды с несколькими алкильными группами вновь подаются в реактор, в котором проводится их переалкилирование с бензолом, в результате чего выход этилбензола увеличивается.

Дегидрирование этилбензола в стирол, хотя оно и осуществляется легче, чем дегидрирование бутилена в бутадиен, можно проводить на том же катализаторе:



В присутствии водяного пара оксид хрома отравляется, поэтому более удобным катализатором этого процесса является нанесенный оксид железа, промотированный добавками солей калия, как рассмотренный выше катализатор Shell 105. Даже на этом катализаторе с низкой удельной поверхностью и большими порами при использовании частиц катализатора размером 6 мкм реакция заметно тормозится диффузионными процессами. Селективность процесса улучшается с уменьшением размера частиц катализатора, однако это приводит к нежелательному увеличению перепада давления по слою катализатора. В промышленности обычно используются гранулы катализатора размером 4—6 мм, приготовленные экструдированием.

Типичные условия проведения процесса: молярное отношение пар/этилбензол 10—15, давление примерно атмосферное, температура 600—650°C, время контакта порядка 1 с. Используют

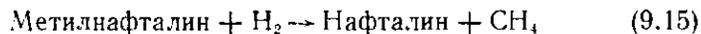
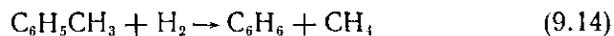
два адиабатических реактора с неподвижным слоем, между которыми осуществляется дополнительный подогрев реакционной смеси. При конверсии от 40 до 60 % выход стирола составляет около 90 %. В качестве побочного продукта образуется некоторое количество толуола.

Чтобы увеличить степень превращения и выход стирола, используются специальные конструкции реактора и вспомогательного оборудования, в которых перепад давления по слою катализатора предельно уменьшен. Например, применяется радиальный реактор с неподвижным слоем. Длительность работы катализатора составляет от 1 до 2 лет. Данные по термодинамически равновесным концентрациям продуктов и использовавшимся на ранних стадиях развития процесса каталитического дегидрирования этилбензола в стирол катализаторам можно найти в работе [55]. В обзоре [59] подробно рассмотрены оксидножелезные катализаторы и промышленный катализатор Shell 105.

Обнаружено, что в процессе работы катализатора калиевый промотор мигрирует к центру гранулы, так как из-за эндотермичности реакции температура там несколько ниже, чем снаружи гранулы [59]. Соединения калия мигрируют также вдоль реакционного потока. В то же время максимальная активность катализатора достигается при содержании калия в несколько процентов. Поэтому в ходе процесса активность катализатора падает как в результате уменьшения содержания калия на внешней поверхности его гранул, так и в результате увеличения его содержания внутри них.

9.12. ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ

Гидродесалкилирование — это гидрокрекинг ароматических углеводородов, содержащих алкильные группы, который идет с образованием парафиновых и незамещенных ароматических углеводородов. В промышленности используется гидродеалкилирование толуола и других алкилбензолов в бензол, а также гидродесалкилирование алкилнафталинов в нафталин:



$$-\Delta H \approx 50 \text{ кДж/моль}$$

Процесс обычно проводят в адиабатическом реакторе при 500—600°C, давлении от 3 до 7 МПа и молярном отношении $H_2/\text{углеводород}$ от 5 до 15. Условия проведения обеих рассмотренных выше реакций почти одинаковы, и выбираются они таким образом, чтобы выходы целевых продуктов были достаточно

хорошими, чтобы реакции проходили с достаточными скоростями и не сопровождалась гидрированием ароматического кольца. Сырьем обычно служат продукты нефтепереработки, содержащие большое количество ароматических углеводородов, например риформат, рециркулят (рисайкл) каталитического крекинга газойля и низкокипящая фракция жидких продуктов, образующихся при коксовании угля. Таким образом, в перерабатываемом сырье присутствуют соединения различных типов, и поэтому целевые реакции сопровождаются различными побочными реакциями. Рассматриваемые реакции относятся к числу экзотермических и по этой причине в принципе могут выходить из-под контроля, поэтому за работой реактора и вспомогательных устройств необходимо тщательно следить.

Равновесные количества циклических насыщенных соединений, например циклогексана, в условиях проведения процесса малы. Целевые реакции практически необратимы, и поэтому мольные выходы продуктов составляют около 95—97 %. Большой избыток водорода сводит к минимуму побочные реакции и образование отложений кокса на поверхности катализатора. Процесс проводят в одном или двух последовательно расположенных адиабатических реакторах. При нескольких более высоких температурах и давлениях гидродеалкилирование идет и в отсутствие катализатора, поэтому в промышленности используется как каталитический, так и термический способ (процессы «Хайдил» фирмы UOP и «Детол» фирмы Air Product, Houdry Division). Термический процесс более гибок и допускает использование различных типов сырья, в то время как каталитический процесс позволяет получить более высокую степень конверсии и выход целевых продуктов за один проход и уменьшить расход водорода. О составе катализатора гидродеалкилирования известно довольно мало. Сообщается, однако, что в процессе «Хайдил» используется алюмохромовый катализатор с небольшими добавками натрия. В обзоре [60] рассматриваются общие вопросы гидродеалкилирования, а в статье [61] — гидродеалкилирование нафталина, получаемого из нефти.

Большая часть нафталина расходуется на получение фталевого ангидрида (разд. 8.6.1). При мягком окислении алкилнафталинов выход ангидрида существенно ниже. Поэтому использование гидродесалкилирования нафталина определяется и экономическими причинами, обусловленными ценами и доступностью *o*-ксилола, который также может служить исходным сырьем при получении фталевого ангидрида.

Бензол широко используется в качестве исходного сырья при получении самых различных материалов; толуол столь широкого применения не находит. Однако толуол как компонент бензина имеет более высокое октановое число смешения. Целесообраз-

ность деалкилирования толуола в бензол определяется множеством факторов, значимость которых меняется со временем. Большую часть бензола и толуола получают при каталитическом риформинге, причем доля толуола обычно несколько превышает долю бензола. Некоторое количество бензола образуется также как побочный продукт пиролиза.

9.13. РЕГЕНЕРАЦИЯ ЗАКОКСОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

На поверхности катализаторов крекинга, риформинга, гидрообессеривания, дегидрирования и ряда других реакций углеводородов постепенно образуются углеродистые отложения, так называемый кокс. Накопление кокса снижает активность катализаторов, и при падении активности ниже определенного уровня кокс необходимо удалять. В некоторых случаях, например при каталитическом крекинге, активность может снизиться ниже допустимого уровня менее чем за минуту, а в других, например в некоторых процессах каталитического риформинга, сохраняться на допустимом уровне месяцами.

Углеродистые отложения имеют сложную природу, которая может меняться в зависимости от условий. В некоторых случаях, особенно при относительно низких температурах, эти отложения представляют собой неопределенного состава полимеры с высокой молекулярной массой, которые можно в основном удалить промывкой растворителем. В статье [62] детально характеризуются отложения, образующиеся в процессе каталитического крекинга. Согласно данным авторов статьи, эти отложения представляют собой крупные агрегаты многоядерных ароматических молекул с включениями сконденсированных систем ароматических колец, содержащие прочно адсорбированные продукты реакции. Исследования методом дифракции рентгеновских лучей отложений кокса, образующихся при высоких (400—500°C) температурах, показывают, что их значительная часть находится в графитоподобном состоянии. Тем не менее даже такой кокс может содержать значительное количество водорода. Обычно состав углеродистых отложений соответствует эмпирической формуле $C_{H_{1-0,5}}$. Следовательно, тяжелые металлы на поверхности катализаторов не присутствуют в элементном состоянии, так как в противном случае содержание водорода в отложениях было бы ниже (см. также разд. 10.1).

Обычно катализаторы, содержащий отложения кокса, регенерируют выжиганием в потоке воздуха. Поскольку высокие температуры, развивающиеся в ходе этого процесса, могут привести к разрушению катализатора, чтобы понизить концентрацию кислорода, воздух разбавляют инертными газами. Можно применять также и смесь воздуха с водяным паром, в этом случае

существенную роль могут играть реакции водяного пара с углеродом. Если регенерацию приходится часто повторять, то ее проводят не в реакторе, а в специальном регенераторе, причем осуществляют ее постоянно. Именно так регенерируют катализатор каталитического крекинга. Кроме того, регенерацию можно проводить циклически, чередуя стадии реакции и выжигания кокса. Чтобы предотвратить образование взрывоопасной смеси, реактор с неподвижным слоем катализатора продувают инертным газом. Такой способ регенерации используется, например, в процессе «Гудри» при дегидрировании бутана в бутадиев. Если регенерацию необходимо проводить только раз в несколько месяцев или реже, то в установке может быть всего один реактор, который на время регенерации отключают от системы. В тех случаях, когда выжигание кокса требует слишком много времени или его трудно проводить по каким-либо причинам в реакторе, можно быстро заменить закоксованный катализатор на новый, а процесс регенерации провести в другом месте.

Выбор метода регенерации зависит от множества факторов, в том числе от доступности инертного газа или водяного пара, чувствительности катализатора к повышенным температурам, к водяному пару и к диоксиду углерода, конструкции реактора, наличия системы отвода тепла в ходе регенерации. Почти вся основная информация о процессах регенерации касается реакции кислорода с коксом. В реакторах с неподвижным слоем выжигание кокса происходит преимущественно внутри некоторой зоны, перемежающейся по слою катализатора через реактор, поэтому его температурный профиль меняется со временем. Далее мы остановимся подробнее на процессах, происходящих в единичной грануле катализатора или в дифференциальном реакторе.

В том случае, когда фактор эффективности каталитической реакции довольно близок к единице (гл. 11) и активность катализатора постоянна по его грануле, кокс распределяется по катализатору равномерно. Очевидно, что, если фактор эффективности реакции выжигания кокса приближается к единице, кислород распределяется по грануле также равномерно, и поэтому в процессе выжигания концентрация кокса будет уменьшаться во времени одинаково по всей грануле.

Однако при высоких температурах скорость реакции выжигания кокса существенно зависит от процессов массопереноса, при этом кислород реагирует с углеродом с той скоростью, с которой он переносится к нему. Поэтому, например, если гранулы имеют сферическую форму, реакция происходит исключительно на сферической поверхности раздела, постепенно перемещающейся к центру гранулы, а скорость реакции определяется ско-

ростью диффузии кислорода через освободившийся от углерода слой гранулы. Этот факт легко продемонстрировать, разрезав после неполного выжигания кокса гранулу пополам. Некоторые катализаторы, например алюмосиликатные шарики, можно с этой целью погрузить в жидкость с тем же самым коэффициентом преломления, например в бензол. Если выжигание кокса естественным образом тормозится диффузионными процессами, то при этом можно увидеть черную сферу, окруженную белым или светло-серым слоем, в котором кокс уже выжжен. При промежуточных условиях наблюдается постепенное почернение от края гранулы к ее центру.

9.13.1. ИСТИННАЯ КИНЕТИКА. ПРИРОДА ОТЛОЖЕНИЯ КОКСА

Изучению скоростей выжигания кокса на воздухе из различных пористых катализаторов как в условиях диффузионного торможения реакции, так и в их отсутствии посвящено значительное число работ. Во многих исследованиях, особенно ранних, условия проведения реакции контролировались слабо, а использовавшийся реактор не был истинно дифференциальным или измерения проводили в переходной области между кинетической и диффузионной. Все эти факторы затрудняют интерпретацию полученных результатов.

Один атом углерода в графите занимает в поперечном сечении площадь приблизительно равную $0,04 \text{ нм}^2$. Если каждый атом углерода в отложениях кокса занимает ту же самую площадь, то один монослойный слой углерода на катализаторе или носителе оксидного типа содержит около 5 % углерода на каждые $100 \text{ м}^2/\text{г}$ удельной поверхности. При исследовании [63] алюмосиликатных катализаторов с удельной поверхностью $250 \text{ м}^2/\text{г}$ было показано, что при содержании углерода вплоть до 6 % скорость выжигания углерода пропорциональна его количеству. Это означает, что все атомы углерода одинаково доступны для кислорода. При более высоком содержании углерода, например от 7 до 20 %, скорость выжигания приблизительно первой половины углерода зависит от его количества в степени, меньшей чем единица, однако после этого она вновь становится пропорциональной количеству углерода. Это говорит о том, что при большом содержании кокса часть атомов углерода не доступна для кислорода. Аналогичные данные получены и другими авторами.

Отложения кокса могут содержать значительные количества водорода. В этом случае они удаляются уже на начальных стадиях регенерации. Отложения, представляющие собой углеводородные полимеры, при повышенных температурах могут разла-

гаться или испаряться с поверхности, сгорая в газовой фазе, а не в порах катализатора. В наиболее тщательных исследованиях, чтобы получить воспроизводимые результаты, катализатор перед регенерацией прогревали в инертной атмосфере. В результате при высоких температурах количество летучих отложений снижалось из-за их испарения и разложения. В большинстве лабораторных исследований процесса регенерации кокс образовывался при обработке катализаторов парами углеводородов в отсутствие диффузного торможения, поэтому при невысоких концентрациях кокса он отлагался на поверхности в виде истинного монослоя.

9.13.2. КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА

Константы скорости реакции горения монослойных отложений кокса, образующихся на поверхности инертных носителей и кислотных катализаторов, не содержащих ионов переходных металлов, близки друг к другу. Таким образом, природа твердого тела не влияет на скорость горения. Подтверждающие этот вывод данные получены, например, при изучении выжигания отложений кокса с алюмосиликатов, магнийсилкатов, силикагеля, природной глины и ряда катализаторов кренинга [63, 64]. Скорость выжигания отложений кокса, образующихся на алюмосиликате при его обработке в пропилене, кумоле, газойле и бензине, была во всех случаях одинакова.

Константа скорости горения дается, как это видно из данных, представленных на рис. 9.4, следующим выражением [63]:

$$k = 1,9 \cdot 10^8 e^{-157/RT} (\text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}) \quad (9.16)$$

При этом выражение для скорости реакции (в расчете на единицу объема гранулы катализатора), имеющей первый порядок по концентрации кислорода и углерода, имеет такой вид:

$$-r = k P_{\text{O}_2} c_{\text{C}} \quad (9.17)$$

где c_{C} — число молей углерода, содержащееся в 1 см^3 гранулы катализатора.

С выражением (9.16) хорошо согласуются данные ряда других работ. Так, авторы [65] исследовали процесс регенерации алюмосиликатного катализатора со средним диаметром пор $4,7 \text{ нм}$, гранулы которого имели форму сфер диаметром 3 мм . После выжигания 40 % кокса скорость реакции имела первый порядок по отношению к количеству оставшегося углерода. При температуре ниже 480°C энергия активации равнялась 146 кДж/моль , а при температуре выше указанной уменьшалась, что указывает на возникновение в этих условиях диффу-

знопного торможения реакции. По данным авторов работы [66], изучавшим регенерацию катализатора крекинга, энергия активации составляет 146 кДж/моль. Согласно данным [67],

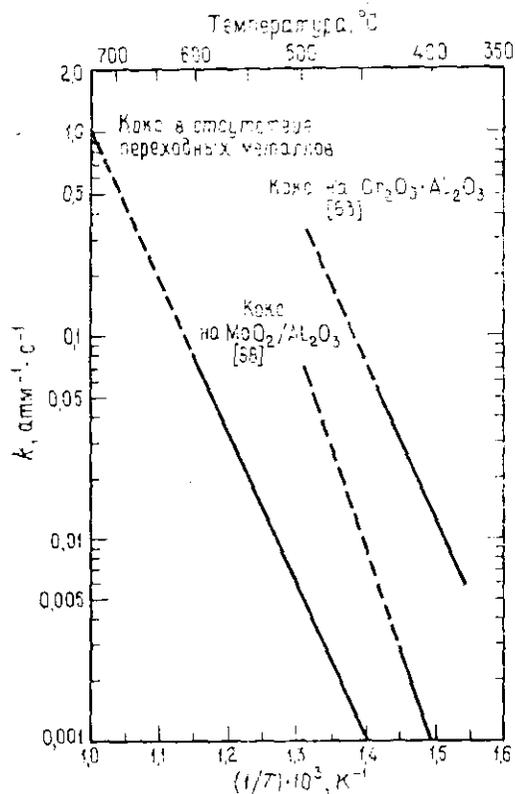


Рис. 9.4. Константы скорости окисления отложенного кокса. Штриховыми линиями представлены экстраполированные данные.

описывается выражением (9.16), причем скорости реакции довольно близки к скоростям окисления графита. Следует отметить, что по поводу порядка реакции горения по отношению к кислороду имеются некоторые противоречия. Однако большинство исследователей считают, что скорость горения при температурах, чаще всего используемых при регенерации, почти пропорциональна давлению в интервале от 10 до 100 кПа.

Наличие на поверхности катализаторов ионов переходных металлов приводит к значительному возрастанию скорости окисления отложений кокса. Так, согласно [63], скорость выжига-

ния кокса на алюмохромовом катализаторе на два-три порядка больше, чем на алюмосиликате, хотя энергия активации остается той же самой (рис. 9.4). Даже небольшие, например 0,1 %, количества оксида хрома увеличивают скорость выжигания кокса на свежем алюмосиликатном катализаторе приблизительно вчетверо, однако со временем в восстановительных условиях скорость реакции падает из-за восстановления ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . Аналогичное возрастание скорости наблюдается и для алюмомолибденовых катализаторов [69]. Выжигание отложений кокса с алюмоплатиновых катализаторов риформинга также происходит с большими скоростями, и поэтому их регенерацию можно проводить при более низких температурах и меньших концентрациях кислорода.

Большие начальные скорости выжигания отложений кокса, сообщаемые в некоторых работах, могут быть вызваны десорбцией углеводородов с поверхности, сопровождающейся их горением в газовой фазе, или дальнейшей деструкцией. Быстрое окисление водорода, присутствующего в коксе, также может быть принято за горение углерода, если за реакцией наблюдать по исчезновению кислорода. Образующаяся при этом в порах катализатора вода также может ускорять окисление углерода. В промышленных условиях в некоторых случаях, по-видимому, не все гранулы катализатора полностью регенерируются, в результате чего при общем низком содержании кокса могут образовываться многослойные отложения. Однако выжигание кокса, образовавшегося на катализаторе крекинга в лабораторных условиях и в промышленных реакторах с движущимся слоем, идет с одинаковыми скоростями. Отложения кокса, образовавшиеся на работавшем и свежем катализаторах, выжигаются с одинаковой скоростью. Следовательно, изменения размера пор и физической структуры катализаторов, происходящие в процессе их работы, не влияют существенным образом на процесс выжигания кокса. Однако при температурах выше 450°C скорость выжигания может лимитироваться диффузией кислорода в порах катализатора [70] (см. также гл. 5).

Таким образом, константы скорости реакции выжигания монослойных углеродистых отложений на поверхности твердых тел в отсутствие их каталитического влияния на реакцию хорошо

9.13.3. ОТРАВЛЕНИЕ

Закрывая активные центры поверхности, отложения кокса тем самым снижают активность катализаторов. Распределение отложений по катализатору в значительной степени зависит от условий работы катализатора. Для описания этого распределения используется тот же математический аппарат, что и при рассмотрении обычных процессов отравления катализаторов. Сильно адсорбирующийся яд отлагается сначала в устье поры (вблизи наружной поверхности гранулы катализатора), причем

преимущественно на гранулах, находящихся в верхней части неподвижного слоя катализатора. Наружная область гранулы становится, следовательно, неактивной. Толщина этой области постепенно увеличивается. При больших количествах кокса, отложившегося в устье поры, ее диаметр может уменьшиться настолько, что станут проявляться различные диффузионные эффекты. Таким образом, суммарное воздействие образования кокса на активность и селективность неподвижного слоя катализатора имеет, очевидно, довольно сложный характер. Его рассмотрение не входит в нашу задачу; эти вопросы подробно рассмотрены в [71, 72], им же посвящен обзор [73].

ЛИТЕРАТУРА

1. Pecci G., Floris T., Hydrocarbon Process., December 1977, p. 98.
2. Ries H. E., Adv. Catal., 4, 88 (1952).
3. Ryland L. B., Tamele M. W., Wilson J. N. in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 7, Reinhold, New York, 1960, p. 1.
4. Oblad A. G., Milliken T. H., Jr., Mills G. A., Adv. Catal., 3, 199 (1951).
5. Мэге Дж., Блажек Дж., Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 220.
6. Chester A. W., Schwartz A. B., Stover W. A., McWilliams J. P., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 24 (2), 624 (1978).
7. Upson L. L., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 24 (2), 632 (1978).
8. Schwartz A. B., Пат. США, 4072600 (February 7, 1978).
9. Hemler C. L., Jr., Stine L. O., Пат. США, 4148751 (April 10, 1979).
10. Magee J. S. in Katzer J. R. (ed.), Molecular Sieves II, ACS Symp., Ser. No. 40, 1977, p. 650.
11. Haensel V., Adv. Catal., 3, 179 (1951).
12. Voge H. H., in Emmet P. H. (ed.), Catalysis, vol. 6, Reinhold, New York 1958, p. 407.
13. Tedder J. M., Nechvatal A., Jubb A. H., Basic Organic Chemistry, Part 5, Industrial Products, Wiley, New York, 1975.
14. Mills G. A., Heinemann H., Milliken T. H., Oblad A. G., Ind. Eng. Chem., 45, 134 (1953).
15. Weisz P., Adv. Catal., 13, 137 (1962).
16. Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ.— М.: Мир, 1969.
17. Sinjell J. H., Adv. Chem. Eng., 5, 37 (1964).
18. Pfejferle W. C., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 15 (1), A21, A27 (1970).
19. Menon P. G., Prasad J., Proceeding of the Sixth Int. Congr. on Catal., The Chemical Society, London, 1977, p. 1061.
20. Ciapetta F. G., Dobres R. M., Baker R. W., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 6, Reinhold, New York, 1958, p. 495.
21. Ciapetta F. G., Wallace D. N., Catal. Rev., 5, 67 (1971).
22. Sterba M. J., Haensel V., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15, 2 (1976).
23. Мухачев Х. М., Неаков Я. Н., Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 154.
24. Болтон А. П., Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо.— М.: Мир, 1980, т. 2, с. 335.
25. Asselin G. F., Bloch H. S., Donaldson G. R., Haensel V., Pollitzer E. L., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 17 (3), B4 (1972).
26. Uhlig H. F., Pfejferle W. C., Adv. Chem. Ser., No. 97, 1970, p. 204.

27. Rossini F. D., Prosen E. J., Pitzer K. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 27, 529 (1941).
28. Langlois G. E., Sullivan R. F., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 14 (4), D18 (1969).
29. Watkins C. H., Hutchings L. E. (chairman), Symposium on Advances in Distillate and Residual Oil Technology, Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 17 (4), G3 (1972).
30. Ward J. W., Qader S. A., "Hydrocracking and Hydrotreating", ACS Symp., Ser. No. 20, 1975.
31. Flugler J. C., Van'T Spijker P., Eighth World Petroleum Congress, Applied Science Publishers, London, 1971, vol. 4, p. 159.
32. Schuman S. C., Shalit H., Catal. Rev., 4 (2), 245 (1970).
33. Grancher P., Hydrocarbon Process., July 1978, p. 155; September 1978, p. 257.
34. Houalla M. D., Broderick D., deBoer V. H. J., Gates B. C., Kwart H., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 22 (3), 941 (1977).
35. Satterfield C. N., Roberts G. W., Wilkens J. A., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 19 (1980).
36. Satterfield C. N., Roberts G. W., AIChE J., 14, 159 (1968).
37. Schuit G. C. A., Gates B. C., AIChE J., 19, 417 (1973).
38. Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A., Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, 1979.
39. McKinley J. B., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, 5, Reinhold, New York, 1957, p. 405.
40. Weisser O., Landa S., Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications, Pergamon, New York, 1973.
41. Drushel H. V., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 15 (2), C13 (1970).
42. Coleman H. J., Hopkins R. L., Thompson C. J., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 15 (3), A17 (1970).
43. Satterfield C. N., AIChE J., 21, 209 (1975).
44. Snyder L. R., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 15 (2), C44 (1970).
45. Cocchetto J. F., Satterfield C. N., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, 272 (1976).
46. McIlvried H. G., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 10, 125 (1971).
47. Satterfield C. N., Cocchetto J. F., AIChE J., 21, 1107 (1975).
48. Satterfield C. N., Modell M., Hites R., DeClerck C. J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 17, 141 (1978).
49. Satterfield C. N., Modell M., Mayer J. F., AIChE J., 21, 1100 (1975).
50. Weekman V. W., Fourth International/Sixth European Chemical Reaction Engineering Symposium, DECHEMA, Frankfurt am Main, 1976, p. 615.
51. Oblad A. G., Catal. Rev., Sci. Eng., 14, 83 (1976).
52. Swijt H. E., Beuther H., Rennard R. J., Jr., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15, 131 (1976).
53. Alexander D. S., Firko J., Seventh World Petroleum Congress, vol. 5, Elsevier, 1967, p. 115.
54. Dumez F. J., Froment G. F., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, 291 (1976).
55. Kearby K., in Brooks B. T. et al. (eds.), The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, vol. 2, Reinhold, New York, 1955, p. 221.
56. Hornaday G. F., Ferrell F. M., Mills G. A., in McKetta J. J. (ed.), Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. 4, Wiley, New York, 1961, p. 451.
57. Poole C. P., Jr., MacIver D. S., Adv. Catal., 17, 223 (1967).
58. Carrà S., Forni L., Catal. Rev., 5, 159 (1972).
59. Lee E. H., Catal. Rev., 8, 285 (1974).
60. Asselin G. F., in McKetta J. J., Jr. (ed.), Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. 9, Wiley, New York, 1964, p. 284.

61. Ballard H. D., in McKetta J. J., Jr. (ed.), *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, vol. 10, Wiley, New York, 1965, p. 219.
62. Appleby W. G., Gibson J. W., Good G. M., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **1**, 102 (1962).
63. Weisz P., Goodwin R. D., *J. Catal.*, **6**, 227 (1966).
64. Johnson M. F. L., Mayland H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 127 (1955).
65. Hagerbaumer W. A., Lee R., *Oil Gas J.*, **45**, March 15, 1947, p. 76.
66. Pansing W. F., *AIChE J.*, **2**, 71 (1956).
67. Massoth F. E., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **6**, 200 (1967).
68. Адельсон С. В., Заугова А. Я., *Хим. технол. топлив масел*, **1**, 1962.
69. Bowman W. H., Sc. D. Thesis, M. I. T., Cambridge, Mass., 1956.
70. Satterfield C. N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M. I. T., Cambridge, Mass., 1970.
71. Wheeler A., *Adv. Catal.*, **3**, 249 (1951).
72. Wheeler A., in Emmett P. H. (ed.), *Catalysis*, **2**, Reinhold, New York, 1955.
73. Butt J. B., *Adv. Chem.*, Ser. No. 109, 1972, p. 259.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА СИНТЕЗ-ГАЗА И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПРОЦЕССЫ

Настоящая глава посвящена группе тесно связанных между собой каталитических процессов, многие из которых являются многотоннажными и имеют большое промышленное значение уже в течение многих десятилетий. В основном это процессы переработки синтез-газа — смеси водорода и оксида углерода (она может также содержать азот), который можно получать как каталитическим, так и некаталитическим путем. В первом случае его получают паровой конверсией различного углеводородного сырья, такого, как природный газ, широкая бензиновая фракция разгонки нефти и легкий газойль. Реакции синтез-газа на гетерогенных катализаторах приводят к образованию метанола, парафинов (синтез Фишера—Тропша) и метана. С помощью гомогенных катализаторов, содержащих соединения кобальта или родия, из него и олефинов можно получать альдегиды (оксосинтез). В будущем, по-видимому, начнут развиваться экономичные процессы получения из синтез-газа различных ценных химических продуктов, например олефинов и ароматических соединений.

Водород, используемый в реакциях гидрирования или в реакции синтеза аммиака, не должен содержать примесей оксида углерода. Последний удаляют из водорода с помощью реакции конверсии CO с водяным паром, в результате которой образуются диоксид углерода и дополнительное количество водорода. Образовавшийся диоксид углерода удаляют затем поглощением. Если концентрация оксида углерода невелика, его удаляют при помощи реакции каталитического синтеза метана. В последнее время процессы переработки синтез-газа привлекают внимание также как метод получения заменителя природного газа из угля и низкокачественных богатых углеродом топлив через стадию образования синтез-газа. Процессы гидрирования такого типа уже рассматривались в разд. 6.7.

В табл. 10.1 приведена температурная зависимость изменения энтальпии ряда реакций синтез-газа. Синтез-газ не используется для получения спиртов с большей молекулярной массой, чем у метанола, однако при проведении различных процессов такие спирты могут образовываться в качестве по-

Таблица 10.1. Изменение свободной энергии (ΔG° , кДж/моль) для некоторых реакций синтез-газа

Реакция	Температура, °C				
	27	127	227	327	427
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-26,4	-3,35	+20,9	+45,2	+69,9
$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	—	-74,6	-27,1	+21,2	—
$4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	—	-199,3	-102,5	-3,95	—
$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	-119,6	-101,8	-83,8	-65,9	-47,9
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-141,8	-119,6	-96,3	-72,4	-47,9
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-170,3	-143,9	-116,7	-88,9	-60,0
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O} \quad (n=2)$	-114,0	-81,0	-46,5	-11,18	+24,7
$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} \quad (n=2)$	-214,9	-169,4	-122,2	-73,8	-24,6

бочных продуктов. Все рассматриваемые в табл. 10.1 реакции экзотермичны и характеризуются наиболее благоприятным равновесным распределением продуктов при низких температурах. Некоторые реакции, например получение парафинов, имеют благоприятное термодинамическое распределение продуктов во всем представляющем интерес температурном интервале. Во всех случаях в ходе реакций число молей веществ уменьшается, и поэтому высокие давления способствуют протеканию этих реакций. Термодинамически наиболее неблагоприятна реакция образования метанола, для осуществления которой необходимы высокие давления и относительно низкие температуры; последнее обстоятельство требует применения активных катализаторов. Метанирование и синтез Фишера—Троппа можно проводить при значительно меньших давлениях. Образование монофункциональных спиртов становится термодинамически более благоприятным с увеличением их молекулярной массы. Таким образом, образование тех или иных продуктов в каждом конкретном случае в первую очередь определяется кинетикой реакций, а не их термодинамикой и, следовательно, зависит от природы катализатора.

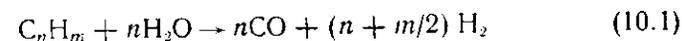
История развития процессов на основе синтез-газа слишком обширна, чтобы мы могли рассмотреть ее здесь. По-видимому, первыми о получении метана из синтез-газа при 250°C и атмосферном давлении сообщили в 1902 г. Сабатье и Сендеренс. Они применили в этих целях никелевый катализатор. Промыш-

ленное получение метанола с использованием катализатора $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ было начато в 1923 г. фирмой BASF.

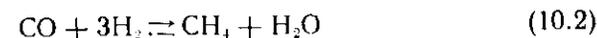
10.1. КОНВЕРСИЯ С ПАРОМ

Водяной пар реагирует с природным газом, содержащим в основном метан, или другим углеродсодержащим сырьем, например широкой бензиновой фракцией перегонки нефти, и в результате образуется смесь H_2 , CO , CO_2 и CH_4 . Иногда термином «конверсия с паром» (steam reforming) ошибочно называют процессы каталитического риформинга (reforming) или пиролиза — термического крекинга в присутствии пара (steam cracking); последний процесс некаталитический. Все промышленные катализаторы конверсии с паром углеводородов являются нанесенными никелевыми системами. Они различаются в основном природой носителя и промоторов. Катализаторы на основе кобальта или железа менее эффективны, чем на основе никеля. Высокоактивными катализаторами являются металлы платиновой группы, однако они относительно дороги.

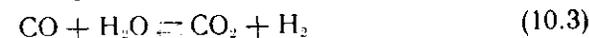
Если исходным сырьем служат углеводороды с большей молекулярной массой, чем у метана, они сначала превращаются в оксид углерода и водород, которые затем образуют метан и воду. Эти две реакции сопровождаются реакцией конверсии оксида углерода водяным паром в диоксид углерода и водород:



$$-\Delta H_{298} < 0$$



$$-\Delta H_{298} = 206 \text{ кДж/моль}$$



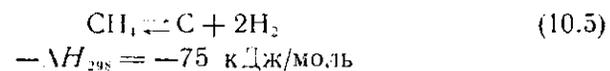
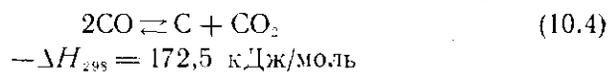
$$-\Delta H_{298} = 41,2 \text{ кДж/моль}$$

В промышленных условиях из углеводородов образуется в основном только один метан, а реакции (10.2) и (10.3) практически достигают термодинамического равновесия.

10.1.1. ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДА И ЕГО РЕАКЦИИ

Чрезвычайно важно выбрать такие условия проведения конверсии, при которых на поверхности катализатора не образуются отложения кокса, иначе поры катализатора блокируются и он дезактивируется. Необходимым, но не достаточным условием отсутствия на поверхности отложений кокса является проведение конверсии с паром в такой области температур, при

которых образование твердого углерода из монооксида углерода и метана является термодинамически равновесным процессом:



Углерод может присутствовать на поверхности в термодинамически более активной форме, чем графит, поэтому, например, отношение CO/CO_2 или CH_4/H_2 может быть больше, чем рассчитанное для β -графита. Такую активную форму углерода иногда, особенно в ранней литературе, называют *углеродом Дента* — по имени химика, впервые описавшего его [1, 2]. Свободная энергия этого углерода может превышать свободную энергию β -графита на 21 кДж/моль при его образовании при 350°C и на 15 кДж/моль при 500°C . Природа носителя, вероятно, также влияет на свойства этого углерода. Так, в работе [3] сообщается, что границы области образования отложений кокса на никеле по реакциям (10.4) и (10.5) зависят от размера кристаллов металла. Наибольшие отклонения от свойств графита наблюдаются для самых маленьких кристаллов. (См. также разд. 6.5.)

Если реакции, ведущие к образованию кокса, идут быстрее реакций, ведущих к его исчезновению, образование и накопление твердого углерода происходят даже в тех случаях, когда в равновесных условиях кокс не образовывался бы. Таким образом, отложение кокса зависит от кинетики протекающих реакций, на которую существенно влияют состав катализатора и природа присутствующих углеводородов.

На практике отложение кокса можно уменьшить, повысив отношение пара к углеводороду; однако это соотношение должно значительно превышать отношение, соответствующее термодинамическому равновесию. Экономически целесообразно уменьшить это отношение до такого уровня, при котором время накопления отложений кокса будет того же порядка, что и время эффективной работы катализатора. К образованию отложений кокса могут вести также и гомогенные реакции термического крекинга парафинов, идущие одновременно с их каталитическими реакциями с водяным паром. Гомогенные реакции имеют большую энергию активации и поэтому начинают играть важную роль при температурах выше $650\text{--}700^\circ\text{C}$ [4]. Чтобы снизить коксообразование, обусловленное протеканием этих реакций, углеводородно-паровую смесь желательно не нагревать до очень высоких температур, прежде чем углеводород не вступит в каталитическую реакцию.

Скорость отложения кокса на поверхности никельсодержащих катализаторов уменьшается в ряду [4, 5]: этилен \gg бензол, толуол $>$ *n*-гептан $>$ *n*-гексан $>$ циклогексан $>$ триметилабутан \approx *n*-бутан \approx монооксид углерода $>$ метан. Если сырьем служит метан, образование углеродных отложений не является в целом сложной проблемой, однако при переработке других углеводородов эта проблема достаточно серьезна. Ароматические углеводороды более склонны к образованию отложений кокса, и в то же время скорость их конверсии с паром меньше, чем у парафиновых углеводородов. Концентрация ароматических углеводородов во фракциях перегонки нефти, подвергаемых конверсии, составляет обычно несколько процентов. По мере падения активности катализатора их концентрация в продуктах постепенно возрастает. Это дает достаточно чувствительный метод контроля за процессом дезактивации катализатора.

В зависимости от условий конверсии образующийся кокс может иметь самую разную природу и дезактивировать катализатор различным образом. Различают три вида отложений [3]. В условиях конверсии с паром при температурах ниже 500°C отложения кокса образуются преимущественно в результате медленной полимеризации структур C_nH_x , что приводит к образованию *агрегированных пленок* углерода. При температурах выше 450°C кокс отлагается преимущественно в виде *углеродных нитей* (разд. 6.5), а при температуре выше 600°C крекинг углеводородов приводит к образованию на поверхности катализаторов зародышей кокса в виде *пиролитического углерода*.

Скорость реакции водяного пара с углеродом вдвое-втрое выше скорости взаимодействия с ним диоксида углерода, а скорость реакции водорода с углеродом вообще пренебрежимо мала. Поэтому желательнее, чтобы катализаторы паровой конверсии катализировали также и реакцию водяного пара с углеродом. С этой целью в них добавляют щелочные элементы, которые нейтрализуют кислотные центры, катализирующие реакции крекинга, и диссоциативно адсорбируя воду, тем самым ускоряют ее взаимодействие с углеродом.

10.1.2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНВЕРСИИ С ПАРОМ

Конверсия с паром может применяться в различных целях, причем в зависимости от цели конверсии условия ее проведения могут значительно различаться. Конверсия с паром применяется главным образом как метод:

1) переработки широкой бензиновой фракции перегонки нефти в *заменитель природного газа*, т. е. в газ с большим содержанием метана;

2) переработки широкой бензиновой фракции перегонки нефти в смесь CH_4 , CO и H_2 , в так называемый *бытовой газ* с теплотворной способностью около $13\,800 \text{ кДж/м}^3$ (путем метанирования его можно переработать в газ с большей теплотворной способностью);

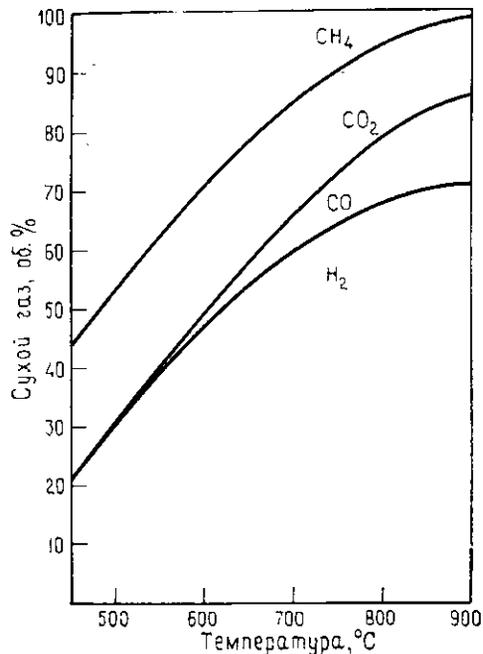


Рис. 10.1. Равновесный состав (в расчете на сухой газ) продуктов конверсии *n*-гептана (конверсия с паром, 3 МПа и $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,0$ моль/атом); процентное содержание каждого вещества в смеси равно ширине соответствующей полосы [3, р. 23].

температуры, а в процессах, где желательнее получить большую степень превращения, необходимо применять высокие температуры. Иллюстративный материал, показывающий зависимость состава продуктов от температуры, давления и отношения пара к метану или другим углеводородам, можно найти в монографии [4]. В книге Слэка и Джеймса [7, part I] приведены таблицы с данными о равновесной степени превращения метана в зависимости от давления и отношения пар/метан.

При превращении широкой бензиновой фракции перегонки нефти в метан при низком отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ конверсия сопровождается выделением небольшого количества тепла. Во всех остальных случаях процесс является эндотермическим; особенно большое поглощение тепла происходит при переработке углеводородов в смесь оксидов углерода и водород. При переработке

3) переработки широкой бензиновой фракции перегонки нефти или природного газа с применением многостадийного процесса в смесь H_2 и N_2 с мольным отношением 3:1, используемую для синтеза NH_3 ;

4) получения смеси CO и H_2 для синтеза CH_3OH или для оксосинтеза;

5) получения водорода.

На рис. 10.1 представлена зависимость рассчитанного термодинамически равновесного состава продуктов конверсии с паром *n*-гептана, а на рис. 10.2 показаны типичные условия проведения процесса [3]. Образование метана благоприятствуют более низкие тем-

природного газа в синтез-газ исходный продукт смешивается с паром в мольном отношении от $1/3$ до $1/4$ и пропускается над катализатором, помещаемым обычно в один или два вертикальных конвертора (внутренний диаметр от 9 до 16 см, длина от

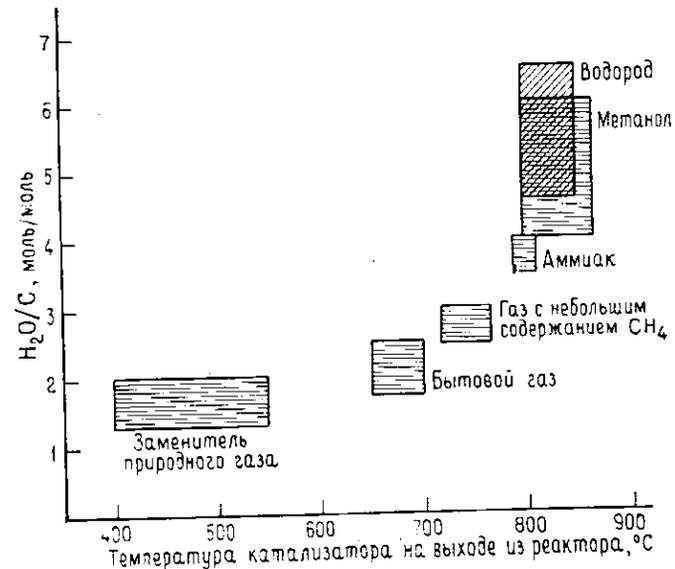


Рис. 10.2. Типичные условия проведения конверсии с паром с целью получения перечисленных на рисунке продуктов [3, р. 25].

6 до 12 м), изготовленных из высококачественной стали (например, содержащей 20 % Ni и 25 % Cr). Конверторы нагревают с помощью внешней трубчатой печи. Температура реакционной смеси на входе составляет приблизительно 500°C , а на выходе — около $800\text{—}850^\circ\text{C}$. Температура внешних стенок конвертора — около 900°C [3]. Давление обычно лежит в интервале от 1,5 до 3 МПа и иногда даже выше, если образующиеся газообразные продукты используются далее в процессах, идущих при повышенных давлениях. Максимально достижимые температуры на выходе из конверторов определяются в первую очередь качеством используемых в них материалов. Условия проведения процесса могут несколько изменяться в зависимости от природы исходного сырья и содержания в нем высших углеводородов и примесей, например соединений серы. Желательно, чтобы на выходе из конвертора содержание метана в газе было мини-

мальным. Достигается это использованием высоких температур, однако максимальная температура на выходе определяется экономикой всего процесса в целом. Хотя метан и не влияет на процесс синтеза аммиака или реакции гидрирования, тем не менее он нежелателен, так как при заданном общем давлении реагирующей смеси его присутствие приводит к уменьшению парциального давления реагирующих газов и, кроме того, его удаление из системы одновременно приводит к некоторой потере синтез-газа или водорода.

При получении водорода, предназначенного для гидрирования или гидроочистки, содержание метана в продуктах конверсии составляет обычно от 1 до 3 % (в расчете на сухой газ), а для процесса синтеза аммиака — около 10 % (см. ниже). При переработке широкой бензиновой фракции перегонки нефти температура конверсии на 100—200°C ниже, чем при переработке метана. Даже в том случае, когда продукты конверсии с паром впоследствии используются при атмосферном давлении, по экономическим причинам проведение процесса при повышенных давлениях обычно более целесообразно, так как позволяет снизить необходимый объем реактора и перепад давления по слою катализатора. Кроме того, как природный газ, так и газы, получаемые на нефтеперерабатывающих заводах, обычно поставляются при повышенных давлениях.

При проведении синтеза аммиака желательнее максимально снизить содержание метана в продуктах конверсии; обычно оно составляет около 10 %. С этой целью, а также чтобы ввести в продукты конверсии азот, их смешивают с воздухом и подают во второй конвертор, работающий в адиабатическом режиме. За счет тепла проходящей при этом экзотермической реакции метана с воздухом температуру газовой смеси удается поднять на 150—200°C, т. е. до 1000°C и выше. При помощи внешнего обогрева такой температуры достичь трудно. Количество вводимого воздуха выбирается таким образом, чтобы отношение N_2/H_2 было равно 3. Для обеспечения общего термического и массового баланса первичный и вторичный конверторы должны быть расположены близко друг к другу. Вторичный конвертор изготавливают обычно из огнеупорного материала, а в качестве носителя при приготовлении никелевого катализатора применяют оксид алюминия, который при высоких температурах обладает хорошей механической прочностью. Иногда в верхней части каталитического слоя во вторичном реакторе помещают никелевый катализатор с оксидом хрома в качестве носителя.

Затем газообразные продукты охлаждают, добавляют к ним дополнительное количество пара и, пропуская смесь через реактор, проводят конверсию CO, получая дополнительное количество водорода (см. разд. 10.3). Диоксид углерода удаляют,

поглощая его водным раствором карбоната калия, содержащим промотирующие добавки аминов. Оставшиеся следовые количества CO и CO₂ удаляют метанолованием (уравнение (10.2), см. разд. 10.6). При получении смеси газов для синтеза CH₃OH или для оксосинтеза (отношение CO/H₂ равно 1/2 и 1 соответственно) реакция конверсии CO не используется. Более высокое содержание CO можно получить, добавляя CO₂ в исходное сырье.

10.1.3. КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ С ПАРом

Высокие температуры и присутствие водяного пара обуславливают жесткие требования, предъявляемые к нанесенным никелевым катализаторам конверсии. Оксид кремния, если он не образует устойчивых соединений в катализаторе, может в присутствии пара при этих температурах медленно испаряться. Это ведет к разрушению катализатора и отложению оксида кремния по ходу реакционного потока. С увеличением давления эти процессы ускоряются. γ - и η -Оксиды алюминия нестабильны. Поэтому в качестве носителя следует применять стойкие при высоких температурах материалы с небольшой удельной поверхностью. В первых вариантах процесса конверсии, которые проводились при давлениях до 0,3 МПа, наиболее распространенным носителем был алюмосиликат кальция — достаточно недорогой материал, который по мере эксплуатации в этих условиях постепенно становился более прочным. Однако при высоких давлениях (около 3 МПа) этот носитель не пригоден, в частности, из-за испарения оксида кремния.

В начале шестидесятых годов в качестве носителя стал использоваться алюминат кальция с низким содержанием кремния. Однако у этого материала малая механическая прочность, постепенно убывающая по мере работы катализатора. Кроме того, катализаторы на его основе постепенно теряют активность из-за образования алюмината никеля. Поэтому этот носитель в свою очередь был заменен на α -оксид алюминия с малой удельной поверхностью, который, хотя и стоит дороже, отличается высокой и стабильной механической прочностью. Для ускорения реакций, приводящих к удалению отложений углерода, в катализаторы часто добавляют соединения калия или других щелочных элементов. Однако эти соединения могут постепенно испаряться из катализатора и отлагаться по ходу реакционного потока на поверхности теплообменника и других частях установки. Важно также свести к минимуму спекание никеля, которое зависит от состава носителя и метода приготовления катализатора.

В зависимости от того, что служит сырьем—метан, легкие углеводороды или фракции перегонки нефти, состав катализатора может несколько меняться, поскольку тенденции к образованию кокса в этих случаях различны. В табл. 10.2 приведены составы трех катализаторов фирмы Imperial Chemical Industries (I. C. I.), удовлетворительно работающих до давлений 3 МПа [4]. Катализатор 57-1 пригоден для конверсии метана и легких насыщенных углеводородов при температурах вплоть до 850°C; катализатор 46-1 используется для конверсии более тяжелых углеводородов (фракции перегонки нефти), а катализатор 54-2 для вторичной конверсии при температурах вплоть до 1300°C. Наличие щелочных элементов (например, в катализаторе 46-1) ускоряет удаление кокса, однако одновременно снижает каталитическую активность. Если сырьем служит природный газ, наличие щелочных элементов не обязательно, и можно применять более активные катализаторы. При конверсии бензиновых фракций процессы отложения кокса становятся достаточно важными, и в этом случае катализаторы обычно содержат щелочные добавки. Чтобы предотвратить их испарение, конверсию таких фракций необходимо проводить при более низких температурах, чем конверсию метана. Содержание никеля в катализаторах конверсии бензиновых фракций нефти может быть меньше. Как правило, катализаторы, обладающие наивысшей активностью, использовать нецелесообразно, так как с увеличением содержания никеля возрастает скорость отложения кокса, в связи с чем приходится увеличивать отношение пар/углеводород.

Таблица 10.2. Типичный процентный состав катализаторов конверсии с паром фирмы I.C.I. [4]

Компонент	Катализатор		
	57-1	46-1	54-2
NiO	32	21	18
CaO	14	11	15
SiO ₂	0,1	16	0,1
Al ₂ O ₃	54	32	67
MgO	—	13	—
K ₂ O	—	7	—

До конца пятидесятых годов не существовало катализаторов паровой конверсии бензиновых фракций перегонки нефти, обладающих хорошей устойчивостью к дезактивации вследствие образования кокса. Примерно в 1962 г. фирма British North Western Gas Board разработала катализатор для конверсии таких

фракций в бытовой газ. Этот катализатор содержит никель и оксид урана, нанесенные на корунд (природный α -оксид алюминия); типичный состав катализатора: 13,0 % Ni, 12,1 % U и 0,3 % K. Оксид урана устойчив к отравлению соединениями серы, имеет низкую поверхностную кислотность и промотирует диссоциацию молекул воды. В патентной литературе [8] указывается, что максимальная устойчивость к дезактивации вследствие отложения кокса наблюдается при отношении U/Ni около 0,7. Конверсия бензиновых фракций перегонки нефти в водород или синтез-газ проводится в более жестких условиях, чем получение бытового газа, и поэтому в этих целях используются не урановые катализаторы, а такие катализаторы, как 46-1 фирмы I.C.I. или RKNR фирмы Topsøe. В то же время урановые катализаторы применяются в промышленности для конверсии природного газа и легких углеводородов.

Как уже говорилось выше, состав катализаторов оказывает значительное влияние на процессы образования кокса. Хотя для конверсии бензиновых фракций нефти применяются промышленные катализаторы, не содержащие щелочных элементов первой группы, подробное изучение этого вопроса показало [9], что присутствие щелочных элементов в катализаторах весьма *желательно*. Катализатор 46-1 фирмы I.C.I. (табл. 10.2) содержит калий в виде калсилита $KAlSiO_4$, который, медленно реагируя с CO_2 , образует K_2CO_3 ; скорость испарения калия из такого катализатора вполне приемлема. Катализатор RKNR фирмы Topsøe содержит около 25 % Ni, нанесенного на активный оксид магния с добавкой 6 % Al. (Электронно-микроскопическая фотография этого катализатора приведена на рис. 5.7.) Содержащийся в обоих катализаторах калий (или магний) усиливает адсорбцию молекул воды. Некоторые катализаторы могут содержать в исходном состоянии сульфаты, которые в начале процесса превращаются в H_2S , выделяющийся в реакционные газы. Этот газ, если не принять специальных мер для его удаления, может отравить расположенные ниже по ходу потока слои катализатора, например катализатора конверсии CO.

Удельная поверхность катализаторов конверсии с паром составляет около 2—3 м²/г, а удельная поверхность находящегося в них металлического никеля — около 0,5 м²/г. Размер кристаллитов катализатора равен примерно 1 мкм. Такие катализаторы могут работать непрерывно от 1 до 3 лет. Для поддержания скорости реакции на постоянном уровне температуру конверсии по мере падения каталитической активности постепенно поднимают. В процессе эксплуатации конвертора на его стенках могут появиться «горячие зоны», образование которых вызвано локальным падением скорости целевой эндотермической реакции. Вследствие эндотермического характера реакции темпера-

тура стенок конвертора в обычных условиях поддерживается ниже температуры нагревающей его печи. Падение активности катализатора может быть вызвано образованием отложений кокса в его порах, что в конечном счете ведет к разрушению зерен катализатора и превращению их в пыль. Этот процесс является самоускоряющимся, так как возрастание температуры катализатора способствует отложению кокса, образующегося по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. Температура горячих зон может подняться до такого уровня, при котором уже дальнейшая эксплуатация конвертора становится невозможной из-за разрушения материала его стенок. Горячие зоны образуются обычно в средней части конвертора, где концентрация углеводородов и температура наиболее благоприятны для образования кокса.

Эксплуатация конвертора может стать также невозможной и из-за слишком большого перепада давления в нем, вызванного накоплением пыли. Образование пыли способствует в свою очередь отложению кокса. В некоторых случаях кокс можно удалить, обрабатывая катализатор водяным паром; обработанный паром катализатор после повторного восстановления можно вновь использовать в конверторе. При проведении плановых профилактических ремонтных работ на установке целесообразно заменить катализатор, даже если он работает еще удовлетворительно, так как такая замена позволит избежать непредвиденной остановки конвертора. Процедуры запуска конвертора и его остановки имеют ряд особенностей, так как при повышенных температурах слишком высокие концентрации углеводородов могут вызывать образование кокса, а высокие концентрации пара — реокисление катализатора.

При проведении конверсии с паром в промышленных условиях процесс в значительной степени лимитируется диффузией в порах катализатора, поэтому обычно стремятся применять небольшие частицы катализатора или придают его гранулам кольцеобразную форму. Между основной массой реакционной смеси и внешней поверхностью гранул катализатора наблюдаются значительные градиенты концентраций и температур, как аксиальные, так и радиальные. Таким образом, при проведении конверсии с паром в промышленных условиях достаточно трудно получить данные об истинной кинетике реакции. Ее скорость, по-видимому, приблизительно пропорциональна концентрации метана; возможно, что конверсия ингибируется до некоторой степени оксидом углерода и водородом [4]. В статье [10] представлены данные о скорости конверсии метана при 640°C и давлениях от 0,1 до 1,8 МПа на промышленном никелевом катализаторе (Girdler G-56B) и даны ссылки на более ранние ее исследования. Авторы [3] получили кинетическое выражение для скорости конверсии этана и представили данные по другим ре-

акциям на типичных катализаторах, а также проанализировали влияние на реакцию транспортных процессов.

Никелевые катализаторы очень легко отравляются соединениями серы, поэтому содержание последних в сырье должно быть снижено до 0,2—0,5 млн. д. Степень покрытия поверхности катализатора серой определяется отношением $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$. Насыщение никеля серой достигается при $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$, приблизительно равном 10^{-3} величины этого отношения для массивного соединения Ni_3S_2 в равновесных условиях. Этот пример показывает, что поверхностные соединения могут существовать в равновесных условиях даже в том случае, когда объемные твердые соединения не могут образовываться. Отравление серой обратимо: при полном удалении серы из исходного сырья поверхностный сульфид никеля вновь восстанавливается до элементного никеля.

10.1.4. ПРОЦЕССЫ КОНВЕРСИИ С ПАРОМ

Конверсия с паром была сначала, в 1926—1928 гг., освоена в Германии фирмой BASF, а затем, в 1930 г., и в США фирмой Standard Oil Co. of New Jersey (сейчас Exxon). Цель этих процессов — получение водорода, и проводились они при давлении несколько выше атмосферного. В пятидесятых годах в новых установках давление было увеличено до 0,4—1 МПа, в шестидесятых — примерно до 3 МПа (при получении аммиака). Повышенное давление не способствует превращению метана в моноксид углерода и водород, однако этот недостаток технологии компенсируется тем, что во вторичном конверторе процесс ведется при более высоких температурах. Подробные данные о других процессах конверсии можно найти в обзоре [4] и монографии [3], на которые мы часто ссылались выше.

При получении водорода, предназначенного для нефтеперерабатывающих заводов, сырье обычно сначала обессеривается, затем смешивается с паром и подается в конвертор. Образующиеся газообразные продукты пропускаются через дополнительные конверторы, в которых проводится низко- и высокотемпературная конверсия монооксида углерода. Диоксид углерода удаляют поглощением, а оставшееся незначительное количество оксидов углерода удаляют, превращая их в метан.

Если сырьем служат природный газ или отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов, содержащие преимущественно легкие углеводороды, концентрация сероорганических и других кислотных соединений может быть уменьшена ниже 60—80 об. млн. д. путем их поглощения органическими основаниями типа моноэтанолamina. После этого концентрацию серы можно уменьшить до менее чем 1 млн. д., адсорбируя серосодержащие

соединения при 20—50 °С активным углем, на который нанесены металлы. Такие адсорбенты легко регенерируются паром при 160 °С или выше. Эффективность поглощения серусодержащих соединений растворами органических оснований существенно зависит от природы этих соединений. Адсорбция активным углем также не для всех соединений одинакова; так, она менее эффективна для соединений с низкими температурами кипения, например H_2S и CO_2 . Ее эффективность уменьшается также и в присутствии высококипящих углеводородов.

Для удаления меркаптанов и других серусодержащих соединений могут применяться и другие, самые различные процессы. Так, меркаптаны окисляют воздухом до дисульфидов и поглощают каустической содой. Соединения серы можно также удалять, адсорбируя их на цеолитах. Каталитическое гидрообессеривание применяется обычно для очистки такого сырья, как бензиновые фракции нефти и высшие углеводороды, удалить из которых соединения серы поглощением или адсорбцией не представляется возможным. Различные соединения серы можно также удалять их адсорбцией оксидом цинка при повышенных температурах (этот способ обсуждается в разд. 9.8). Оксид цинка эффективен для большего числа различных соединений, чем активный уголь, однако его нельзя регенерировать; поэтому поглощение оксидом цинка является достаточно дорогим, за исключением тех случаев, когда содержание серы в сырье незначительно.

Для получения синтез-газа наряду с конверсией с паром применяется ряд других методов. В первых многотоннажных процессах синтеза аммиака и метанола синтез-газ получался реакцией кокса с водяным паром и воздухом. С этой целью водяной пар подавали на нагретый слой кокса, в результате чего образовывались водород и моноксид углерода. Поскольку эта реакция является эндотермической, температура слоя кокса постепенно уменьшалась, в связи с чем его периодически нагревали путем подачи воздуха, и цикл снова повторялся. Кокс использовался вместо угля, чтобы избежать образования смол и других нежелательных веществ. В 1910—1940 гг. сырьем служил в основном кокс, однако в 50-х годах его постепенно вытеснили природный газ (в США, где газ был дешев и доступен в больших количествах) и широкие бензиновые фракции перегонки нефти (в Европе, где нефть в это время стала дешевым топливом, заменившим уголь). В настоящее время изучается возможность использования для получения синтез-газа процессов парциального некаталитического окисления. Сырьем в этом случае служат углеродсодержащие вещества, плохо поддающиеся каталитическому окислению, например тяжелые углеводороды, уголь и другие твердые вещества. С этой целью кислород, водя-

ной пар и сырье обычно пропускают при высоких давлениях и температуре 1400—1600 °С через незаполненный реактор или же реактор с кипящим слоем. Образующийся при этом синтез-газ очищают.

10.2. СИНТЕЗ ФИШЕРА—ТРОПША

В начале двадцатых годов Фишер и сотрудники начали разработку катализаторов конверсии синтез-газа в моторное топливо, которая завершилась созданием катализаторов на основе железа или кобальта. Было построено девять заводов по переработке в моторное топливо синтез-газа, получаемого из угля, и перед началом второй мировой войны Германия, не имеющая своих источников нефти, могла производить около 2500 м³ моторного топлива в сутки. На всех установках использовался кобальтовый катализатор в реакторах с неподвижным слоем. В пятидесятых годах в США был разработан процесс получения бензина из дешевого природного газа в реакторе с кипящим слоем на катализаторе на основе железа. Однако окончательно наладить этот процесс так и не удалось, а с увеличением поставок дешевой нефти он стал экономически невыгодным.

В 1955 г. в ЮАР в Коалбруке вступил в эксплуатацию завод по получению широкого спектра веществ, в том числе моторного топлива. Процесс этот ведется в реакторах с неподвижным и кипящим слоем с использованием катализатора на основе железа. Общая производительность завода составляет примерно 800 м³ в сутки; принадлежит он государственной фирме SASOL (South African Synthetic Oil Limited). Более мощный завод SASOL-II производительностью около 8000 м³ в сутки предназначен в основном для получения бензина. В 1979 г. принято решение о строительстве третьего завода, производительность которого планируется равной производительности SASOL-II. На 1980 г. эти заводы в ЮАР являются единственными в мире, использующими процесс Фишера—Тропша. Они обеспечивают более половины всей потребности ЮАР в моторном топливе, которая располагает большими запасами угля и не имеет нефти.

Данные о процессе Фишера—Тропша, использовавшемся во время второй мировой войны для получения моторных топлив, приведены в книге [11]. Пихлер [12], долгое время бывший сотрудником Фишера, написал интересный исторический обзор, охватывающий период вплоть до 1950 г. Более современная информация, в том числе некоторые данные о процессе фирмы SASOL, содержится в книге [13]. Синтезу Фишера—Тропша посвящен также ряд обзоров [14—17], в последнем из которых большое внимание уделено влиянию серы.

Синтезом Фишера—Тропша обычно называют процесс получения углеводородов с большей молекулярной массой, чем у метана. Средняя молекулярная масса получаемых этим методом продуктов существенно зависит от состава катализатора, давления, температуры и даже типа реактора. На кобальтовых катализаторах получают в основном неразветвленные олефины и парафины, на железных — дополнительно образуется некоторое количество спиртов, кетонов и других кислородсодержащих продуктов, на никелевых — образуется преимущественно метан (см. разд. 10.6). При давлениях 10 МПа и выше на таких трудновосстанавливаемых оксидах, как оксид тория, образуются разветвленные насыщенные углеводороды.

Процесс фирмы SASOL проводится на железном катализаторе при давлении около 2,5 МПа в реакторе с неподвижным слоем (220—240°C, $H_2/CO \approx 1,8$) или в транспортном* реакторе (310—340°C, $H_2/CO \approx 6$). Для реакторов с неподвижным слоем катализаторы готовят осаждением гидроксида железа на силикагеле, а для транспортных реакторов — расплавлением оксида железа и добавок в электропечи при 1500°C и размолотом остывшего расплава в порошок [15]. Процесс плавления аналогичен используемому при приготовлении промышленных катализаторов синтеза аммиака. Приготовленные таким методом катализаторы обладают повышенным сопротивлением к истиранию. Температуры кипения продуктов, образующихся в транспортном реакторе, лежат преимущественно в интервале температур кипения компонентов бензина (углеводороды C_3 — C_{10}). В реакторе с неподвижным слоем образуется более широкий спектр углеводородов (от C_3 до твердых парафинов). В табл. 10.3 представлены данные по составу продуктов, образующихся в реакторах этих двух типов [15]. В процессе с неподвижным слоем большая часть образовавшихся парафинов имеет нормальное строение (79 %), а в процессе, проводимом в транспортном реакторе, нормальное строение имеют только около 55—60 % парафиновых углеводородов.

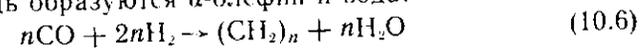
Синтез Фишера—Тропша является по своей сути процессом полимеризации (олигомеризации). Его механизм и природа образующихся промежуточных частиц все еще до конца не выяснены. На первой стадии процесса могут образовываться промежуточные частицы типа $M-CHON$. В результате взаимодействия с другими кислородсодержащими частицами или внедре-

* В транспортных реакторах мелкодисперсный катализатор и реагирующий газ одновременно движутся по вертикальному трубчатому реактору со скоростями, значительно более высокими, чем в реакторах с кипящим слоем катализатора. Транспортные реакторы в принципе предназначены для процессов каталитического крекинга газойлей (см. разд. 9.4).

Таблица 10.3. Состав жидкой фракции синтеза Фишера—Тропша на установке фирмы SASOL [15]

Фракция	Реактор с неподвижным слоем катализатора		Транспортный реактор	
	C_1 — C_{10}	C_{11} — C_{15}	C_1 — C_{10}	C_{11} — C_{15}
Олефины	50	40	70	60
Парафины	45	55	13	15
Кислородсодержащие соединения	5	5	12	10
Ароматические углеводороды	—	—	5	15

ния молекул CO по связи металл—углерод эти частицы могут расти. Десорбция образующихся при этом олигомерных частиц ограничивает их рост. Ясно, что при образовании углеводородов в первую очередь образуются *n*-олефин и вода:



n-Олефин может далее изомеризоваться во внутренний олефин, а любой изомер олефинов может гидрироваться в парафин. Высшие углеводороды могут подвергаться дальнейшим реакциям полимеризации или крекинга. Дioxid углерода образуется, по-видимому, в результате конверсии CO, а не за счет первичных реакций. Тем не менее образование CO_2 меняет отношение H_2/CO . Для отношений H_2/CO , лежащих в интервале от 1 до 3, реакция синтеза Фишера—Тропша имеет первый порядок по водороду и нулевой по монооксиду углерода.

Селективность железных катализаторов существенным образом зависит от промоторов. Добавки небольших количеств калия (например, до 1 %) способствуют образованию высокомолекулярных продуктов. По-видимому, щелочные металлы отдают электроны железу, что приводит к усилению связи металл—углерод и, следовательно, адсорбции CO и увеличению вероятности роста цепи на поверхности катализатора. Железные катализаторы очень чувствительны к серусодержащим соединениям; они отравляются даже следами серы.

10.3. КОНВЕРСИЯ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Каталитический вариант этой реакции (уравнение (10.3)) был развит в связи со следующим: при синтезе аммиака необходимо увеличить концентрацию водорода в синтез-газе и одно-

временно уменьшить до очень низкого уровня содержание монооксида углерода, который, как и диоксид углерода, отравляет катализаторы синтеза аммиака и большинство других металлических катализаторов гидрирования. Максимальные степени

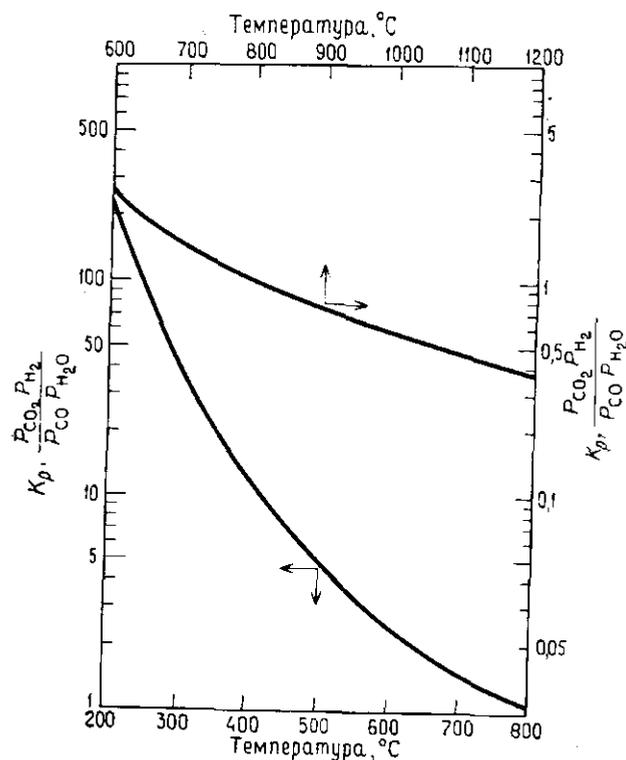


Рис. 10.3. Зависимость константы равновесия K_p конверсии монооксида углерода с водяным паром от температуры [4, р. 94].

превращения в этой реакции достигаются при низких температурах, так как реакция идет с небольшим выделением тепла. Давление не влияет на ход реакции. Зависимость константы равновесия реакции от температуры представлена на рис. 10.3 [4].

10.3.1. КАТАЛИЗАТОРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ

Уже свыше пятидесяти лет в качестве катализатора конверсии используется система, содержащая Fe_3O_4 (стабильная фаза в условиях реакции) с добавкой оксида хрома, действующего

как макроструктурный (текстурный) промотор. В типичном катализаторе содержится около 55 % Fe и 6 % Cr. При использовании этого катализатора в высокотемпературном реакторе, следовательно за которым включен в линию низкотемпературный реактор (см. ниже), содержащий катализатор, очень чувствительный даже к малым концентрациям соединений серы, содержание серы в катализаторе высокотемпературной конверсии доводится до очень низкого уровня, например менее 0,07 %. Катализатор не наносится на носитель; обычно он готовится осаждением с последующим формованием. Его гранулы имеют форму таблеток (размером, например, 6 × 6 мм) или колец (с внешним и внутренним диаметрами, например, 10 и 4 мм соответственно и высотой 8 мм). При приготовлении железо находится в виде оксида Fe_2O_3 , и уже в реакторе непосредственно перед использованием оно восстанавливается до Fe_3O_4 . Для того чтобы не разрушить катализатор в ходе восстановления, сопровождающегося выделением тепла, необходимо тщательно регулировать температуру; обычно в этих целях используют высокие концентрации водяного пара. Железный катализатор отравляется серой обратимо. Образование метана он не катализирует.

В зависимости от состава сырья и типа процесса, используемого для получения синтез-газа, состав газообразных продуктов, подаваемых в реактор конверсии монооксида углерода, может существенно меняться. Обычно после поглощения диоксида углерода в синтез-газ добавляют большой избыток водяного пара, а затем подают эту смесь в адиабатический конвертор, содержащий катализатор. Избыток водяного пара необходим для предотвращения восстановления Fe_3O_4 до металлического железа, которое может катализировать образование углерода из монооксида углерода. Для достижения необходимых скоростей температуру реакции поддерживают на уровне 325—350°C. Максимальная температура не превышает примерно 530—550°C. Увеличение температуры по слою катализатора существенно зависит от состава сырья. Давление, определяемое в первую очередь технологическими особенностями проведения процесса, а не самой каталитической реакцией, может достигать 3 МПа и более. С повышением давления возрастает скорость реакции, что позволяет вести процесс в реакторе меньшего объема. Время контакта составляет обычно от 3 до 9 с (рассчитано для влажного газа при стандартных условиях); при высоких давлениях оно может снижаться до 1 с и менее. Обычно катализатор может работать несколько лет, однако при повышенных давлениях время его работы несколько сокращается.

Подробные данные о скорости конверсии монооксида углерода на высокотемпературном катализаторе при атмосферном

и более высоких давлениях приведены в монографии [19]. Интересная информация, особенно о таких процедурах, как восстановление катализатора, его загрузка в реактор и остановка реактора, содержится также в монографии [20]. Активированный катализатор пирофорен. Если подвергнутый действию воздуха катализатор восстанавливается и используется повторно, его необходимо стабилизировать путем окисления его поверхности в потоке инертного газа, содержащего небольшое количество кислорода.

10.3.2. КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ

При проведении конверсии на описанном выше железном катализаторе равновесные концентрации монооксида углерода при используемых температурах довольно значительны; так, в расчете на сухой газ они достигают 3 мол.%. В первых вариантах процесса монооксид углерода поглощали вместе с диоксидом расторами солей меди, например водным раствором формиата меди и аммония. Процесс очистки от следов монооксида углерода был значительно улучшен с развитием низкотемпературного процесса его конверсии, который впервые начал использоваться в промышленности в 1962 г. В этом процессе газы, выходящие из первого конвертора, охлаждаются (обычно водой, что позволяет получить дополнительное количество пара), а затем подаются во второй конвертор, в котором осуществляется дальнейшая конверсия СО на катализаторе, содержащем медь и оксиды цинка и алюминия. Этот катализатор аналогичен катализатору синтеза метанола (разд. 10.4.2). В условиях реакции металлическая медь и оксид цинка стабильны; катализатор активен вплоть до таких низких температур, как 200°C. Активной фазой в нем является металлическая медь, а роль оксида цинка в основном заключается в защите меди от отравляющего действия соединений серы, т. е. оксид цинка «поглощает» следы серосодержащих соединений, взаимодействуя с ними. В низкотемпературном катализаторе оксид цинка служит также носителем для меди. Этот катализатор более чувствителен к дезактивации в результате спекания, чем высокотемпературный катализатор, так как медь имеет относительно низкую температуру плавления. Максимальная рабочая температура не превышает обычно 250°C. Увеличение температуры по реактору составляет около 15°C, время контакта (рассчитанное на мокрый газ при стандартных условиях) — около 1 с.

Типичный низкотемпературный катализатор, например катализатор 52-1 фирмы I.C.I., содержит перед восстановлением 30 % CuO, 45 % ZnO и 13 % Al₂O₃. Некоторые промышленные

катализаторы содержат вместо оксида алюминия оксид хрома. Если содержание серы в сырье невелико, катализатор обычно может работать 1—2 года. В промышленных условиях катализатор Cu-ZnO-Al₂O₃ работает при давлении 1,3 МПа. При температурах выше 200°C наблюдается диффузионное торможение реакции.

Активность и стабильность низкотемпературного катализатора существенным образом зависят от метода его приготовления [12]. Если осаждение ведется в щелочных условиях, в первую очередь осаждается цинксоодержащее соединение, а затем медьсоодержащее. При осаждении в кислотных условиях цинксоодержащее соединение осаждается в последнюю очередь. Такой катализатор содержит кристаллиты большего размера, что приводит к понижению его активности и уменьшению срока работы. Чтобы стабильность и активность катализатора были максимальными, микрокристаллиты меди должны быть предельно малы и должны быть отделены друг от друга оксидами цинка или алюминия, которые также должны быть высокодисперсными. В промышленных катализаторах диаметр исходного кристаллита меди обычно составляет около 4 нм, а после 6 мес. работы он увеличивается до 8 нм [22]. Восстановление оксида меди в металлическую медь сопровождается интенсивным выделением тепла, и его необходимо проводить довольно осторожно, чтобы температура не превысила 220—230°C, иначе произойдет спекание катализатора. Отработавший катализатор пирофорен, и его выгрузку из реактора необходимо проводить в инертной атмосфере, например в азоте, после чего катализатор следует обработать водой.

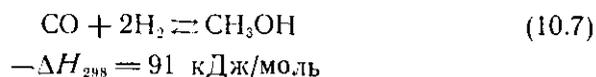
Низкотемпературные катализаторы отравляются соединениями серы и хлора при концентрации последних порядка 1 млн. д. Однако соединения серы реагируют в первую очередь с оксидом цинка, образуя сульфид цинка, и в результате медь остается активной. Хлорсоодержащие соединения дезактивируют катализатор, ускоряя спекание меди вследствие образования легко испаряемых хлоридов меди и цинка. Детальные исследования низкотемпературных катализаторов, отравляющего действия на них примесей и кинетики реакции приведены в [21]. Использование низкотемпературного катализатора позволило уменьшить содержание монооксида углерода в выходящих из конвертора газах до 0,2—0,4 мол.%. Дальнейшее уменьшение его концентрации осуществляют с помощью реакции каталитического метанирования (разд. 10.6). В настоящее время поглощение оксидов углерода растворами меди в промышленности практически не применяется.

Более подробные данные о процессе, в том числе и о его кинетике, содержатся в работах [23—25]. В некоторых случаях

конверсию монооксида углерода требуется проводить в присутствии значительных количеств серусодержащих соединений, которые, как говорилось выше, быстро отравляют медноциникковый катализатор. При этом можно воспользоваться сульфидированным кобальтмолибденовым катализатором, нанесенным на носитель, устойчивый к действию водяного пара при высоких температурах. При этом сероорганические соединения превращаются в сероводород, и их можно затем поглотить вместе с диоксидом углерода.

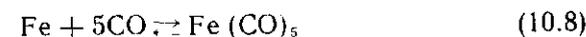
10.4. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

Метанол синтезируется из водорода и монооксида углерода по реакции



Впервые в промышленном масштабе процесс получения метанола был освоен в Германии в 1923 г. фирмой BASF. Процесс осуществлялся на катализаторе $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$. Первые работы по синтезу метанола были тесно связаны с исследованиями катализаторов конверсии синтез-газа в синтетическое топливо, например синтезом Фишера—Тропша, и с процессом синтеза аммиака. Синтез метанола и аммиака проводится в практически аналогичных специфических установках, позволяющих вести реакцию при высоких температурах и давлениях. Синтез метанола подобен таким реакциям, как окисление диоксида серы в триоксид или конверсия монооксида углерода, в которых степень превращения определяется в первую очередь термодинамическим равновесием. Поскольку эти реакции экзотермичны, максимальные равновесные концентрации достигаются при низких температурах. Особенно жестки термодинамические ограничения при получении метанола и аммиака. Реактор работает в очень узком температурном интервале, определяемом, с одной стороны, невысокой активностью катализаторов при низких температурах, а с другой — неблагоприятным термодинамическим равновесием при высоких температурах. Для достижения приемлемых степеней превращения в синтезе метанола, как и в синтезе аммиака, необходимы высокие давления. В то же время, если при синтезе аммиака побочные продукты практически не образуются, то при синтезе метанола из смеси водорода и монооксида углерода может образоваться целый ряд различных, термодинамически более стабильных по сравнению с метанолом продуктов (табл. 10.1). Поэтому катализаторы синтеза метанола должны быть и высокоактивны и высокоселективны.

Для прямого получения относительно чистого метанола необходимо тщательно готовить катализатор и избегать его загрязнения. Металлические железо и никель являются хорошими катализаторами образования метана, и поэтому эти металлы не должны контактировать в условиях реакции с синтез-газом. Обычно стальная оболочка реактора покрывается изнутри медью, хотя внутреннее покрытие можно выполнить также из нержавеющей стали, содержащей 18 % Cr и 8 % Ni. Железо может переноситься в установку из одной ее части в другую в результате процесса образования карбонила железа по обратной реакции



Реакция образования карбонила железа является экзотермичной, и поэтому ей способствуют пониженные температуры. Образовавшийся в верхнем теплообменнике карбонил разлагается в реакторе, где температура выше, и в результате на поверхности катализатора появляются отложения металлического железа.

10.4.1. ПРОЦЕСС, ПРОВОДИМЫЙ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Катализатор синтеза метанола при высоком давлении получают смешением триоксида хрома с оксидом цинка в присутствии воды. Образующиеся при этом гидрооксохроматы цинка разлагаются затем при нагревании на воздухе в бихроматы цинка и восстанавливаются водородом или синтез-газом. Активным компонентом в катализаторе является, по-видимому, оксид цинка. В то же время оксид хрома скорее всего служит в первую очередь макроструктурным (текстурным) промотором, уменьшающим спекание оксида цинка, который в отсутствие других компонентов также является хорошим катализатором в исходном состоянии, однако быстро теряет свою активность, что вызывается, как показал рентгеноструктурный анализ, образованием больших кристаллов. Согласно данным работы [26], в промышленных катализаторах оксид хрома находится в форме хромита цинка, а остальная часть катализатора представляет собой избыток оксида цинка. Авторы [27] утверждают, что образуется неупорядоченная шпинель хромита цинка (она может быть записана в виде $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), содержащая некоторое количество внедренного оксида цинка. Сам хромит цинка, по-видимому, не является активным катализатором синтеза метанола. Этот вывод подтверждается тем, что энергия активации реакции на ZnO и на $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ практически одинакова.

Даже на самых селективных промышленных катализаторах $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ образуются небольшие количества метана и димети-

лового эфира (последний, по-видимому, в результате дегидратации метанола). Образуются также следовые количества высших спиртов и ряда других веществ. Восстановление катализаторов на стадии их приготовления сопровождается выделением большого количества тепла, и поэтому при проведении его непосредственно в реакторе необходимо тщательно контролировать температуру. Довольно часто катализатор до его помещения в реактор восстанавливают и стабилизируют. В статье [27] представлены кинетические данные о процессе восстановления катализаторов в интервале температур от 309 до 338 °С и приведены данные о структурных изменениях, происходящих при этом. В этой же статье имеется хороший обзор первых работ, посвященных приготовлению катализаторов.

Реакторы синтеза метанола при высоком давлении обычно содержат несколько, например четыре-пять, неподвижных слоев катализатора, работающих в адиабатическом режиме. Между слоями реакционная смесь охлаждается или с помощью водных теплообменников, или непосредственно путем введения дополнительных порций синтез-газа. Давление обычно составляет от 24 до 30 МПа, а температура от 350 до 400 °С. Адиабатический подъем температуры по каждому слою равен примерно 20—25 °С. Скорость синтеза метанола сильно уменьшается с увеличением степени превращения, что обусловлено как ее ингибированием адсорбцией метанола на катализаторе (разд. 10.4.3), так и приближением реакции к термодинамическому равновесию. Поэтому реакционная смесь на выходе из последнего слоя катализатора содержит только около 3 % метанола. Метанол затем конденсируется и выводится из реакционной смеси, которая вновь подается в реактор. Рециркулирующая смесь может содержать также инертные газы. Так, в одном из типичных промышленных процессов синтеза метанола [28] рециркулирующий газ содержит от 8 до 14 % метана и около 6—8 % азота.

На рис. 10.4 показана типичная конструкция реактора. Мольное отношение H_2/CO в смеси исходных реагентов и рециркулирующего газа обычно значительно превышает стехиометрическое. Оно может лежать, например, в интервале от 6 до 10. Желательно также присутствие в реакционной смеси небольших количеств CO_2 (от 0,6 до 3,7 %). Некоторый избыток H_2 и CO_2 повышает теплоемкость системы, что способствует поддержанию изотермического режима, а это весьма желательно. Диоксид углерода может реагировать также с водородом по реакции, обратной реакции конверсии монооксида углерода водяным паром, и, поскольку эта реакция эндотермическая, она также сопровождается поглощением тепла, выделяемого в ходе синтеза метанола. Кроме того, диоксид углерода может уменьшать отравление катализатора соединениями серы и благодаря реакции

обратной реакции конверсии монооксида углерода увеличивать мольное отношение H_2/CO . CO_2 и H_2O могут также переводить поверхностный ZnS в исходный ZnO . Высокое содержание водорода увеличивает теплопроводность реакционной смеси и, следовательно, препятствует локальным перегревам катализатора, которые могут существенным образом уменьшить образование метанола из-за приближения к термодинамическому равновесию и увеличить образование метана (особенно в присутствии металлических железа и никеля). Возможность контролировать температуру реактора, обеспечиваемая добавками CO_2 и избытком H_2 , позволяет также ограничить образование метана, которое сопровождается выделением тепла и может привести к выходу процесса из-под контроля.

Катализаторы обычно изготавливаются в форме таблеток размером 6×6 мм или колец с внешним диаметром 10 мм, внутренним 4 мм и высотой 8 мм. При проведении процесса наблюдаются несильно выраженные явления диффузионного торможения. Перепад давления по слоям катализатора довольно значителен, и поэтому затраты на создание избыточного давления могут оказаться существенными. Уменьшение размера таблеток приводит к увеличению скорости реакции на единичный объем реактора, однако увеличивает перепад давлений и тем самым стоимость затрат на сжатие реакционной смеси.

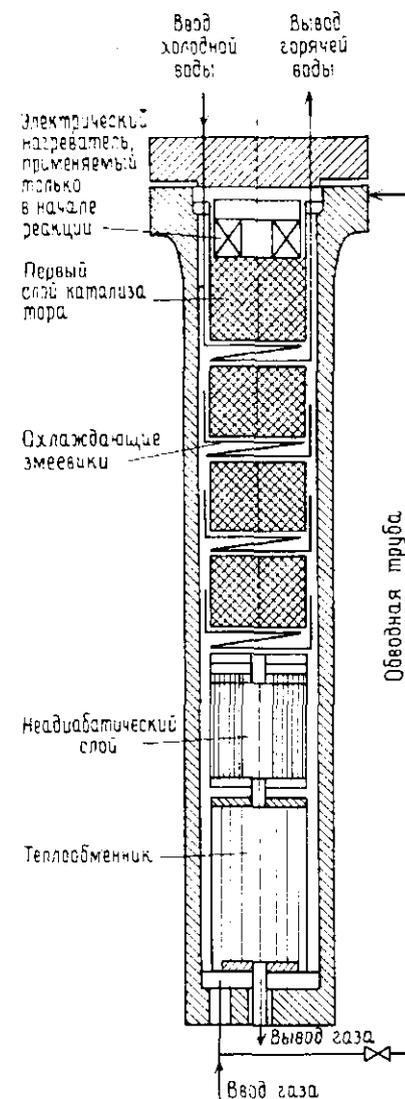


Рис. 10.4. Реактор синтеза метанола при высоком давлении (с разрешения Ind. and Eng. Chem. Copyright by Am. Chem. Soc.) [28].

Время контакта, рассчитанное при стандартных условиях, составляет обычно 0,1—0,2 с. В указанных условиях катализатор может непрерывно работать около 2 лет.

10.1.2. ПРОЦЕСС, ПРОВОДИМЫЙ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

Более активный катализатор, чем рассмотренный выше цинк-хромовый, можно приготовить на основе меди и цинка с использованием в качестве текстурного промотора оксидов хрома или алюминия. Этот катализатор может работать при давлениях от 5 до 10 МПа и температурах от 240 до 260°C. Относительно недавние исследования [29] показывают, что активной фазой такого катализатора является твердый раствор Cu^+ в ZnO и что выход метанола возрастает при наличии в синтез-газе CO_2 , H_2O и O_2 . Если все они отсутствуют в синтез-газе, катализатор постепенно теряет свою активность, так как фаза Cu^+-ZnO , по-видимому, при этом восстанавливается в неактивную металлическую медь. Ее образование является необратимым процессом. Тот факт, что медь оказывает в первую очередь химическое, а не физическое влияние, подтверждается также тем, что энергия активации реакции синтеза метанола на этих катализаторах значительно меньше, чем на катализаторах $\text{Zn}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. В статье [29] суммированы патентные данные о составе 14 катализаторов $\text{CuO}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и технологических условиях их эксплуатации. Отметим, что состав катализаторов синтеза метанола аналогичен составу катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода (разд. 10.3.2).

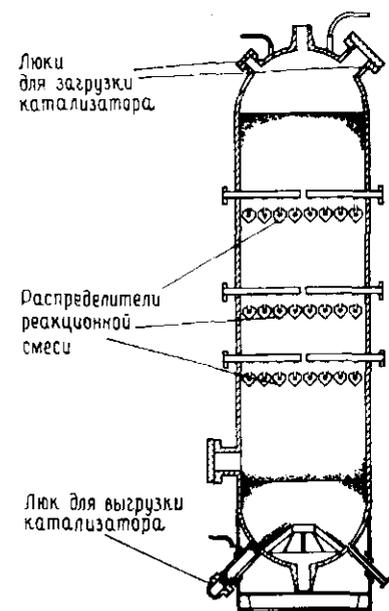


Рис. 10.5. Реактор синтеза метанола с охлаждением путем ввода дополнительной порции реакционной смеси (с разрешения фирмы I. C. I.).

Катализатор Cu^+-ZnO более чувствителен к различным отвлекающим примесям, таким, как сера (сульфид меди значительно более термодинамически стабилен по сравнению с сульфидом цинка), и легче спекается, поэтому время его работы значительно меньше, чем у цинкхромового катализатора. В результате его используют в реакторах такой конструкции, в которых можно легко и быстро осуществлять замену катализатора. Например, в процессе фирмы Lurgi используется кожухотрубчатый реактор, охлаждаемый кипящей водой, находящейся под давлением около 4—4,5 МПа [30]. Процесс ведется при температуре 250—265°C и давлении 4—5,5 МПа. В реакторе такой конструкции температурный перепад по слою катализатора составляет менее 10°C. Соотношение рециркулирующего газа и свежего синтез-газа равно 5:1. Выходящий из реактора газ содержит от 4 до 6,5 об. % метанола.

В процессе фирмы I. C. I. используется только один слой неподвижного катализатора, а охлаждение осуществляется путем ввода холодной реакционной смеси с помощью специально сконструированных «лепешечных» распределителей, позволяющих получить хорошее перемешивание газа и не препятствующих выгрузке и загрузке катализатора. Конструкция такого реактора схематически представлена на рис. 10.5. Синтез метанола при низком давлении хорошо сочетается с получением синтез-газа путем окисления, так как последний можно проводить при таком же давлении. Это делает ненужным дополнительное сжатие реакционной смеси. При постройке новых установок в настоящее время, как правило, отдают предпочтение синтезу при низком давлении.

В процессе фирмы I. C. I. используется только один слой неподвижного катализатора, а охлаждение осуществляется путем ввода холодной реакционной смеси с помощью специально сконструированных «лепешечных» распределителей, позволяющих получить хорошее перемешивание газа и не препятствующих выгрузке и загрузке катализатора. Конструкция такого реактора схематически представлена на рис. 10.5. Синтез метанола при низком давлении хорошо сочетается с получением синтез-газа путем окисления, так как последний можно проводить при таком же давлении. Это делает ненужным дополнительное сжатие реакционной смеси. При постройке новых установок в настоящее время, как правило, отдают предпочтение синтезу при низком давлении.

10.4.3. КИНЕТИКА

Натта и сотрудники [31] изучали кинетику синтеза метанола на $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (отношение 89:11) и $\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (отношение 50:25:25), используя специально разработанный лабораторный реактор. Для условий, типичных для промышленных установок, они вывели кинетическое выражение для скорости реакции в интервале температур от 330 до 390°C, которым пользуются при конструировании промышленных реакторов. Кинетические исследования такого типа особенно трудны, так как в них необходимо исследовать быструю экзотермическую реакцию при высоких давлениях. Кинетическое выражение, полученное Натта, имеет следующий вид:

$$r = \frac{f_{\text{CO}}^2 - (f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{\text{eq}})}{(A + Bf_{\text{CO}} + Cf_{\text{H}_2} + Df_{\text{CH}_3\text{OH}})^2} \quad (10.9)$$

где f — фугитивности компонентов реакционной смеси (произведение коэффициента активности на давление), а A , B , C и D — параметры, зависящие от температуры. Уравнение (10.9) выведено в рамках механизма Ленгмюра—Хиншельвуда, в котором предполагается, что реакция является тримолекулярной

и представляет собой взаимодействие двух адсорбированных молекул N_2 и одной молекулы CO . Предположение о бимолекулярной поверхностной реакции, кажущееся априори более вероятным, ведет к кинетическому выражению, не удовлетворяющему экспериментальным данным.

Параметры B , C и D пропорциональны константам адсорбционного равновесия K_{CO} , K_{N_2} и K_{CH_3OH} соответственно, вводимым при рассмотрении механизма Ленгмюра—Хиншельвуда, и уменьшаются в соответствии с теорией при увеличении температуры. Их величины уменьшаются в следующем порядке: $K_{CH_3OH} > K_{CO} > K_{N_2}$, что указывает на сильное ингибирующее действие метанола. Кроме того, ясно, что максимальная скорость реакции будет достигаться при отношении N_2/CO больше стехиометрического.

Авторы работы [28] модифицировали выражение (10.9), введя в него новый член $-f_{CO_2}$. Сравнение результатов расчетов по модифицированному выражению с экспериментальными данными, получаемыми в промышленном реакторе на катализаторе $ZnO-Cr_2O_3$, позволило сделать вывод, что реакция конверсии монооксида углерода с водяным паром в условиях процесса быстро достигает термодинамического равновесия. Адсорбционные константы компонентов реакционной смеси различным образом зависят от температуры, и поэтому кажущаяся энергия активации реакции зависит от состава реакционной смеси. Для ZnO — активного, но не стабильного катализатора и $ZnO-Cr_2O_3$ кажущаяся энергия активации равна приблизительно 125 кДж/моль, а для $CuO-ZnO/Cr_2O_3$ — около 75 кДж/моль. В работе [31] приведены численные значения выражения (10.9), полученные из двух различных типов катализаторов, и детально обсуждены кинетика синтеза метанола и влияние на нее состава катализатора. В обзоре [32] основное внимание уделено промышленным процессам, а в обзоре [33] проведено обсуждение большого числа опубликованных в литературе кинетических выражений для скорости этой реакции.

10.5. СИНТЕЗ АММИАКА

Успех в создании процесса синтеза аммиака как метода фиксации азота явился значительной вехой в истории развития каталитических процессов. В период с 1820 по 1900 г. предпринималось множество тщетных попыток, используя в качестве катализаторов платину и другие вещества, осуществить реакцию



$$-\Delta H_{500^\circ C} = 109 \text{ кДж/моль}$$

Неудачи объясняются в основном тем, что в это время теория термодинамического равновесия находилась в зачаточном состоянии, и поэтому при проведении реакции давление и температура выбирались во многих случаях крайне неблагоприятно.

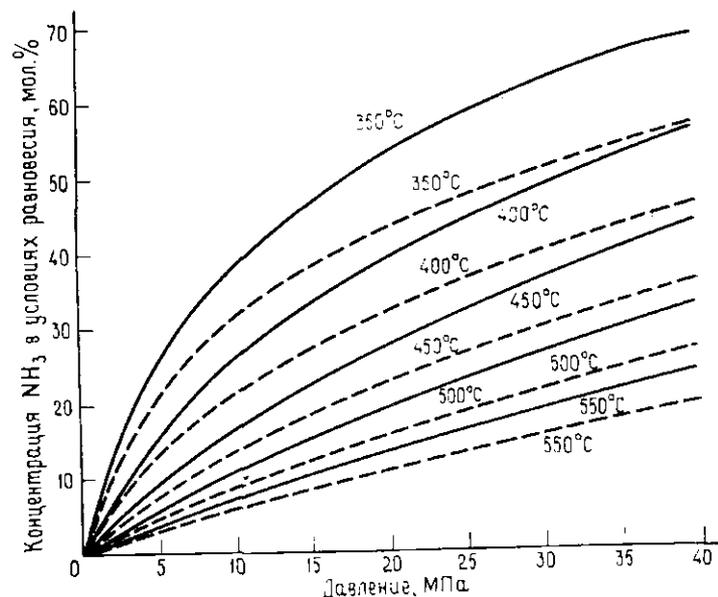


Рис. 10.6. Зависимость равновесной концентрации аммиака от давления, температуры и наличия инертного газа [34]. — $H/N=3:1$; - - - $H/N=3:1, 7\% CH_4$ и $3\% Ar$.

ными для ее протекания. В начале XX в. вопросы термодинамического равновесия в газах, особенно в системе азот, водород и аммиак, привлекли серьезное внимание специалистов в области физической химии. Исследования разложения и образования аммиака при повышенных давлениях, выполненные на количественном уровне Оствальдом, Нернстом и Габером в 1904—1907 гг., впервые привели к ясному пониманию соотношения равновесных концентраций компонентов в этой системе. На рис. 10.6 представлена зависимость равновесной концентрации аммиака от давления и температуры для чистой стехиометрической смеси и смеси, содержащей 10% инертного газа [34]. В первых исследованиях синтеза аммиака применялись такие катализаторы, как платиновая фольга, осмий, дисперсное железо или электролитически нанесенный марганец. Однако

промышленного производства необходим был активный и менее чувствительный к различным факторам катализатор.

С этой целью Митташ, работавший в фирме Badische Anilin und Soda Fabrik, изучил более 8000 различных сложных систем. В результате постепенно выяснилось, что даже следы мышьяка, фосфора и серы отравляют катализаторы, и поэтому содержание этих элементов должно быть минимальным. В результате этих исследований был разработан промотированный железный катализатор. Этот катализатор, в который наряду с предложенным Митташем промотором (или вместо него) введены другие промоторы, повсеместно используется и в настоящее время. Монопромоторированный катализатор содержит оксид алюминия, играющий роль текстурного промотора. Бипромоторированный катализатор содержит, кроме того, и K_2O , а трипромоторированный — еще и CaO . Кроме того, катализаторы могут содержать MgO и другие добавки. Все применяемые в настоящее время катализаторы являются многокомпонентными.

Обычно катализаторы получают, добавляя в расплав магнетитовой руды (например, при $1500^\circ C$) промоторы. Далее расплав разливают по формам, охлаждают, дробят, просеивают и отбирают соответствующие фракции. Магнетит Fe_3O_4 восстанавливается легче, чем Fe_2O_3 , а оптимальная активность достигается при использовании исходных соединений железа с отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} , приблизительно таким же, как в магнетите. Поскольку мелкодисперсное железо пирофорно, катализатор восстанавливают до металлического состояния непосредственно в реакторе. Восстановление необходимо проводить при возможно более низких температуре и парциальном давлении паров воды (образующейся при восстановлении); это позволит свести к минимуму рост кристаллов железа и тем самым увеличить каталитическую активность. Обычно на этот процесс уходит несколько дней. Иногда, чтобы сократить этот срок, проводят предварительное восстановление катализаторов. Поверхность такого катализатора слегка окисляют, чтобы он не был пирофорным, так как это затруднит поставку катализатора на аммиачные заводы.

Магнетит Fe_3O_4 имеет структуру шпинели $Fe^{II}[Fe^{III}_2O_4]$. В процессе плавления некоторые промоторы растворяются в магнетите, например Al^{3+} замещает Fe^{3+} , а Mg^{2+} замещает Fe^{2+} . При восстановлении магнетита образуется пористая структура; растворенные Al_2O_3 и MgO выходят из него и образуют очень мелкие микрокристаллиты на поверхности кристаллов железа, разделяющие кристаллы железа, и тем самым действуют как текстурные промоторы. Эти выводы были сделаны на основании электронно-микроскопических исследований. Они

подтверждаются также сравнением общей удельной поверхности катализаторов (например, полученной по методу БЭТ) с удельной поверхностью металлического железа (полученной по хемосорбции) в восстановленных катализаторах, которое показывает, что, хотя содержание оксида алюминия в этих катализаторах составляет обычно только около 2%, его удельная поверхность равна одной трети (и даже больше) общей удельной поверхности. Таким образом, одной из функций промоторов, растворенных в структуре магнетита, является сведение к минимуму спекания железа как в процессе его восстановления, так и в ходе синтеза аммиака. В то же время K_2O не является текстурным промотором, так как в отсутствие оксида алюминия он не предотвращает спекания железа. Однако K_2O меняет хемосорбционные свойства катализатора по отношению к водороду и кинетику реакции. В отсутствие других промоторов скорость синтеза аммиака при введении K_2O уменьшается. Механизм его действия до конца еще не выяснен, однако установлено, что он способствует освобождению поверхности железа от групп NH , NH_2 и NH_3 , которые при высоких давлениях могут оказывать ингибирующее действие.

Влияние CaO является сложным. Его основная функция заключается, по-видимому, в повышении устойчивости катализатора к спеканию при повышенных температурах в ходе реакции. В катализаторах могут происходить разнообразные реакции между самими промоторами или между промоторами и примесями, содержащимися в железной руде, а также между всеми этими веществами и следовыми количествами ингибиторов, содержащимися в реакционной смеси. Поскольку промоторы занимают значительную часть поверхности восстановленных катализаторов, максимальная удельная поверхность железа достигается при относительно небольших содержаниях промоторов. Оптимальный состав катализаторов зависит от условий проведения реакции; причем оптимальный с точки зрения активности состав катализатора может быть не оптимальным с точки зрения его стабильности. Иногда в низкотемпературную зону реактора загружают более активный катализатор, а в высокотемпературную — более стабильный. Подробное обсуждение методов приготовления катализаторов синтеза аммиака и влияния на их свойства промоторов проведено в [35].

В табл. 10.4 приведен интервал составов пяти применяемых в последнее время промышленных катализаторов в невосстановленном состоянии (второй столбец) и двух из них, подвергнутых предварительному восстановлению (третий столбец). Состав большого числа катализаторов, выпускавшихся в 1964—1966 гг., приведен в статье [35]. Некоторые соединения, присутствующие в катализаторах в очень небольших количествах,

Таблица 10.4. Химический состав промышленных катализаторов синтеза аммиака [36]^a

Компонент	Невосстановленные катализаторы, %	Восстановленные катализаторы, %
Fe ₂ O ₃	57,5—70,5	1,1—1,7
FeO	33,9—24,2	14,3—14,6
Fe	0—0,54	79,7—81,6
Al ₂ O ₃	2,5—3,1	1,5—2,1
CaO	1,8—3,9	0,1—0,2
SiO ₂	0,16—0,70	0,3—0,7
MgO	0,03—0,3	0,3—0,6
K ₂ O	0,44—0,65	0,1—0,5
Общее содержание промоторов, %	5,5—7,9	3,7—4,1
Пористость, %	1,8—4,4	40—45

^a С разрешения Ind. and Eng. Chem., Process Design and Development. Copyright by the Am. Chem. Soc.

могут оказывать значительное влияние на свойства последних. К числу таких соединений относится, например, оксид кремния; он может входить в состав магнетитовой руды, а в некоторых случаях его добавляют специально. Активность катализаторов зависит не только от способа их восстановления и элементного состава, но и до некоторой степени от характеристик руды, используемой для приготовления. Особенности процессов смешивания, плавления и охлаждения расплава могут быть также достаточно важны.

Готовый катализатор имеет вид гранул размером от 2 до 10 мм и более. На гранулах больших размеров наблюдается диффузионное торможение реакции. Наружные слои больших гранул могут быть менее активны из-за их необратимого отравления парами воды, выделяющимися при восстановлении железа внутри гранулы. Гранулы меньших размеров позволяют получить более высокие факторы эффективности реакции (гл. 11), однако в слое таких гранул перепад давления на единицу длины слоя катализатора больше, что увеличивает энергетические затраты на проведение процесса. Оптимальный размер гранул катализатора для горизонтальных конверторов и конверторов с радиальным потоком равен приблизительно 2 мм, для традиционных конверторов с аксиальным потоком он составляет от 6 до 10 мм, а в некоторых случаях используются гранулы размером от 12 до 21 мм. На рис. 4.10 показаны гранулы

промышленных катализаторов всех перечисленных размеров. Удельная поверхность катализаторов в восстановленном состоянии обычно составляет 10—20 м²/г. Существенная ее часть относится к поверхности промоторов. Однако даже определенную отдельно, по хемосорбции, поверхность железа нельзя непосредственно связать с активностью катализатора из-за сложного влияния на нее промоторов.

Для достижения значительных степеней превращения и приемлемых скоростей реакции необходимы давления от 15 до 30 МПа и минимальные температуры около 430—480°C. Необходимо также тщательная очистка азота и водорода. Пары воды и оксиды углерода отравляют катализатор. Если они присутствуют в небольших количествах, этот эффект обратим: их удаление из газовой среды приводит к возрастанию активности. Однако возможна рекристаллизация железа в катализаторе, в результате которой эффективная поверхность, а следовательно, и активность катализатора снижаются. Большинство соединений серы вызывает сильное и необратимое отравление, и поэтому их содержание должно быть сведено до минимума. Обычно в промышленных условиях катализатор работает в течение 5—8 лет, прежде чем его активность упадет настолько, что он будет подлежать замене.

10.5.1. РЕАКТОРЫ

Для синтеза аммиака разработаны и используются самые разнообразные реакторы (конверторы). Поскольку реакция является экзотермической и идет с уменьшением объема участвующих в ней газообразных веществ, максимальная степень превращения при равновесии достигается при высоком давлении и низкой температуре. Как и при синтезе метанола, перепад температур по слою катализатора не должен быть слишком большим, так как при низких температурах скорость реакции падает, а при слишком высоких на степень превращения влияют термодинамические ограничения. Обычно максимальная температура катализатора не превышает 500°C; при такой температуре скорость падения активности катализатора во времени невелика. Выходящие из конвертора реакционные газы содержат, как правило, от 12 до 14 % аммиака. Он затем конденсируется, а оставшиеся газы вновь направляются в цикл. Высокая степень очистки реакционных газов от аммиака экономически невыгодна, и поэтому в поступающих в конвертор газах содержится обычно около 4 % аммиака.

В реакторе наиболее распространенной конструкции имеется несколько последовательно расположенных слоев катализатора, а охлаждение осуществляется подачей холодного син-

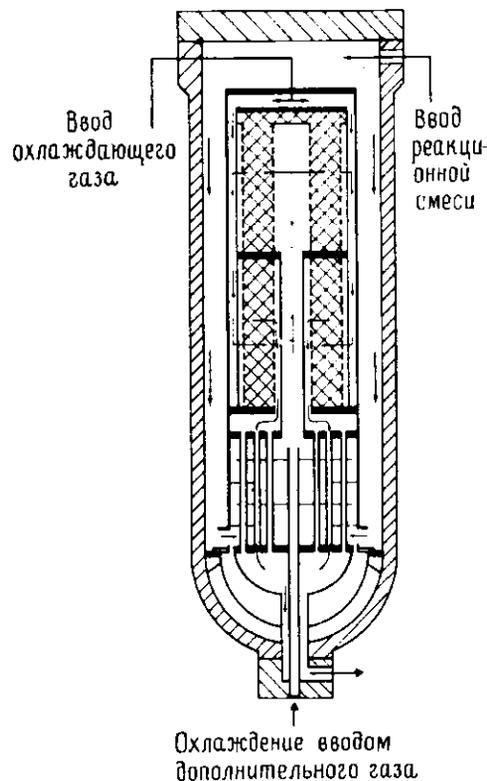
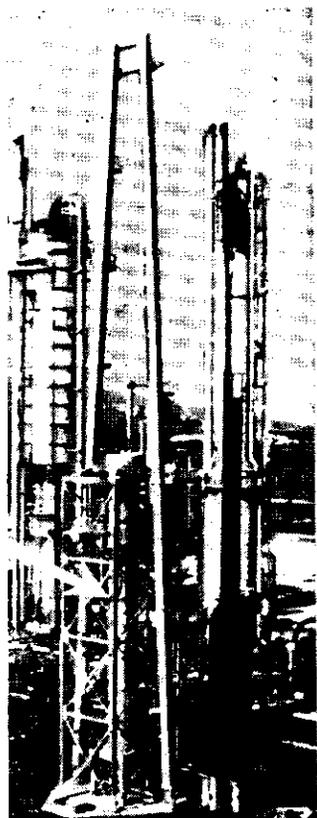


Рис. 10.7. Схема конструкции конвертора синтеза аммиака с радиальным направлением потока фирмы Haldor-Topsøe и его фотография (с разрешения фирмы Haldor-Topsøe A/S).



тез-газа. Такой реактор подобен используемому при синтезе метанола (рис. 10.4). Его конструктивные особенности обусловлены в основном использованием высоких давлений как на входе в реактор, так и на выходе из него. Чтобы избежать возможного при высоких температурах и давлениях обезуглероживания конструкционных материалов (водородная хрупкость), между кожухом конвертора и контейнерами, содержащими катализатор, пропускают холодный синтез-газ.

Синтез аммиака осуществляют также и в реакторах с радиальным направлением потока. В этих реакторах толщина слоя катализатора меньше, поэтому в них можно использовать гранулы меньших размеров, например от 1,5 до 3 мм. В резуль-

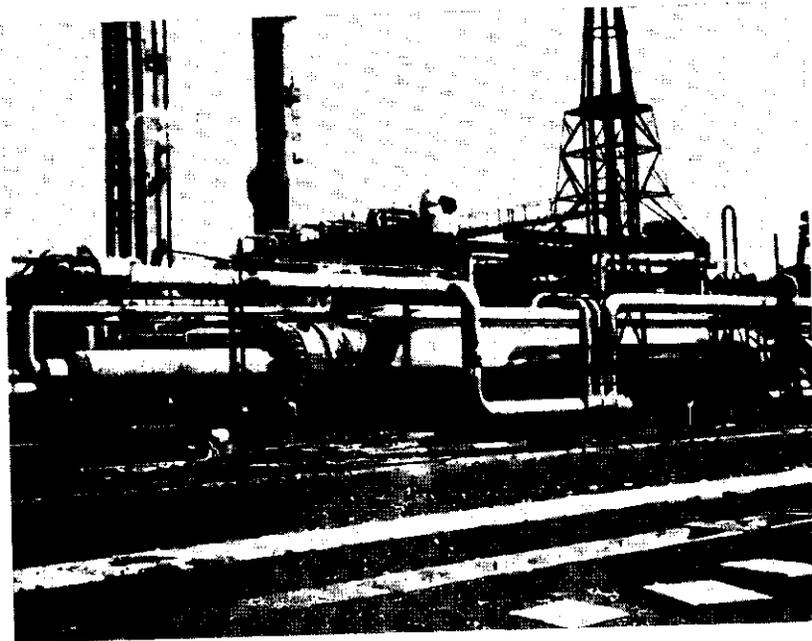


Рис. 10.8. Фотография горизонтального конвертора синтеза аммиака фирмы Kellogg (с разрешения фирмы M. W. Kellogg, Inc.).

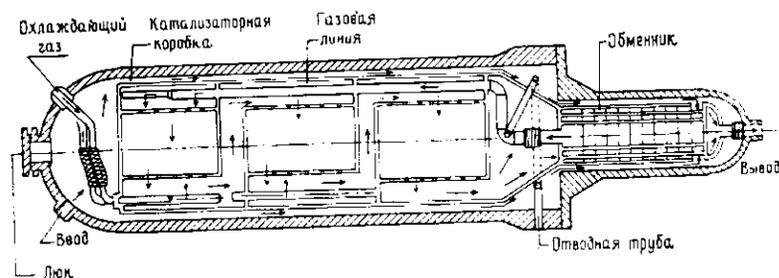


Рис. 10.9. Схема конструкции конвертора, представленного на рис. 10.8 (с разрешения фирмы M. W. Kellogg, Inc.).

тате фактор эффективности катализатора возрастает, и, следовательно, загрузку его в реактор можно уменьшить. На рис. 10.7 представлена схема конструкции радиального конвертора фирмы Haldor-Topsøe, в котором применяется промежуточное охлаждение с помощью дополнительно вводимого газа. Справа помещена фотография такого реактора производительностью 1500 т аммиака в сутки. Над конвертором сооружен специаль-

ный подъемный кран, предназначенный для загрузки и выгрузки катализатора.

Гранулы катализаторов меньших размером можно использовать и в горизонтальных конверторах. На рис. 10.8 представлена фотография такого конвертора, а на рис. 10.9 — схема его конструкции, содержащей три последовательно расположенных неподвижных слоя катализатора [37].

10.5.2. КИНЕТИКА

Детальный механизм реакции синтеза аммиака на железных катализаторах все еще до конца не установлен. Однако в уравнениях скорости реакции, используемых при проектировании промышленных реакторов, практически всегда применяется предположение Темкина и Пыжева, согласно которому лимитирующей стадией реакции является диссоциативная хемосорбция азота. Предполагается, что образующиеся при этом атомы азота являются основными активными частицами и что их концентрация определяется равновесием с водородом и аммиаком в газовой фазе. (Она не является равновесной по отношению к действительной концентрации азота в газовой фазе, а равновесна к той его концентрации, которая существовала бы, если бы азот находился в равновесии с водородом и аммиаком в газовой фазе.) Кроме того, предполагается, что активные центры имеют линейное распределение по теплотам адсорбции и по энергиям активации адсорбции и десорбции азота. При этих предположениях уравнение скорости реакции имеет следующий вид:

$$r = k_1 P_{N_2} (P_{H_2}^3 / P_{NH_3}^2)^\alpha - k_2 (P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3)^\beta \quad (10.11)$$

Первый член в правой части этого уравнения характеризует скорость образования аммиака, второй — скорость его разложения. Показатели степени α и β оба положительны, и $\alpha + \beta = 1$.

Используются также различные модификации уравнения (10.11). Так, поскольку процесс проводится при высоких давлениях, обычно вместо давлений P используются fugitivности f . Используются также другие предположения относительно энергетического распределения активных центров и природы основных активных адсорбированных частиц; например, предполагается, что активными являются не атомы N, а частицы NH, но лимитирующей стадией реакции остается двухцентровая адсорбция [38]. Однако вид уравнения Темкина—Пыжева при этом не меняется, только коэффициент α интерпретируется несколько по-другому. Его численное значение может меняться, однако сумма $\alpha + \beta$ остается равной единице. Темкин предположил, что для всех железных катализаторов $\alpha = 0,5$.

Тщательные эксперименты, выполненные с разнообразными железными катализаторами в применяющихся на практике условиях, привели различных авторов к заключению, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании α , лежащем в интервале от 0,4 до 0,75 [36, 39, 40]. Не следует думать, что α зависит от состава катализатора: дело в том, что при $0,5 < \alpha < 0,75$ не наблюдается большого различия между экспериментальными данными и данными, получаемыми из уравнения (10.11) [36, 41].

Вполне понятно, что в отсутствие аммиака в газовой фазе уравнение (10.11) неприменимо. Однако промышленное сырье всегда содержит аммиак, поступающий с рециркулирующими газами. В тех случаях, когда концентрация аммиака равна нулю, Темкин и сотр. [40] предложили использовать следующее выражение:

$$r = k P_{H_2}^\alpha P_{N_2}^{1-\alpha} \quad (10.12)$$

где $\alpha = 0,5$.

Иногда уравнение (10.11) записывают следующим образом:

$$r = k_2 [K^2 f_{N_2} (f_{H_2}^3 / f_{NH_3}^2) - (f_{NH_3}^2 / f_{H_2}^3)^{1-\alpha}] \quad (10.13)$$

где K — константа равновесия реакции $1,5H_2 + 0,5N_2 \rightleftharpoons NH_3$, а k_2 — константа скорости обратной реакции. (Последняя, конечно, пропорциональна константе прямой реакции k_1 .) При использовании в уравнении (10.13) fugitivностей константа k_2 , по-видимому, не зависит от давления, и ее можно записать в виде $k_2 = A e^{-E/RT}$, где E зависит от того, какой выбран коэффициент α . Для трипромотированного катализатора при $\alpha = 0,64$, согласно [39], $E = 177$ кДж/моль. Пересчет тех же самых данных, проведенный в [41], привел к величине $E = 171$ кДж/моль при $\alpha = 0,50$. Авторы [34] полагают, что лучше всего экспериментальным данным удовлетворяет $E = 159$ кДж/моль. Анализ каталитической активности ряда промышленных катализаторов, выполненный авторами [36], показывает, как сравнение экспериментальных данных с расчетными может зависеть от выбора величины α и температуры реакции.

Синтезу аммиака посвящено огромное число публикаций, что не удивительно, если вспомнить, насколько большое значение придается производству удобрений и взрывчатых веществ на основе аммиака и насколько давно были начаты исследования в этой области. В книге [40] подробно рассмотрены промышленные катализаторы и приведены их состав, характеристики и данные о скорости реакции в промышленных условиях. В этой книге собрана обширная библиография.

В изучении механизма синтеза аммиака большая заслуга принадлежит Эмметту, в 1975 г. он опубликовал обзор наиболее важных работ последних лет [42]. В статье [43] рассмотрены различные аспекты синтеза аммиака. Этой же теме посвящены опубликованные несколько ранее обзоры [44, 45]. Митташ [46] дает интересное описание развития своих концепций промотирующего действия добавок на свойства многокомпонентных катализаторов, приведших к созданию первого промышленного катализатора. Сжатое рассмотрение свойств катализаторов синтеза аммиака, сконцентрированное на обсуждении действия промоторов и ингибиторов, кинетики и термодинамики процесса, проведено в книге [34]. Детальное рассмотрение процесса в свете его промышленного исполнения, включая вопросы получения синтез-газа, конструкции реакторов и экономики, можно найти в четырехтомной монографии [7]. Последние достижения в этой области рассмотрены в обзоре [47].

10.6. МЕТАНИРОВАНИЕ

В пятидесятых годах реакцию образования метана начали применять в промышленности как метод очистки водорода от небольших концентраций монооксида углерода. Катализатором этой реакции практически во всех случаях служит никель, нанесенный на оксид алюминия или другой носитель. Удельная поверхность оксида никеля обычно равна 30—80 м²/г. Железо как катализатор этой реакции менее активно и способствует отложению углерода. Очищаемый газ, как правило, содержит от 0,2 до 0,4 % СО и столько же СО₂. Монооксид образует метан быстрее, чем диоксид, однако с понижением концентрации СО ниже 200—300 млн. д. скорость превращения СО₂ значительно возрастает. Некоторое количество СО₂ может превращаться в СО в результате конверсии монооксида углерода водяным паром.

Типичными условиями метанирования при содержании в исходной реакционной смеси 0,5 % СО и 0,2 % СО₂ являются следующие: температура на входе в реактор 315°C, на выходе 365°C, давление при использовании адиабатического реактора около 3 МПа, общее содержание оксидов углерода в смеси выходящих газов около 5 млн. д. [34]. Если в исходной реакционной смеси содержание оксидов углерода меньше указанного, общий адиабатический подъем температуры будет меньше. Чтобы компенсировать постепенное падение активности катализатора в процессе его эксплуатации, температуру реакционной смеси на входе в реактор постепенно увеличивают. Реакция проводится, как правило, в диффузионной области. Согласно [48], катализатором селективного удаления СО при минимальном

вовлечении в реакцию СО₂ является рутений. Почти таким же селективным катализатором является также никель Ренея, в то время как нанесенный никель значительно менее эффективен.

В 1939—1945 гг. Исследовательский совет по топливу Англии (British Fuel Research Board), а с 1951 г. Национальное бюро минеральных ресурсов США (U. S. Bureau of Mines) проводили исследования катализаторов и разработку процесса получения синтетического метана. В последние годы в связи с быстрым подъемом цен на природный газ и возможностью его замены на синтетический газ, производимый из угля, интерес к этому процессу значительно возрос. Применение в этих целях нанесенных никелевых катализаторов вновь оказалось наиболее предпочтительным. При использовании неразбавленного синтез-газа реакция метанирования идет с большим выделением тепла. Для регулирования температуры в адиабатических реакторах необходимо поддерживать высокое отношение частично охлажденных рециркулирующих продуктов к исходной реакционной смеси. При проведении процесса в промышленных условиях давление обычно составляет от 1 до 3 МПа, а температура зажигания реакции равна приблизительно 200°C. Для предотвращения возможного образования карбонила никеля желательны более высокие температуры, однако максимальная температура реакции ограничена большими скоростями дезактивации катализатора в результате его спекания.

Поскольку монооксид углерода токсичен, его содержание в продуктах реакции должно быть менее 0,1 %. При обычных температурах на входе и выходе из адиабатического реактора, т. е. при температурах около 290 и 450°C соответственно, концентрация монооксида в реакционной смеси, состоящей из рециркулирующего газа и свежей порции сырья, не может превышать 3 %. Метанирование можно также вести в трубчатом реакторе, в котором катализатор непосредственно контактирует с охлаждаемой поверхностью. В этом реакторе легче регулировать температуру и можно уменьшить количество рециркулирующего газа или даже вообще отказаться от него [49]. В реакторе любого типа реакцию следует вести в таких условиях, чтобы отложение кокса было минимальным (см. разд. 10.1).

10.6.1. ВЫРАЖЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Выражения, определяющие скорость метанирования, опубликованы в ряде работ. В статьях [50, 51] даны выражения для условий, обычно используемых при очистке водорода, предназначенного для синтеза аммиака: 90—150°C, 0,1—0,5 МПа, до

20 % CO в H₂ [50] и 170—210°C, 0,1 МПа, менее 2 % CO в H₂ [51]. Авторы последней работы вели реакцию на катализаторе G-65 фирмы Girdler с гранулами размером от 0,03 до 0,4 мм, разбавленном кварцем, и пришли к выводу, что диффузионное торможение реакции не оказывает существенного влияния. Авторы работы [50] наблюдали диффузионное торможение только для гранул размером более 0,3 мм. В работе [52] рассмотрено метанирование в условиях, типичных для получения синтетического метана (от 2,4 до 10 % CO, 2 % CO₂, от 13 до 34 % H₂, от 53 до 82 % CH₄, давление от 0,1 до 6,8 МПа, 275—480°C). В этих условиях диффузионные эффекты могут быть достаточно существенны.

Различные выражения, определяющие скорость реакции, несколько отличаются по форме. Следует отметить, что ни одно из них не позволяет описать реакцию в условиях равновесия, однако, если рассматриваются промышленные процессы, это не играет особой роли. Изучая реакцию в обычных реакторах с неподвижным слоем, достаточно трудно выяснить истинную кинетику метанирования, особенно для областей давлений и температур, используемых в промышленности; поэтому желательно применять в этих целях дифференциальные циркулирующие реакторы (разд. 11.8.4). Обзор существующих в литературе уравнений для скорости реакции метанирования можно найти в [52]. В [53] дана нестрогая эмпирическая процедура оценки скорости реакции, использовавшаяся для предварительного расчета конструкции реактора с никелевым катализатором. Здесь же сравниваются величины скорости, полученные с ее помощью и с помощью уравнений, опубликованных в литературе. Дополнительным усложняющим фактором при применении всех кинетических выражений для скорости реакции является отсутствие данных о скорости прямой реакции метанирования CO₂. Что касается реакции конверсии оксида углерода водяным паром, то, по-видимому, почти во всех случаях вполне приемлемо предположение о том, что она является равновесной.

Детальный обзор катализаторов метанирования, возможных механизмов реакции, выражений для ее скорости и некоторых аспектов ее промышленного применения проведен в статье [54]. Статьи, посвященные кинетике и термодинамике реакции метанирования, катализаторам и конструкциям реакторов, используемых при ее промышленном проведении, можно найти также в трудах симпозиума [55].

ЛИТЕРАТУРА

1. Dent F. J., Cobb J. W., J. Chem. Soc., 2, 1903 (1929).
2. Dent F. J., Moignard L. A., Eastwood A. H., Blackburn W. H., Hebben D., Trans. Inst. Gas Eng., 602 (1945).

3. Rostrup-Nielsen J. R., Steam Reforming Catalysts, Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.
4. Bridger G. W., Chinchin G. C., Catalyst Handbook (I.C.I.), Wolfe Scientific Books, London, 1970, chap. 5; Springer-Verlag, New York.
5. Rostrup-Nielsen J. R., Chem. Eng. Prog., September 1977, p. 87.
6. Rostrup-Nielsen J. R., Tottrup P. B., Science of Catalysis and its Application to Industry, Symposium, Sindri, India, February, 1979.
7. Slack A. V., James G. R., Ammonia, Dekker, New York, 1974—1977, four volumes.
8. Nicklin T., Farrington F., пат. США 3847836 (Nov. 12, 1974).
9. Andrew S. P. S., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 8, 321 (1969).
10. Allen D., Gerhard E. R., Likins M. R., Jr., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 14, 256 (1975).
11. Storch H. H., Golumbic N., Anderson R. B., The Fisher-Tropsch and Related Syntheses, Wiley, New York, 1951.
12. Pichter H., Adv. Catal., 4, 271 (1952).
13. Pichler H., Krüger G., Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle, Gerbach und Sohn, München, 1973.
14. Vancini C. A., Synthesis of Ammonia, Macmillan and CRC Press, New York, 1971.
15. Henrici-Olivé G., Olivé S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (3), 136 (1976).
16. Shah Y. T., Perrotta A. J., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15, 123 (1976).
17. Madon R. I., Shaw H., Catal. Rev., Sci. Eng., 15, 69 (1977).
18. Dry M., Shingles T., Boshoff L., J. Catal., 25, 99 (1972).
19. Böhlbro H., An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts, Gjellerup, Copenhagen, 1966.
20. Mogensen E., Jorgensen M. H., Sondergaard K., Industrial Use of Shift Catalysts, Gjellerup, Copenhagen, 1969.
21. Campbell J. S., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 9, 588 (1970).
22. Young P. W., Clark C. B., Chem. Eng. Prog., 69 (5), 69 (1973).
23. Campbell J. S., Craven P., Young P. W., Catalyst Handbook (I.C.I.), Wolfe Scientific Books, London, 1970, p. 97.
24. Allen D., in Slack A. V., James G. R. (eds.), Ammonia, part 2, Dekker, New York, 1974, p. 3.
25. Podolski W. F., Kim Y. G., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 13, 415 (1974).
26. Kotera Y., Oba M., Ogawa K., Shimomura K., Uchida H., in Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G. (eds.), Preparation of Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 589.
27. Williams R. J. J., Cunningham R. E., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 13, 49 (1974).
28. Cappelli A. A., Callina A., Dente M., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 11, 184 (1972).
29. Herman R. G., Klier K., Simmons G. W., Finn B. P., Bulko J. B., Kobylinski T. P., Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr., 23 (2), 595 (1978).
30. Supp E., Chemtech, July 1973, p. 430.
31. Natta G., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 3, Reinhold, New York, 1955, p. 349.
32. Stiles A. B., AIChEJ., 23, 362 (1977).
33. Denny P. J., Whan D. A., in Catalysis, vol. 2, The Chemical Society (London), 1978, Chap. 3.
34. Bridger G. W., Snowdon C. B., Catalyst Handbook (I.C.I.), Wolfe Scientific Books, London, 1970, p. 126.
35. Krabetz R., Huberich T., in Slack A. V., James G. R. (eds.), Ammonia, part 3, Dekker, New York, 1977, p. 123.

36. Guacci U., Traina F., Buzzi Ferraris G., Barisone R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 16, 166 (1977).
37. Eschenbrenner G. P., Wagner G. A., III, Chem. Eng. Prog., January 1972, p. 62.
38. Boudart M., Chem. Eng. Prog., 58, 73 (1962).
39. Nielsen A., Kjaer J., Hansen B., J. Catal., 3, 68 (1964).
40. Nielsen A., An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, 3d ed., Gjellerup, Copenhagen, 1968.
41. Dyson D. C., Simon J. M., Ind. Eng. Chem., Fundam., 7, 605 (1968).
42. Emmett P. H., in Drauglis E., Jaggee R. I. (eds.), The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, Plenum, New York, 1975, p. 3.
43. Vannice M. A., Catal. Rev., Sci. Eng., 14, 153 (1976).
44. Frankenburg W. G., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 3, Reinhold, New York, 1955, p. 171.
45. Bokhaven C., van Heerden C., Westrik R., Zwietering P., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 3, Reinhold, New York, 1955, p. 265.
46. Mittasch A., Adv. Catal., 2, 82 (1950).
47. Shannon I. R., in Catalysis, vol. 2, The Chemical Society (London), 1978, Chap. 2, p. 28.
48. Rehmat A., Randhava S. S., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 9, 512 (1970).
49. Haynes W. P., Elliott J. J., Youngblood A. J., Forney A. J., Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prepr., 15 (4) A121 (1970).
50. Schoubye P., J. Catal., 14, 238 (1969).
51. Van Herwijnen T., Van Doesburg H., De Jong W. A., J. Catal., 28, 391 (1973).
52. Lee A. H., Feldkirchner H. L., Tajbl D. G., Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prepr., 15 (4) A93 (1970).
53. Hausberger A. L., Knight C. B., Atwood K., Adv. Chem. Ser. No. 146, 1975, p. 47.
54. Mills G. A., Steffgen F. W., Catal. Rev., 8, 159 (1973).
55. Seglin L. (ed.), Methanation of Synthesis Gas, Adv. Chem. Ser. No. 146, 1975.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей главе рассматриваются вопросы проведения каталитических реакций в лабораторных и промышленных условиях. Выбор способа проведения каталитической реакции в лаборатории в существенной степени зависит от того, какова цель исследования — поиск новых катализаторов, изучение кинетики реакции, испытание промышленного катализатора или получение новых веществ. Чтобы оценить эффективность катализатора, необходимо знать его активность и селективность, а также продолжительность работы без потери активности; определение последней характеристики обходится настолько дорого, что его, как правило, проводят после завершения всех остальных исследований. При изучении каталитических процессов чрезвычайно важную роль играет выбор безградиентных условий их проведения, т. е. в отсутствие градиентов концентраций и температур как между гранулами катализатора, так и внутри них. Очень часто это трудно осуществить, поскольку пористые катализаторы, как правило, имеют большую удельную поверхность и, следовательно, высокую активность в расчете на единичный объем реактора, что приводит к выделению большого количества тепла. Применительно к промышленным реакторам работа в безградиентных условиях часто нецелесообразна по экономическим причинам, однако при разработке и исследовании катализаторов крайне важно во всех случаях, когда это возможно, определить их свойства в отсутствие градиентов.

Рассмотрим частицу или таблетку твердого катализатора, находящегося в контакте с газовой или жидкой средой, содержащей реагирующее вещество. Катализатор может быть неподвижным или может перемещаться относительно среды. Последний вариант проведения реакции реализуется в так называемом кипящем слое катализатора или реакторе с механическим перемешиванием. Реагенты переносятся к активной поверхности катализатора и реагируют на ней; образующиеся продукты вновь переносятся в окружающую среду. Если катализатор пористый, реагенты должны диффундировать сначала из среды к внешней поверхности зерна катализатора, а затем по его по-

рам внутрь катализатора. Химический потенциал уменьшается в направлении диффузии, поэтому внутренняя поверхность зерна катализатора находится в условиях меньшей концентрации исходных реагентов и большей концентрации продуктов реакции, чем его наружная поверхность. Следовательно, внутренняя поверхность работает менее эффективно по сравнению с тем гипотетическим случаем, когда она вся находится снаружи зерна катализатора.

Параметры экспериментальных условий, например концентрации реагирующих веществ и их температура, используемые при интерпретации результатов эксперимента, как правило, не должны отличаться от соответствующих величин для всей реакции среды. Однако наблюдаемая реакция представляет собой сумму событий, происходящих в каждой точке катализатора и определяемых действительно существующими в ней условиями. Поэтому при существенных градиентах температуры или концентрации происходит «фальсификация кинетических закономерностей» реакции, т. е. получаемые при изменении концентрации реагентов и температуры данные об изменениях скорости реакции и ее селективности будут иными, чем в отсутствие градиентов. В большинстве случаев селективность при этом ухудшается.

Ход реакции в отсутствие концентрационных или температурных градиентов описывается так называемой *внутренней кинетикой*. Термин *эффективная*, или *кажущаяся*, кинетика применяется для обозначения кинетических закономерностей, реально наблюдаемых при проведении реакции. Значительное различие между ними свидетельствует о том, что скорость реакции лимитируется переносом массы (или тепла). Процессы массо- и теплопереноса могут тесно взаимодействовать друг с другом, приводя к существенным эффектам даже в том случае, когда отличие реакционных условий в конкретной точке катализатора от условий в объеме реакционной среды составляет всего несколько процентов. Следует подчеркнуть, что в условиях реакции и температурные, и концентрационные градиенты существуют всегда, и одна из задач экспериментальной работы — выбрать такие условия проведения реакции, когда их влияние минимально.

При проведении каталитической реакции достаточно трудно избежать влияния на нее различных физических факторов, особенно если реакция проводится в большом промышленном реакторе, где скорость процесса должна быть высокой. Для правильной интерпретации получаемых результатов исследования катализаторов необходимо проводить в условиях, свободных от ограничений, налагаемых физическими транспортными явлениями. Исследователи, работающие в этой области, должны

знать, как правильно провести эксперимент, чтобы быть уверенными в получаемых результатах, и что необходимо делать, если транспортные явления становятся существенными. Специалистам, работающим в области конструирования или эксплуатации реакторов, в свою очередь необходимо знать, как меняются селективность и степень превращения при изменении размеров реактора и условий его эксплуатации.

Цель настоящей главы — ознакомить читателя с этими сложными и трудными вопросами, исследование которых интенсивно ведется во всем мире. Количественные методы анализа этих вопросов можно найти в специальных монографиях, например в [1].

11.1. ПРОМЫШЛЕННЫЕ РЕАКТОРЫ

Конечной целью исследования какого-либо каталитического гетерогенного процесса является конструирование промышленного реактора, работающего на твердом катализаторе, и установление условий его эксплуатации. И хотя этими вопросами занимаются в основном инженеры-технологи, специалисты, работающие в исследовательских лабораториях, должны знать конструирование реакторов, наиболее широко используемых в промышленности, и характер информации, необходимый для разработки таких реакторов. Основные типы используемых в промышленности реакторов представлены в табл. 11.1. В этой главе мы рассмотрим в основном такие реакторы, в которых твердые катализаторы находятся в неподвижном слое, а реакционная среда является газообразной.

Таблица 11.1. Основные типы промышленных каталитических реакторов

Газофазная реакционная среда	Газо- и жидкофазная реакционная среда
Адиабатический с неподвижным слоем	Колонного типа с неподвижным слоем
Многотрубчатый с теплообменом	—
С кипящим слоем	Автоклавы с принудительным перемешиванием

11.1.1. АДИАБАТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

В адиабатическом реакторе катализатор используется в виде неподвижного слоя, и внутри него отсутствуют какие-либо системы для отвода тепла. Диаметр реактора обычно достаточно

велик, и поэтому количество тепла, переносимое через его наружные стенки, мало по сравнению с количеством тепла, выделяющимся или поглощаемым в ходе реакции. Реакционная среда движется через реактор почти сплошным потоком. Возрастание (или падение) температуры для простых реакций почти пропорционально степени превращения.

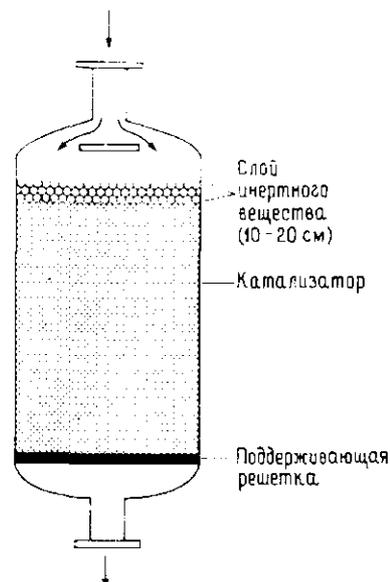


Рис. 11.1. Схема конструкции адиабатического реактора.

или просто горизонтальных тарелок, обеспечивающих более однородное распределение потока по катализатору. Для захвата пыли и различных примесей, а также с целью создания более однородного потока перед катализатором помещают слой плотного непористого инертного материала, такого, как оксид алюминия или плавная керамика, имеющего гранулы большего размера, чем катализатор. Катализатор обычно помещают на решетку, покрытую сетками или слоем инертного материала. И использованный катализатор удаляют из реактора чаще всего вакуумным отсасыванием.

Образующийся продукт отбирается из нижней части реактора через паукообразный коллектор или через систему горизонтальных тарелчатых отборников со щелевыми отверстиями. Эти отверстия обычно окружены гранулами инертного материала, размер которых превышает размер отверстий. Размер

можно использовать как для экзотермических, так и для эндотермических реакций. Однако для экзотермических реакций они применяются более широко, и поэтому ниже мы остановимся только на них. Адиабатические реакторы относятся к числу наиболее дешевых, и для проведения каталитического процесса их выбирают, как правило, в первую очередь. Реагирующие газы подаются в реактор при температуре зажигания, т. е. при такой температуре, при которой скорость реакции обеспечивает экономически выгодное протекание процесса.

Схема конструкции адиабатического реактора представлена на рис. 11.1. Сразу после патрубка, вводящего реакционную смесь в реактор, находится набор перегородок

гранул инертного материала может также уменьшаться по слою: от больших до малых в верхней части реактора и от малых до больших — в нижней.

В реакторе могут применяться несколько каталитических слоев, по конструкционным и эксплуатационным причинам помещаемых, особенно при работе под высоким давлением, в один кожух. Газообразные продукты, выходящие из первого слоя катализатора, могут отводиться из реактора, охлаждаться и возвращаться во второй слой катализатора (рис. 8.5), или между этими слоями внутри реактора могут устанавливаться охлаждающие змеевики (рис. 10.4). Однако охлаждающие змеевики очень редко помещаются непосредственно внутри слоя катализатора, поскольку это может привести к нарушению однородности потока реагентов по слою и возникновению нежелательных температурных градиентов. Реагирующие газы можно охлаждать, вводя в них между слоями катализатора холодный исходный газ, который смешивается с ними или перед следующим слоем катализатора (рис. 10.7 и 10.9), или непосредственно в слое, для чего используются специальные распределители (рис. 10.5). При использовании нескольких слоев катализатора в одном реакторном кожухе толщина каждого слоя подбирается так, чтобы достичь оптимальной температуры на выходе из слоя. Она определяется обычно условиями, при которых 1) скорость реакции из-за приближения к термодинамическому равновесию падает до слишком малой величины, или 2) побочные реакции становятся достаточно существенными, или 3) время эффективной работы катализатора значительно уменьшается.

С целью уменьшения температурного градиента вдоль слоя катализатора в адиабатическом реакторе 1) часть продуктов реакции смешивается с исходными реагентами и возвращается в цикл, или 2) один из реагентов подается в избыточном количестве, или 3) в реакционную смесь добавляется инертный газ. Все эти три способа увеличивают отношение теплоемкости системы к количеству выделяемого в ней тепла. Адиабатические реакторы наиболее целесообразно использовать при крупнотоннажном производстве, если процесс протекает относительно медленно и не сопровождается значительным выделением тепла.

Существует целая группа сильноэкзотермических реакций, идущих при высоких температурах чрезвычайно быстро (заканчивающихся примерно за 0,01 с и менее). В эту группу реакций входят, например, окисление NH_3 в NO , синтез HCN из NH_3 , CH_4 и воздуха или конверсия CH_3OH в HCHO на серебряном катализаторе. Используемый в этих реакциях слой катализатора имеет очень небольшую толщину, часто около 1 см и даже меньше (см. рис. 8.10). Скорости этих реакций в значительной степени определяются процессами массопереноса. Поэтому кон-

вс
р
л
с
р
л

центрации реагентов и продуктов на внешней поверхности катализаторов значительно отличаются от их концентраций на внутренней поверхности. Температура поверхности (особенно входе в реактор) существенно превышает температуру газовой среды. Хотя в целом реактор работает в адиабатическом режиме, процессы радиационного переноса тепла от нижней части реактора к верхней могут оказаться также достаточно важными. Подобные реакционные системы трудно моделировать в малом масштабе в лабораторных условиях. Используя тонкие слои катализатора, нельзя получить в реакторе большого перепада давления, и в результате реакционная смесь может проходить через реактор, не контактируя с катализатором. Именно это обстоятельство и определяет минимально допустимую толщину слоя катализатора.

В реакторах газо-жидкостного типа возможна совместная подача жидких и газообразных исходных продуктов через неподвижный слой катализатора. Исходные продукты подвергаются превращению по мере их прохождения по реактору (сверху вниз); реакция идет в адиабатическом режиме. Как и в реакторах, рассмотренных выше, в адиабатических реакторах можно использовать несколько слоев катализаторов. Можно применять охлаждение между слоями или же вводить дополнительный холодный реагент. В другой модификации реакторов этого типа газовый поток может перемещаться через находящуюся в реакторе жидкость снизу вверх. Встречное движение потоков в реакторах используется достаточно редко, поскольку при наиболее широко распространенных размерах трубчатых катализаторов во встречных потоках возникают достаточно сложные и трудно предсказуемые гидродинамические эффекты, а скорости потоков жидкости и газа при этом ниже, чем при их параллельной подаче. Аналогичные многотрубчатые реакторы с внешним теплообменом (см. ниже) на практике по-видимому, не используются, поскольку для однородного распределения газа и жидкости по нескольким тысячам параллельных трубок необходимо достаточно дорогое и сложное оборудование.

11.1.2. МНОГОТРУБЧАТЫЙ РЕАКТОР

Если в адиабатическом реакторе температура реакции поднимается настолько высоко, что селективность реакции может значительно ухудшиться или реакция может выйти из-под контроля, а катализатор разрушится, то процесс проводят в многотрубчатом реакторе с внешним охлаждением. Реакторы этого типа обычно используют для реакций, идущих с большими скоростями и сопровождающихся большим выделением тепла. Теплоносителями в этих реакторах могут служить органические жидкие вещества, например смесь дифениловых эфиров, применяемых при температурах от 370 до 430°C, или неорганические расплавленные соли, например, эвтектическая смесь 53 % KNO_3 , 40 % NaNO_2 и 7 % NaNO_3 , которую можно использовать вплоть до 540°C. При более низких температурах охлаждать можно водяным паром, находящимся под давлением, определяемым необходимой температурой стенок реактора.

В многотрубчатых реакторах используются, как правило, трубки диаметром от 2,5 до 5 см и длиной от 4 до 7 м. Чем меньше диаметр трубок, тем ближе к изотермическому режиму эксплуатации реактора; однако при заданной производительности реактора число трубок возрастает обратно пропорционально квадрату их внутреннего диаметра. Использование трубок с внутренним диаметром менее 2,5 см приводит к неприемлемо большому их количеству. В типичном реакторе содержится от 7000 до 10 000 трубок диаметром 2,5 см. Чтобы установка выпускала несколько десятков тысяч тонн в год целевого продукта, — а это типичная производительность установок, предназначенных для получения наиболее широко используемых продуктов, — требуется два и более реактора. Если диаметр трубок превышает 5 см, отклонения от изотермических условий становятся слишком большими и неприемлемыми. Близких к изотермическим условий можно достичь, разбавляя катализатор инертным материалом, однако для этого необходим дополнительный объем реактора, что с экономической точки зрения может оказаться невыгодным.

11.1.3. РЕАКТОР С КИПЯЩИМ СЛОЕМ

Как в адиабатическом, так и в многотрубчатом реакторе катализатор используется, как правило, в виде таблеток диаметром от 1,5 до 6 мм. Более мелкие таблетки приводят к слишком большому перепаду давления, а более крупные обуславливают появление диффузионных эффектов. Поэтому, если размер частиц катализатора составляет более 6 мм, чтобы уменьшить влияние этих эффектов, катализатор изготавливают в виде конусов, внешний диаметр которых примерно равен их высоте.

В реакторах этого типа исходная смесь газов проходит через слой мелкодисперсного катализатора, вызывая его сильное взбалтывание. Существенное преимущество реакторов с кипящим слоем — отсутствие температурных градиентов, что достигается благодаря взбалтыванию твердого катализатора и хорошему теплообмену между ним и газовой фазой. Кроме того, такие реакторы легко добавлять свежий катализатор и отбирать отработанный, что также весьма важно. По этим причи-

р

л
нс
л
од
нс
м
ра
ре
И
ва

то
зо
Э
ри

нам в реакторах с кипящим слоем целесообразно проводить реакции, сопровождающиеся очень большим выделением тепла (надлежащий контроль над которым в многотрубчатом реакторе трудноосуществим), или же использовать такой катализатор, который нуждается в частой замене. При проведении в реакторах этого типа реакций парциального окисления достаточно легко осуществить раздельное, в различных точках реактора, введение воздуха и реагентов. Это позволяет избежать создания взрывоопасных концентраций реагирующих смесей. Стоимость реактора с кипящим слоем, как правило, меньше стоимости многотрубчатого реактора той же производительности, а конструкция системы охлаждения проще. Однако гидродинамика кипящего слоя катализатора довольно сложна, разработка реакторов больших размеров все еще в значительной степени основана на эмпирических закономерностях, катализаторы, применяемые в таких реакторах, должны обладать существенным сопротивлением к истиранию, а сами реакторы должны быть оборудованы аппаратурой для отделения катализаторов.

При использовании гранул катализаторов типичных размеров максимальная линейная скорость в реакторе достигает 60 см/с при давлениях около атмосферного или несколько выше. При более высоких скоростях катализатор уносится из реактора. Унесенные потоком газа мелкие частицы катализатора возвращаются в реактор при помощи циклонов, которые испытывают сильные перегрузки при больших скоростях потока. Типичная высота слоя катализатора, удовлетворяющая этим и некоторым другим (например, достаточная поверхность теплообмена) условиям, составляет около 3 м. Поэтому в таких реакторах трудно вести очень быстрые реакции*. Необходимость введения реакционной смеси в различных точках реактора также органичивает минимальную толщину слоя катализатора.

Для проведения каталитических реакций предназначены также так называемые *транспортные реакторы*, в которых газ и твердый катализатор поднимаются вместе вверх с очень большими скоростями — примерно 6 м/с. В современном процессе крекинга такие реакторы получили название *лифт-реакторов*.

11.1.4. АВТОКЛАВ

Катализатором в жидкофазных реакциях часто служит суспензия мелкодисперсного катализатора в жидкости. Реакторы,

* Кипящий слой используется также при проведении ряда других процессов с твердыми сыпучими веществами, например горения, высушивания и т. п. В этих случаях размеры частиц катализатора могут быть больше, а времена контакта меньше, чем в каталитических процессах. Конструкции реакторов, предназначенных для таких процессов, имеют ряд особенностей.

предназначенные для проведения таких реакций, называют *автоклавами*. Если реакция происходит между жидкостью и газом, то последний вводится в систему через специальный распределитель, расположенный в дне реакторного сосуда, или же газ может распределяться по жидкости при помощи механического перемешивания. Это также позволяет поддерживать твердый катализатор во взвешенном состоянии. Расчет процессов массопереноса в реакторах, содержащих одновременно несколько фаз, — задача чрезвычайно важная, однако мы ее рассматривать не будем.

11.1.5. ВРЕМЯ КОНТАКТА

Для определения истинного времени нахождения реакционной среды в реакторе часто требуется такая информация, получить которую очень трудно. Например, необходимо знать, что вызовут изменение числа молей веществ, участвующих в реакции, и наличие градиентов температуры или давления — увеличение или уменьшение объема газообразных веществ; какова доля незаполненного катализатором объема реактора. Чтобы упростить ситуацию, при проведении расчетов часто пользуются *временем контакта*, которое определяют делением объема реактора, не загруженного катализатором, на скорость потока исходных реагентов. Последняя определяется в объемах поступающего в реактор сырья как для условий, существующих на входе в реактор или в самом реакторе, так и для нормальных температуры и давления (сокращенно обозначаемых НТД). Величина, обратная времени контакта, представляет собой *объемную скорость*; она измеряется в единицах обратного времени. Иногда объемная скорость выражается в объемах потока жидкости, даже если еще до контакта с катализатором эта жидкость испаряется и смешивается с другими реагентами.

11.2. РЕЖИМЫ РЕАКЦИИ

Рассмотрим, как меняется скорость реакции с увеличением температуры гранулы твердого пористого катализатора, находящегося в контакте с реакционной средой. В такой ситуации могут наблюдаться три различных режима каталитической реакции [2]; они представлены схематически на рис. 11.2 и 11.3. При достаточно низких температурах скорость реакции настолько мала, что концентрационные градиенты практически отсутствуют, а влияние процессов диффузии незначительно, и в таких условиях наблюдаются истинные кинетические закономерности реакции (режим А, рис. 11.2).

В то время как с увеличением температуры истинные константы скорости реакции увеличиваются экспоненциально, коэффициент диффузии (скорость диффузии при единичной разности концентраций) растет медленно. Это приводит к значительному градиенту концентраций по грануле катализатора (рис. 11.3).

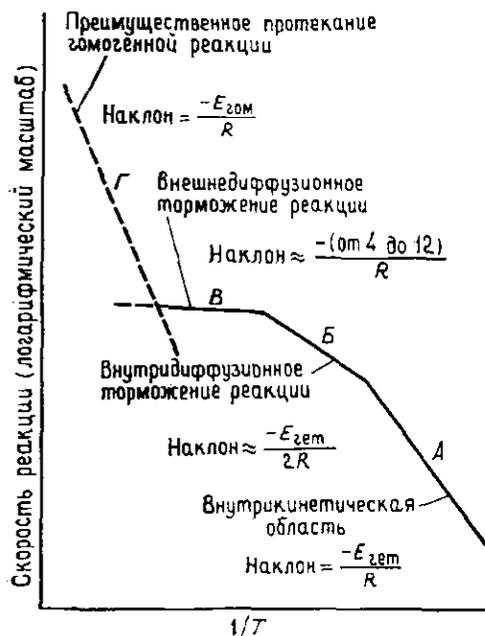


Рис. 11.2. Возможные кинетические режимы реакции, катализируемой твердым пористым телом.

4—12 кДж/моль. Эта величина мала по сравнению с типичными величинами энергии активации большинства гетерогенных реакций, и поэтому наблюдаемая энергия активации реакции, протекающей во внутридиффузионной области, лишь несколько больше половины истинной энергии активации. Кажущийся порядок реакции приближается к первому; например, для реакций, имеющих истинный второй порядок, кажущийся порядок равен трем вторым. Причины такой зависимости рассматриваются, например, в монографии [1].

Селективность сложных реакций существенным образом изменяется при переходе из внутрикинетической области во внутридиффузионную. Степень диффузионного торможения реакции часто характеризуют фактором эффективности η , определяемым как отношение наблюдаемой скорости реакции к ско-

рости, которая наблюдалась бы в отсутствие диффузионных явлений в порах катализатора. (Иногда фактор эффективности определяют по отношению к реакции, в которой отсутствуют как внутри-, так и внешнедиффузионные эффекты.) Для последовательной реакции, например $A \rightarrow B \rightarrow C$, выход продукта B при проведении реакции во внутридиффузионном (Градиенты концентраций внутри пористого катализатора, как правило, становятся существенными значительно раньше, чем в основной части реакционного потока.) Этот второй режим (B), при котором существенна диффузия в порах катализатора, называется *внутридиффузионным*. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная из зависимости скорости реакции от температуры, представляет собой среднеарифметическое между истинной энергией активации и энергией активации диффузии. Для газофазных реакций влияние температуры на скорость диффузии эквивалентно изменению, обусловленному изменением энергии активации примерно на

рости, которая наблюдалась бы в отсутствие диффузионных явлений в порах катализатора. (Иногда фактор эффективности определяют по отношению к реакции, в которой отсутствуют как внутри-, так и внешнедиффузионные эффекты.)

Для последовательной реакции, например $A \rightarrow B \rightarrow C$, выход продукта B при проведении реакции во внутридиффузионном

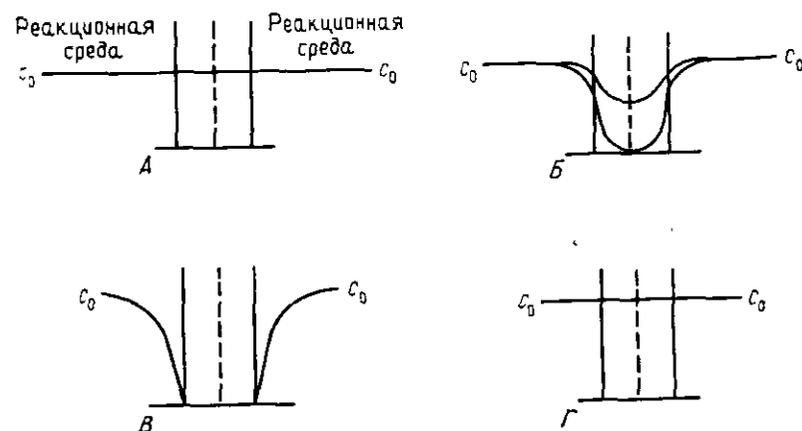
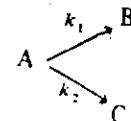


Рис. 11.3. Концентрационные профили в грануле пористого катализатора при различных кинетических режимах протекания реакции.

A — низкая температура; очень медленная реакция. B — активный катализатор; концентрация в порах меньше, чем c_0 . B' — очень активный катализатор; реакция проходит вблизи внешней поверхности или на ней; скорость реакции ограничивается скоростью переноса вещества к поверхности. Г — гомогенная реакция; в порах катализатора реакция почти не идет.

режиме уменьшается; однако это уменьшение наблюдается при факторах эффективности, лежащих в интервале от 1 до приблизительно 0,3; при дальнейшем уменьшении фактора эффективности селективность процесса не меняется. Максимальный выход B при $\eta < \sim 0,3$ составляет только около 50 % его выхода в отсутствие диффузионного торможения.

Для параллельных реакций типа



диффузионное торможение не приведет к изменению селективности, если обе реакции имеют одинаковый порядок по реагентам. Однако если порядок реакции 2 больше, чем порядок реакции 1, то с уменьшением фактора эффективности отношение

V/S растет, поскольку с уменьшением концентрации реагента A при углублении внутрь зерна катализатора скорость реакции 2 падает быстрее, чем скорость реакции 1.

Вернемся к рассмотрению возможных кинетических режимов реакций, идущих на твердых катализаторах. При температурах выше области, в которой осуществляется внутридиффузионное торможение реакции, реагент не может проникнуть далеко в глубь гранулы катализатора, поскольку его расход в реакции становится очень большим. Поэтому между основной частью реакционной среды и внешней поверхностью гранулы катализатора возникает значительная разность концентраций. Фактор внутренней эффективности катализатора продолжает уменьшаться. При таком режиме реакции (B), иногда называемом *внешнедиффузионным*, концентрация реагента на внешней поверхности катализатора приближается к нулю. Единственным процессом, лимитирующим скорость реакции, оказывается процесс переноса вещества, и поэтому в этом случае в целом наблюдаются те же характерные особенности, что и в обычных диффузионных явлениях. Кажущаяся энергия активации составляет: для газов от 4 до 12 кДж/моль, для жидких углеводородов от 10 до 20 кДж/моль и для водных систем от 8 до 10 кДж/моль. Во внешнедиффузионной области эффективный порядок реакций не зависит от их истинной кинетики и равен единице, как для любых процессов массопереноса. Все катализаторы имеют одну и ту же активность и селективность, определяемые в первую очередь относительными скоростями объемной диффузии исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов, а не внутренними характеристиками реакции.

Иногда говорят, что в режиме B скорость реакции лимитируется процессом переноса массы к поверхности катализатора или процессом диффузии в пограничном слое. Однако использование такой терминологии «лимитирующих» процессов может привести к некоторой путанице. В стационарных условиях скорости двух последовательных процессов должны быть равны. Лимитирующим общую скорость процессом является тот, в котором изменяется большая часть химического потенциала суммарного процесса. При осуществлении режима B диффузия через поры катализатора происходит одновременно с реакцией. И хотя при этом реакция иногда несколько неточно описывается как лимитируемая диффузией в порах, это не совсем верно: в режиме B в отличие от режима V реакция определяется не только диффузией, поскольку в режиме B диффузия и реакция происходят одновременно, а не последовательно. Если реакция сопровождается большим выделением тепла, во внешнедиффузионном режиме между внешней поверхностью катализатора и основной частью реакционной среды наблюдается значитель-

ная разность температур, что может привести к возникновению различных нестационарных явлений.

Если одна и та же реакция может идти и гомогенно, и на гетерогенном катализаторе, то эффективная энергия активации гомогенного пути почти всегда больше, чем гетерогенного. Поскольку оба эти процесса происходят параллельно, преобладает тот процесс, который идет с большей скоростью. Гомогенный путь реакции может доминировать над каталитическим иногда даже при достаточно низких температурах, а не только при высоких, как это показано на рис. 11.2 в его левой части. Таким образом, с увеличением температуры роль гомогенного пути реакции все более возрастает, и его вклад в кажущуюся «каталитическую» реакцию может оказаться существенным.

Представленная выше картина является до некоторой степени упрощенной. В ней предполагалось, что скорость реакции подчиняется закону Аррениуса, однако довольно часто наблюдаются более сложные кинетические зависимости. Например, истинная скорость каталитического гидрирования этилена с увеличением температуры проходит через максимум (разд. 3.3.3). Поэтому наблюдаемое с возрастанием температуры уменьшение кажущейся энергии активации не обязательно обусловлено наступлением внутридиффузионного режима. Оно может отражать особенности кинетических закономерностей реакции (гл. 3). До сих пор мы предполагали, что температуры газовой среды и твердого катализатора одинаковы, в то время как в сильноэкзотермических (или эндотермических) реакциях они могут значительно различаться, и поскольку существует зависимость между температурой и концентрацией, то такое различие может привести к появлению нестационарных эффектов. Тем не менее развитые выше общие представления достаточно хорошо описывают переход от одного режима реакции к другому по мере изменения температуры и хорошо согласуются с большим числом экспериментальных исследований. (На рис. 11.2 опущены области перехода от одного режима к другому. Условно эти переходы происходят в точках пересечения прямых линий.)

Порядок перехода от одного каталитического режима к другому по мере возрастания температуры аналогичен представленному на рис. 11.2; исключение составляют лишь несколько очень сложных случаев. В то же время относительное расположение режимов зависит от нескольких факторов и может меняться. Во внутридиффузионном режиме B скорость реакции (но не кажущаяся энергия активации) увеличивается с уменьшением размера частиц катализатора или при таком изменении размера его пор, которое приводит к возрастанию скорости диффузии. При этом прямая линия, определяющая область B

на рис. 11.2, сдвинется вверх, однако ее наклон останется тем же. При использовании непористых твердых катализаторов область *Б* отсутствует и наблюдается непосредственный переход из внутрикинетической области во внешнедиффузионную, в которой скорость реакции существенно зависит от линейной скорости потока реакционной среды, в то время как во внутридиффузионной области скорость реакции не зависит от нее. Важность вклада гомогенного пути реакции зависит как от отношения свободного объема реактора к поверхности катализатора, так и от отношения констант скоростей гомогенного и гетерогенного процессов и вида соответствующих уравнений скорости этих процессов.

Влияние эффектов тепло- и массопереноса на протекание реакции определяют при помощи двух общих методов. Первый метод — экспериментальный, а потому и более предпочтительный, — позволяет установить влияние на скорость реакции размера частиц, температуры и скорости подачи потока реакционной среды или скорости перемешивания катализатора. Второй метод — расчетный. Однако точность расчетов ограничивается точностью, с которой известны скорости диффузии и другие физические свойства системы, значением кинетических закономерностей реакции и ее сложностью. Как будет показано далее, для различных реакций и различных катализаторов температуры перехода от одного режима к другому могут меняться в широких пределах.

11.2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Некоторые примеры экспериментальных исследований по определению режима протекания каталитических реакций представлены на рис. 11.4—11.9. Результаты, полученные при окислении гексена воздухом на платиновой сетке при трех различных скоростях (рис. 11.4), показывают, что с увеличением температуры до 380—400°C скорость реакции существенно возрастает, а при дальнейшем увеличении температуры скорость растет незначительно [3]. Следовательно, можно предположить, что при температуре выше 400°C реакция проходит во внешнедиффузионной области. Этот вывод подтверждается в работе [3] также тем, что наблюдаемая в области повышенных температур скорость реакции хорошо согласуется со скоростью, рассчитываемой для процесса диффузии при той же самой геометрии катализатора, но в отсутствие реакции. Следует отметить, что такой резкий переход между двумя реакционными режимами встречается довольно редко, и поэтому для выделения различных областей используются, так же как и на рис. 11.4,

прямые линии. При проведении реакции во внешнедиффузионной области степень превращения снижается с увеличением линейной скорости потока реакционной среды, поскольку при этом скорость процессов массопереноса возрастает в степени, меньшей единицы.

В реакторах с неподвижным слоем для выявления внешнедиффузионного режима реакции недостаточно только изменить скорость подачи реагента в реактор, так как при этом меняется также и время контакта. Для того чтобы время контакта оставалось постоянным, необходимо проводить пропорциональное изменению скорости изменение толщины слоя катализатора. В качестве примера на рис. 11.5 представлены результаты исследования реакции водяного пара на таблетках железозоксидного катализатора диаметром 9,4 мм [4]. Скорость обратной реакции при этом пренебрежимо мала. Приведенная на рисунке зависимость показывает, что диффузионное торможение реакции становится несущественным только при скорости подачи реагента около 0,034 кг/м²·с.

На рис. 11.6 представлены данные по окислению SO₂ в SO₃ на промышленном катализаторе в широком интервале скоростей подачи реагента [5]. Реакция была исследована при двух различных толщинах слоя катализатора, размер гранул которого составлял 5,88 или 1,14 мм. Меньшие гранулы получали дроблением гранул большего размера. Используя все эти приемы, удалось выявить области существования как внутри-, так и внешнедиффузионных режимов. (Данные по реакции на гранулах катализатора размером 2,36 мм, не приведенные на рис. 11.6, полностью аналогичны данным, полученным для гранул размером 1,14 мм.) При одинаковом отношении толщины

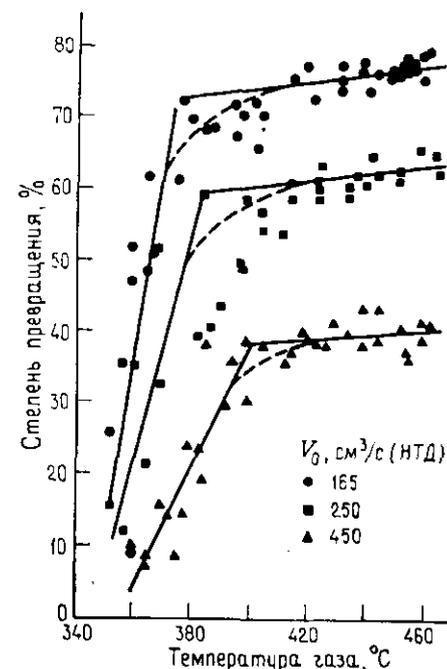


Рис. 11.4. Зависимость реакции окисления гексена на платиновой сетке (52 меш) от температуры (0,133 % гексена в воздухе) (с разрешения Ind. and Eng. Chem., Fund. Copyright Am. Chem. Soc.) [3].

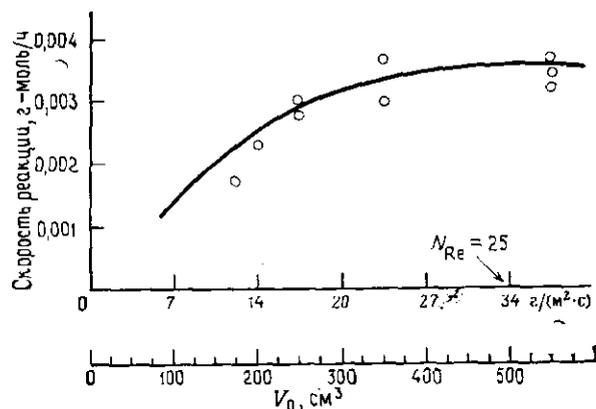


Рис. 11.5. Зависимость скорости конверсии CO с водяным паром от скорости подачи реакционной смеси [4].

G — скорость подачи вещества; V_0 — количество катализатора.

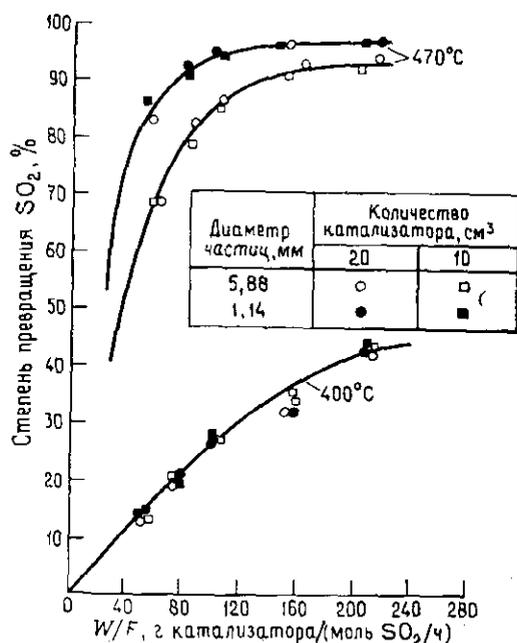


Рис. 11.6. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от размера частиц катализатора и скорости подачи реакционной смеси (с разрешения Adv. in Catalysis, Copyright Acad. Press) [5].

слоя катализатора к скорости подачи реагента одна и та же степень превращения наблюдалась при различной толщине слоя, что указывает на отсутствие эффектов, связанных со скоростью подачи реагента, и, следовательно, на отсутствие внешнEDIFFУЗИОННОГО торможения реакции. При 400°C степень превращения на гранулах катализатора всех использованных в работе размеров была одинакова. Это означает, что даже для гранул наибольшего размера концентрационные градиенты в пограничном слое незначительны. Однако при 470°C на этих гранулах уже наблюдалось значительное внутрИДИФФУЗИОННОЕ торможение. Наблюдаемая при 470°C предельная степень превращения отражает тот факт, что в этих условиях реакция приближается к термодинамическому равновесию.

Исследование крекинга кумола на алюмосиликатном катализаторе показывает (рис. 11.7), что с уменьшением размера частиц катализатора возрастает эффективная энергия активации [6]. Этот вывод хорошо согласуется с теорией реакций, протекающих во внутрИДИФФУЗИОННОМ режиме.

На рис. 11.8 представлены данные по разложению пероксида водорода в газовой фазе на пирексовом стекле, очищенном фтористоводородной или фосфорной кислотой, нержавеющей стали и платине [7]. Все эти катализаторы являются непористыми. На стекле в области высоких температур вклад гомогенного пути реакции преобладает над гетерогенным. Об этом свидетельствует тот факт, что при более низких температурах скорость реакции существенно зависит от способа обработки поверхности стекла, а при высоких температурах не зависит. Температура перехода от гетерогенного пути реакции к гомогенному зависит от отношения поверхность/объем и активности поверхности катализатора. Для стекла она лежит в интервале от 420 до 460°C. При использовании более активных катализаторов она повышается. На кривых, полученных для нержавеющей стали и платины, наблюдаются максимумы; на последней кривой этот максимум более заметен. В отсутствие другой информации наблюдаемая при умеренных температурах пологая зависимость скорости реакции от температуры может быть ошибочно интерпретирована как указание на наличие внешнEDIФФУЗИОННОГО торможения. Это показывает, что, основываясь только на результатах измерения зависимости эффективной энергии активации от температуры, можно прийти к неверному выводу.

В реакциях типа $A \rightarrow B \rightarrow C$ при наличии внутрИДИФФУЗИОННОГО торможения наблюдается уменьшение селективности с возрастанием размера частиц катализатора [8]. На рис. 11.9 представлены данные по дегидрированию бутилена в бутadiен в присутствии водяного пара при 620°C на промышленном по-

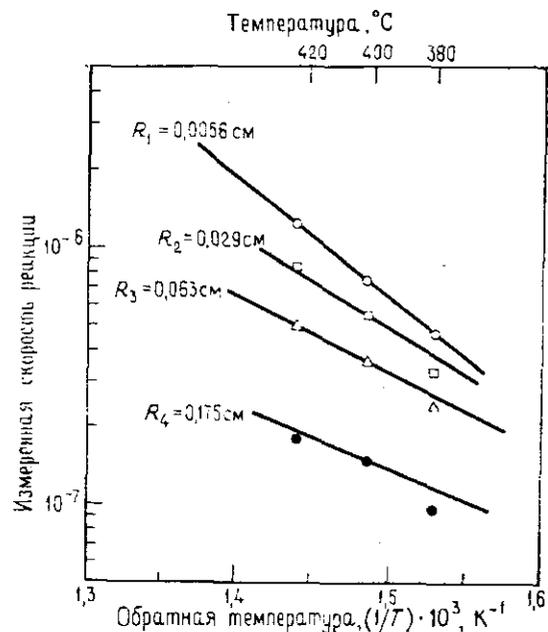


Рис. 11.7. Влияние диффузии на скорость и энергию активации крекинга кумола на катализаторе $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (с разрешения Advances in Catalysis. Copyright Acad. Press [6]).

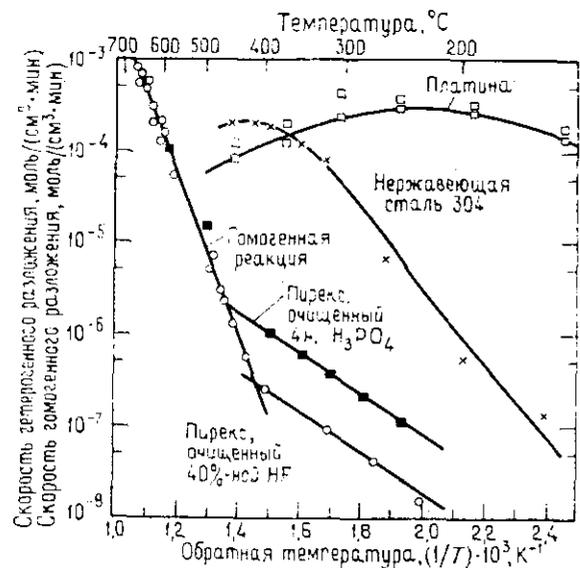


Рис. 11.8. Разложение H_2O_2 на различных катализаторах (с разрешения Ind. and Eng. Chem., Fund. Copyright Am. Chem. Soc.) [7].

ристом катализаторе на основе оксида железа (Shell 205). Образующийся бутадиен может превращаться в диоксид углерода и продукты крекинга. В соответствии с теорией селективность по бутадиену тем меньше, чем больше размер гранул.

Авторы работы [9] предложили методику, которая может оказаться полезной, особенно в исследовательской практике.

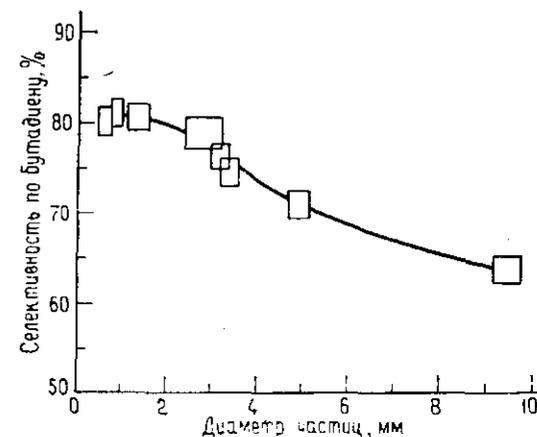


Рис. 11.9. Изменение селективности реакции превращения бутилена в бутадиен при 35 %-ном превращении в зависимости от размера частиц катализатора (с разрешения Ind. and Eng. Chem. Process Design and Development. Copyright Am. Chem. Soc.) [8].

Согласно этой методике, гранулы катализатора изготавливаются из порошкообразного катализатора, смешанного с инертным порошком, имеющим те же самые размеры частиц. Измерение проводится с гранулами, содержащими катализатор и инертное вещество в различном соотношении. Считается, что если отношение констант скоростей (или лучше числа оборотов одного активного центра) реакции для гранул различного состава равно отношению содержания в них катализатора, то влияние диффузионных эффектов пренебрежимо мало. Инертный материал должен быть инертным в полном смысле этого слова; в идеале он должен быть непористым и должен иметь те же упругие и пластические свойства, что и катализатор. Диффузионные свойства таблеток различного состава должны быть одинаковыми, что достаточно трудно достижимо.

Если реакция ведется в восстанавливающей среде, то в таких условиях довольно часто образуются отложения кокса. Распределение этого кокса по катализатору определяется в значительной степени диффузионными процессами. Это можно легко

наблюдать при изучении поперечных разрезов гранул катализатора после их работы. Авторы [10] исследовали процесс отложения кокса как теоретически, так и экспериментально для реакций параллельного и последовательного типов, в которых исходный реагент превращается в целевой продукт или кокс.

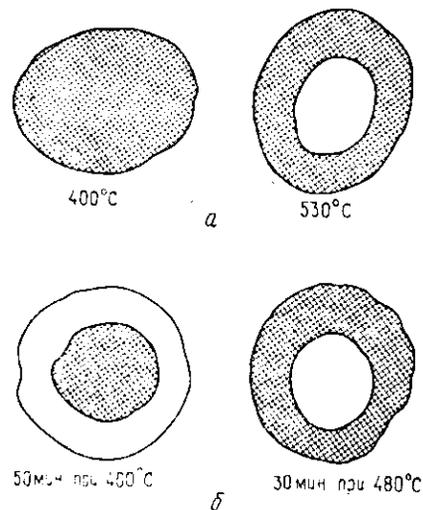


Рис. 11.10. Распределение отложений кокса по грануле катализатора в зависимости от типа реакции и ее продолжительности (с разрешения Ind. and Eng. Chem. Fund. Copyright Am. Chem. Soc.) [10].

a — поперечное сечение гранулы катализатора после 10-минутного диспропорционирования толуола; *b* — поперечное сечение гранулы катализатора после проведения дегидрирования *n*-бутанола спирта.

гранул. На рис. 11.10 схематически представлены поперечные сечения гранул катализатора после проведения реакций в различных условиях. Так, при диспропорционировании толуола при 400°C диффузионное торможение отсутствовало, но при 530°C его влияние было довольно существенным, поэтому при высокой температуре толуол реагировал преимущественно на внешней поверхности гранулы катализатора (см. также рис. 11.3), где и отлагался кокс. На дегидрирование бутилового спирта при 400°C диффузионное торможение влияло в малой степени, но при 480°C оно существенно возрастало. Поэтому при 400°C кокс образовывался только в центральной части гранулы катализатора, в которой концентрация альдегида достигала высокого уровня, достаточного для того, чтобы вторичная реакция об-

В качестве реакции параллельного типа было изучено диспропорционирование толуола на алюмобороксидном катализаторе, идущее с образованием или ксилола и бензола, или кокса и бензола, а в качестве реакции последовательного типа — дегидрирование спирта на алюмоксидном катализаторе с добавками оксидов щелочных элементов, идущее с образованием альдегида, который затем образует кокс. В последнем случае в условиях не очень сильного внутридиффузионного торможения кокс отлагался в основном внутри гранул катализатора, а при сильном диффузионном торможении вне зависимости от типа реакций кокс отлагался на внешней поверхности

разования кокса шла с заметной скоростью. При 480°C все превращения происходили преимущественно во внешнем слое поверхности катализатора, где образовывался кокс, а внутри гранулы катализатора концентрация альдегида, из которого образовывался кокс, была незначительна.

При проведении экспериментов подобного типа принимают, что частицы катализатора однородны по составу и имеют однородную пористую структуру. С этой целью целесообразнее всего размолоть выбранную фракцию гранул до меньших размеров. В то же время использование в этих опытах таблеток различных размеров может привести к ошибочным результатам: пористая структура у этих таблеток может быть различной. К неверным результатам может привести и использование кристаллов различного размера, например цеолитов, так как они могут обладать различной дефектностью структуры.

Концентрация активного компонента катализатора вблизи внешней поверхности гранулы приводит к тому, что фактор эффективности становится практически равным единице, чего не удастся достичь при однородном распределении активного компонента. Размол гранул катализаторов с очень маленькими порами, например цеолитсодержащих, может не привести к обнаружению диффузионного торможения реакции, поскольку размеры частиц размолотого материала все равно останутся значительно больше, чем размеры его пор.

Важно отметить, что очень часто наиболее чувствительным индикатором перехода из внутрикинетической области во внутридиффузионную, обусловленного изменением условий реакции, является не изменение активности катализатора, а изменение его селективности. Кроме того, для определения активности необходимы измерения количества и состава продуктов при каждой определенной температуре, в то время как об изменении селективности можно судить по изменению только состава, определить который обычно можно точнее.

11.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ

Известно множество теоретических критериев, позволяющих определять отсутствие или наличие диффузионных явлений как для одиночной частицы катализатора, так и для слоя частиц. Они основаны на оценке диффузии в порах катализатора, его теплопроводности, неравномерности распределения по слою, коэффициентов тепло- и массопереноса, типа кинетики реакции и других параметров. Точность оценок, проводимых с помощью теоретических критериев, может изменяться в зависимости от конкретной ситуации в очень широких пределах. Наиболее до-

стоверные заключения, как правило, основываются не на теоретических расчетах, а на тщательных экспериментальных исследованиях, о которых речь пойдет ниже, особенно если рассматриваются сложные реакционные смеси. Однако расчеты могут служить хорошим дополнительным аргументом при анализе экспериментальных результатов, а также позволяют сделать заключение в том случае, когда проведение экспериментов нецелесообразно. Особенно трудно достаточно точно оценить в лабораторных реакторах при низких величинах скоростей потока коэффициенты тепло- и массопереноса и аксиальную неоднородность.

Ниже суммированы некоторые наиболее полезные критерии, применимые как для лабораторных реакторов, так и для пилотных установок. Эти и многие другие критерии подробно рассматриваются в [11, 12]. Возможны три типа неоднородностей концентрации и температуры:

- I. Внутри зерна катализатора.
- II. Межфазная (между средой и зерном катализатора).
- III. Неоднородность по реактору.
 - A. Радиальная.
 - B. Аксиальная.

Они могут сложным образом влиять друг на друга. Однако большинство рассматриваемых ниже критериев допускает, что каждый из этих типов неоднородностей может быть рассмотрен в отдельности. При правильном выборе теоретических критериев такой подход обычно допустим.

Степень отклонения от идеального варианта, как правило, выражается через фактор эффективности η , который определяется как отношение действительной скорости реакции к той, которая наблюдалась бы, если бы вся внутренняя поверхность зерна катализатора находилась при той же температуре и тех же концентрациях реагентов и продуктов, что существуют в объеме реакционной среды. В идеальной ситуации η приближается к единице. В изотермических условиях при возрастании диффузионных эффектов η уменьшается, а в сильноэксотермических реакциях может превышать единицу. Это происходит в том случае, когда температура катализатора превышает температуру в объеме реакционной среды, а увеличение скорости реакции, вызываемое повышением температуры, больше, чем ее понижение вследствие уменьшения концентрации реагентов.

В качестве теоретических критериев, определяющих наличие диффузионных явлений, используются различные безразмерные параметры. Некоторые из этих параметров перечислены в табл. 11.2.

Таблица 11.2. Некоторые безразмерные параметры

Название	Раздел или уравнение	Пропорционален
Число Рейнольдса ^a $Re = \frac{LG}{\mu}$	Разд. 11.6	Инерционность ^b
		Вязкость
Число Прандтля $Pr = \frac{c_p \mu}{k_f}$	Разд. 11.6.1, 11.6.2	Кинематическая вязкость
		Теплопроводность
Число Шмидта $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$	Разд. 11.6	Кинематическая вязкость ^a
		Молекулярная диффузия
Число Льюиса $Le = \frac{Pr}{Sc}$		Теплопроводность
		Молекулярная диффузия
Число Био $Bi = \frac{hr_m}{\lambda}$		Внутреннее сопротивление теплопереносу
		Поверхностное сопротивление теплопереносу
Число Нуссельта ^a $Nu = Pe \cdot St = \frac{hL}{k}$	Разд. 11.6	Общий поток тепла
		Поток тепла, обусловленный теплопроводностью
Число Шервуда ^a $Sh = \frac{k_c L}{D}$ (диффузионное число Нуссельта)	То же	Конвекция
		Молекулярная диффузия
Число Стэнтона $St = \frac{h}{c_p G} = \frac{Nu}{Re \cdot Pr}$		Тепловой поток
		Теплоемкость
Число Пекле ^{a, r} $Pe = \frac{L\bar{U}}{D_a}$	Разд. 11.3.4, 11.6	Конвективный поток
		Диффузионный поток
Параметр II Дамкелера ³ $\Phi_s = \frac{r_p^2 (-r)}{c_s D_{эфф}}$	Уравнение (11.1)	Скорость химической реакции
		Скорость молекулярной диффузии
Параметр IV Дамкелера $\Phi_s \beta $	Уравнение (11.5)	Выделяемое тепло
		Перепосимое тепло

Продолжение табл. 11.2

Название	Раздел или уравнение	Пропорционален
Параметр Аррениуса $\gamma = \frac{E}{RT_s}$	Уравнение (11.4)	Энергия активации Потенциальная энергия среды
Функция тепловыделения $\beta = \frac{c_s (-\Delta H) D_{эфф}}{\lambda T_s}$	Уравнение (11.3)	

^a L — характеристика линейного размера; обычно принимается равной d_p для гранул катализатора.

^b Инерционные силы стремятся разрушить ламинарный поток; пропорциональны $\rho V^2 L^2$. Внутренние (вязкостные) силы стремятся к стабилизации ламинарного потока; пропорциональны μVL .

^в Кинематическая вязкость равна μ/ρ и характеризует перенос количества движения. При $Pr=1$ скорости переноса тепла и момента количества движения через среду одинаковы.

^г В этом выражении D_a — эффективный коэффициент неоднородности, учитывающий уменьшение вследствие турбулентности потока и молекулярной диффузии. Иногда число Пекле, выраженное таким образом, называют числом Боденштейна. В своем первоначальном варианте термин «число Пекле» применялся в тех случаях, когда D — коэффициент молекулярной диффузии. Тепловое число Пекле обычно определяют как $Re \cdot Pr$.

^д Не следует путать этот параметр с модулем Тиле, часто обозначаемым через Φ_s , который определяется иначе.

11.3.1. КРИТЕРИИ ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ДИФфуЗИИ

А. Изотермический режим. Основным безразмерным параметром для оценки влияния диффузии в порах гранул катализатора служит предложенный в 1943 г. Вагнером [13] параметр Φ_s , представляющий собой несколько видоизмененный модуль Тиле:

$$\Phi_s = r_p^2 (-r) / D_{эфф} c_s \quad (11.1)$$

Чем меньше Φ_s , тем меньше перепад концентраций по грануле катализатора и тем ближе значение фактора эффективности к единице. Как правило, полагают, что влияние внутридиффузионного торможения незначительно при факторе эффективности $\eta \geq 0,95$, который определяется как порядком каталитической реакции, так и величиной Φ_s . Для необратимой реакции с одним реагирующим веществом, кинетика которой подчиняется уравнению степенного вида, $\eta \geq 0,95$, если

$$\begin{aligned} \Phi_s < 6 & \text{ для реакции нулевого порядка,} \\ \Phi_s < 1 & \text{ для реакции первого порядка,} \\ \Phi_s < 0,3 & \text{ для реакции второго порядка} \end{aligned} \quad (11.2)$$

Если адсорбция продуктов реакции существенно уменьшает ее скорость, то, чтобы $\eta \geq 0,95$, необходимы очень малые значения параметра Φ_s . На диффузию, протекающую в порах катализатора в молекулярном режиме, может также влиять изменение объема реагирующих веществ в ходе реакции. Однако обычно этот эффект имеет второстепенное значение, а если реагенты достаточно разбавлены, то им можно вообще пренебречь. Для частиц сферической формы обычно принимают $r_p = = 3V_p/S_p$, что не вносит существенных ошибок в определение Φ_s . Более сложные реакции, в том числе обратимые или имеющие более сложную кинетику, рассматриваются в [1]. При наличии двух или более реагирующих веществ параметр Φ_s оценивают по реагенту, имеющему наименьшую скорость диффузии в порах. Такой реагент иногда называют «ключевым». Например, в стехиометрической газовой смеси водорода и некоего реагента А «ключевым» реагентом, как правило, является реагент А, поскольку скорость диффузии водорода больше, чем у любых других молекул. В смеси реагентов А и В, имеющих одинаковые коэффициенты диффузии, при избытке реагента В реагент А является «ключевым», поскольку концентрация последнего меньше.

Б. Неизотермический режим. В этом случае обычно используют два безразмерных параметра β и γ .

$$\beta = c_s (-\Delta H) D_{эфф} / \lambda T_s \quad (11.3)$$

где ΔH — энтальпия реакции, а λ — коэффициент теплопроводности пористого катализатора. Для экзотермических реакций β имеет положительную величину, для большинства реакций β лежит в интервале $\pm 0,1$ или меньше. Даже для реакций, сопровождающихся значительным выделением тепла, β редко превышает 0,2. Поскольку β равняется $\Delta T_{\max} / T_s$, то, зная его величину, можно оценить отношения максимального перепада температур снаружи и внутри гранул катализатора к температуре поверхности гранулы.

$$\gamma = E / RT_s \quad (11.4)$$

Безразмерный параметр γ иногда называют параметром Аррениуса. В приведенном выражении E — энергия активации реакции, R — константа Больцмана, T_s — температура внешней поверхности гранулы катализатора. Обычно γ лежит в интервале от 10 до 40.

Наблюдаемая скорость реакции отличается от скорости изотермического процесса менее чем на 5%, если, согласно [14],

$$\Phi_s |\beta| = \frac{|\Delta H| (-r) r_p^2}{\lambda T_s} < \frac{1}{\gamma} \quad (11.5)$$

Этот критерий справедлив в независимости от того, имеется или отсутствует диффузионное торможение реакции в порах гранулы катализатора.

Если в катализаторе одновременно существует перепад и температур, и концентраций, то для выполнения условия $0,95 < \eta < 1,05$ необходимо, чтобы

$$\Phi_s < \frac{1}{|n - \gamma\beta|} \quad (11.6)$$

Это выражение справедливо для экзо- и эндотермических реакций, имеющих порядок n по реагентам, не равный нулю. При $|n - \gamma\beta|$, приближающемся к нулю или равном ему, необходим более детальный анализ. Согласно данным анализа, проведенного в [15], правая часть выражения (11.6) приближается к значению 1/3, если η и $\gamma\beta$ приближаются к 1.

Для реакций первого порядка изотермический режим осуществляется, как показано в [15], при

$$|\gamma\beta| < 0,3 \quad (11.7)$$

11.3.2. КРИТЕРИИ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕЙ ДИФФУЗИИ

В гетерогенно-газофазных реакциях перепад температур между основной частью газового потока и наружной поверхностью гранулы катализатора обычно существенно больше, чем между наружной поверхностью и внутренней частью гранулы. В то же время перепад концентраций между наружной поверхностью гранулы и ее внутренней частью, наоборот, более значителен по сравнению с перепадом концентраций между основной частью реакционного потока и наружной поверхностью гранулы.

Для того чтобы наблюдаемая скорость реакции отклонялась не более чем на 5% из-за разности температур между гранулой катализатора и реакционной средой, необходимо, как показано в [11], выполнение следующего неравенства:

$$\frac{(-\Delta H)(-r)r_p}{hT} < 0,15 \frac{RT_b}{E} \quad (11.8)$$

где h — коэффициент теплопередачи, T_b — температура в ядре реакционной среды. Обычно в этих условиях $T \approx T_b$. Критерий справедлив в зависимости от того, существует или не существует диффузионное торможение внутри гранул катализатора. Неравенство (11.8) аналогично неравенству (11.5), в котором λ/r_p заменено на h .

В изотермических условиях перепад концентраций между основной частью газового потока и наружной поверхностью гранулы катализатора не играет важной роли, если

$$\frac{(-r)r_p}{c_b k_c} < \frac{0,15}{n} \quad (11.9)$$

где c_b — концентрация в основной части газового потока, k_c — коэффициент массопередачи между потоком и гранулой. Сравнение неравенств (11.9) и (11.8), можно показать, что наличие температурных градиентов обычно приводит к отклонению от идеальности значительно раньше, чем наличие концентрационных градиентов.

11.3.3. НЕОДНОРОДНОСТИ В РЕАКТОРЕ

Лабораторные реакторы с неподвижным слоем обычно используются как интегральные реакторы, т. е. реакторы с существенно большей степенью превращения по всему слою катализатора. В этих условиях температура и концентрация реагентов могут заметно изменяться как в аксиальном, так и в радиальном направлении. Поэтому анализ интегральных данных, полученных в таких системах, с целью определения наличия диффузионных эффектов достаточно сложен. Наиболее трудно выполнимым требованием является достижение изотермических условий в радиальном и аксиальном направлениях. При этом радиальные градиенты концентрации редко играют важную роль.

Для оценки отклонения наблюдаемой скорости реакции менее чем на 5% от изотермических условий предложен [11] следующий критерий:

$$\frac{|-\Delta H|(-r)r_R^2}{\lambda T_w} < 0,4 \frac{RT_w}{E} \quad (11.10)$$

где r_R — радиус реактора, λ — эффективная теплопроводность по слою катализатора, T_w — температура стенок реактора (по абсолютной шкале). Этот критерий предполагает наличие режима идеального вытеснения и отсутствие перепадов температуры и концентрации внутри гранулы катализатора или между гранулой и ядром потока. Неравенство (11.10) подобно неравенству (11.5). Строго говоря, неравенство применимо только в тех точках слоя катализатора, в которых достигается наивысшая температура, что обычно осуществляется при степени превращения в пределах от 20 до 40%. Однако, поскольку средняя степень превращения по всему слою катализатора обычно меньше, применять приведенный выше критерий следует достаточно осторожно, особенно если скорости реакции на входе

в реактор и на выходе из него заметно различаются. При выводе этого критерия предполагалось также, что теплопроводность стенок реактора существенно выше, чем радиальная теплопроводность слоя катализатора. Обычно это имеет место при $r_p/r_R < 0,02$ или даже $0,01$, однако для небольших лабораторных реакторов, например при $Re < 100$ и $0,05 < r_p/r_R < 0,2$, правую часть неравенства (11.10) следует уменьшить вдвое. Таким образом, в этом случае критерий становится более жестким.

Неравенство (11.10) очень чувствительно к значению радиуса реактора, что объясняет, почему для получения изотермических условий необходимы лабораторные реакторы небольшого радиуса. Катализатор может быть разбавлен инертным материалом. В этом случае, поскольку скорость реакции ($-r$) в выражении (11.10) относится ко всему объему реактора, левую часть этого выражения необходимо соответствующим образом уменьшить. Так, при разбавлении катализатора инертным материалом в соотношении 9:1, ее следует уменьшить в 10 раз.

11.3.4. АКСИАЛЬНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ

Отклонения от режима идеального вытеснения в потоке реакционной среды могут вызываться различными причинами. Доля свободного объема, не занятого катализатором, у стенки реактора больше, чем в центре. Линейная скорость потока газовой смеси у стенки также больше, так как гидродинамическое сопротивление здесь меньше. Поэтому вклад потока у стенок может быть достаточно существенным при небольших отношениях r_R/r_p , равных, например, 10 или меньше. Однако влияние этого эффекта на общую производительность реактора зависит также и от таких факторов, как число Рейнольдса, толщина слоя катализатора, степень превращения. При небольших числах Рейнольдса молекулярная диффузия может привести к значительной аксиальной неоднородности. Независимо от причин, вызывающих аксиальную неоднородность, ее определяют обычно исходя из числа Пекле, $Pe = \bar{u}d_p/D_a$, где D_a — эффективный коэффициент аксиальной неоднородности и \bar{u} — средняя скорость потока.

Как правило, влиянием аксиальной неоднородности можно пренебречь, кроме тех случаев, когда толщина слоя катализатора невелика или когда при небольших скоростях потока газовой смеси достигается высокая степень превращения. Кроме того, влияние аксиальной неоднородности можно уменьшить, увеличивая толщину слоя катализатора. Для определения его минимальной толщины, при которой эффекты аксиальной не-

однородности пренебрежимо малы, предлагается [11] следующий критерий:

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20n}{Pe} \ln \frac{c_i}{c_f} \quad (11.11)$$

где n — порядок реакции, c_i/c_f — отношение концентраций реагента на выходе из реактора и на входе в него. При $Pe \approx 2$, $Re > 2$ и достаточно большом отношении r_R/r_p проскок реакционной смеси вдоль стенок реактора достаточно мал. Отношение r_R/r_p трудно оценить достаточно точно, хотя в литературе и имеются некоторые количественные данные. Так, при $Re \geq 2$, по-видимому, вполне приемлемо r_R/r_p выше примерно 10. Если эти условия не выполняются, число Пекле невелико. При невысоких степенях превращения вполне приемлемым может оказаться r_R/r_p , меньшее 10.

При использовании гранул катализатора больших размеров ($r_R/r_p \approx 2$ или 3) полезным приемом, позволяющим определить наличие проскока реакционной смеси, является заполнение пространства между гранулами инертными частицами меньшего размера. Довольно часто вопрос о возможном проскоке смеси возникает при наличии в трубчатом реакторе кармана для термопары. Решить этот вопрос можно, убрав на несколько опытов этот карман или заменив его на термопару, сделанную из тонкой проволоки (при этом надо быть уверенным, что сама термопара не оказывает каталитического действия).

Данные о влиянии числа Рейнольдса на число Пекле были получены в основном для изотермических систем в отсутствие реакции. При небольших значениях Re конвекционные эффекты, приводящие к нарушению режима идеального вытекания, могут оказаться значительно более важными, чем это обычно считается. Например, можно полагать, что они достаточно существенны в проточном реакторе, в котором поток реагентов направлен вниз, особенно если реактор имеет небольшую длину. В целом наличие таких эффектов предсказать трудно, однако экспериментально они достаточно легко обнаруживаются при заполнении пустот между гранулами катализатора частицами инертного мелкодисперсного материала. Если неоднородность, обусловленная конвекционными эффектами, значительна, такое заполнение приведет к уменьшению конвекции и, как следствие, к возрастанию степени превращения. Полезным может также оказаться сравнение результатов, получаемых при движении потока реакционной смеси сверху вниз и снизу вверх.

11.4. ЭФФЕКТИВНАЯ ДИФфуЗИЯ

Чтобы можно было использовать теоретические критерии, рассмотренные в разд. 11.3, необходимо определить или оце-

нить эффективную диффузию и теплопроводность гранул пористого катализатора и всего слоя катализатора. Расчет этих величин достаточно сложен и трудоемок, поэтому мы не будем здесь подробно его рассматривать. Вместе с тем краткое изложение этого вопроса, данное ниже, позволит оценить порядок этих величин, что во многих случаях может оказаться вполне достаточным.

Согласно *первому закону Фика*, эффективный поток вещества, проходящий через единицу площади поверхности, равен

$$N = D_{\text{эфф}} \frac{dc}{dx} \quad (11.12)$$

(обозначения см. в табл. 11.11). Эффективный коэффициент диффузии можно определить, пропуская два различных газа, по обе стороны таблетки катализатора и измеряя содержание одного газа в другом. Этот эксперимент иногда называют экспериментом Вике—Каленбаха. Опубликовано большое число данных, полученных таким путем для различных катализаторов и других пористых материалов.

Измеряют эффективный коэффициент диффузии обычно при атмосферном давлении и комнатной температуре, используя такие пары газов, как водород и азот или гелий и азот. Чтобы полученные таким образом данные можно было применить к каталитической реакции, их необходимо экстраполировать к тем составам, давлению и температуре, которые реализуются в условиях реакции.

11.4.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФфуЗИЯ

Коэффициенты диффузии D_{12} определены для большого числа различных бинарных смесей; если же они неизвестны, их, как правило, можно достаточно точно рассчитать. При давлениях вплоть до 20 атм (2 МПа) D_{12} обратно пропорционален давлению, поэтому его обычно обозначают в виде произведения $D_{12}P$, где P измеряется в атмосферах, а D_{12} — в единицах $\text{см}^2/\text{с}$; D_{12} увеличивается с ростом температуры пропорционально T^n , где n обычно лежит между 1,5 и 2. В табл. 11.3 приведены коэффициенты диффузии некоторых смесей газов. Для не очень больших молекул, чаще всего участвующих в каталитических реакциях, D_{12} при комнатной температуре равен примерно $0,1 (\text{см}^2/\text{с}) \cdot \text{атм}$. Исключение составляют только бинарные смеси с водородом, в которых коэффициент диффузии несколько больше. Методы расчета коэффициента диффузии и большое число данных, полученных для различных систем, приведены Ридом и сотр. [6] и Сеттерфилдом [1].

Таблица 11.3. Коэффициенты диффузии некоторых бинарных смесей газов (указаны экспериментальные значения $D_{12}P$; D_{12} , $\text{см}^2/\text{с}$, и P , атм)

Смесь газов	T, K	$D_{12}P$	Смесь газов	T, K	$D_{12}P$
Азот—аммиак	298	0,230	нафталин	298	0,0611
иод	273	0,070	ртуть	614	0,473
кислород	273	0,181	толуол	298	0,0844
этилен	298	0,163	хлор	273	0,124
Аргон—неон	293	0,329	этанол	298	0,132
Вода—азот	307,5	0,256	Гелий—аргон	273	0,641
водород	307,2	1,020	бензол	298	0,384
гелий	307	0,902	водород	293	1,64
диоксид углерода	307,4	0,198	этанол	298	0,494
кислород	352	0,352	Диоксид углерода—азот	298	0,167
метан	307,6	0,292	бензол	318	0,0751
этилен	307,7	0,204	водород	273	0,550
Водород—азот	293	0,760	метан	273	0,153
аммиак	298	0,783	метанол	299	0,105
бензол	273	0,317	пропан	298	0,0863
кислород	273	0,697	этанол	273	0,0693
метан	288	0,694	Дихлородифторометан—вода	298	0,105
пропан	300	0,450	этанол	298	0,0475
этанол	340	0,576	Кислород—аммиак	293	0,253
этилен	298	0,602	бензол	296	0,0939
Воздух—аммиак	273	0,198	тетрахлорид углерода	298	0,071
бензол	298	0,0962	этилен	293	0,182
вода	298	0,260	Моноксид углерода—азот	288	0,192
диоксид серы	1273	3,253	водород	273	0,651
диоксид углерода	273	0,122	этилен	273	0,151
	1000	1,32	Этан—метан	293	0,163
дифенил	491	0,160	пропан	293	0,0850
иод	298	0,0834			
кислород	273	0,175			
метанол	298	0,162			

11.4.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФфуЗИЯ В ПОРАХ

В порах катализатора перенос вещества может осуществляться по законам как молекулярной, так и кнудсеновской диффузии. Если поры большие, а плотность газа относительно велика (или если поры заполнены жидкостью), диффузия является *молекулярной*, или *обычной диффузией*. Если поры катализатора расположены параллельно направлению диффузии, поток вещества через единичное сечение составляет некоторую часть θ потока в тех же условиях, но в отсутствие катализатора. Однако в реальных порах диффузионный путь является извилистым, а не прямым, как в рассмотренном выше идеальном случае. Более того, поры имеют неправильную

форму с переменным поперечным сечением. В результате поток вещества, проходящего через пористое твердое тело, меньше того потока, который имел бы место при наличии однородных пор той же самой длины и среднего радиуса. Поэтому эффективный коэффициент диффузии можно выразить как

$$D_{12, \text{эфф}} = D_{12} \theta / \tau \quad (11.13)$$

где τ — коэффициент извилистости, который зависит от характера пор. Для беспорядочно ориентированной системы цилиндрических пор τ равняется 3. Экспериментальные исследования большого числа различных промышленных катализаторов показали, что почти во всех случаях τ лежит в интервале от 2 до 7. Для материалов с малым объемом пор характерны большие значения коэффициента извилистости. Если какая-либо дополнительная информация о характере пор отсутствует, можно рекомендовать использовать для оценок τ , равный 4. Величина θ обычно лежит в интервале от 0,3 до 0,7. Для качественных оценок можно использовать среднее значение $\theta = 0,5$.

11.4.3. КНУДСЕНОВСКАЯ ДИФфуЗИЯ

Если диаметр пор твердого тела меньше длины свободного пробега, молекулы чаще сталкиваются с ее стенками, чем между собой. Такой процесс называется *кнудсеновской диффузией*. При низких плотностях газа или в порах небольшого диаметра, когда диаметр пор меньше длины свободного пробега молекулы, последние, ударяясь о стенку поры, адсорбируются, затем покидают ее в произвольном направлении (диффузное отражение), что приводит к уменьшению потока вещества из-за «сопротивления» стенок. Уменьшение потока в этом случае обусловлено как диффузным отражением молекул, так и конечным временем адсорбции молекул на стенках. В жидкой фазе кнудсеновская диффузия не наблюдается. Согласно кинетической теории газов, при кнудсеновской диффузии в прямой цилиндрической поре поток вещества определяется следующим выражением:

$$N = \frac{D_K}{x_0} (c_1 - c_2) = \frac{D_K}{RT} \frac{(p_1 - p_2)}{x_0} = \frac{2r_e \bar{u}}{3RT} \frac{(p_1 - p_2)}{x_0} = \quad (11.14)$$

$$= \frac{2r_e}{3RT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{(p_1 - p_2)}{x_0} \quad (11.15)$$

Подставляя уравнение (11.15) в уравнение (11.14), получим

$$D_K = 9700 r_e \sqrt{T/M} \quad (11.16)$$

где r_e — радиус поры, см; T — температура, К; M — молекулярная масса. Все обозначения относятся к одному компоненту

газовой смеси, так как благодаря незначительному влиянию взаимных столкновений молекул компоненты смеси диффундируют практически независимо один от другого.

Для того чтобы эта теория была применима к реальным твердым телам, геометрия пор которых известна довольно плохо, необходимо ввести некоторый эмпирический фактор. В цилиндрической поре радиусом r_e отношение объем/поверхность равно $r_e/2$. Поэтому достаточно логично определить средний радиус пор как

$$r_e = 2V_g/S_g = 2\theta/S_g \rho_p \quad (11.17)$$

где S_g — удельная поверхность, см²/г; ρ_p — плотность гранулы, г/см³. Используя это выражение, получаем эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии:

$$D_{K, \text{эфф}} = \frac{D_K \theta}{\tau_m} = \frac{8\theta^2}{3\tau_m S_g \rho_p} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} = 19400 \frac{\theta^2}{\tau_m S_g \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (11.18)$$

В этом уравнении, как и в уравнении (11.14), объем пор θ введен таким образом, что поток вещества N для данного $D_{K, \text{эфф}}$ определяется по поперечному сечению всего твердого тела, а не по сечению поры. Как и для молекулярной диффузии, коэффициент τ_m позволяет учитывать извилистость поры и неоднородность ее поперечного сечения. Индекс m обозначает, что коэффициент извилистости τ_m получен для коэффициента диффузии D_K , рассчитанного из среднего радиуса пор, определяемого уравнением (11.17).

При очень большом распределении пор по радиусам средний радиус пор правильнее определять не по уравнению (11.17), а следующим образом:

$$\bar{r} = \left(\int_{V_1}^{V_2} r dV \right) / (V_2 - V_1) \quad (11.19)$$

где dV — объем пор радиусом от r до $r + dr$.

11.4.4. ПЕРЕХОДНАЯ ОБЛАСТЬ

Если взаимные столкновения молекул значительно более важны, чем их столкновения со стенками пор, мы имеем дело с молекулярной диффузией, в противном случае — с кнудсеновской диффузией. Очевидно, что для каждой пористой системы при определенных условиях (температура, давление, концентрация) существует такой интервал диаметров пор, в котором оба эти механизма диффузии равноценны. В этом случае говорят о наличии *переходной области* между двумя типами диффузии.

С возрастанием давления достигается равенство между длиной свободного пробега молекул и радиусом пор, и переход от кнудсеновской диффузии к молекулярной также происходит постепенно. К сожалению, диффузионные процессы в большинстве пористых катализаторов с большой удельной поверхностью в условиях реакции происходят в переходной области. Для взаимной диффузии двух веществ, когда число их молекул в результате реакции не меняется,

$$1/D_{\text{эфф}} = 1/D_{K, \text{эфф}} + 1/D_{12, \text{эфф}} \quad (11.20)$$

Поток вещества ограничивается столкновениями молекул со стенками пор, или взаимными столкновениями молекул, или обоими этими факторами. Какой из типов диффузии доминирует, зависит не только от диаметра пор и давления, но и от отношения D_{12}/D_K . Коэффициент диффузии D_{12} обратно пропорционален давлению и не зависит от диаметра пор, D_K пропорционален диаметру пор и не зависит от давления; D_K пропорционален $T^{1/2}$, а D_{12} пропорционален $T^{3/2}$. В приведенной выше формулировке величина $D_{12, \text{эфф}}$ меняется с изменением числа молей вещества в ходе реакции, поскольку при этом возникает абсолютный мольный поток вещества в катализатор или из него. Однако если отношение мольных потоков не слишком велико, например от 3 до $1/3$, то влияние этого эффекта незначительно. Оно также незначительно и в том случае, когда большая часть газа не принимает участия в реакции. Чем большая доля потока вещества переносится в результате кнудсеновской диффузии или диффузии в переходной области, тем меньше влияние этого эффекта на $D_{\text{эфф}}$.

На рис. 11.11 показано, как меняется поток вещества с изменением диаметра пор при постоянном давлении в бинарной смеси водорода и азота. Отношение потоков этих двух веществ обратно пропорционально корню квадратному из отношения их молекулярных масс не только в кнудсеновской и переходной областях, но и при молекулярной диффузии, когда диаметр пор достигает микрометра. С увеличением давления интервал диаметров пор, при которых диффузия происходит в переходной области, сдвигается в область меньших значений. На рис. 11.12 приведены результаты расчета влияния давления на поток вещества через пористую систему, в которой все поры одинаковы и имеют радиус 57 нм. Влияние состава смеси на переходную область при 300°C и атмосферном давлении представлено в табл. 11.4. Переходная область определена как область, в которой поток вещества на 10% (и более) меньше, чем можно предположить, исходя из выражений для кнудсеновской или молекулярной диффузии (в зависимости от того, который из последних меньше).

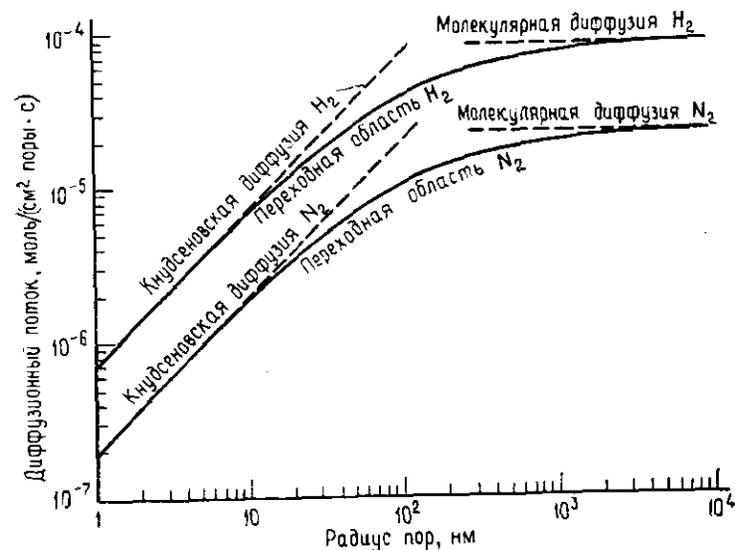


Рис. 11.11. Зависимость взаимной диффузии водорода и азота в порах катализатора от радиуса пор (атмосферное давление, $T=298$ К).

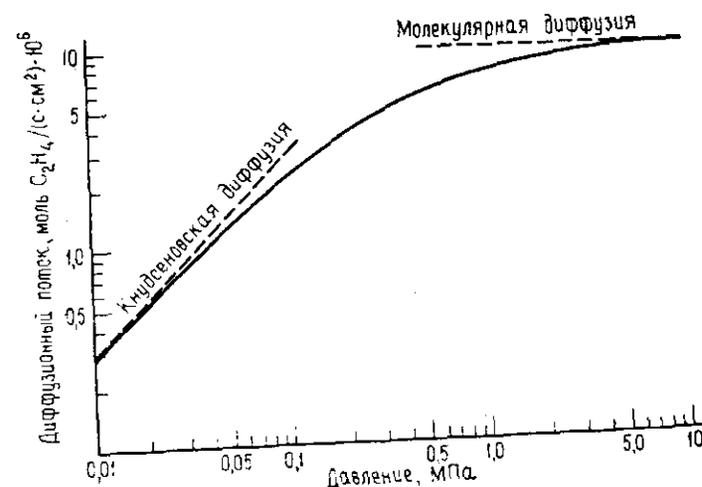


Рис. 11.12. Зависимость диффузии этилена в присутствии водорода от давления ($T=298$ К, $\theta=0,4$, $r_c=57$ нм, $P=1$ атм, $D_{12}=0,602$ см²/с).

Таблица 11.4. Переходные области ^a для некоторых бинарных смесей (300°C, атмосферное давление)

Смесь	Предельные радиусы пор, нм	
	нижний	верхний
Водород—моноксид углерода	24,5	2630
Водород—бензол	13,7	1810
Водород—пентадецен	1,9	318
Пентадецен—пентадекан	0,8	53,5
Воздух—нафталин	7,6	635

^a Диффузный поток на 10% (и более) ниже, чем поток, обусловленный молекулярной или кнудсеновской диффузией (в зависимости от того, которая из них наименьшая).

Обычно любой катализатор характеризуется некоторым распределением пор по размерам. Если это распределение известно, можно оценить эффективный коэффициент диффузии через гранулу катализатора, рассматривая его как набор параллельных цилиндрических пор с определенным экспериментально распределением. Такая модель базируется на одном из предположений, высказанных Джонсоном и Стюартом [17]. При этом предполагается, что коэффициент извилистости τ_p не зависит от размера пор, типа диффузии и природы диффундирующих веществ. Поток вещества определяется интегрированием по всем диаметрам пор катализатора, что позволяет оценить эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{\rho_p}{\tau_p} \sum_{r=0}^{r=\infty} \frac{\Delta V_g}{(1/D_{im}) + (1/D_K)} \quad (11.21)$$

где ΔV_g — объем пор радиусом от r до $r + \Delta r$, выраженный в см³/г. Обнаружено, что в кнудсеновской и переходной областях с уменьшением размера пор влияние их на поток вещества и, следовательно, на $D_{\text{эфф}}$ в расчете на единицу объема пор ΔV_g уменьшается, что видно из рис. 11.11. Измерения коэффициента извилистости τ_p , выполненные для большого числа промышленных катализаторов, показали, что в рамках данной модели этот коэффициент почти во всех случаях лежит в интервале от 3 до 7. Как и при молекулярной диффузии, если дополнительная информация отсутствует, рекомендуется принимать τ_p равным 4.

Средний радиус пор $r_e = 2V_g/S_g = 2\theta/\rho_p S_g$. Принимая типичные значения $\theta = 0,5$ см³ объема пор на 1 см³ объема таблетки катализатора и $\rho_p = 2$ г/см³, получаем $r_e \approx 1/(2S_g)$. Таким образом, для катализатора с удельной поверхностью $S_g = 50$ м²/г $r_e = 10$ нм. Исходя из данных, представленных на рис. 11.11., казалось бы, можно сделать вывод, что для всех высокодисперсных катализаторов ($S_g > 50$ м²/г) диффузия происходит по кнудсеновскому механизму, однако это не так: в большинстве промышленных катализаторов из-за наличия распределения пор по размерам в порах большого диаметра при атмосферном давлении механизм диффузии может оказаться промежуточным или даже молекулярным.

В табл. 11.5 приведены экспериментальные и рассчитанные значения $D_{\text{эфф}}$ для одиннадцати промышленных катализаторов

Таблица 11.5. Эффективные коэффициенты диффузии некоторых промышленных катализаторов и носителей [18]

Катализатор	Размер гранул, мм	Удельная поверхность, м ² /г	Доля свободного объема	$D_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, см ² /с ^a	$r_e = 2V_g/S_g$, нм	$D_{\text{эфф}} \cdot 10^3$ из уравнения (11.18)
T-126	4,8 × 3,2	197	0,384	29,3	2,9	3,30
T-1258	4,8 × 3,2	302	0,478	33,1	2,36	3,39
T-826	4,8 × 3,2	232	0,389	37,7	2,14	2,45
T-314	4,8 × 3,2	142	0,488	20,0	4,15	6,00
T-310	4,8 × 3,2	154	0,410	16,6	3,43	2,78
G-39	4,8 × 4,8	190	0,354	17,5	2,24	2,32
G-58	4,8 × 4,8	6,4	0,389	87,0	54,3	62,4
T-126	6,3 × 6,3	165	0,527	38,8	4,9	7,66
BASF	5 × 5	87,3	0,500	11,8	4,1	6,05
Harshaw	6,3 × 6,3	44	0,489	13,3	9,1	13,1
Haldrup-Topsøe	6,3 × 6,3	143	0,433	15,8 ^b	2,58	3,29

^a Измерено по диффузии водорода в смеси с азотом при комнатной температуре и атмосферном давлении, усреднено по пяти партиям образцов.

^b Измерено по диффузии гелия в смеси с азотом и умножено на $\sqrt{4/2}$ (усреднено по двум партиям образцов).

с известным распределением пор по размерам с $S_g > 40$ м²/г, описанных в табл. 11.6. Расчеты проводились по уравнению (11.18) с $\tau_m = 4$. Видно, в катализаторах с очень малой поверхностью (G-58) поток вещества обусловлен в основном молекулярной диффузией. В остальных катализаторах — кнудсеновской диффузией или обоими типами диффузии. Для этих катализаторов τ_p в модели параллельного пучка цилиндрических пор меняется в интервале от 2,8 до 7,3. Рассчитанные по урав-

Таблица 11.6. Описание катализаторов и носителей, приведенных в табл. 11.5 и на рис. 11.13

Катализатор	Описание
T-126	Активированный γ -оксид алюминия
T-1258	
T-826	
T-314	
T-310	
G-39	Кобальт-молибденовый катализатор, используемый для одновременного гидрообессеривания сероорганических соединений и гидрирования олефинов
G-58	Платина/оксид алюминия, используемый для селективного гидрирования ацетилена в этилен
G-52	Около 33 % Ni на термостойком оксидном носителе. Катализатор предварительно восстановлен. Используется для удаления кислорода из водорода и инертных газов
BASF	Предварительно восстановленный катализатор синтеза метанола фирмы BASF
Harshaw	То же
Halдор-Topsøe	"

нению (11.18) величины меньше экспериментальных в некоторых случаях на порядок и даже более. Следовательно, это уравнение нельзя применять для высокодисперсных катализаторов. Исключение составляют лишь несколько типов катализаторов, например высокодисперсные катализаторы с узким распределением пор по размерам, полученные на основе гелей; в этих катализаторах диффузия идет по кнудсеновскому механизму.

В рассмотренных выше случаях более 50 % поверхности катализаторов приходилось на поры радиусом $r < 10$ нм, но, согласно модели параллельного пучка цилиндрических пор, их вклад в общий поток вещества составлял менее 20 %. С повышением давления вклад молекулярной диффузии в общий поток вещества возрастает, и поэтому возрастает влияние пор с малым радиусом. Таким образом, для катализаторов, работающих при повышенных давлениях, очень важно знать распределение по размерам пор с малым радиусом. На рис. 11.13 представлены данные об изменении потока диффузии гелия в азоте для пяти различных промышленных катализаторов при изменении давления от 0,1 до 6,5 МПа. Форма кривых согласуется с предсказываемой теорией: при низких температурах

с ростом давления поток быстро увеличивается и приближается к постоянной величине при высоких давлениях, когда диффузия почти полностью происходит по молекулярному механизму.

Результаты измерений, проведенных на 17 промышленных катализаторах при давлении от 0,1 до 6,5 МПа [18] и 12 дру-

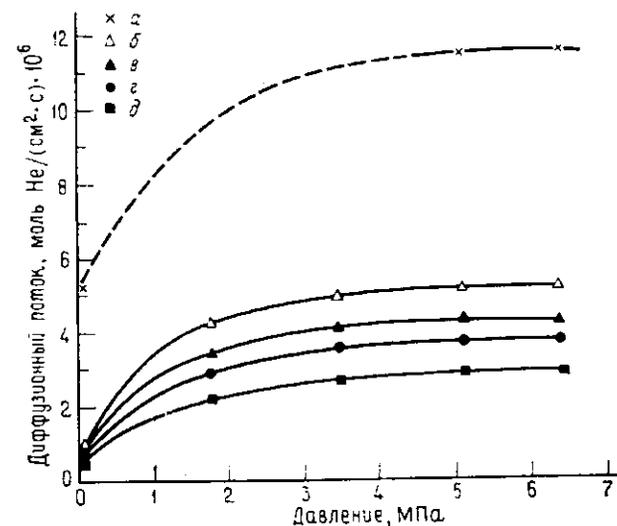


Рис. 11.13. Зависимость диффузии гелия в присутствии азота от давления для различных катализаторов (с разрешения Ind. and Eng. Chem., Fund. Copyright Am. Chem. Soc.).

a — G-58, Pd/Al₂O₃; б — G-52, Ni-оксидный носитель; в — ZnO-Cr₂O₃, фирма Halдор-Topsøe; г — ZnO-Cr₂O₃, фирма BASF; д — ZnO-Cr₂O₃, фирма Harshaw.

гих катализаторах при давлении от 0,1 до 2,0 МПа [19], показали, что t_m , рассчитываемый по модели параллельного пучка цилиндрических пор, не зависит от давления. Поскольку в изученном интервале давлений характер диффузии менялся от кнудсеновской до молекулярной, можно заключить, что t в самом деле можно рассматривать как характеристику пористой структуры катализатора, на которую слабо влияет характер диффузии.

Как правило, катализаторы, приготовленные на основе гелей, например алюмосиликатных или алюмохромовых, имеют большую поверхность и узкое распределение пор по размерам. Поэтому вещество переносится через них преимущественно по механизму кнудсеновской диффузии. Некоторые характерные значения $D_{эфф}$ для катализаторов такого типа приведены в табл. 11.7. В этом случае количество вещества, переносимого

Таблица 11.7. Диффузия в катализаторах, полученных на основе гелей и подобных им

Катализатор	θ	$S_g, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{эфф} \cdot 10^3, \text{ см}^2/\text{с}^a$	Литература
«Гомогенные» алюмосиликатные сферы с высокой плотностью (3 образца)	0,33—0,37	22—381	17,5—0,6	21
	0,42—0,61	46—450	42—3,0	21
Сферы оксид хрома-оксид алюминия и оксид хрома-оксид алюминия-оксид молибдена (2 образца)	0,53—0,63	155—162	20—15	21
Сферы оксид кремния-оксид магния (1 образец)	0,34	442	0,45	21
Промышленный таблетированный катализатор крекинга на основе природных глинистых минералов в регенерированном после промышленного использования состоянии (2 образца)	0,26—0,30	65—105	42—49	21
«Гомогенные» алюмосиликатные сферы лабораторного приготовления (3 образца)		270—400	6—9	22
Сферы промышленного катализатора, содержащего 4,5 или 10% цеолита X и 30—40% инертного α -оксида алюминия, диспергированных в алюмосиликатной матрице (15 образцов):			27—28 15	
		101—121	28—29	
		57—73	36—40	

^a $D_{эфф}$ рассчитан по диффузии водорода в смеси с азотом при комнатной температуре и атмосферном давлении.

в результате диффузии, примерно обратно пропорционально удельной поверхности. Для катализаторов крекинга характерно более широкое распределение пор по размерам. Такое распределение можно получить и для катализаторов, приготавливаемых из гелей, вводя в них такие материалы, как α -оксид алюминия. Эффективная диффузия в таких композиционных катализаторах на несколько порядков больше, чем в полученных из гелей с равной им удельной поверхностью.

11.4.5. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ПРОЦЕДУРЫ

Таким образом, для правильного определения $D_{эфф}$ необходимо знать распределение пор по размерам в грануле катализатора. Если в этих целях используется модель пучка параллельных пор с $\tau_m = 4$, то в большинстве случаев полученный $D_{эфф}$ отличается от действительного в 2—4 раза. Если для высокодисперсного катализатора, работающего в таких условиях, когда преобладает кнудсеновская диффузия, известна лишь величина удельной поверхности, значение $D_{эфф}$, рассчитанное по уравнению (11.18) для $\tau_m = 4$, как правило, несколько занижено. Однако нельзя рекомендовать использовать это уравнение во всех случаях, поскольку при одной и той же удельной поверхности распределение пор по размерам может быть различным, и в итоге характер диффузии также будет различаться. Если заведомо известно, что при выбранных условиях преобладает молекулярная диффузия, рекомендуется использовать уравнение (11.13) с $\tau = 4$. Следует отметить, однако, что, если диффузия преимущественно протекает в переходной области, уравнение (11.13) дает неправдоподобно большие значения $D_{эфф}$. Более подробную информацию об определении $D_{эфф}$ можно найти, например, в монографии [1]. Коэффициенты диффузии в цеолитах очень малы (см. гл. 7).

Некоторые катализаторы имеют две группы пор: большого диаметра, например около 10 нм, и малого диаметра, например около 1 нм или менее. Рассматривая только большие поры катализаторов этого типа с применением описанных выше процедур, можно решить, будет ли диффузия внутрь гранул и из них определять скорость процесса в целом. Однако диффузия в мелких порах может происходить достаточно медленно, и поэтому процесс в целом будет лимитироваться диффузией, хотя расчеты показывают, что диффузия через гранулу катализатора не влияет на скорость процесса.

Если температура кипения одного или более реагентов значительно отличается от той температуры, при которой проводится реакция, то существенный вклад в суммарный поток вещества может давать также поверхностная диффузия, по-

скольку в указанных условиях возможно образование физически адсорбированных полислоев вещества. В этих условиях возможна также конденсация паров реагента (или продукта) в мелких порах катализатора (гл. 5), что приведет к значительному уменьшению переноса вещества по катализатору вследствие блокирования его пор. Это может также привести к необычным кинетическим эффектам из-за гистерезисных явлений при конденсации и испарении в порах. В некоторых случаях поверхностная диффузия может также оказаться достаточно важной и при высоких температурах (в первую очередь на катализаторах с большой удельной поверхностью), а также, возможно, при высоких давлениях. В целом, однако, не ясно, насколько важен этот механизм переноса вещества в катализаторе.

Процессы диффузии в многокомпонентных газах и жидкостях и в твердых телах подробно рассмотрены в монографии [24]. В монографии [25] обсуждается диффузия газов в пористых средах, причем большое внимание уделяется одновременному протеканию диффузии и реакции. Подробную математическую теорию диффузии и реакций в порах твердого тела можно найти в книге [26].

11.5. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Теплопроводности пористых твердых тел, используемых в качестве катализаторов, посвящено относительно мало работ. Основными из них являются, по-видимому, работы [27—30].

В табл. 11.8 представлены значения коэффициентов теплопроводности некоторых пористых оксидных катализаторов при температуре около 90°C на воздухе и атмосферном давлении [27]. Опубликованы также данные о теплопроводности ряда оксидноалюминиевых катализаторов в вакууме либо в атмосфере гелия или воздуха от низких давлений до атмосферного [28]. Катализаторы получали таблетированием порошков оксида алюминия при различных давлениях. В [29] приведены аналогичные данные, полученные в присутствии воздуха, диоксида углерода и гелия для ряда металлических катализаторов, приготовленных прессованием микропористых порошков серебра. Некоторые типичные данные этих двух работ представлены в табл. 11.9; там же показаны результаты, полученные другими авторами, специально этими вопросами не занимавшимися. В табл. 11.9 приняты следующие обозначения: $\theta_{\text{макро}}$ — доля объема, приходящаяся на поры радиусом около 10—12 нм; $\theta_{\text{микро}}$ — доля объема, приходящаяся на поры меньшего радиуса; $(1 - \theta_{\text{макро}} - \theta_{\text{микро}})$ — доля объема твердого тела.

Таблица 11.8. Теплопроводность некоторых пористых катализаторов на воздухе при 90°C и атмосферном давлении [27]

Катализатор	λ , Вт/(м·К)		Плотность, г/см ³	
	частица	порошок	частица	порошок
Никель-вольфрамовый	0,47	0,31	1,83	1,48
Кобальт-молибденовые катализаторы дегидрирования	0,35	0,21	1,63 ^a	1,56 ^a
	0,24	0,14	1,54 ^b	1,09 ^b
Алюмохромовый катализатор риформинга	0,29	0,18	1,4	1,06
Алюмосиликатный катализатор крекинга	0,36	0,18	1,25	0,82
Алюмоплатиновый катализатор риформинга	0,22	0,13	1,15	0,88
Активный уголь	0,27	0,17	0,65	0,52

^a 3,6% CoO и 7,1% MoO₃ на α -Al₂O₃, 180 м²/г.

^b 3,4% CoO и 11,3% MoO₃ на β -Al₂O₃, 128 м²/г.

Автор работы [30] применил для измерения коэффициентов теплопроводности в интервале температур от комнатной до 140°C нестационарный метод. В табл. 11.10 приведены данные, полученные при двух предельных значениях $\theta_{\text{макро}}$. Сферические таблетки катализатора авторы работы получали прессованием при различных давлениях порошков силикагеля и алюмосиликата, не содержащих добавок или же содержащих никель. Измерения проводили на воздухе. Из представленных данных видно, что во всех случаях, как и следовало ожидать, теплопроводность уменьшается с увеличением $\theta_{\text{макро}}$. Коэффициенты теплопроводности лежат в интервале от 0,13 до 0,24 Вт/(м·К).

Выполненные исследования показывают, что для большого круга различных катализаторов, за исключением относительно плотных таблеток металлического серебра, интервал изменений коэффициента теплопроводности достаточно мал. Он не меняется существенным образом для катализаторов с различной долей свободного объема и различным распределением пор по размерам, варьирование которых осуществлялось изменением давления при таблетировании катализаторов. Как следует из данных работы [30], присутствие никеля даже в больших количествах слабо влияет на теплопроводность. (Коэффициенты

Таблица 11.9. Теплопроводность некоторых пористых материалов

Материал	Среда в порах	Температура, °С	Плотность таблетки, г/см ³	θ _{макро}	θ _{микро}	λ, Вт/(м·К)		Интервалы
						100 кПа	Вакуум	
Таблетки оксида алюминия (бемит)	Воздух	50	1,12 0,67	0,134 0,450	0,409 0,275	0,22 0,13	0,16 0,07	28
Таблетки порошка серебра	.	34	2,96 1,35	0,144 0,61	0,574 0,261	0,71 0,17	0,06 0,09	29
Таблетки Cu на MgO ^a	.	25—170	0,7—1,20 ^a	—	—	0,08—0,17	—	32
Таблетки Pt на Al ₂ O ₃ , 0,05 %	.	—	1,34	0,35	0,15	—	—	33
Таблетки Pt на Al ₂ O ₃	Водород	68	0,57	0,56	0,23	0,26	—	34
Слой шариков из нержавеющей стали диаметром 71 мкм	Воздух	42	5,77 (плотность слоя)	0,264	—	0,26	0,02	31
Слой стеклянных шариков диаметром 29, 80, 200 и 470 мкм	.	42	1,50 (плотность слоя)	0,38	—	0,18	0,05	31

^a Присутствуют различные количества отложений кокса.

Таблица 11.10. Теплопроводность никель-силикатных и никель-алюмосиликатных катализаторов [30]

Состав катализатора	θ _{макро}	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Чистый силикагель (диаметр частиц 2—3 мкм)	0,16—0,5	0,17—0,13
Пористый SiO ₂ -25 % Al ₂ O ₃ (диаметр частиц ~70 мкм)	0,12—0,45	0,20—0,13
Соосажденный катализатор 62 % Ni-SiO ₂	0,35—0,43	0,21—0,16
Нанесенный катализатор 62 % Ni/SiO ₂	0,2—0,4	0,21—0,13
5 % Ni/SiO ₂	0,16—0,32	0,18—0,16
0,5 % Ni/SiO ₂	0,2—0,33	0,17—0,16
0,5 % Ni/SiO ₂ -25 % Al ₂ O ₃	0,16—0,33	0,24—0,22

теплопроводности алюмосиликатных катализаторов, содержащих нанесенный пропиткой никель, несколько выше по сравнению с другими, однако причины этого неясны.)

В вакууме теплопроводность спрессованных порошков серебра и оксида алюминия различается незначительно. Этот факт показывает, что теплопроводность таких систем в основном зависит от геометрии составляющих их частиц, а не от теплопроводности самого твердого тела как такового. Этот вывод подтверждают результаты определения теплопроводности слоев сферических частиц самой различной природы (карбид кремния, стекло, кварц, сталь, оксид магния) [31]. Отношение теплопроводности слоя, образованного частицами пористого твердого тела, в вакууме к теплопроводности самого твердого тела менялось от 0,05 до 0,001, хотя доля незаполненного объема в слое пористых частиц лежала в довольно узком интервале — от 0,27 до 0,45. Не наблюдалось также сколько-нибудь заметных корреляций между теплопроводностью твердого тела и слоя. Для приготовленных спеканием частиц сплава меди с оловом это отношение при атмосферном давлении составляло от 0,02 до 0,07 при доле незаполненного объема 0,33—0,4, если же последняя равнялась 0,2, то соотношение увеличивалось до 0,13.

Данные, представленные в двух последних рядах табл. 11.9, относятся к слоям частиц сферической формы. Для слоев таких частиц теплопроводность в вакууме в первую очередь зависит от площади контакта между частицами, и поэтому сле-

дует ожидать, что для шероховатых частиц она больше, чем для гладких. С возрастанием давления прессования теплопроводность увеличивается, так как при этом возрастает площадь контакта между частицами. Она может также меняться и с изменением размера и формы частиц или при их спекании при высоких температурах.

Даже наиболее плотные пористые таблетки серебра (см. табл. 11.9) имеют существенно меньшую теплопроводность, чем непористое серебро (теплопроводность которого равна примерно $400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$). Однако, если пористый металл готовят спеканием, что обычно и делают, например, в порошковой металлургии, можно ожидать, что отношение теплопроводностей пористого и непористого металлов будет больше, чем в спрессованном материале. Этот вывод подтверждают данные по теплопроводности частиц сплава меди с оловом.

Поскольку в пористом катализаторе твердая и газообразная фазы протяженны, для расчета его теплопроводности можно смоделировать систему, в которой перенос тепла осуществляется между двумя параллельными средами с собственной теплопроводностью. Однако, поскольку во многих катализаторах распределение пор по размерам таково, что при атмосферном давлении диффузия находится в промежуточной области между кнудсеновской и молекулярной, расчеты довольно сложны. Перенос тепла, осуществляемый диффузией газа, существенно зависит от размера пор и давления. Поэтому результаты расчетов зависят от геометрии выбранных сред. Тем не менее очевидно, что основной вклад в эффективную теплопроводность вносит среда с относительно большей теплопроводностью. Чем больше разность в теплопроводности двух сред, тем больше различаются эффективные теплопроводности, рассчитанные с использованием их различных геометрий. В работе [35] можно найти примеры подобных расчетов, в частности для слоев гранулированных твердых тел, и их сравнение с экспериментальными данными.

Следует также принимать во внимание, что обычно реакция проводится при температурах более высоких, чем используемые при измерении теплопроводности. Изменение давления не оказывает заметного влияния на теплопроводность газа, так как она почти не зависит от давления, если длина свободного пробега молекул значительно меньше размера пор. При комнатной температуре теплопроводность ($\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) воздуха равна приблизительно 0,03, водорода — около 0,18, а паров различных органических полярных и неполярных веществ — от 0,01 до 0,03. У всех этих веществ, кроме водорода и гелия, теплопроводность на порядок меньше, чем у обычных пористых катализаторов в вакууме. (Теплопроводность простых органических жидко-

стей, как правило, в 10—100 раз больше, чем теплопроводность их паров при такой же температуре. Коэффициенты теплопроводности неполярных жидкостей при комнатной температуре, как правило, составляют от 0,08 до $0,20 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Для высокополярных веществ эти коэффициенты в 2—3 раза меньше.)

В интервале от 60 до 200°C теплопроводность газов обычно линейно возрастает с температурой и примерно удваивается. Все данные, за одним исключением, представленные в табл. 11.8—11.10, получены для катализаторов, находящихся на воздухе при атмосферном давлении и не очень высоких температурах. Поскольку, как следует из вышесказанного, в условиях реакции теплопроводность будет выше, эти величины надо рассматривать как минимальные. Поэтому температурные градиенты, рассчитанные с их использованием, являются максимально возможными.

Рассмотренные выше величины коэффициентов теплопроводности получены для таких условий, когда газ неподвижен. Наличие потока газа в реакторе приводит к возрастанию теплопроводности слоя катализатора. Однако для типичных лабораторных условий этот эффект незначителен. Радиальная теплопроводность обычно выражается уравнением

$$\lambda = A + B \text{Re} \quad (11.22)$$

где A — теплопроводность слоя катализатора при нулевой скорости потока. Как правило, при $\text{Re} \approx 150\text{—}200$ теплопроводность слоя удваивается, а в обычных лабораторных реакторах число Рейнольдса редко превышает 20.

11.6. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ КАТАЛИЗАТОРОМ И ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ

Скорости переноса вещества между твердым катализатором и основной частью газового потока определяют различными методами, например устанавливая скорость испарения с поверхности пористых тел, твердых веществ с высокой упругостью паров или жидкостей. Скорость переноса вещества выражается обычно через коэффициент массопередачи k_c , определяемый выражением

$$N = k_c (c_0 - c_s) \quad (11.23)$$

где N — интересующий нас диффузионный поток вещества ($\text{моль}/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$), c_s — концентрация на поверхности, c_0 — концентрация в основной части окружающей среды. Для определения потока можно воспользоваться также значениями пар-

симальных давлений диффундирующих веществ. В этом случае удобно ввести коэффициент k_G :

$$N = k_G (p_0 - p_s) \quad (11.24)$$

где $k_G = k_c/RT$.

Коэффициент массопередачи можно выразить через число Шервуда $Sh = k_c d_p / D_{1m}$, которое в свою очередь является функцией числа Шмидта Sc и числа Рейнольдса Re . Альтернативный способ представления коэффициента массопередачи через критерий j_D , предложенный в 1934 г. Хилтоном и Колбеном, основан на аналогии между процессами массо- и теплопереноса:

$$j_D = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}} = \frac{k_c^0}{G} Sc^{2/3} = \frac{k_G P}{G_M} Sc^{2/3} \quad (11.25)$$

j_D также является функцией числа Рейнольдса, которое характеризует поток вещества. Предложенная аналогия довольно полезна, поскольку данных по теплопроводности значительно больше, чем по диффузии.

Числа Шмидта и Рейнольдса определяются следующими выражениями:

$$Sc = \mu / \rho D_{1m} \quad \text{и} \quad Re = d_p G / \mu \quad (11.26)$$

где μ и ρ — вязкость и плотность среды, D_{1m} — коэффициент молекулярной диффузии для диффундирующих частиц среды и G — скорость переноса массы вещества, выраженная в граммах за секунду через квадратный сантиметр поперечного сечения, направленного перпендикулярно потоку. Для газовых смесей числа Шмидта обычно равны 0,5—3, для разбавленных водных растворов 400—2500, а для бензольных растворов органических веществ 300—500. Параметр d_p равен для сферических частиц их диаметру, а для цилиндрических частиц диаметру сферы, имеющей ту же самую поверхность, что и цилиндрическая частица.

В лабораторных реакторах число Re обычно находится в интервале от 10—20 до 0,1 и даже меньше. Авторы работы [36] рассмотрели широкий набор данных для $3 < Re < 2000$ и $1,8 \text{ мм} < d_p < 9,4 \text{ мм}$ и вывели следующее соотношение:

$$j_D = 0,357 / Re^{0,359} \quad (11.27)$$

Для частиц меньших размеров и при меньших скоростях потоков коэффициент массопередачи может оказаться очень маленьким. Количественные выражения в этой области отсутствуют, что объясняется отсутствием достаточно адекватной теории и наличием значительной аксиальной неоднородности.

Данных по процессам теплопереноса для малых чисел Re гораздо больше. Исходя из результатов нескольких работ [37—39], можно предположить (но это приближение очень грубое), что при $0,1 < Re_p < 10$

$$Sh \approx Nu \approx 0,07 Re_p \quad (11.28)$$

В этом выражении $Nu (= h d_p / k_f)$ характеризует теплоперенос. Эти и другие результаты более-менее удовлетворительно согласуются с теорией, развитой в [40], хотя некоторые положения, составляющие основу этой теории, являются дискуссионными.

При небольших скоростях газовых потоков локальные (в различных точках катализатора) коэффициенты массопереноса могут, очевидно, существенным образом различаться [41]. Причем относительно низкие значения коэффициента в какой-либо точке слоя не обязательно должны компенсироваться более высокими коэффициентами в другой точке, поэтому эффекты, связанные с массопереносом, могут оказаться более важными, чем это следует из оценок, основанных на средних коэффициентах, особенно при наличии распределения частиц по размерам. В этом случае можно ожидать, что поток вещества будет проходить мимо областей скопления мелких частиц, в которых процессы массопереноса определяются в основном молекулярной диффузией. В работе [37] на основе этой концепции развита теоретическая модель процессов тепло- и массопереноса в слое неоднородных частиц, а в работе [42] обоснуются основные особенности процесса теплопереноса в таких системах. (В последней работе анализ результатов выполнен с использованием числа Пекле, определяемого как $Pe = Re \cdot Pr = c_p G d_p / k_f$.)

Таким образом, качественные опыты по выяснению вопроса, вызывают ли процессы массопереноса к грануле катализатора существенное торможение реакции, проводимые, например, при различных линейных скоростях газового потока, могут дать неверные результаты, если число Рейнольдса не превышает 1—10.

11.6.1. ТЕПЛОПЕРЕНОС

Механизмы тепло- и массопереноса между поверхностью твердого тела и основной частью потока аналогичны, поэтому процесс теплопереноса в неподвижном слое катализатора определяется выражениями, аналогичными рассмотренным выше для процесса массопереноса:

$$j_H = (h / c_p G) Pr^{2,3} \quad (11.29)$$

$$h = q / (T_s - T_0) \quad (11.30)$$

где

$$\text{Pr} = c_p \mu / k_f \quad (11.31)$$

Здесь h — коэффициент теплопередачи, q — поток тепла (в расчете на единицу площади внешней поверхности гранулы катализатора), c_p — теплоемкость в расчете на единицу массы газового потока, Pr — число Прандтля, T_s — температура поверхности гранулы, T_0 — температура в потоке и k_f — коэффициент теплопроводности вещества в потоке. j_D приблизительно равен j_H , что и позволяет оценивать коэффициент массопереноса по значениям коэффициента теплопереноса.

11.6.2. РАЗНОСТЬ ТЕМПЕРАТУР МЕЖДУ ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ И СРЕДОЙ

Для стационарных условий достаточно легко вывести соотношения, связывающие массоперенос и разность температур между внешней поверхностью гранулы и средой, поскольку при этом произведение скорости массопереноса реагирующего вещества к поверхности на мольную теплоту реакции должно быть равно скорости теплопереноса от твердого тела к основной части потока вещества. Поэтому

$$k_c (c_0 - c_s) (-\Delta H) = h (T_s - T_0) \quad (11.32)$$

Подставляя выражения для чисел Прандтля и Шмидта и для j_D и j_H , получаем

$$(T_s - T_0) = \frac{j_D}{j_H} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{2/3} \frac{(-\Delta H)}{\rho c_p} (c_0 - c_s) \quad (11.33)$$

Степень торможения реакции под влиянием массопереноса f можно определить как отношение $(c_0 - c_s)/c_0$, и, следовательно, выражение (11.33) можно преобразовать:

$$(T_s - T_0) = \frac{j_D}{j_H} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{2/3} \left[\frac{(-\Delta H) c_0}{\rho c_p} \right] f \quad (11.34)$$

Разность температур, как следует из (11.34), пропорциональна мольной теплоте реакции (в расчете на диффундирующее вещество) и величине f . Произведение $(-\Delta H) c_0$ — это теплота, которая должна выделиться из 1 см³ реакционной смеси при полном прохождении реакции; произведение ρc_p — объемная теплоемкость газовой смеси; частное $(-\Delta H) c_0 / \rho c_p$ — разность температур, которая должна возникать при осуществлении реакции в полностью адиабатических условиях.

Для очень многих простых газовых смесей отношение Pr/Sc близко к единице; отношение j_D/j_H также может быть принято равным единице. Поэтому для реакции, скорость которой полностью определяется массопереносом к поверхности катализа-

тора ($f = 1$), разность температур между твердой поверхностью и газовой фазой приблизительно равна разности температур, рассчитанной для адиабатических условий. Если свойства газовой смеси постоянны по всей длине реактора, катализатор, согласно теории, имеет одинаковую по всему слою температуру, а именно адиабатическую температуру реакции. На практике, поскольку реакция проходит при высоких температурах, существенное значение может иметь также и теплоперенос излучением. Если скорость реакции определяется массопереносом к поверхности катализатора, то при больших скоростях потока реакционной среды в промышленном реакторе образуются малопротяженные реакционные зоны, и поэтому радиационный теплоперенос между дном реактора и его верхом может привести к возникновению значительных температурных градиентов. Следует отметить, что в некоторых реакциях парциального окисления воздухом отношение Pr/Sc несколько меньше единицы, однако существуют реакции, в которых это отношение превышает единицу. В этих случаях можно ожидать, что температура поверхности катализатора превысит адиабатическую температуру реакции.

Уравнение (11.34) указывает, что при больших теплотах реакции эффекты, вызываемые процессами теплопереноса, могут играть существенную роль даже в тех случаях, когда массоперенос на скорость реакции не влияет. Предположим, например, что адиабатический подъем температуры в процессе равен 500°C, а скорость массопереноса такова, что разность концентраций между поверхностью катализатора и средой равна 4%, т. е. $f = 0,04$. Принимая $(j_D/j_H) (\text{Pr}/\text{Sc})^{2/3}$ равным 1, получим, что разность температур, равная 20°C, вполне достаточна для того, чтобы вызвать значительное повышение наблюдаемой скорости реакции по сравнению с той, которая бы имела место при температуре катализатора, равной температуре основной части реакционной среды. В случае активных катализаторов может существовать область, в которой температура не стабильна: при небольшом увеличении температуры реагирующего газа температура катализатора резко поднимается до более высокого значения. Такой подъем температуры можно наблюдать, например, при окислении аммиака на платиновой сетке (см. разд. 8.10). Оно аналогично процессу горения топлива, например горению углерода в потоке воздуха.

Одно из преимуществ рециркулирующего дифференциального реактора (см. разд. 11.8.4) состоит в том, что в этом реакторе можно проводить высокоэкзотермические реакции, подобные рассмотренным выше. Увеличение в этих реакторах линейной скорости потока реакционной среды через слой катализатора приводит к пропорциональному увеличению коэффициентов

тепло- и массопередачи. При небольшой разности концентраций между реакционной средой и внешней поверхностью катализатора увеличение скорости потока слабо влияет на поверхностную концентрацию, поэтому скорость реакции и скорость выделения тепла в этих условиях меняются мало. Однако увеличение скорости потока приведет к увеличению коэффициента теплопередачи; в результате температура катализатора снизится и разность температур между основной частью реакционной среды и катализатором уменьшится.

11.7. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

Пример 11.1. Оценка $D_{эфф}$. Рассчитаем $D_{эфф}$ для диффузии тиофена в водороде при 660 К и 30 атм (3 МПа) в порах катализатора с удельной поверхностью 180 м²/г, долей незаполненного объема 40 % и узким распределением пор по размерам; $D_{12}=0,052$ см²/с. Согласно уравнению (11.13), получаем

$$D_{12,эфф} = D_{12}\theta/\tau = 0,052 \cdot 0,40/\tau = 0,0208/\tau$$

Подставляя исходные данные в уравнение (11.18), получаем также

$$D_{К,эфф} = (19\,400 \cdot 0,4^2)/(\tau_m \cdot 1\,800\,000 \cdot 1,40) \sqrt{660/84} = 0,00344/\tau_m$$

Если $\tau=4$, то $D_{12,эфф}=0,0052$ и $D_{К,эфф}=0,00172$ см²/с. Таким образом, в рассматриваемом случае, по-видимому, будет преобладать кнудсеновская диффузия, поскольку $D_{12,эфф}$ значительно больше, чем $D_{К,эфф}$. Из уравнения (11.20) находим

$$1/D_{эфф} = 1/D_{К,эфф} + 1/D_{12,эфф} = 774 \\ D_{эфф} = 0,0013 \text{ см}^2/\text{с}$$

Пример 11.2. Применение Φ_s . Авторы работы [43] изучали каталитический крекинг газойля, пропускаемого при 550–630°C и атмосферном давлении через неподвижный слой алюмосиликатного катализатора с различным размером частиц (от 8–14 меш до 35–48 меш) (см. табл. 5.3). В результате выяснилось, что при 630°C кажущаяся каталитическая активность обратно пропорциональна размеру частиц катализатора. Это означает, что фактор эффективности катализатора очень мал, а Φ_s должна быть значительно больше 1. Подтвердим это заключение расчетами, используя данные, полученные для катализатора с частицами размером 8–14 меш. Средний радиус таких частиц можно принять равным 0,088 см.

При объемной скорости подачи, равной 60 см³ жидкого газойля на 1 см³ объема реактора в час, степень превращения составляла 50%. Плотность газойля равнялась 0,869 г/см³, а средняя молекулярная масса составляла 255. Эффективная плотность слоя катализатора равна примерно 0,7 г на 1 см³ объема реактора. Средняя молекулярная масса продуктов крекинга — около 70.

Промышленный алюмосиликатный катализатор имел следующие характеристики: средний радиус пор 2,8 нм, плотность частиц катализатора $\rho_p = 0,95$ г/см³, $\theta = 0,46$, $S_g = 338$ м²/г. Если принять, что $\tau=4$, то из уравнения (11.18) получим

$$D_{эфф} = 19\,400 \frac{\theta^2}{\tau S_g \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} = \frac{19\,400 \cdot (0,46)^2}{4 \cdot (338 \cdot 10^4) \cdot 0,95} \sqrt{\frac{903}{255}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$$

Скорость реакции составляет 50 % скорости подачи реагента:

$$-r = \frac{60 \cdot 0,869}{255} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{1}{0,7} \cdot 0,95 \cdot 0,5 = \\ = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{см}^3 \text{ объема частицы})$$

В качестве концентрации реагента снаружи частицы катализатора для рассматриваемого случая вполне можно принять среднее арифметическое его концентраций на входе в реактор и на выходе из него. Эта величина соответствует 25 %-ной степени превращения исходного газойля.

1 моль газойля дает 255/70=3,64 моля продуктов. При 25 %-ной степени превращения из каждых подаваемых в реактор 100 молей газойля образуется 25·3,64=91 моль продуктов; непрореагировавшими остаются 75 молей. В сумме это дает 166 молей, и, следовательно, средняя концентрация реагента равна

$$(1/22\,400) \cdot (273/903) \cdot (75/166) = 0,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$$

При среднем радиусе частиц катализатора 0,088 см из уравнения (11.1) получаем

$$\Phi_s = (0,088^2/6 \cdot 10^{-4}) \cdot (3,86 \cdot 10^{-5}) \cdot (1/0,61 \cdot 10^{-5}) = 81$$

Таким образом, рассмотренная реакция в значительной степени тормозится диффузией реагента.

Пример 11.3. Применение Φ_s . В работе [44] представлены данные по измерению скорости выгорания на воздухе углеродистых отложений, образующихся на поверхности алюмосиликатного катализатора крекинга. Были изучены скорости поглощения кислорода для двух сортов частиц катализатора: сферических частиц диаметром 0,20 см и порошка с размером зерен 0,01 см. При 460°C скорость реакции, отнесенная к единице массы катализатора, одинакова для обоих сортов частиц. Это показывает, что в указанных условиях фактор эффективности для сферических гранул близок к 1. Довольно значительное различие в скоростях начинает наблюдаться при температуре около 475°C. Скорость поглощения кислорода при этом составляет около $4 \cdot 10^{-7}$ моль/(с·см³). В ходе исследований с использованием водорода и азота был измерен коэффициент диффузии в порах катализаторов ($6,2 \times 10^{-3}$ см²/с для водорода при 20°C). Неоднородностью температуры внутри гранул или зерен катализатора в рассматриваемой реакции можно пренебречь. Сравним скорость реакции при температуре начала диффузионных осложнений с той, которую можно ожидать, исходя из критического значения параметра Φ_s .

Реакция горения углерода имеет приблизительно первый порядок по кислороду. В избытке воздуха процессом ингибирования реакции ее продуктами можно, по-видимому, пренебречь. Критическое значение параметра Φ_s примерно равно 1. Можно также полагать, что диффузия происходит по кнудсеновскому механизму.

$$D_{эфф} = 6,2 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{748}{293} \cdot \frac{2}{32}} = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \\ c_s = \frac{0,21}{22\,400} \cdot \frac{273}{748} = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{см}^3$$

Подсчитаем величину максимальной скорости реакции в сферических гранулах радиусом 0,20 см, выше которой уже наблюдается существенное диффузионное торможение реакции. Используя уравнения (11.1) и (11.2), получаем

$$r_p^2 (-r)/D_{эфф} c_s = \Phi_s = 1 \\ \frac{0,20^2}{2,48 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{3,42 \cdot 10^{-6}} \cdot (-r) = 1 \\ -r \approx 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{см}^3)$$

Рассчитанная величина довольно близка к найденной экспериментально ($4 \cdot 10^{-7}$ моль/(с·см³)).

Пример 11.4. Неизотермичность. Рассмотрим данные по каталитическому крекингу газойля на алюмосиликатном катализаторе, проанализированные в примере 11.2 в предположении наличия изотермичности по грануле катализатора. Применимость этого предположения можно проверить, используя критерий, определяемый выражением (11.5).

Из-за наличия вторичных реакций теплота рассматриваемой эндотермической реакции зависит от степени превращения, однако максимальное ее значение составит примерно 167 кДж/моль. Коэффициент теплопроводности алюмосиликатного катализатора равен 0,36 Вт/(м·К) (табл. 11.8). Эффективный коэффициент диффузии, согласно сделанному в примере 11.2 расчету, равен $6 \cdot 10^{-4}$ см²/с. Рассмотрим условия на входе в реактор при температуре 630°C:

$$\beta = \frac{c_s (-\Delta H) D_{эфф}}{\lambda T_s} = \frac{1}{22400} \cdot \frac{273}{903} \cdot (-167 \cdot 10^3) (8,0 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^2 = -0,00055$$

Поскольку $\beta = \Delta T_{\max} / T_s$, максимально возможная разность температур между поверхностью гранулы катализатора и ее внутренней частью равна, следовательно, 0,5°C. Причем она будет наблюдаться только в условиях существенного диффузионного торможения реакции.

Максимальная энергия активации для рассматриваемой реакции равна приблизительно 167 кДж/моль, и, следовательно, $\gamma = 167000 / (8,32 \cdot 903) = 22$. Применяя критерий, определяемый выражением (11.5), получаем

$$\Phi_s |\beta| < 1/\gamma \\ 81 \cdot 0,00055 < 1/22 \\ 0,04 < 0,05$$

Критерий изотермичности выполняется, однако условия проведения реакции выбраны практически на границе его применимости.

Пример 11.5. Неизотермичность. Рассмотрим дегидрирование циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе риформинга при 2,5 МПа и 450°C. Чтобы предотвратить отложение кокса, к исходному реагенту обычно добавляется большой избыток водорода, поэтому примем, что отношение водород/углеводород равно 4. В работе [45] имеются следующие данные:

$$\Delta H \text{ реакции} = -220 \text{ кДж/моль}$$

$$D_{эфф} = 16 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с для циклогексана}$$

(предполагается, что диффузия осуществляется по кнудсеновскому механизму);

$$\text{Коэффициент теплопроводности} = 0,22 \text{ Вт/(м·К)}$$

При 450°C реакция практически необратима. Величина β определяется как

$$\frac{1}{22400} \cdot \frac{273}{723} \cdot \frac{2,5}{0,3} \cdot (-220 \cdot 10^3) \cdot (16 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^2 = -0,18$$

Реакция высокоэндотермична. В условиях сильного диффузионного торможения температура в центре гранулы катализатора на $0,18 \cdot (450 + 273) = 130$ °C ниже, чем на ее поверхности.

11.8. ЛАБОРАТОРНЫЕ РЕАКТОРЫ

В зависимости от целей и задач исследования в лабораторной практике и на пилотных установках используются различные типы реакторов. Наиболее распространены быстро идущие газофазные реакции, катализируемые твердыми катализаторами; из числа этих реакций труднее всего изучать сильноэкзотермические реакции. В этом разделе мы рассмотрим четыре типа реакторов, являющихся типичными представителями большого семейства лабораторных реакторов. На этих реакторах можно проводить поисковые исследования и устанавливать оптимальные условия эксплуатации катализатора и тем самым выбирать тот или иной тип реактора для промышленного осуществления процесса.

11.8.1. ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОИСКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реакторы этого типа предназначены для получения данных об истинной активности катализаторов в отсутствие осложняющих эффектов, вызванных температурными и концентрационными градиентами. Это обеспечивает уверенность, что при исследовании не был пропущен перспективный активный катализатор.

Реакторы этого типа представляют собой, как правило, U-образные трубки внутренним диаметром около 6 мм. Температура в этих реакторах поддерживается почти постоянной на всей длине катализатора с помощью песчаной бани или трубчатой печи. В последнем случае можно использовать также прямую трубку, помещенную с целью уменьшения температурной неоднородности в металлический блок, который в свою очередь помещают в печь. Песчаная баня с кипящим слоем обычно позволяет получать более однородную температуру по всей длине реактора, однако для замены катализатора в этом случае требуется, как правило, больше времени, что нежелательно, если эту процедуру необходимо часто повторять. Используя в реакторе трубы небольшого диаметра, можно максимально приблизиться к изотермическим условиям проведения реакции. Температура в реакторе измеряется с помощью термометра, помещаемой обычно в специальный карман в стенке реактора. При использовании песчаных бань с кипящим слоем температуру стенок реактора можно принимать равной температуре песка, однако при этом необходимо, чтобы песок хорошо перемешивался, а температура измерялась вблизи стенки реактора. Трубчатый прямой реактор желательно всегда устанавливать

вертикально, а не горизонтально, что позволяет уменьшить вероятность проскока реакционной смеси, вызванного неравномерной загрузкой катализатора. Для уменьшения уноса катализатора из реактора желательнее подавать реакционный поток снизу вверх.

Для проведения опытов требуется небольшое количество катализатора, обычно несколько кубических сантиметров, что позволяет быстро приготовить и исследовать значительное число катализаторов. Это удобно также при проведении исследований на модельных каталитических системах, которые могут быть довольно дорогими. Размеры частиц катализатора, загружаемого в реактор этого типа, не должны быть менее 400 мкм, что обеспечивает не очень большой перепад давления по слою катализатора, и не более 2 мм, что позволяет свести к минимуму возможность диффузионного торможения реакции и проскока реакционной среды. При достаточно узком распределении частиц катализатора по размерам и не очень малых значениях числа Рейнольдса ($Re < 1$), т. е. достаточно эффективном тепло- и массопереносе, можно использовать также частицы размером 100—200 мкм. Если частицы катализатора слишком мелкодисперсны, легко разрушаются, превращаясь в пыль, или слипаются, можно нанести катализатор на инертный носитель, например гранулы кварца размером от 8 до 14 меш. Это обеспечит достаточно низкое гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Чтобы уменьшить эффекты, обусловленные неравномерностью загрузки катализатора в реактор и проскоком реакционной смеси, необходимо по возможности добиваться как можно более узкого распределения частиц катализатора по размерам. Проведя ряд опытов с пустым реактором, следует проверить наличие влияния стенок реактора на протекание каталитической реакции и возможность ее осуществления по гомогенному механизму.

Как правило, для катализаторов, особенно аморфных, проработавших 50—100 ч, довольно необычным является последующее падение их активности до неприемлемого уровня. Катализаторы, эффективно проработавшие столь длительное время, обычно имеют относительно стабильную структуру, изменения которой могут быть вызваны в основном только их отравлением, загрязнением и т. п.

Если катализатор необходимо разбавить инертным материалом, желательнее в качестве такового использовать стекло, кварц или α -оксид алюминия. Следует отметить, что холостые опыты для проверки возможного каталитического действия инертных наполнителей необходимо проводить не только для исходных реагентов, но и для возможных промежуточных продуктов. Кроме того, необходимо помнить, что такие неактивные

вещества с большой удельной поверхностью, как, например, силикагель, могут становиться активными в результате адсорбции примесей или отложения кокса.

Испытание каталитической активности катализаторов необходимо проводить в изотермических условиях и в режиме идеального вытеснения, приняв все меры предосторожности, о которых говорилось выше. Если имеется подозрение, что условия отличаются от идеальных, измерения следует провести в двух различных реакторах, отличающихся на 50 % и более по диаметру, или с катализаторами, имеющими различный размер частиц.

Иногда исследования проводят в *микроимпульсном* каталитическом реакторе. При этом используется небольшое количество катализатора, через который постоянно продувается поток инертного газа, например гелия, или одного из реагентов, например водорода, и время от времени в поток подается короткий импульс второго реагента. Выходящие из реактора газы поступают в хроматограф или какую-либо другую аналитическую систему. Такая методика несложна в исполнении и довольно полезна. Импульсную подачу жидких реагентов с помощью обычного шприца можно осуществлять вплоть до давления 1 МПа, что позволяет избежать применения жидкостных высокоточных компрессоров.

Микроимпульсная каталитическая методика дает много полезной информации при изучении механизма окислительного катализа, позволяя следить за изменениями активности и селективности катализатора по мере изменения его состояния окисления. С этой целью можно, например, подавать импульсы реагента в отсутствие кислорода. Достаточно удобна эта методика и для исследования процессов отравления катализаторов. Однако, конечно, она не является основной при исследовании каталитических свойств твердых контактов, поскольку различные адсорбционно-десорбционные эффекты при импульсной и стационарной подаче реакционной смеси могут существенным образом отличаться (в последнем случае катализатор не находится в равновесии с газовой средой). Хотя в литературе и сообщаются кинетические данные, полученные с помощью микроимпульсной каталитической методики, проведение процесса в нестационарных условиях вносит достаточно большую неопределенность в их трактовку.

Обзор конструкций таких реакторов, предназначенных для поисковых исследований, можно найти, например, в [46, 47].

11.8.2. РЕАКТОР ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Перспективным катализаторам, отобранным в результате предварительных исследований, необходимо затем придать соответствующую форму, например таблеток или цилиндров, размеры которых обеспечивают приемлемый перепад давления в реакторе, и испытать в условиях, максимально приближенных к промышленным. На этой стадии исследований требуется проведение большого числа опытов с носителями и связующими, варьирование методов приготовления катализатора и т. п. Поставленным целям удовлетворяют реакторы большего диаметра по сравнению с применяемыми в поисковых исследованиях. Если предполагается, что промышленный реактор будет многотрубчатым, диаметр трубы лабораторного реактора можно выбрать таким же, как и в многотрубчатом (обычно около 2,5 см). Длина лабораторного реактора обычно лежит в интервале от 30 до 100 см. Реактор нагревается в трубчатой печи или в печи, электрообмотка которой непосредственно наматывается на трубу реактора. Карман для термопары (наружный диаметр около 3 мм) обычно располагается в центре трубы, что позволяет судить об аксиальном температурном градиенте.

На этой стадии необходимо оценить вновь, теперь уже для гранул, удовлетворяющих требованиям промышленности, как экспериментально, так и теоретически возможные концентрационные и температурные градиенты внутри гранул и между гранулами и реакционной средой. Может оказаться, что существенных температурных градиентов избежать невозможно, и поэтому для выбора оптимального диаметра труб реактора, скоростей потока и других параметров процесса необходимы соответствующие математические расчеты (см. разд. 11.9). При получении малых факторов эффективности и, следовательно, низких селективностей процесса желательно рассмотреть возможность приготовления катализатора с другой структурой пор, например с порами большего размера или с бипористой структурой. Следует рассмотреть также целесообразность уменьшения размера гранул катализатора или изменения их формы, например целесообразность замены таблеток кольцеобразными частицами.

Лабораторный реактор рассмотренного выше типа может работать при атмосферном и более высоком давлении. Это достаточно важно, поскольку в промышленных реакторах для создания потока реакционной смеси и преодоления гидравлического сопротивления всей технологической линии используются давления выше атмосферного, обычно порядка 200—400 кПа. Применение высоких давлений может изменить кинетику про-

цесса, однако более важным в этих условиях представляется вопрос отвода тепла. Так, например, для реакции первого порядка увеличение давления от 100 до 400 кПа приводит к четырехкратному возрастанию скорости реакции и, следовательно, к такому же повышению выделения тепла. Коэффициент теплопередачи при этом увеличивается незначительно, и в результате в системе возрастает температурный градиент.

При изучении таблеток большого диаметра, например 6 мм, в реакторе с внутренним диаметром трубы 25 мм и карманом для термопары в ее центре может наблюдаться проскок реакционной среды, поскольку в этом месте реактора может поместиться только около двух таблеток катализатора. Однако при определенном времени контакта линейная скорость в этом месте значительно превышает скорость процесса во всем реакторе, что приведет к соответствующему увеличению числа Рейнольдса (например, до 10—100), и поэтому аксиальная неоднородность, возникающая из-за наличия термопары, не очень существенна (см. разд. 11.3.4).

В тех случаях, когда необходимо изучить возможность использования реактора с кипящим слоем, поисковые исследования можно провести с неподвижным слоем катализатора, частицы которого имеют форму сфер диаметром около 2,5—5 см. В небольших реакторах с кипящим слоем влияние стенок может быть достаточно заметным. Кроме того, условия проведения процесса в лабораторных реакторах такого размера, по-видимому, лучше, чем в промышленных реакторах, так как в больших объемах и при больших линейных скоростях взаимодействие газа с твердыми поверхностями обычно ухудшается.

11.8.3. АНАЛОГ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА

Если предполагается, что промышленный процесс будет проводиться в многотрубчатом реакторе, на последней стадии необходимо, как правило, изучить, как протекает данная реакция в однострубчатом реакторе, имеющем те же размеры, что и отдельные трубы в предполагаемом промышленном реакторе. Эти эксперименты позволяют окончательно установить активность и селективность катализатора в условиях промышленного процесса. Обычно в этих целях применяются трубы диаметром от 2,5 до 5 см и длиной от 3 до 6 м, охлаждаемые тем же теплоносителем, который будет использоваться в окончательном варианте процесса. Хотя эти эксперименты трудоемки и довольно дороги, они необходимы по следующим причинам.

1. Использование больших линейных скоростей потока и другого диаметра труб в промышленном реакторе по сравне-

нию с применявшимися при оптимизации катализатора в лабораторном реакторе может привести к другому температурному профилю вдоль трубы реактора и, как следствие, к другим эксплуатационным условиям. Хотя температурный профиль можно оценить, исходя из модели реактора, экстраполяция данных по теплопроводности слоя катализатора к другим условиям может оказаться недостаточно точной. В частности, иногда желательнее для уменьшения перепада давления использовать довольно большие гранулы катализатора; при этом отношение диаметра трубы к диаметру гранулы может достигать 6 и даже 3. И хотя какие-либо веские причины, по которым следовало бы избегать таких значений этого отношения, отсутствуют, точность предсказания эффективной теплопроводности в этом случае может быть значительно ниже по сравнению с обычными ситуациями.

2. Поскольку перепад давления по слою катализатора может существенным образом влиять и на кинетику реакции, и на экономичность всего процесса, необходимо установить, каким должен быть этот перепад.

3. Обычно тепловой поток, проходящий через стенки трубы реактора, приблизительно равен тепловому потоку, проходящему через слой катализатора; поэтому важно установить действительный температурный профиль вдоль трубы реактора, который определяется не только теплопроводностью стенок и катализатора, но и скоростью потока реакционной смеси и характеристиками теплоносителя.

4. Небольшие изменения в размере гранул и их форме могут оказывать значительное влияние на упаковку слоя катализатора. Поэтому необходимо убедиться, что при различных загрузках реактора воспроизводимость перепада давлений в трубе реактора достаточна, особенно при небольших отношениях диаметров трубы и гранул катализатора.

При разработке конструкции промышленного реактора возникает несколько новых проблем. Одна из них — создание однородного потока теплоносителя около всех труб реактора и однородного распределения газового потока реагентов по всем трубам. Чтобы время контакта с катализатором во всех параллельных трубах реактора было одинаковым, их гидравлическое сопротивление потоку также должно быть одинаковым. В противном случае общая производительность реактора снизится. Часто перепад давления измеряют по специальной стандартной методике в каждой отдельной трубе реактора, и в тех случаях, когда полученная величина отличается от необходимой, проводят корректировку, меняя количество загружаемого катализатора.

11.8.4. БЕЗГРАДИЕНТНЫЕ РЕАКТОРЫ

Детальные кинетические исследования желательнее проводить в так называемом *дифференциальном реакторе*, в котором состав реакционной смеси, состояние твердого катализатора, давление и температура одинаковы по всему объему реактора. Хотя такие условия иногда и можно получить в трубчатом реакторе с неподвижным слоем, описанном в разд. 11.8.1, обычно из-за малых скоростей подачи реакционной смеси в таком реакторе возникают значительные температурные и концентрационные градиенты, ставящие под сомнение полученные кинетические результаты. Термин «дифференциальный реактор» не относится к какому-то особому типу реактора, а он лишь означает, что реакция проводится в таких условиях, когда степень превращения не превышает нескольких процентов. Лабораторные реакторы с неподвижным слоем также могут работать в этом режиме, однако его очень трудно получить в широком интервале условий.

В литературе описано множество различных конструкций безградиентных реакторов и представлено большое число данных, полученных при испытаниях в этих реакторах. Во всех случаях количество катализатора, загружаемого в них, достаточно мало, а скорости подачи реакционной смеси, отнесенные к единице объема катализатора, выше, чем в обычных лабораторных реакторах с неподвижным слоем. Это улучшает характеристики тепло- и массопереноса между частицами катализатора. На рис. 11.14 и 11.15 представлены две типичные конструкции дифференциальных реакторов. В конструкции Карберри (фирма Notre Dame) гранулы катализатора помещаются в сетчатые корзины, вращающиеся в реакторе [48]. В конструкции Берти (фирма Union Carbide) гранулы катализатора неподвижны, однако реакционная смесь постоянно рециркулирует. Достигается это при помощи вращающегося ротора, который приводится в движение через магнитную муфту, что облегчает создание герметичности в реакторе и уменьшает возможность загрязнения реакционной среды. Эту конструкцию можно применять при повышенных давлениях и в тех случаях, когда необходимо свести к минимуму гомогенную реакцию; последнее достигается благодаря малому свободному объему реакционной смеси над катализатором.

Реакторы дифференциального типа имеют ряд преимуществ:

1. Они позволяют получать дифференциальные кинетические данные в широком интервале экспериментальных условий, часто не осуществимых в реакторах других типов. Например, меняя скорость подачи исходной реакционной смеси, можно мо-

делировать локальные условия, создающиеся в интегральном реакторе по всей его длине.

2. Промышленные реакторы, как правило, значительно длиннее лабораторных. Поэтому при одинаковом времени кон-

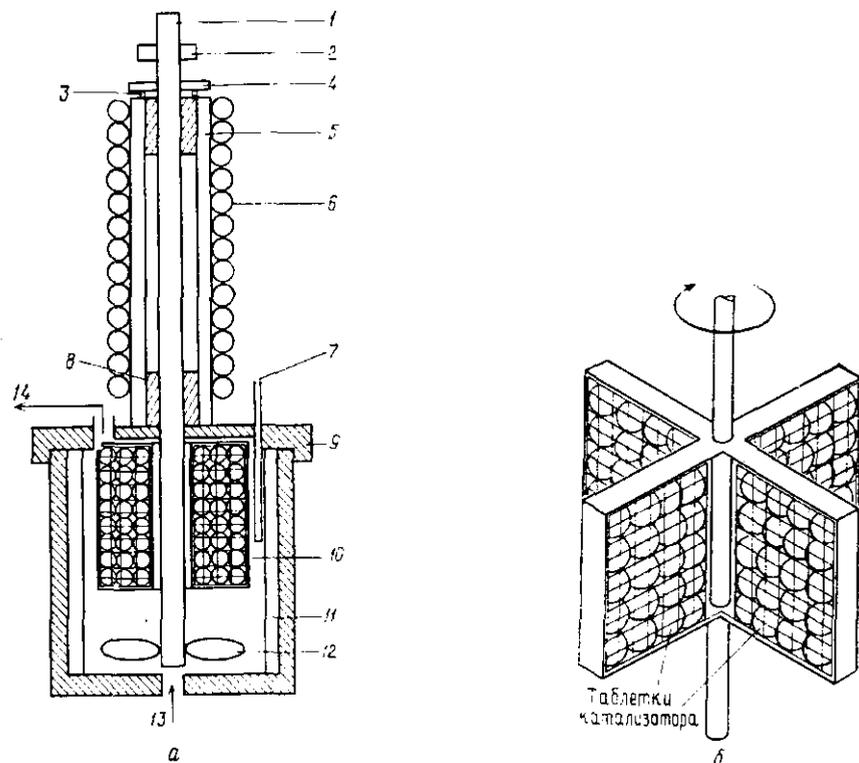


Рис. 11.14. Безградиентный реактор фирмы Notre Dame (реактор Карберри) (а), предназначенный для изучения реакций газо-твердофазных и газо-жидко-твердофазных реакций, и размещение катализатора в корзине этого реактора (б) [48].

1 — вал из нержавеющей стали; 2 — втулка; 3 — кольцевое уплотнение; 4 — зажим кольцевого уплотнения; 5 — запрессованный тефлоновый подшипник; 6 — змеевик из медных трубок для охлаждающей воды; 7 — стеклянный карман для термометра; 8 — тефлоновый уплотняющий вкладыш; 9 — тефлоновое уплотнение; 10 — корзина из нержавеющей стали для катализатора; 11 — отражательные перегородки; 12 — крыльчатка; 13 — ввод газа; 14 — вывод газа.

такта линейная скорость в промышленном реакторе существенно больше, чем в лабораторном. Безградиентные реакторы позволяют смоделировать в лаборатории промышленные условия, для которых характерно наличие внешнедиффузионных явлений, приводящих к изменению макрокинетики реакции.

3. В реакторе с неподвижным слоем каталитические яды адсорбируются, как правило, на первых порциях катализатора.

Со временем зона отравления катализатора расширяется, что сильно усложняет интерпретацию экспериментальных результатов. Поскольку количество загружаемого в безградиентные реакторы катализатора мало, они достаточно эффективны при исследовании таких процессов отравления. Добавляя в безградиентный реактор вещества, образующиеся на промежуточных стадиях реакции, можно изучить их роль в механизме реакций.

4. Состав катализатора, например величина x в оксиде MO_x , зависит от состава окружающей среды, что в свою очередь приводит к изменению количества адсорбированных на его поверхности реагентов, промежуточных и конечных продуктов, вызывая изменение активности и селективности катализатора. Предполагается, что в реакторах с неподвижным слоем в стационарных условиях состояние поверхности катализатора и его объема стационарно, хотя оно может быть существенно различным для отдельных порций катализатора, находящихся в различных точках реактора, например на входе в реактор и на выходе из него. В безградиентных реакторах твердый катализатор перемещается сложным образом по отношению к газовому потоку и во многих случаях равновесие между ними не достигается. Это приводит к различию адсорбционно-десорбционных процессов в безградиентных реакторах и реакторах с неподвижным слоем и, как следствие, к различному каталитическому поведению в этих реакторах одного и того же катализатора. Однако в безградиентных рециркулирующих реакторах, в которых состав катализатора находится в равновесии с составом реакционной среды, такое различие отсутствует.

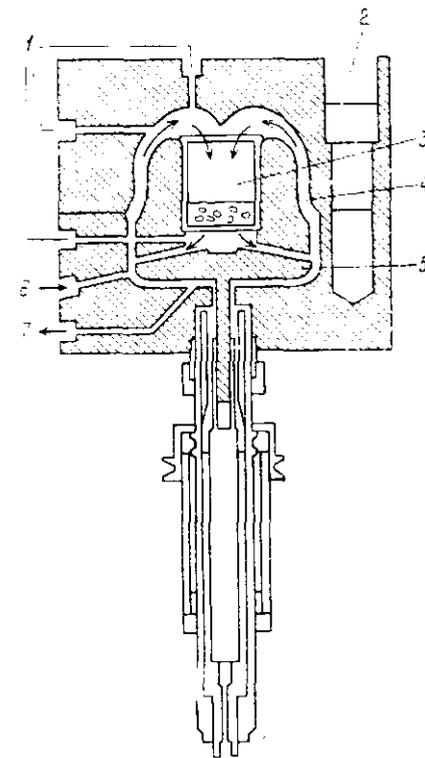


Рис. 11.15. Безградиентный реактор Берти.

1 — карманы для термометра; 2 — болты; 3 — карман для катализатора; 4 — трубчатые каналы для реакционной смеси; 5 — крыльчатка; 6 — ввод; 7 — вывод.

Чтобы не допустить ошибок при использовании безградиентных реакторов, необходимо учитывать следующие их особенности:

1. Отношение незаполненного объема к объему катализатора в рециркулирующем безградиентном реакторе значительно больше, чем в традиционных реакторах с неподвижным слоем. Поэтому гомогенные и гомогенно-гетерогенные реакции в рециркулирующем реакторе оказывают существенно большее влияние. Иногда, например в некоторых реакциях парциального каталитического окисления, активные промежуточные продукты могут реагировать как в гомогенной фазе, так и на поверхности твердого тела, причем различным образом. Поэтому необходимо рассмотреть возможность протекания реакции на стенках реактора, различных деталях его конструкций и т. п.

2. Некоторые интервалы значений температур и давлений, применяющиеся в реакторах с неподвижным слоем, нельзя получить в реакторе с рециркуляцией.

3. Необходимо учитывать возможность загрязнения реакционной среды из-за недостаточной герметичности реактора.

4. Необходимо проверить справедливость предположения об однородности состава реакционной среды, например, с помощью экспериментов по импульсной подаче меченных изотопами веществ. В реакторах с рециркуляцией необходимо правильно выбирать соотношение скорости рециркуляции к скорости подачи реагентов. Конструкция реактора с вращающейся корзиной должна обеспечивать отсутствие прямого проскока реакционной среды к выходу из реактора. Кроме того, следует учитывать, что в реакторах этого типа характеристики диффузии между гранулами катализатора, находящимися в центре и на краях корзины, существенно различны.

Таким образом, безградиентные реакторы могут дать много полезной информации для разработки промышленного каталитического процесса, однако промышленный реактор, конечно, должен быть интегральным. Различные конструкции безградиентных реакторов с рециркуляцией рассмотрены в обзорах [49, 50]. В [51] описан реактор с внешней рециркуляцией, предназначенный для изучения окисления SO_2 , и даны ссылки на работы, в которых описывается конструкция реакторов этого типа. Эксплуатационные характеристики реактора Берти описаны в статье [52]. Авторы статьи рекомендуют использовать этот реактор при давлениях не ниже 300 кПа (при более низких давлениях скорости рециркуляции малы), однако в [53] описано достаточно успешное применение реактора этого типа и при меньших давлениях. Критическое рассмотрение различных конструкций безградиентных реакторов можно найти в [54—57].

11.9. ПРИМЕР МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕАКТОРА

На определенном этапе лабораторных исследований возникает необходимость в оценке технологических характеристик предполагаемой конструкции промышленного реактора. Типичными переменными параметрами многотрубчатого реактора являются диаметр труб, их длина (время контакта) и температура их стенок. При проведении высокоэкзотермичных реакций в этом реакторе практически невозможно поддерживать температуру реакции постоянной по всей длине трубы при приемлемых значениях ее диаметра. Поэтому на некотором расстоянии от места впуска реакционной смеси в реактор возникает горячая зона, температура которой значительно превышает температуру стенок трубы и теплоносителя. Целью оптимизации конструкции реактора является выбор таких его параметров, при которых температура горячей зоны будет лежать в пределах, обеспечивающих максимальную селективность катализатора и минимальную скорость его старения, а диаметр труб реактора будет достаточно велик, чтобы обеспечить высокую производительность реактора и низкую стоимость целевых продуктов. При наличии надежного кинетического выражения для скорости реакции и данных о физических и транспортных свойствах системы такую оптимизацию реактора можно достаточно надежно осуществить математическим моделированием на ЭВМ.

Ниже дан пример такого моделирования реактора для промышленно важной реакции окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид, который в свою очередь может окисляться в моноксид и диоксид углерода. Некоторая часть *o*-ксилола также может окисляться непосредственно в оксиды углерода, минуя стадию образования фталевого ангидрида (рис. 11.16).

Моделирование осуществлено с использованием данных, опубликованных в [58] для катализатора оксидов ванадиевого типа. Мольная доля ксилола в исходной реакционной смеси взята равной 0,93 %. Поскольку процесс ведется при большом избытке воздуха, можно полагать, что все три рассмотренные выше реакции имеют псевдопервый порядок. Теплота реакции (1) равна 1285 кДж/моль, а теплота реакции 3 составляет 4564 кДж/моль; энергии активации реакций соответственно равны (кДж/моль): $E_1 = 113$, $E_2 = 131$ и $E_3 = 120$. Для достижения экономически оправданной скорости реакции необходима, очевидно, некая максимальная температура, однако с увеличением температуры возрастает также отношение скоростей побочных реакций к целевой. В реакции (3) выделяется значительно больше тепла, чем в реакции (1), поэтому увеличение температуры, приводя к возрастанию отношения скоро-

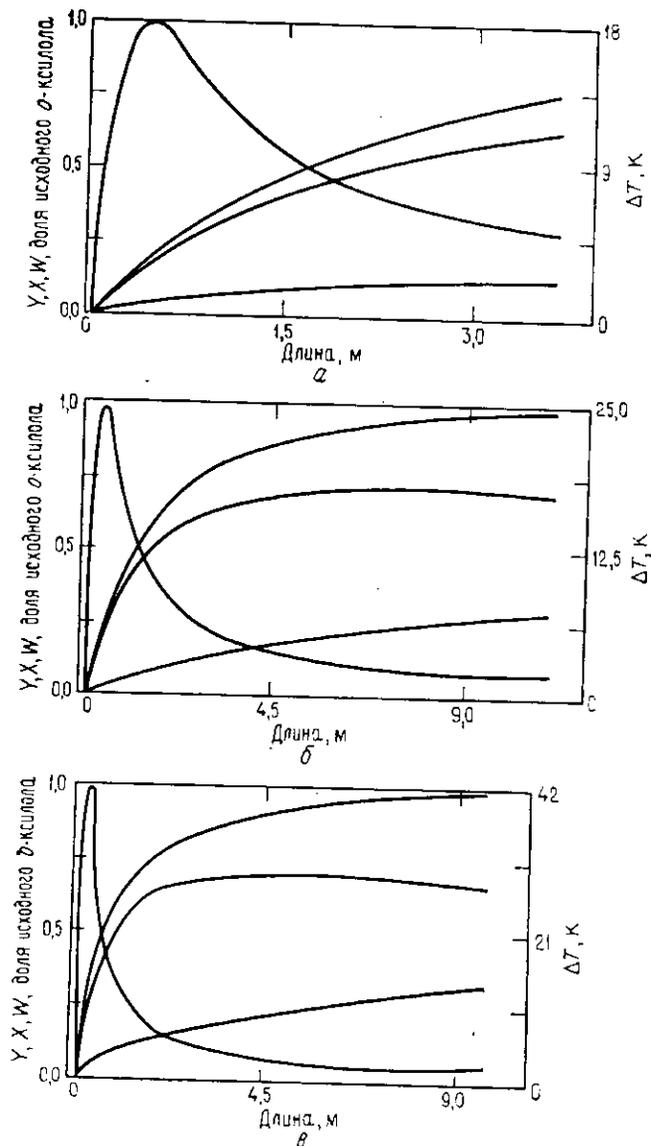


Рис. 11.17. Моделирование реактора (X , Y и W определены в тексте).
 $a - d_t = 0,025$ м, $T(\text{стенки}) = 625$ К; $б - d_t = 0,025$ м, $T(\text{стенки}) = 630$ К; $в - d_t = 0,025$ м, $T(\text{стенки}) = 635$ К;
 $г - d_t = 0,025$ м, $T(\text{стенки}) = 637$ К; $д - d_t = 0,030$ м, $T(\text{стенки}) = 630$ К;
 $е - d_t = 0,035$ м, $T(\text{стенки}) = 630$ К.

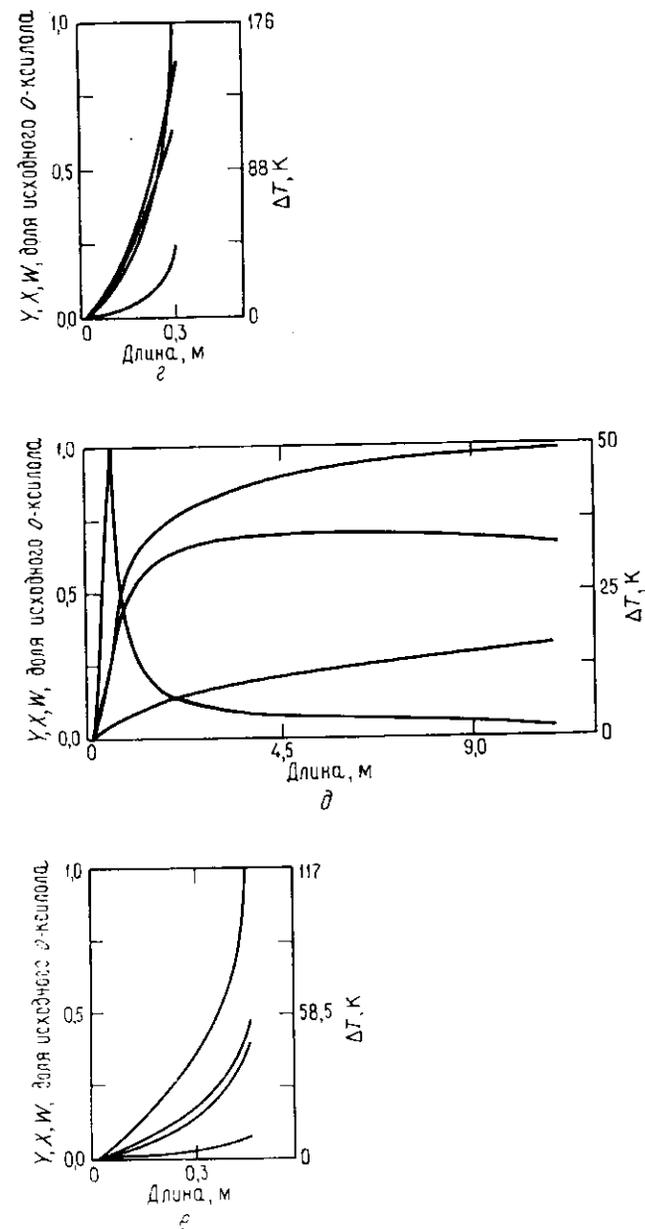


Таблица 11.11. Список обозначений, использованных в гл. 11

Продолжение табл. 11.11

Символ	Определение
c	Концентрация (моль/см ³); c_0 или c_b — концентрация в основной части газовой фазы; c_s — концентрация на внешней поверхности частицы катализатора; c_g — локальная концентрация в газовой фазе; dc/dx — градиент концентрации
c_p	Теплоемкость (кДж/(кг·К))
d	Диаметр поры (см)
d_p	Диаметр гранулы (см)
D	Коэффициент молекулярной диффузии (см ² /с); D_a — эффективный коэффициент неоднородности (см. определение Pe)
D_{12}	Коэффициент молекулярной диффузии частиц 1 в смеси частиц 1 и 2 (см ² /с); D_{1m} — коэффициент молекулярной диффузии частиц 1 в многокомпонентной смеси
D_K	Коэффициент кнудсеновской диффузии для прямой цилиндрической поры (см ² /с)
$D_{эфф}$	Эффективный коэффициент диффузии для пористого твердого тела; определяется с учетом общего поперечного сечения, перпендикулярного направлению диффузии, равен отношению диффузионного потока к градиенту концентрации
$D_{12, эфф}$	$\frac{\text{моль/с} \cdot \text{см}^2 \text{ тв. тела}}{(\text{моль/см}^3 \text{ среды}) (1/\text{см тв. тела})} = \frac{\text{см}^3 \text{ тв. тела}}{\text{см среды} \cdot \text{с}} = \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ Эффективный коэффициент диффузии для пористого твердого тела в условиях молекулярной диффузии; определяется с учетом общего поперечного сечения, перпендикулярного направлению диффузии (см ² /с); $D_{12, эфф} = D_{12} \theta / \tau$
$D_{K1, эфф}$	Эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии частиц 1 в пористом твердом теле (см ² /с); $D_{K1, эфф} = D_{K1} \theta / \tau$
E	Энергия активации реакции (кДж/моль)
G	Скорость переноса количества вещества в потоке [г/(с·см ²) сечения, перпендикулярного потоку]; G_M — молярная скорость = G/M
h	Коэффициент теплопередачи [Вт/(м ² ·К)]
ΔH	Изменение энтальпии реакции (кДж/моль)
j_D	$(k_c \rho / G) Sc^{2/3} = (k_g P / G_M) Sc^{2/3}$
j_H	$\frac{h}{c_p G} Pr^{1/3}$
k	Константа скорости реакции; k_s — константа скорости реакции первого порядка, идущей на поверхности твердого тела (см/с)
k_c	Коэффициент массопередачи (см/с)
k_f	Коэффициент теплопроводности среды [Дж·м/(с·м ² ·К) = Вт/(м·К)]
k_G	Коэффициент массопередачи [моль/(с·см ² ·атм)]; $k_G = k_c / RT$
L	Длина (см). При определении безразмерных параметров (табл. 11.2) L — определяющий линейный размер, выбираемый обычно для слоя неподвижных частиц катализатора равным d_p
M	Молекулярная масса
N	Диффузионный поток вещества в расчете на единицу поверхности [моль/(с·см ²)]

Символ	Определение
P	Парциальное или общее давление (в гл. 11 в атм)
r	Скорость реакции. В гл. 11 r — наблюдаемая скорость реакции [моль/(с·см ³) гранулы катализатора]
r_e	Эквивалентный радиус поры (см), $r_e = 2V_g/S_g$
r_m	Расстояние между средней точкой гранулы и поверхностью (см)
r_p	Радиус гранулы катализатора (см)
r_R	Радиус цилиндрического реактора (см)
R	Газовая постоянная; $R = 8,314$ кДж/(моль·К) = $82,057$ см ³ ·Х атм/(моль·К)
S_g	Удельная поверхность твердого тела (см ² /г или м ² /г); измеряется, например, по методу БЭТ
S_v	Общая поверхность катализатора, приходящаяся на единицу объема гранулы (см ² /см ³); $S_v = \rho_p S_g$
T	Температура (К или °С); T_s — на внешней поверхности гранулы, T_0 или T_b — в основной части газового потока, T_w — стенки реактора
U	Линейная скорость потока (см/с)
V_c	Объем гранулы катализатора (см ³)
V_K	Удельная пористость, или объем пор, приходящийся на единицу массы катализатора (см ³ /г); $V_g = \theta / \rho_p = (1/\rho_p) - (1/\rho_s)$
x	Длина пути диффузии (см)
β	Функция тепловыделения; $\beta = c_s (-\Delta H) D_{эфф} / \lambda T_s$
γ	Показатель экспоненты в уравнении Арренюса; $\gamma = E/RT_s$
η	Фактор эффективности; равняется отношению наблюдаемой скорости реакции на пористом катализаторе к той скорости, которая наблюдалась бы при условии, что на всей внутренней поверхности катализатора температура и концентрации реагентов были бы такими же, как и на внешней поверхности
θ	Пористость, доля свободного объема катализатора (отношение объема пор к общему объему катализатора); $\theta = V_g \rho_p$ (см ³ пор/см ³ гранулы)
λ	Теплопроводность слоя катализатора или твердого тела, Вт/(м ² общего поперечного сечения)·(К/м) = Вт/(м·К)
μ	Вязкость (Н·с/м ²)
ρ	Плотность (г/см ³)
ρ_p	Плотность гранулы (г/см ³ объема гранулы); ρ_s — истинная плотность вещества в пористом катализаторе (г/см ³); $\rho_p = \rho_s (1 - \theta)$
τ	Коэффициент извилистости; эмпирический коэффициент, вводимый для учета извилистости пор и их неоднородности по поперечному сечению; $\tau = D\theta/D_{эфф}$; τ_m — коэффициент извилистости для кнудсеновской диффузии и среднего радиуса пор, определяемого уравнением (11.17) при расчете D_K ; τ_p — коэффициент извилистости в модели параллельного пучка пор, уравнение (11.21)

ЛИТЕРАТУРА

1. Satterfield C. N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M. I. T., Cambridge, Mass., 1970.
2. Wicke E., Chem.-Ing.-Tech., 29, 305 (1957).
3. Satterfield C. N., Cortez D. H., Ind. Eng. Chem. Fundam., 9, 613 (1970).

4. Hulburt H. H., Srinivasan C. D., *AIChE J.*, **7**, 143 (1961).
5. Dowden D. A., Bridger G. W., *Adv. Catal.*, **9**, 669 (1957).
6. Weisz P. B., Prater C. D., *Adv. Catal.*, **6**, 144 (1954).
7. Satterfield C. N., Yeung R. S. C., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**, 257 (1963).
8. Voge H. H., Morgan C. Z., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **11**, 454 (1972).
9. Koros R. M., Nowak E. J., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 470 (1967).
10. Murakami Y., Kobayashi T., Hattori T., Masuda M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 599 (1968).
11. Mears D., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **10**, 541 (1971).
12. Butt J. B., Weekman V. W., *AIChE Symp. Ser.*, **70** (143), 27 (1974).
13. Wagner C., *Z. Phys. Chem.*, **A193**, 1 (1943).
14. Anderson J. B., *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147 (1963).
15. Peterson E. E. *Chemical Reaction Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1965.
16. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
17. Johnson M. F. L., Stewart W. E., *J. Catal.*, **4**, 248 (1965).
18. Satterfield C. N., Cadle P. J., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **7**, 256 (1968).
19. Brown L. F., Haynes H. W., Monague W. H., *J. Catal.*, **14**, 220 (1969).
20. Satterfield C. N., Cadle P. J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 202 (1968).
21. Weisz P. B., Schwartz A. B., *J. Catal.*, **1**, 399 (1962).
22. Weisz P. B., Goodwin R. D., *J. Catal.*, **2**, 397 (1963).
23. Cramer R. H., Houser A. F., Jagel K. I., *пат. США 3312615* (1967).
24. Cussler E. L., *Multicomponent Diffusion*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
25. Jackson R., *Transport in Porous Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
26. Aris R., *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Oxford, New York, 1975, 2 vols.
27. Sehr R. A., *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 145 (1958).
28. Mischke R. A., Smith J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 288 (1962).
29. Masamune S., Smith J. M., *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 54 (1963).
30. Harriott P., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 65 (1975).
31. Masamune S., Smith J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**, 137 (1963).
32. Cunningham R. A., Carberry J. J., Smith J. M., *AIChE J.*, **11**, 636 (1965).
33. Miller F. W., Deans H. A., *AIChE J.*, **13**, 45 (1967).
34. Mayo J. A., Smith J. M., *AIChE J.*, **12**, 845 (1966).
35. Krupiczka R., *Int. Chem. Eng.*, **7**, 122 (1967).
36. Petrovic L. J., Thodos G., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 274 (1968).
37. Kunii D., Suzuki M., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **10**, 845 (1967).
38. Cybulski A., Van Dalen M. J., Verkerk J. W., Van Den Berg P. J., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1015 (1975).
39. Wakao N., Tanisho S., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1991 (1974).
40. Nelson P. A., Galloway T. R., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1 (1975).
41. Harriott P., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1309 (1974).
42. Martin H., *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 913 (1978).
43. Archibald R. C., May N. C., Greensfelder B. S., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1811 (1952).
44. Weisz P. B., *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **11**, 1 (1957).
45. Prater C. D., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 284 (1958).
46. Langer S. H., Yurchak J. Y., Patton J. E., *Ind. Eng. Chem.*, **61** (4), 11 (1969).
47. Choudhary V. R., Doraiswamy L. K., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **10**, 219 (1971).
48. Carberry J. J., *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1976.
49. Carberry J. J., *Catal. Rev.*, **3**, 61 (1969).

50. Doraiswamy L. K., Tajbl D. G., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **10**, 177 (1974).
51. Livbjerg H., Villadsen J., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1495 (1971).
52. Berty J. M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **20**, 75 (1975).
53. Kuchcinski G. R., Squires R. G., *J. Catal.*, **41**, 486 (1976).
54. Bernard J. R., Villemin B. L., Teichner S. J., *Can. J. Chem. Eng.*, **50**, 431 (1972).
55. Bennett C. O., Cutlip M. B., Yang C. C., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 2255 (1972).
56. Weekman V. W., Jr., *AIChE J.*, **20**, 833 (1974).
57. Sunderland P., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **54**, 135 (1976).
58. Froment G., *Ind. Eng. Chem.*, **59** (2), 23 (1967).
59. Satterfield C. N., Jones R. L. in Reilly M. (ed.), *Computer Programs for Chemical Engineering*, vol. 2, Sterling Swift Pub. Co., P. O. Box 188, Manchaca, Texas, 78652, 1972, p. 180.
60. Peterson J. N., Chen C.-C., Evans L. B., *Chem. Eng.*, **85**, July 3, 1978, p. 69.

ЛИТЕРАТУРА

А.1. ОБЩИЕ КУРСЫ ГЕТЕРОГЕНННОГО КАТАЛИЗА
В ОДНОМ ТОМЕ

- Сабатье П.* Катализ в органической химии.—Л.: Госхимиздат, 1932. (418 с.; одна из основополагающих монографий.)
- Rideal E. K., Taylor H. S.*, Catalysis in Theory and Practice, Macmillan, New York, 1919. (Одна из основополагающих монографий, получившая широкую известность.)
- Ellis C.*, Hydrogenation of Organic Substances, including Fats and Fuels, 3d ed., Van Nostrand, New York, 1930. (986 с.; подробное изложение данных по рассматриваемым вопросам.)
- Ипатьев В. Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях.—М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1936. (774 с.; в основном детально рассматриваются первые работы автора в этой области.)
- Schwab Gerg-Maria*, Catalysis, Van Nostrand, New York, 1937. Перевод на английский язык с дополнениями выполнен Тейлором Х. С. и Спенсом Р. (357 с.; основная монография того времени.)
- Беркман С., Морелл Г., Эглофф Г.*, Катализ в органической и неорганической химии.—М.: Гостехиздат, 1949. (1130 с.; подробное изложение вопроса; обширная библиография.)
- Griiffith R. H., Marsh J. D. F.*, Contact Catalysis, 3d ed., Oxford, New York, 1957.
- Жермен Ж.* Гетерогенный катализ.—М.: ИЛ, 1961. (258 с.; достаточно полное изложение вопроса в одном томе; основное внимание уделено электронной теории катализа.)
- Bond G. C.*, Catalysis by Metals, Academic, New York, 1962. (519 с.; детальный курс, многочисленная библиография; первые главы предназначены для широкого читателя.)
- Ашмор П.* Катализ и ингибирование химических реакций.—М.: Мир, 1966. (480 с.; наряду с гетерогенным катализом рассматриваются также гомогенный катализ, каталитическая полимеризация и катализ ферментами, а также ценные реакции.)
- Prettre M.*, Catalysis and Catalysts, Dover, New York, 1963. (88 с.; переведено на английский язык Антином Д. Хорошее краткое введение в область, однако в настоящее время несколько устарело.)
- Balandin A. A. et al.*, Catalysis and Chemical Kinetics, Academic, New York, 1964. (Обзоры советских и польских работ по катализу.)
- Emmett P. H., Sabatier P., Reid E. E.*, Catalysis Then and Now, Franklin Publishing Company, Englewood, N. J., 1965. (Переиздание выполненного Рейдом английского перевода книги Сабатье «Катализ в органической химии», впервые опубликованной на французском языке в 1918 г. Переиздание дополнено написанным Эмметом «Обзором достижений в катализе», в котором основное внимание уделено реакциям углеводородов.)
- Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ.—М.: Мир, 1969. (452 с.; достаточно полное рассмотрение; большое внимание уделено математическим вопросам; обширная библиография.)
- Баландин А. А. и др.* Научный подбор катализаторов.—М.: Наука, 1966. (Сборник статей советских авторов по теоретическим вопросам катализа.)

- Ридил Э.* Развитие представлений в области катализа.—М.: Мир, 1971. (249 с.; личная оценка состояния вопроса известным исследователем; библиография отсутствует.)
- Thomson S. J., Webb G.* Heterogeneous Catalysis, Wiley, New York, 1968. (197 с.; несколько узкая трактовка вопроса.)
- Catalyst Handbook*, Wolfe Scientific Books, 10 Earham Street, London WC 2, 1970. (231 с.; главы монографии написаны учеными фирмы Imperial Chemical Industries. Содержится много практически полезной информации о каталитических процессах обессеривания, конверсии углеводородов с водяным паром с целью получения синтез-газа, конверсии монооксида углерода с водяным паром и синтеза аммиака. Первые три процесса при получении водорода обычно осуществляются вместе. Рассмотрены также и другие вопросы.)
- Крылов О. В.* Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов.—Л.: Химия, 1967. (240 с.; основное внимание уделено свойствам твердых катализаторов и их корреляции с каталитической активностью в ряде реакций на простых оксидах. Сложные оксиды и системы с промоторами, так же как и эффекты, связанные с носителем, не рассматриваются.)
- Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы.—М.: Мир, 1973. (385 с.; информация по промышленным катализаторам и условиям проведения промышленных процессов. Основное внимание уделено процессам переработки углеводородов и получения топлив.)
- Schlösser E.-G.* Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1972. (177 с.; общий курс; большое внимание уделено теоретическим вопросам.)
- Bond G. C.* Heterogeneous Catalysis, Oxford, New York, 1974 (120 с.; элементарный курс, значительное внимание уделено применениям катализа.)
- Андерсон Дж.* Структура металллических катализаторов.—М.: Мир, 1978. (482 с.; общий хорошо построенный курс, посвященный экспериментальным методам и интерпретации результатов; обширная библиография.)
- Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G.* (eds.). Preparation of Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1976. (706 с.; материалы симпозиума, включая дискуссии.)
- Szabo Z. G., Kallo D.* (eds.). Contact Catalysis, English translation, Elsevier, Amsterdam, 1976. (2 тома, 540 и 480 с.; написан группой авторов под руководством Каталитического общества Венгерской Академии наук. Первый том посвящен в основном теоретическим вопросам, второй — приготовлению катализаторов и различным физическим методам их исследования. Подробное изложение вопроса и обширная библиография.)

А.2. ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЕ И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ

- Advances in Catalysis* — серия ежегодных обзоров, публиковавшихся издательством Academic Press. Первый том выпущен в 1948 г. В 17-м томе (1967) даны авторские и предметные указатели к предыдущим томам. Следующие за 17-м тома содержат оглавления всех предыдущих томов*.
- Catalysis*. Химическое общество (Лондон) (Chemical Society (London)) публикует различные периодические серии под общим названием *Specialist Periodical Reports*. Серия «Катализ» (Catalysis), посвященная рассмотрению опубликованной за определенный период литературы, начала выпускаться в 1977 г. (т. 1); т. 2 был выпущен в 1978 г. Рассматриваются вопросы

* Большинство статей из 16 томов этого издания переведено на русский язык в периодическом издании «Катализ» 1953–1968 гг. — *Прим. перга.*

- как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Основной упор делается на рассмотрение фундаментальных исследований, однако уделяется также внимание прикладным вопросам и промышленному катализу.
- Catalysis, edited by Emmett P. H., Reinhold, New York.
 Volume 1. Fundamental Principles, 1954.
 Volume 2. Fundamental Principles, 1955.
 Volume 3. Hydrogenation and Dehydrogenation, 1955.
 Volume 4. Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization, 1956.
 Volume 5. Hydrogenation, Oxo-Synthesis, Hydrocracking, Hydrodesulfurization, Hydrogen Isotope Exchange, and Related Catalytic Reactions, 1957.
 Volume 6. Hydrocarbon Catalysis, 1958.
 Volume 7. Oxidation, Hydration, Dehydration and Cracking Catalysts, 1960.
- Catalysis Reviews, квартальные периодические обзоры, публикуемые издательством Marcel Dekker, New York. Том I выпущен в 1968 г.; по содержанию напоминает Advances in Catalysis. Начиная с т. 9 (1974) название было изменено на Catalysis Reviews, Science and Engineering, Heinemann H. and Carberry J. J. (eds.), в тематику издания были включены прикладные вопросы и вопросы химической технологии.
- Comprehensive Chemical Kinetics. Bamford C. H. and Tipper C. F. H. (eds.), Elsevier, New York, 1978.
 Том 20. Сложные каталитические процессы. Реакции, катализируемые твердыми телами, с преимущественным рассмотрением вопросов кинетики и механизма реакций. Гл. 1 посвящена гидрированию; гл. 2 — реакциям селективного окисления, в ней рассматриваются в основном данные, опубликованные с 1970 по 1976 г. В гл. 3 рассматриваются реакции отрыва, присоединения и замещения, идущие с участием твердых кислотно-основных катализаторов, включая дегидратацию, гидратацию и гидролиз.
- Handbuch der Katalyse, Schwab G.-M. (ed.), Springer-Verlag, Berlin. В 1940—1943 гг. опубликованы 7 томов издания; т. 5 («Гетерогенный катализ II») опубликован в 1957 г. «Гетерогенный катализ I» и «Гетерогенный катализ III» опубликованы в т. 4 и 6.

А.3. АДСОРБЦИЯ И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ ВОПРОСЫ

- Clark A. The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic, New York, 1970. (418 с.; в первой половине монографии достаточно подробно рассматриваются вопросы адсорбции, во второй половине обсуждаются в основном теоретические вопросы катализа.)
- Де Бур Я. Динамический характер адсорбции.— М.: ИЛ, 1962. (290 с.)
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость.— М.: Мир, 1970. (Исчерпывающее изложение вопросов физической адсорбции и ее применения для характеристики пористых твердых тел.)
- Hayward D. O., Trapnell B. M. W. Chemisorption, 2d ed., Butterworth, London, 1964. (Рассмотрены кинетика адсорбции и десорбции, изотермы адсорбции, теплота и механизм адсорбции, подвижность адсорбционных слоев, специфичность катализа и механизм каталитических реакций.)
- Linsen B. G. (ed.) Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic, New York, 1970. (650 с. Посвящена де Бур. Содержит II обзорных статей, в которых рассматриваются структура и свойства носителей, используемых при приготовлении катализаторов, и адсорбция на них. Подробно рассматриваются оксид алюминия, пористые оксиды кремния, активный оксид магния и гидролизированный оксид циркония.)
- Parfitt G. D., Sing K. S. W. (eds.). Characterization of Powder Surfaces, Academic, New York, 1976. (464 с., подзаголовок Special Reference to Pigments and Fillers. Содержит 9 глав, написанных различными авторами. В двух из них обсуждаются вопросы характеристики поверхности твер-

дых тел физическими и химическими методами. Специальные главы посвящены сажам, оксидам кремния и глинам.)

А.4. ГИДРИРОВАНИЕ

- Augustine R. L. Catalytic Hydrogenation, Marcel Dekker, New York, 1965. (188 с.; подзаголовок Techniques and Applications in Organic Synthesis. Обширная библиография.)
- Freifelder M. Practical Catalytic Hydrogenation, Techniques and Applications, Wiley, New York, 1971. (663 с.; предназначена в первую очередь для специалистов, проводящих исследования в лабораторных условиях. Автор в течение многих лет сотрудничал в фирме Abbot Laboratories, где изучал реакции гидрирования. Обширная библиография.)
- Freifelder M. Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis: Procedures and Commentary, Wiley, New York, 1978 (191 с.; подробное описание лабораторных методик.)
- Kieboom A. P. G., van Rantwijk F. Hydrogenation and Hydrogenolysis in Synthetic Organic Chemistry, Delf Univ. Press, The Netherlands, 1977. (157 с.; монография, в которой рассматриваются как механизмы реакций, так и методики их проведения. Предназначена для специалистов в области синтетической органической химии.)
- Rylander P. N. Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, Academic, New York, 1967. (550 с.; обширная библиография. Автор работает в фирме Engelhard Industries — основном поставщике промышленных катализаторов на основе металлов платиновой группы.)
- Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах.— Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. (487 с., полезная монография, в которой рассматриваются ранние работы советских ученых.)

А.5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Андерсон Р. (ред.). Экспериментальные методы исследования катализа.— М.: Мир, 1972. (480 с.; отдельные главы посвящены методам измерения удельной поверхности и пористости твердых тел, поверхностных потенциалов, кислотности, а также методам использования в этих целях электронной и ионной эмиссионной микроскопии, хемосорбции, дифракции медленных электронов, электронных свойств полупроводников, спектров адсорбированных молекул, магнитной восприимчивости и электронного парамагнитного резонанса.)
- Anderson R. B., Dawson P. T. (eds.) Preparation and Examination of Practical Catalysts, Academic, New York, 1976, vol. 2, 300 pp.; Characterization of Surfaces and Adsorbed Species, vol. 3, 1976, 344 pp.
- Bohlbro H. An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapor over Iron Oxide Catalysts, Gjellerup, Copenhagen, 1966. (135 с.; подробный курс, написанный сотрудниками лабораторий свойств катализаторов и кинетики реакций фирмы Haldor-Topsoe). См. также Mogensen E., Jorgensen M. H., Sondergaard K. Addendum, 1969; 55 pp.
- Cusumano J. A., Dalla Betta R. A., Levy R. B. Catalysis in Coal Conversion, Academic, New York, 1978.
- Delmon E., Jannes G. (eds.). Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous, Elsevier, New York, 1975. (547 с.; труды симпозиума, проводившегося в Брюсселе 23—25 октября 1974 г. Включены также материалы дискуссии. В основном фундаментальные и теоретические исследования.)
- Drauglis E., Jaffe R. I. (eds.). The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, Plenum, New York, 1975. (596 с.; труды симпозиума и материалы

дискуссии. Основное внимание уделено применению современных теоретических и экспериментальных физических методов к исследованию поверхности катализаторов.)

- Hucknall D. J.* Selective Oxidation of Hydrocarbons, Academic, New York, 1974. (212 с.; каталитическое окисление этилена, пропилена, углеводородов C_4 и C_5 . Ароматические углеводороды не рассматриваются.)
- International Union of Pure and Applied Chemistry, Information Bulletin. Appendices on Provisional Nomenclature, Symbols, Units and Standards, Number 39. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis. Published in Adv. Catal., 26, 351 (1977).
- Kuczynski G. C.* (ed.). Sintering and Catalysis, Plenum, New York, 1975. (38 статей, 512 с.; труды симпозиума, проводившегося 26–28 мая 1975 г. в Университете Нотр Дам.)
- Nielsen A.* An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, 3d ed., Gjellerup, Copenhagen, 1968. (264 с.; основная справочная монография по рассматриваемым вопросам. Автор — сотрудник одной из лабораторий фирмы Haldor-Topsøe. Приведено много данных как по катализаторам, так и по конструкции реакторов.)
- Ozuki A.* Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis, Academic, New York, 1977. (239 с.)
- Рабо Дж.* (ред.). Химия цеолитов и катализ на цеолитах.— М.: Мир, 1980. (Два тома, 506 и 422 с.; обширная монография, включающая вопросы структуры, химии и технологии.)
- Rostrup-Nielsen J. R.* Steam Reforming Catalysts, Danish Technical Press Inc., Copenhagen, 1975. (240 с.; подробная монография, написанная сотрудником лаборатории фирмы Haldor-Topsøe. Основное внимание уделено разработке процесса конверсии широких нефтяных фракций с водяным паром и катализаторов для него.)
- Rylander P. N.* Organic Syntheses with Noble Metal Catalysts, Academic, New York, 1973. (331 с.; обширная библиография.)
- Satterfield C. N.* Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M. I. T., Cambridge, Mass., 1970.
- Storch H. H., Golumbic N., Anderson R. B.* The Fischer-Tropsch and Related Synthesis, Wiley, New York, 1951.
- Tamaru K.* Dynamic Heterogeneous Catalysis, Academic, New York, 1978. (140 с.; основное внимание уделено исследованиям адсорбции, особенно в динамических условиях, и их применению для установления механизма каталитических реакций.)
- Vancini C. A.* Synthesis of Ammonia, English translation by Pirt L., Macmillan and CRC Press, New York, 1971. (Сокращенное издание оригинальной монографии на итальянском языке, опубликованной в 1961 г.; обширная библиография.)
- Волькенштейн Ф. Ф.* Электронная теория катализа на полупроводниках.— М.: Физматгиз, 1960, 187 с.
- Weisser O., Landa S.* Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications, English translation, Pergamon, New York, 1973. (506 с.; обширная библиография, включающая многочисленные патенты).
- Литература по цеолитам приведена в разд. 7.7.7, а по каталитическому окислению — в разд. 8.14.

А.6. МЕЖДУНАРОДНЫЕ КОНГРЕССЫ ПО КАТАЛИЗУ

Конгрессы проводятся раз в 4 года. Основное внимание на них уделяется теоретическим и фундаментальным вопросам. Труды конгрессов опубликованы в следующих изданиях:

Год	Город	Издание
1956	Филадельфия	Опубликован в Volume 9, Advances in Catalysis.
1960	Париж	Actes du Deuxieme Congress International de Catalyse, Paris, 1960, Editions Technip, Paris, 1961. (2 volumes). (Proceedings of the International Congress on Catalysis, Paris, 1960, 2811 pp.)*
1964	Амстердам	Proceedings of the Third International Congress on Catalysis, Amsterdam, July 20–25, 1964. Edited by Sachtleer W. M. H., Schuit G. C. A., Zweitering P. Interscience Division, Wiley, New York, 1965. (2 volumes, 1445 pp.)
1968	Москва	Основы предвидения каталитического действия. Труды IV Международного конгресса по катализу.— М.: Наука, 1970 (2 тома, 507 и 479 с.)
1972	Майями-Бич, Флорида	Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis, Miami Beach, Florida, August 20–26, 1972. Edited by Hightower J. W., American Elsevier, New York, 1973. (2 volumes, 1483 pp.)
1976	Лондон	Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, London, July 12–16, 1976, The Chemical Society, London, 1977. (2 volumes, 1133 pp.)
1980	Токио	Seventh International Congress on Catalysis, Tokyo, June 30 — July 4, 1980.

* Имеется перевод на русский язык «Катализ. Труды первого Международного конгресса по катализу.— М.: ИЛ, 1960, 936 с.—Прим. перев.

А.7. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И УГЛЕВОДОРОДОВ

- Жермен Дж.* Каталитические превращения углеводородов.— М.: Мир, 1972. (308 с.; основное внимание уделено механизмам реакций; обширная библиография.)
- Hahn A. V. G.*, The Petrochemical Industry: Market and Economics, McGraw-Hill, New York, 1970, 620 pp.
- Hobson G. D., Pohl W.* (eds.). Modern Petroleum Technology, 4th ed., Wiley, New York, 1973, 996 pp.
- Waddams A. L.*, Chemicals from Petroleum, 3d ed., Wiley, New York, 1973. (326 с., в мягкой обложке.)
- Большое число обзорных работ содержится в следующих двух много-томных изданиях:
- Brooks B. T., Boord C. E., Kurtz S. S., Schmerling L.* (eds.) The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Reinhold, 1954–1955. (3 volumes.)
- McKetta J. J.* (ed.). Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Wiley-Interscience, New York, 1958–1965. (10 volumes.)

В трудах Международного нефтяного конгресса (Proceedings of the World Petroleum Congress) также содержатся полезные обзорные работы по

каталитическим процессам, например, в 4-м томе (8-й Международный нефтяной конгресс, 1971) и в трудах более ранних конгрессов.

А.8. ЖУРНАЛЫ

Оригинальные статьи по различным вопросам катализа публикуются в различных научных журналах. Наибольший интерес среди них представляют "Journal of Catalysis", первый том которого был выпущен в свет в 1962 г., и «Кинетика и катализ», перевод которого на английский язык издается под названием "Kinetics and Catalysis". Журнал "Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development" имеет специальный раздел, посвященный вопросам промышленного катализа. Интерес представляют также препринты Division of Petroleum Chemistry и Division of Fuel Chemistry of the American Chemical Society. Некоторые из публикуемых в препринтах материалов печатаются и в других изданиях, однако много полезных статей публикуются только в виде препринтов.

А.9. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

В серии статей Остина (1974) (Austin) и в монографиях Ваддамса (1973) (Waddams), а также Теддера и др. (1975) (Tedder et al.) описаны катализаторы, используемые в промышленном производстве наиболее важных органических веществ, и условия их применения. В статье Иннеса (1953) (Innes) приведена классификация гетерогенных каталитических реакций по состоянию на начало пятидесятих годов. Важная информация по катализаторам и каталитическим процессам содержится в "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1963—1970) и "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" (1976) (McKetta).

Austin G. T., Chem. Eng., Jan. 21, 1974, p. 127; Feb. 18, 1974, p. 125; March 18, 1974, p. 87; April 15, 1974, p. 86; April 29, 1974, p. 143; May 27, 1974, p. 101; June 24, 1974, p. 149; July 22, 1974, p. 107; Aug. 5, 1974, p. 96.

Innes W. B., in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 2, Reinhold, New York, 1955, p. 1.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2d ed., Wiley-Interscience, New York, 1963—1970 (22 volumes); 3d ed., 1978—.

McKetta J. J. (exec. ed.), Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, New York, 1976—.

Tedder J. M., Nechvatal A., Jubb A. H., Basic Organic Chemistry. Part 5: Industrial Products, Wiley, New York, 1975.

Waddams A. L., Chemicals from Petroleum, 3d ed., Wiley, New York, 1973.

Описания технологических условий проведения процессов нефтепереработки, на которые продаются лицензии, и некоторая другая информация о них публикуются каждые два года (по нечетным годам) в ноябрьском выпуске журнала "Hydrocarbon Processing" (например, ноябрь 1973, 1975 и 1977 гг.). Аналогичная информация публикуется каждый четный год в сентябрьском выпуске этого журнала (например, сентябрь 1974, 1976 и 1978 гг.). Одновременно публикуются также данные о некаталитических процессах и процессах фракционирования.

1. Авторы работы [1] исследовали адсорбцию водорода на оксиде цинка. В одном из типичных экспериментов оксид сначала выдерживали 100 мин при 0°C, а затем быстро поднимали температуру до 111°C и выдерживали

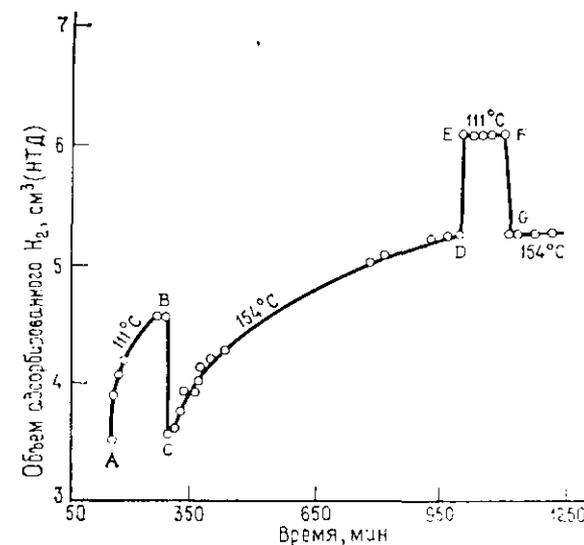


Рис. Б.1. Зависимость количества адсорбированного на оксиде цинка водорода от времени и температуры (с разрешения Jour. of the Amer. Chem. Soc.) [1].

его при этой температуре так, чтобы общее время выдержки (считая с начала эксперимента) составило 300 мин. После этого температуру вновь быстро поднимали до 154°C и на 1000-й минуте быстро охлаждали оксид цинка до 111°C. На 1150-й минуте температуру снова поднимали до 154°C и выдерживали при этой температуре до 1250-й минуты с начала эксперимента. Давление водорода в ходе всего опыта поддерживали постоянным (0,1 МПа). На рис. Б.1 показано, как меняется количество адсорбированного оксидом цинка водорода во времени.

Объясните полученные в работе результаты, подтверждая каждое положение экспериментальными данными.

2. В задаче 1:

а) Наклон кривой в точке В (перед подъемом температуры до 154°C) меньше, чем в точке С (сразу после подъема температуры). Может ли так быть?

б) Имеются ли какие-либо данные, указывающие, что хотя бы небольшая часть оксида цинка восстанавливается до металлического цинка? Имеются ли данные, указывающие, что восстановления не происходит?

в) Предположим, что температуру в ходе всего эксперимента поддерживали постоянной и равной 111°C, причем эксперимент проводили еще в течение двух или трех дней. Как будет меняться во времени количество адсорбированного водорода в этом случае? Отметьте особенности формы и расположения предполагаемой адсорбционной кривой.

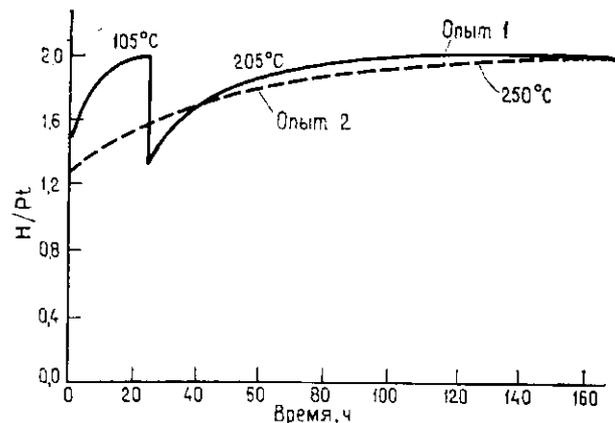


Рис. Б.2. Зависимость отношения числа адсорбированных атомов H к числу поверхностных атомов Pt от времени и температуры.

г) Является ли существенным то, что количество водорода, адсорбированного между точками А и В, равно количеству водорода, десорбированного между точками В и С?

3. Исследовалась хемосорбция водорода кальцевой формой цеолита, содержащей 0,5% платины, введенной катионным обменом вместо части ионов кальция. Такой способ приготовления позволяет получать платину в атомарно дисперсном состоянии.

На рис. Б.2 показана полученная в одном из типичных экспериментов кривая изменения количества адсорбированного водорода (в атомах H на атом Pt) во времени при постоянном давлении 80 кПа. Адсорбция водорода на самом цеолите пренебрежимо мала, эффекты диффузии в цеолит и из него также не существенны. В одном опыте сначала в течение 25 ч поддерживали температуру 105°C, затем поднимали ее до 205°C; в другом — температуру в течение всего эксперимента поддерживали равной 250°C. В обоих опытах использовали свежие катализаторы.

а) Объясните наблюдаемые эффекты.

б) Что можно сказать о форме (формах) водорода, адсорбированного в указанных (различных) условиях?

4. Авторы работы [2] при гидрировании смеси *n*-ксилола и тетралина на никеле Ренея наблюдали возрастание скорости реакции (в молях тетралина и ксилола, прореагировавших за единицу времени) с увеличением степени превращения (см. разд. 3.5). Типичные данные опытов представлены в табл. Б.1.

Таблица Б.1

Состав смеси		Суммарная скорость гидрирования смеси, произвольные единицы
<i>n</i> -ксилол [A ₁]	тетралин [A ₂]	
620	280	8,5
566	235	8,8
462	139	9,4
334	57	10,4
159	10	11,3

Давление водорода в ходе гидрирования поддерживалось постоянным. Предположим, что количество адсорбированного водорода в ходе реакции не меняется и, поскольку реакция проводится в жидкой фазе, что все активные центры катализатора заняты. Поэтому доля центров, занятых частицами I, равна

$$\theta_1 = \frac{K_1 [A_1]}{K_1 [A_1] + K_2 [A_2]}$$

где K_1 и K_2 — константы адсорбции, $[A_1]$ и $[A_2]$ — концентрации реагентов в жидкой фазе.

а) Покажите, что если молекулы реагентов адсорбируются на одном и том же типе центров, то скорость реакции должна подчиняться следующему выражению:

$$-r = \frac{k_1 K_1 [A_1] + k_2 K_2 [A_2]}{K_1 [A_1] + K_2 [A_2]}$$

б) Как будет меняться скорость реакции в том случае, если гидрирование будет проводиться дольше, чем указано в табл. Б.1, при выполнении приведенного выше выражения для скорости? Следует ли ожидать, что сделанные выше предположения и выведенное для скорости выражение будут справедливыми до полного израсходования водорода?

в) Какова будет скорость гидрирования чистого тетралина при его концентрации, равной 100 произвольным единицам?

Примечание. Скорость гидрирования чистого *n*-ксилола имеет нулевой порядок и равна 12,9 произвольной единицы.

5. Проводится каталитическое гидрирование смеси ацетона (А) и циклогексена (С) в присутствии различных растворителей. Скорость гидрирования выраженную через селективность S , которая представляет собой отношение эффективных констант скоростей двух реакций (то же, что и отношение скоростей в одинаковых условиях), при использовании тех же предположений, что и в задаче 4, можно записать в виде

$$k_C K_C / k_A K_A$$

где k_i — константа скорости реакции, идущей на поверхности, а K_i — константа адсорбции (коэффициент адсорбционного распределения).

Объясните, почему в ряду следующих *неразгагирующих* растворителей S возрастает: циклогексан < бензол < октанол-1 < изопропанол? Предполагается, что А и С конкурируют за адсорбционные центры одного и того же типа.

6. Различными авторами выполнены тщательные исследования кинетики гидрирования этилена в этан (необратимая реакция) на нанесенных никеле-

вых катализаторах. Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается при предположении, что лимитирующей стадией реакции является взаимодействие между адсорбированной молекулой этилена и молекулой водорода, налетающей из газовой фазы.

Наилучшим образом экспериментальные данные описываются следующим выражением:

$$\text{Скорость} = \frac{Ae^{+6050/T} (P_{H_2} P_{C_2H_4})}{1 + Be^{+11100/T} (P_{C_2H_4})}$$

а) Согласуется ли форма приведенного выражения с предложенным выше механизмом? Дайте вывод выражения для скорости.

б) Возможно ли, чтобы показатели обеих экспонент были положительными?

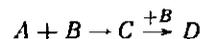
в) В одной из работ сообщалось, что кажущаяся энергия активации (определенная из наклона прямой в аррениусовских координатах) реакции гидрирования этилена на никелевом катализаторе равна при 100°C 41,9 кДж/моль, а при 150°C 26,8 кДж/моль. Согласуется ли этот факт с приведенным выше выражением для скорости реакции?

г) Рассматриваемая реакция широко исследовалась на различных металлических катализаторах. Надежно установлено, что при постоянном составе реакционной смеси в достаточно большом интервале температур на одних катализаторах скорость реакции проходит через максимум, а на других постоянно возрастает с увеличением температуры.

1) Может ли наблюдаться максимум, если приведенное выше выражение для скорости справедливо?

2) Согласуется ли различное поведение разных типов катализаторов с постулированным выше механизмом?

7. Изучается следующая реакция:



A — газ; B, C и D — жидкости. Все реагенты представляют собой органические соединения.

Реагент A пробулькивают через сосуд, содержащий реагент B и мелкодисперсный катализатор. Реагент B всегда берется в избытке. Реагент C представляет собой ненасыщенное соединение. Вещество D стабильно.

С увеличением давления реагента A продолжительность работы катализатора значительно уменьшается. Объясните причины этого.

8. Может ли кажущаяся энергия активации (определенная по наклону кривой для скорости в аррениусовских координатах) каталитической реакции *возрастать* с увеличением температуры, если гомогенная реакция отсутствует?

9. Рассмотрите гидрирование олефина в соответствующий парафин. Полагая, что реакция идет через одновременное взаимодействие адсорбированной молекулы олефина с двумя адсорбированными атомами водорода (диссоциативная адсорбция), выведите выражение для скорости реакции в модели Ленгмюра—Хиншельвуда (один тип активных центров). Продукт реакции слабо адсорбируется на катализаторе.

10. В дифференциальном реакторе в интервале температур от 0 до 200°C исследовалось гидрирование этилена в этан на медном катализаторе. При 200°C скорость реакции описывается уравнением $-r = kP_{H_2}/P_{C_2H_4}$, а при 0°C — уравнением $-r = k'P_{H_2}/P_{C_2H_4}$.

Объясните полученные результаты, предполагая, что диссоциация водорода не происходит и что в указанных условиях выполняется модель Ленгмюра—Хиншельвуда с одним типом активных центров. Можно ли объяснить в рамках рассматриваемой модели наблюдаемое изменение выражения для скорости реакции?

11. В результате изучения дегидрирования циклогексана в бензол на катализаторе, представляющем собой благородный металл, при повышенных температурах в присутствии дейтеро-водородной смеси, выяснилось следующее. При температуре ниже 250°C образуются только дейтерированные молекулы циклогексана $C_6H_{12-x}D_x$. В интервале от 250 до 300°C образуется как бензол, так и дейтерированный циклогексан, а при температуре выше 300°C дейтерированный циклогексан не образуется.

а) Как меняется механизм дегидрирования с повышением температуры?

б) Рассмотрите условия, отвечающие 50%-ной степени превращения в дифференциальном реакторе. Как будет меняться форма кинетического выражения для скорости в изученном температурном интервале? Во всех случаях мольное отношение водорода (или дейтерия) к углеводороду в газовой фазе значительно больше стехиометрического.

12. Рассмотрим данные Ридила по разложению различных спиртов на оксиде алюминия. В результате этой реакции образуются соответствующий олефин и вода; например,



Во всех случаях вода адсорбируется значительно прочнее, чем олефин или спирт.

Как видно из данных табл. Б.2, кажущаяся энергия активации реакции (определенная по наклону кривой в аррениусовских координатах) при высоких и низких давлениях существенно различна. Предположим, что степень превращения при определенной комбинации давления и температуры не слишком велика, например от 20 до 40%, и что обратной реакцией можно пренебречь. Предположим также, что кинетика реакции соответствует механизму Ленгмюра—Хиншельвуда с одним типом активных центров.

Таблица Б.2

Спирт	E, кДж/моль		
	высокое давление	низкое давление	разность
n-C ₃ H ₇ OH	172	119	53
изо-C ₃ H ₇ OH	163	109	54
n-C ₄ H ₉ OH	184	117	67

а) Покажите с помощью соответствующих расчетов, чему соответствует для каждого из спиртов разность в значениях энергии активации E, равная в среднем 58 кДж/моль.

б) Возможно ли, чтобы для всех трех исследованных спиртов разность между значениями E при высоком и низком давлениях была практически одинаковой (в пределах погрешности эксперимента)?

13. При изучении реакции гидрирования $A + H_2 \rightarrow C + D$ в паровой фазе с целью разработки новых катализаторов выявлены два наиболее активных катализатора — M и P. Все исследование проводили в реакторе с неподвижным слоем при одном и том же количестве катализатора и постоянных температуре и давлении. При больших скоростях потока реакционной смеси катализатор M проявлял большую активность (см. ниже определение активности), чем катализатор P. При небольших скоростях потока, наоборот, P был более активен. Состав реакционной смеси во всех случаях был одинаков.

а) Объясните полученные результаты.

б) Следует ли ожидать, что катализатор M будет «более активным» и при более высокой температуре?

Примечание. Процессы массо- и теплопереноса не влияют на скорость реакции. Побочные реакции отсутствуют. Реакция необратима, и во всех случаях степень превращения существенно меньше 100 %.

Активность определяется как

$$\frac{\text{Число прореагировавших молей}}{(\text{Время}) \cdot (\text{граммы катализатора})}$$

14. В лабораторных условиях изучается необратимая каталитическая реакция типа $A \rightarrow B$. Исходный реагент А адсорбируется очень слабо, В адсорбируется значительно сильнее. Предположим, что определение скорости реакции в зависимости от температуры в реакторе проводится таким образом, что степень превращения поддерживается постоянной и равной 20 %. Полученные данные по скорости реакции [(число молей прореагировавшего вещества)/(мин) · (граммы катализатора)] представлены в виде кривой в аррениусовских координатах [$\log(\text{скорость}) - 1/T$].

а) Объясните (на качественном уровне), какая будет форма у кривой.

б) Приведите такое же объяснение для случая, когда вещество В не адсорбируется,

1) вещество А адсорбируется относительно сильно;

2) вещество А адсорбируется относительно слабо.

Предполагается, что в описанных примерах применима модель Ленгмюра—Хиншельвуда с одним типом активных центров.

15. Для синтеза метанола по реакции $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ приготовлены два цинковых катализатора. Катализатор А получен разложением ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ при высокой температуре в потоке сухого азота, катализатор В — разложением карбоната цинка $ZnCO_3$ в аналогичных условиях. В обоих случаях исходные материалы представляли собой мелкодисперсные порошки, которые распределяли тонким слоем в специальных контейнерах, помещаемых в печь. Вещества, образовавшиеся после разложения, загружали в реактор и проводили реакцию в одинаковых условиях. Катализатор А проявлял в два раза большую (в расчете на единицу массы) исходную активность по сравнению с катализатором В. Более того, катализатор А терял активность медленнее, чем катализатор В.

Объясните, чем обусловлена различная скорость потери активности этими двумя катализаторами.

16. Рассмотрим оксид никеля, помещенный в реактор, в котором он попеременно окисляется и восстанавливается в ходе циклического процесса. Оксид никеля получают следующим образом. Из раствора карбоната никеля под воздействием аммиака осаждают гидроксид никеля. Его отфильтровывают, просушивают, прокалывают и полученный в результате оксид никеля таблетуют.

а) Как можно изменить методику приготовления катализатора, чтобы увеличить продолжительность его работы в рассматриваемом процессе?

б) Желательно увеличить скорость восстановления оксида никеля, особенно на начальном этапе процесса. Как это можно сделать?

17. Никелевый катализатор получают соосаждением под действием NH_4OH из раствора $Ni(NO_3)_2$ и второго вещества, из которого в готовом катализаторе образуется текстурный промотор. Оксиды алюминия и кремния не удовлетворяют предъявляемым к промотору требованиям. Какое вещество можно предложить в этих целях?

18. Жидкое органическое соединение гидрируют в автоклаве с использованием мелкодисперсного катализатора 5 % палладия/углеродный носитель. Сам углеродный носитель неактивен в этой реакции, однако при его добавлении в автоклав в количестве, в 3—5 раз большем, чем количество катализатора, реакция заканчивается значительно быстрее. Объясните, чем это обусловлено.

19. Проводится поиск катализатора гидрирования специфического сырья на одном из заводов. Катализаторы исследуют в простом лабораторном автоклаве, в который их загружают в виде порошка или в мелкораздробленном виде. Стандартная процедура испытания катализатора заключается в следующем. К 50 см³ сырья добавляют 0,1 г катализатора и измеряют скорости поглощения водорода в течение определенного промежутка времени. В ходе эксперимента содержимое автоклава перемешивают. Цель эксперимента — обнаружить наиболее активный катализатор. Для каждого катализатора результаты хорошо воспроизводимы, однако во многих случаях, когда количество катализатора удваивается, скорость реакции возрастает в 4—6 раз. Объясните, чем это вызвано.

20. Реакция гидрирования типа $A + H_2 \rightarrow B$ проводится в паровой фазе в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 300°C и атмосферном давлении. Реагент А — очень чистое органическое вещество. Для того чтобы избежать больших затрат на очистку, желательно получить вещество В также как можно более чистым, поэтому реакция должна быть высокоселективной по отношению к веществу В. Катализатор, представляющий собой платину, нанесенную на оксид алюминия, проявляет в лабораторных условиях селективность, равную 99,5 %. При этом продолжительность работы этого катализатора по другим веществам. Однако продолжительность работы этого катализатора по непонятным причинам невелика. Опытный специалист по производству катализаторов полагает, что используемый при приготовлении катализатора оксид алюминия медленно разрушается в ходе процесса, и предлагает применять стабилизированный оксид алюминия, содержащий 0,5—2 % оксида кремния. Такой материал высоко эффективен в качестве носителя при проведении других процессов гидрирования. Что вы думаете по этому поводу?

21. В одном из процессов превращения бутилена в бутадиев смесь бутилена и водяного пара пропускают над никелькальцийфосфатным катализатором при температуре около 600°C и давлении несколько выше атмосферного. Этот катализатор готовят в хорошо перемешиваемом проточном реакторе путем слияния потока водного раствора аммиака и потока, содержащего соли кальция и никеля и ортофосфат. Скорости потоков и концентрации веществ в них выбираются такими, чтобы рН образующейся смеси равнялся приблизительно 8. Образующийся при этом гелеподобный осадок фильтруется, промывается, высушивается, размельчается и прессуется в таблетки необходимого размера и требуемой формы.

Различные партии катализатора могут отличаться по своим свойствам из-за изменения условий их приготовления, высушивания и таблетирования. Установлено, что плотность наилучших катализаторов, спрессованных в таблетки одинаковой формы, равняется от 0,95 до 1,1 г/см³. Более плотные катализаторы менее активны, а менее плотные, хотя и проявляют большую активность, менее селективны, т. е. на них образуется больше побочных продуктов в расчете на 1 моль прореагировавшего бутилена. Объясните, чем это вызывается.

22. Для проведения некой реакции, идущей в восстановительных условиях, пригодны два серебряных катализатора. Катализатор А получают разложением оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$ в печи в потоке сухого азота. Катализатор В получают аналогичным образом, но из нитрата серебра $AgNO_3$. В обоих случаях исходные порошки нагревают в печи в тиглях. Катализатор А в исходном состоянии менее активен (на единицу массы), чем катализатор В, однако в ходе процесса активность последнего падает быстрее. Поэтому, например, после 20 ч работы активность катализатора В составляет только одну пятую активности катализатора А.

Определение активности обоих катализаторов проводится одинаково, кинетические выражения и кажущиеся энергии активации для скорости исследуемой реакции в обоих случаях одинаковы. Катализатор А имеет черный цвет, в то время как катализатор В — серебристо-белый.

Объясните, чем обусловлено различие.

23. По адсорбции азота измеряются удельная поверхность и распределение пор по размерам у твердого тела, имеющего поры диаметром от 10 до 30 нм. Удельная поверхность рассчитывается как по стандартной процедуре БЭТ, так и путем суммирования поверхности пор в соответствии с установленным распределением пор по размерам (разд. 5.2).

а) На изотерме адсорбции азота имеется гистерезис. Какая из ветвей изотермы — адсорбционная или десорбционная — даст при расчете большее значение удельной поверхности?

б) Удельная поверхность, рассчитанная из распределения пор по размерам с использованием десорбционной ветви изотермы, больше, чем рассчитанная по методу БЭТ. Объясните, чем это обусловлено, если предположить, что все результаты измерения точны.

Таблица Б.3

Свободный объем таблеток	S _{БЭТ} , м ² /г
0,79	987
0,64	933
0,53	890
0,45	795
0,37	839

пленки адсорбции удельная поверхность сначала уменьшается, а затем вновь растет.

25. Распределение пор по размерам у некоего катализатора с большой удельной поверхностью определяется методом порометрии. Причем один раз катализатор берется в виде таблеток (5 мм), а другой — в виде мелких гранул, например, размером 0,8 мм, полученных осторожным дроблением таблеток. Средний размер пор у таблетированного катализатора оказался значительно меньше. Объясните, чем это вызвано.

26. Методом БЭТ по адсорбции криптона определяется удельная поверхность пленок оксида цинка, образующихся на поверхности металлической меди. Каждый исследуемый образец состоит из 25 медных дисков (диаметр 5 см, толщина 0,05 мм), помещенных внутрь специального контейнера так, чтобы они не касались друг друга. Пленки оксида меди получают многократным последовательным окислением и восстановлением медных дисков. Толщина пленок составляет от 100 до 300 нм. Площадь, занимаемая распорками между дисками, пренебрежимо мала.

В табл. Б.4 приведены данные, полученные для трех различных образцов оксида цинка. Поверхность, занимаемую одной молекулой аргона, можно принять равной 0,195 нм².

а) Какова рассчитанная по методу БЭТ удельная поверхность каждого из образцов?

б) Обсудите полученные результаты.

27. Какова удельная поверхность катализаторов и носителей, изотермы адсорбции которых приведены на рис. 5.2 в координатах уравнения БЭТ?

28. Обнаружено, что при восстановлении водородом мелких частичек оксида никеля NiO скорость восстановления сначала возрастает, достигая максимума при 50 %-ном восстановлении, а затем вновь падает (рис. Б.3). Для полного восстановления может потребоваться довольно значительное время. Объясните, что происходит в рассматриваемом случае.

29. Этилен получают термическим крекингом приблизительно при атмосферном давлении различного углеводородного сырья, начиная с газового конденсата, содержащего в основном этан и пропан, и кончая широкими бензи-

новыми фракциями нефти и тяжелыми углеводородами. Перед следующим фракционированием образовавшейся смеси продуктов давление поднимают приблизительно до 1,3 МПа. В ходе термического крекинга образуются также небольшие количества ацетиленовых и других ненасыщенных соединений. Перед использованием этилена в процессах химического синтеза эти примеси необходимо удалить. Обычно их содержание не должно превышать 5 млн. д. С этой целью чаще всего проводят селективное гидрирование, пропуская продукты крекинга над неподвижным слоем катализатора. При очистке углеводородов C₂—C₃ можно гидрировать как легкую фракцию первичного разделения продуктов крекинга, так и фракцию, образующуюся при окончательном разделении продуктов крекинга. Типичный состав этих двух фракций представлен в табл. Б.5.

Во фракции первичного разделения обычно содержатся также небольшие количества соединений серы, CH₃C≡CH и H₂C=C=CH₂. При гидрировании фракции, образующейся при окончательном разделении продуктов крекинга, в смесь необходимо добавлять дополнительное количество водорода, обычно в два раза больше стехиометрического по отношению к C₂H₂.

а) Сравните оба способа гидрирования примесей ацетиленовых углеводородов и объясните преимущество каждого из них.

1) Предложите возможные катализаторы и носители.

2) Как выбор способа гидрирования может повлиять на выбор катализатора?

3) Какие кажущиеся энергии активации для используемых катализаторов более предпочтительны — большие или меньшие — или их выбор не важен?

б) При использовании в качестве сырья при получении этилена широкой бензиновой фракции перегонки нефти образуются также большие количества бутадиена, бензола, толуола и т. д., являющихся ценными побочными продуктами и подлежащих выделению. После выделения из продуктов крекинга углеводородов C₄+ остающаяся фракция аналогична по углеводородному со-

Таблица Б.4

Объем адсорбированного газа (НТД), см ³	Равновесное давление над образцом, Па
I	
0,0301	37,2
0,0349	51,2
0,0383	61,8
0,0426	76,4
0,0475	89,4
P ₀ (давление насыщенных паров жидкого криптона) = 505 кПа	
II	
0,0133	37,8
0,0183	58,1
0,0198	75,8
0,0200	91,8
0,0205	108
P ₀ = 384 Па	
III	
0,0197	30,8
0,0309	48,5
0,0369	73,0
0,0375	90,2
0,0424	106
P ₀ = 421 Па	

Таблица Б.5

Газ	Легкая фракция, %	Конечная фракция, %
H ₂	19,0	—
CH ₄	30,0	0,25
C ₂ H ₄	40,0	98,5
C ₂ H ₆	10,0	1,0
C ₂ H ₂	0,1	0,25
C ₃ H ₆	0,9	—

ставу легкой фракции первичного разделения, рассмотренной выше, однако содержание водорода в ней значительно меньше, например 10%. Окажет ли это какое-то влияние на выбор катализатора?

Примечание. Предполагается, что на поверхности катализатора может медленно отлагаться кокс. В результате чего каждые 2—8 месяцев катализатор необходимо регенерировать путем выжигания кокса. С этой целью через катализатор при повышенных температурах пропускают ток воздуха. Относительная адсорбционная способность содержащихся в смеси углеводородов уменьшается в ряду: ацетилены > диолефины и ароматические соединения > олефины > парафины.

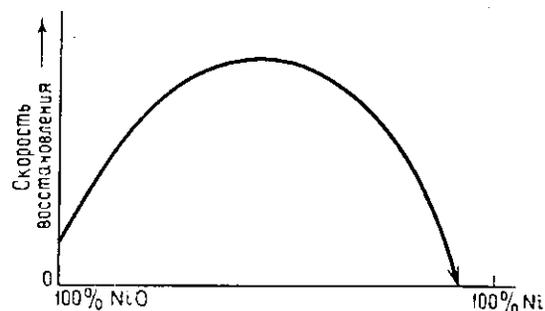


Рис. Б.3. Зависимость скорости восстановления NiO от состава катализатора.

30. Смесь, состоящую из 1 мол. % C_2H_2 , 90 мол. % C_2H_4 и 9 мол. % H_2 , пропускают над неподвижным слоем нанесенного металлического катализатора в реакторе идеального вытеснения. Количество катализатора постоянно. При больших скоростях потока реакционной смеси отношение числа молей прореагировавшего этилена к числу молей прореагировавшего ацетилена очень мало (значительно меньше единицы). Однако с уменьшением скорости потока ниже некоторой критической величины это отношение существенно возрастает. В области высоких скоростей потока скорость реакции [(число молей прореагировавшего H_2)/с · (см³ катализатора)] практически не зависит от скорости потока, однако при скорости потока ниже критической она увеличивается с уменьшением скорости потока (по крайней мере в значительном интервале скоростей потока).

Объясните полученные результаты, предполагая, что диффузионные явления в реакции отсутствуют.

31. Когда 2,2,4-триметилпентан пропускают над нанесенным алюмохромовым катализатором при 500°C, он превращается в *n*-ксилон; селективность реакции составляет около 95%. Если в качестве носителя вместо оксида алюминия используется алюмосиликат, селективность реакции резко уменьшается. При этом образуется широкий набор различных продуктов. Объясните, чем это обусловлено.

32. В некоторых случаях, когда человек длительное время работает в замкнутом пространстве, например в атомной подводной лодке, воздух необходимо очищать от органических загрязнений, присутствующих в виде паров или аэрозолей. Источниками таких загрязнений могут быть, например, течь в гидравлической системе высокого давления, испарения при приготовлении пищи, человеческая жизнедеятельность и т. п. Рассмотрите, может ли каталитическое окисление применяться в качестве метода очистки от таких загрязнений.

а) Сравните рассматриваемую проблему с проблемой очистки выхлопных газов двигателей. Предложите один или несколько катализаторов и отметьте особенности упаковки слоя катализатора, которые могут оказаться важными в этом случае.

б) Предложите один или несколько других методов решения этой проблемы и обсудите их преимущества и недостатки по сравнению с методом каталитического окисления.

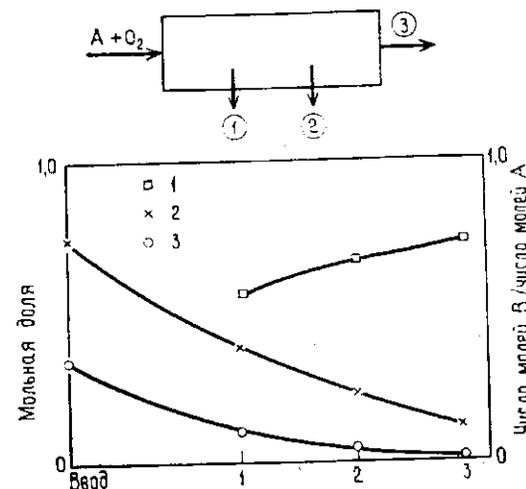


Рис. Б.4. Изменение состава газовой смеси и селективности парциального окисления в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

1 — мольная доля вещества А; 2 — мольная доля кислорода; 3 — число молей образовавшегося вещества В/число молей израсходованного вещества А.

33. Рассмотрим реакцию мягкого окисления органического реагента А, идущую с образованием целевого продукта В: $A + O_2 \rightarrow B$. Реакция проводится в присутствии неподвижного слоя ванадиевого катализатора. В процессе реакции образуются также значительные количества CO и CO_2 . Газообразные продукты отбираются в точках 1 и 2 и на выходе 3 (рис. Б.4) (местоположения точек 1, 2 и 3 даны в масштабе). На рис. Б.4 указан также состав продуктов.

а) Объясните наблюдаемые изменения селективности процесса [(число молей образовавшегося вещества В)/(число молей израсходованного вещества А)].

б) Предложите конструкцию промышленного реактора, в котором удалось бы достигнуть максимальной селективности процесса.

Примечание. Диффузионные и термодинамические ограничения отсутствуют. Реактор работает в изотермическом режиме. Адсорбция H_2O , CO_2 и CO несущественна.

34. В лабораторном реакторе с неподвижным слоем нанесенного металлического катализатора с большой удельной поверхностью проводится реакция получения винилацетата (разд. 8.7). В реактор подается газообразная смесь, содержащая приблизительно 80% C_2H_4 , 7% O_2 и 13% CH_3COOH . Уксусная кислота с кислородом не реагирует. Температура поддерживается постоянной и равной 150°C. Суммарное давление в системе меняется от несколько ниже 0,1 МПа до значительно больше 0,1 МПа. Состав реакционной

смеси на входе в реактор и скорость ее подачи постоянны. Обнаружено, что скорость реакции (число молей винилацетата, образовавшегося в единицу времени) зависит от суммарного давления, как показано на рис. Б.5.

При давлениях ниже P_1 или выше P_2 скорость реакции хорошо воспроизводится, однако в интервале между указанными величинами она зависит от условий достижения давления: скорость изменяется, согласно верхней кривой $ABCDE$, с увеличением давления и, согласно нижней кривой $EDBA$, с его уменьшением. Объясните, чем это обусловлено.

35. Отходы производства завода синтетического волокна представляют собой разбавленный водный раствор органических кислот. Чтобы изучить воз-

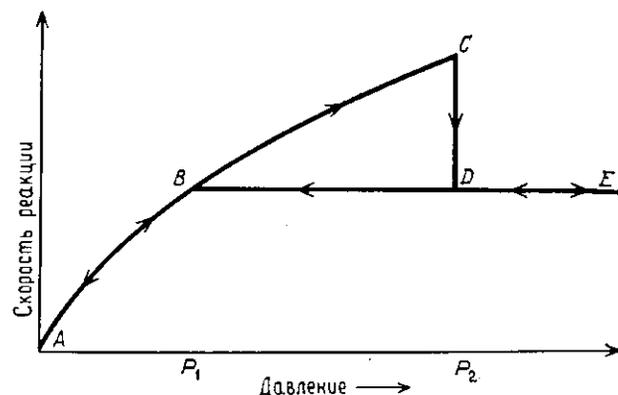


Рис. Б.5. Зависимость скорости синтеза винилацетата от давления.

можность очистки отходов путем окисления кислот до CO_2 и H_2O , была построена пилотная установка, на которой их смесь с воздухом, нагретая до $200\text{--}250^\circ\text{C}$, пропусклась под давлением снизу вверх через длинный трубчатый реактор диаметром 15 см, содержащий промышленный таблетированный катализатор $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$. Реакцию проводили в жидкой фазе в изотермическом режиме в избытке воздуха. После нескольких недель работы катализатор, расположенный на выходе из реактора, забивался отложениями: в результате перепад давления по слою катализатора чрезмерно увеличился и реактор приходилось останавливать. Согласно данным проведенного анализа, отложения, образующиеся на катализаторе, содержат железо и хром в виде гелеподобного осадка. Установка была изготовлена из нержавеющей стали (18 % Cr, 8 % Ni и остальное Fe), однако коррозионные явления были незначительны. Что могло происходить в реакторе и каковы возможные направления ваших действий?

36. Изучаются характеристики нанесенного металлоксидного катализатора, предложенного для очистки выхлопных газов автомобилей от NO путем его восстановления до N_2 . С этой целью через катализатор при 350°C пропускают очень разбавленную смесь NO, CO, C_2H_6 и паров H_2O в N_2 , в которую с целью моделирования условий, наблюдаемых при работе автомобиля, добавляют различное количество O_2 . Типичные данные, получаемые в ходе такого эксперимента, представлены на рис. Б.6. До момента 1 концентрация O_2 в исходной реакционной смеси составляет только 0,5 мол.%, при этом степень превращения NO достигает значительной величины. В момент 1 концентрация O_2 удваивается, а в момент 2 она вновь снижается до исходной величины. Время перехода между точками 1 и 2 и 2 и 3 равно 15–25 мин.

Время контакта реакционной смеси — доля секунды. Что можно сказать о таком поведении катализатора? Объясните наблюдаемые результаты.

37. Исследуется возможность использования гопкалитового катализатора (смесь нанесенных оксидов меди и марганца) для удаления следов органических примесей из воздуха путем их каталитического окисления в условиях замкнутого пространства, например в подводной лодке или кабине космического корабля. Часть исследований выполняется в лабораторном реакторе с неподвижным слоем. Исходная реакционная смесь представляет собой смесь воздуха с небольшим (менее 0,1 мол.%) количеством чистого ненасыщенного

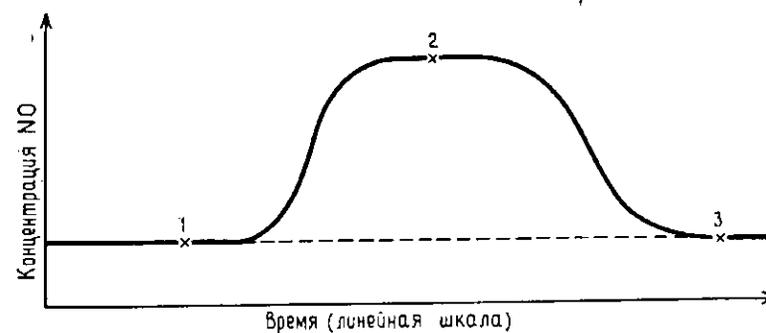


Рис. Б.6. Зависимость концентрации NO на выходе из реактора от времени. Катализатор очистки выхлопных газов автомобилей.

углеводорода (C_4H_{10}). Степень превращения углеводорода рассчитывается, исходя из материального баланса, по исходному C_4H_{10} на основе определения количества CO_2 в пробах прореагировавшей реакционной смеси (CO в ней отсутствует).

Изучив, как меняется концентрация CO_2 во времени в целом ряде экспериментов, исследователь пришел к выводу, что катализатор приобретает полную активность только после того, как через него в течение нескольких часов пропускают реакционную смесь. Подобное явление наблюдается при нескольких изученных температурах. В каждом опыте слой катализатора сначала нагревается потоком воздуха до необходимой температуры опыта, после чего в поток воздуха добавляют углеводород. В конце опыта проводят обратную процедуру: сначала прекращают подачу углеводорода, а затем катализатор охлаждают в потоке воздуха.

- Проведите анализ проведенных экспериментов.
- Как можно проверить справедливость вашей гипотезы?
- Что необходимо сделать в рассматриваемой ситуации?

38. Проводится поиск катализатора, который можно было бы использовать в качестве «датчика кислорода», способного определять отношение горючее/воздух в выхлопных газах автомобильного двигателя и выработать соответствующий управляющий сигнал. Это позволит с помощью микропроцессорной схемы устанавливать необходимые условия эксплуатации двигателя. Датчик представляет собой тонкую слонстую структуру из оксида циркония, помещаемую непосредственно в выхлопную трубу на выходе из двигателя. Одна из его сторон контактирует с воздухом, а другая — с выхлопными газами (в них может содержаться некоторое количество продуктов мягкого окисления). Датчик вырабатывает напряжение, величина которого зависит от разности парциальных давлений кислорода по обе стороны от датчика. Двигатель автомобиля работает на бензине, не содержащем свинца. Датчик дол-

жен начинать работать как можно быстрее после запуска холодного двигателя.

Предложите катализатор, который можно применять на стороне датчика, контактирующей с выхлопными газами.

39. Проводится разработка процесса парциального окисления некоторого органического соединения, в котором в качестве «источника кислорода» используется оксид металла переменной валентности. Планируется применить два реактора с движущимся слоем катализатора. В первом из них органическое соединение при взаимодействии с катализатором, находящимся в выс-

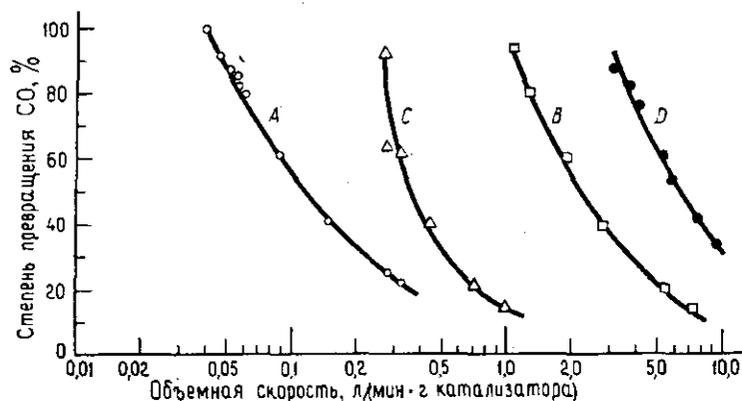


Рис. Б.7. Зависимость степени превращения CO при 305 °C от объемной скорости и состава реакционной смеси (с разрешения Ind and Eng. Chem., Product Research and Development) [4].

шем состоянии окисления, образует целевой продукт. Частично восстановленный твердый оксид из этого реактора подается во второй реактор, где он реокисляется воздухом. Процесс проводится так, что оксид не восстанавливается до металла. Экономически оправданным является использование катализатора, выдерживающего многократное повторение цикла восстановления—окисления без существенной потери активности.

а) Что может приводить к быстрой потере активности катализатора?
б) Как можно изменить состав катализатора, чтобы увеличить продолжительность его работы?

в) Каковы преимущества и недостатки рассматриваемого процесса?

40. При разработке катализаторов для доокисления выхлопных газов автомобилей до CO₂ и H₂O большинство исследователей, моделируя состав газов в лабораторных условиях, пользуются смесью CO, C₂H₆ (пропилен), O₂ и N₂.

Авторы работы [4] изучали окисление такой смеси на таблетированном катализаторе Pt/Al₂O₃ в реакторе с неподвижным слоем. Некоторые из данных, полученных ими при 305 °C и атмосферном давлении, представлены на рис. Б.7.

а) Каковы основные качественные черты кинетики изучаемой реакции при рассмотрении эффектов ее ускорения и ингибирования?

б) Какие основные члены должны присутствовать в числителе и знаменателе выражения для скорости реакции? Почему?

Примечание. Предположите, что концентрационные и температурные градиенты в реакторе отсутствуют, а явления, обусловленные диффузией или

Таблица Б.6

Кривая на рис. Б.7	Состав реакционной смеси ^а		
	CO ₂ , %	O ₂ , %	C ₂ H ₆ , млн. д.
A	4,0	3,0	800
B	0,7	3,0	800
C	4,0	4,5	100
D	0,7	4,5	100

^а Остальное N₂.

массонепересом, пренебрежимо малы. Объемная скорость — скорость подачи исходной реакционной смеси, деленная на количество катализатора (рассчитанная при стандартных температуре и давлении).

41. Изучается диспропорционирование толуола на бензол и ксилолы при 350 °C и 200 кПа на сильноокислотном цеолитном катализаторе с большой удельной поверхностью, имеющем форму таблеток размером около 0,8 мм. Используются реакторы двух типов: небольшой проточный реактор (1) и импульсный реактор (2). В импульсном реакторе постоянный лоток гелия, проходящий через неподвижный слой катализатора, время от времени прерывается коротким импульсом толуола. В проточном реакторе над катализатором пропускают чистый толуол. В обоих случаях, прежде чем попасть в реактор, толуол полностью переводится в паровую фазу. Количество катализатора и температуры в обоих реакторах приблизительно одинаковы. Реакторы работают в режиме идеального вытеснения, и поэтому время контакта в обоих случаях также одинаково.

На рис. Б.8, а представлена зависимость степени превращения толуола от соотношения количества подаваемого в реактор толуола и количества катализатора.

а) Объясните, чем объясняется различие в степени превращения в реакторах этих типов.

б) Исследование диспропорционирования толуола было повторено в проточном реакторе, в который было загружено 10 % изученного выше катализатора и 90 % γ-оксида алюминия. Причем это было сделано двумя способами: по способу А порошок катализатора и оксида алюминия тщательно перемешивали и готовили из этой смеси таблетки размером около 0,8 мм, по способу Б в реактор загружали соответствующее количество восьмимиллиметровых таблеток катализатора и оксида алюминия.

На рис. Б.8, б приведены полученные при этом результаты. Здесь под массой катализатора подразумевается масса только активного компонента загруженной в реактор смеси твердых веществ. Сам оксид алюминия не обладает каталитической активностью в изучаемой реакции.

в) Предложите эксперименты, которые подтвердили бы справедливость приведенного вами объяснения.

42. Ситуация аналогична изложенной в задаче 41.

а) Предположим, что исследования, описанные выше в задаче 41, б, были выполнены не с оксидом алюминия, а с оксидом кремния. Объясните на качественном уровне, как в этом случае расположатся кривые на рис. Б.8, б.

б) Вам сказали, что положительное действие на каталитическую активность разбавления катализатора оксидом алюминия меньше при повышенных

температурах. Правдоподобно ли такое утверждение? Кристаллическая форма оксида алюминия при рассматриваемых повышенных температурах не меняется.

43. Авторы работы [5] изучали гидрокрекинг «прямогонного печного топлива» (содержит 0,04 % серы, 0,0018 % азотсодержащих и 25 % ароматических соединений) на серии платиновых катализаторов, нанесенных на алюмосиликат (25 % оксида алюминия). Процесс проводили при 316°C, 5 МПа и при большом парциальном давлении водорода. Катализаторы содержали раз-

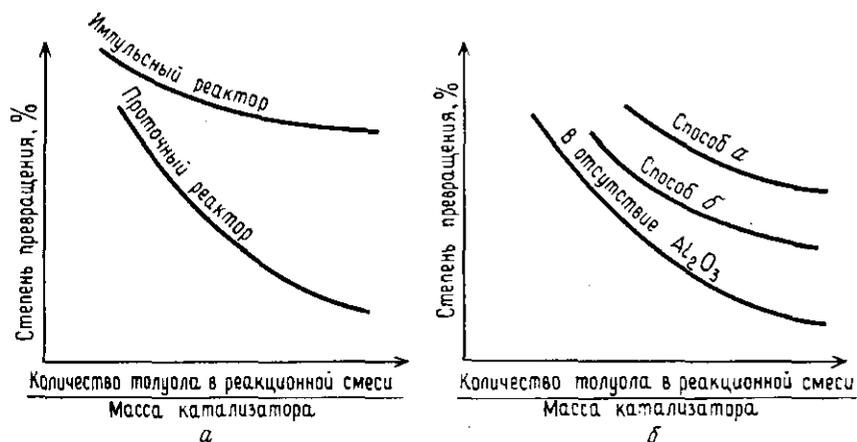


Рис. Б.8. Исследование диспропорционирования толуола в импульсном (а) и проточном (б) реакторах.

личное количество платины (от 0,13 до 2,8 %). Ее поверхность, определенная хемосорбционным методом, изменялась при этом от 0,05 до 0,6 м²/г. Удельная поверхность алюмосиликатного носителя составляла примерно 350—400 м²/г. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. Б.9 и Б.10.

На рис. Б.9 показана зависимость степени превращения топлива в бензин от времени работы катализаторов при различном содержании в них платины, а на рис. Б.10 — зависимость относительной скорости реакции [отношение скоростей реакций на рассматриваемом катализаторе с определенной удельной поверхностью платины и на катализаторе с удельной поверхностью платины 0,1 м²/(г катализатора)] от удельной поверхности платины. Данные, приведенные на этом рисунке, относятся к двум типам катализаторов: проработавшим в течение 30 ч и исходным (последние данные получены экстраполяцией экспериментальных результатов к нулевой продолжительности их работы). Например, активность катализатора с удельной поверхностью платины 0,40 м²/(г катализатора) в 2,9 раза больше, чем у катализатора с удельной поверхностью платины 0,10 м²/(г катализатора). Каталитическая активность в реакции гидрокрекинга всех рассмотренных катализаторов в изученных условиях быстро уменьшается даже в отсутствие ядов, содержащих серу и азот. В присутствии же этих соединений активность катализаторов падает еще быстрее. Объясните полученные результаты, учитывая процессы, происходящие на поверхности катализаторов.

44. Обнаружено, что производительность заводской установки каталитического крекинга уменьшается с увеличением содержания азота в сырье более нескольких сотен млн. д. Почему это происходит?

45. Рассмотрим обычный заводской реактор с движущимся слоем. Где больше вероятность обнаружить более высокие концентрации полициклических ароматических соединений: в исходном газойле, подаваемом в реактор, или во фракции продукта с тем же самым интервалом температур кипения?

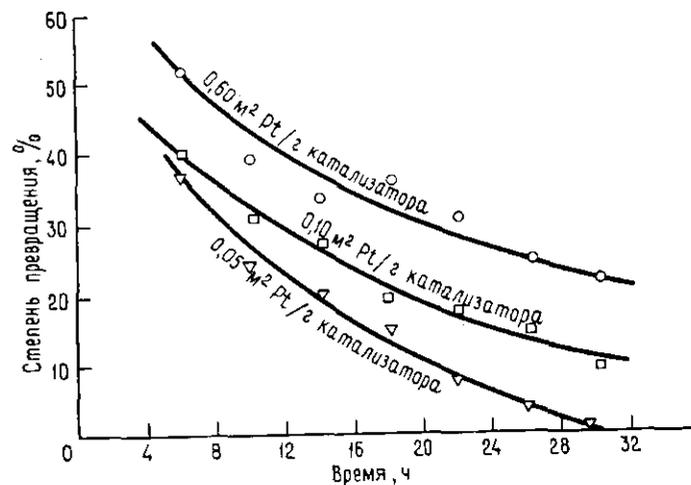


Рис. Б.9. Зависимость активности катализатора Pt/SiO₂·Al₂O₃ в реакции гидрокрекинга печного топлива в бензин от удельной поверхности металла и продолжительности работы катализатора (с разрешения Ind. and Eng. Chem., Process Design and Development) [5].

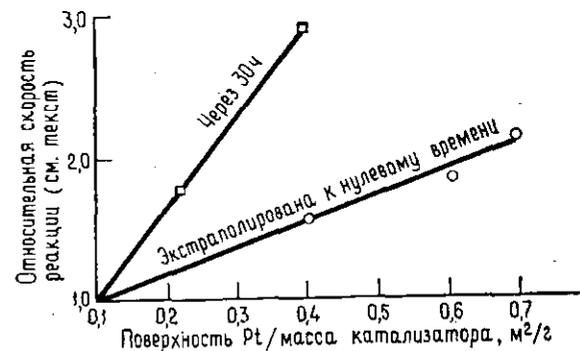


Рис. Б.10. Зависимость активности катализатора от удельной поверхности платины (с разрешения Ind. and Eng. Chem., Proc. Design and Development. Copyright Am. Chem. Soc.) [5].

ских ароматических соединений: в исходном газойле, подаваемом в реактор, или во фракции продукта с тем же самым интервалом температур кипения?

46. Изучается изомерация бутена-1 на ряде морденитов, приготовленных обработкой его натриевой формы водными растворами соляной кислоты различной концентрации с последующими промывкой в воде, сушкой и прокаливанием. В результате такой процедуры часть алюминия извлекается из морденита, поэтому содержание оксида алюминия в катализаторах меняется от 12 до 0,1 %. Все другие переменные параметры поддерживались постоянными.

Обнаружено, что максимальной активностью обладают мордениты с промежуточной степенью деалюминирования. Содержание хлора в катализаторах незначительно. Объясните, чем обусловлено изменение активности.

47. Одним из новых способов превращения угля в бензин является его превращение сначала в синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), из которого синтезируют метанол. Затем на некоторых цеолитных катализаторах из метанола можно получить углеводородную фракцию, имеющую одинаковый с бензином интервал температур кипения и содержащую значительное количество ароматических углеводородов, в основном бензола, толуола и ксилола и некоторое количество триметилбензола. В тех же самых условиях на водородной форме морденита (широкопористый цеолит) образуется преимущественно пентаметилбензол, а на цеолите HY наблюдается образование значительных количеств гексаметилбензола, который на двух первых катализаторах не образуется.

а) Объясните, чем это обусловлено.

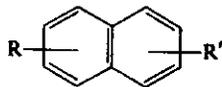
б) Как можно проверить ваше объяснение?

48. В сырой нефти содержатся различные количества порфиринов ряда металлов, в частности никеля и ванадия, концентрирующихся обычно в остаточных фракциях перегонки нефти. Если такую остаточную фракцию подвергать гидрообессериванию в реакторе с неподвижным слоем катализатора, в течение некоторого времени его работы практически весь металл остается на катализаторе, причем никель распределяется равномерно по всей грануле катализатора, а ванадий концентрируется в тонком слое на ее внешней поверхности.

При увеличении продолжительности процесса металл начинает появляться в выходящих из реактора продуктах. Будет ли в них отношение никеля к ванадию тем же самым, что и в исходной фракции?

49. На катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводится промышленный процесс дегидрирования диалкилциклогексана в соответствующее ароматическое соединение (целевой продукт). При этом также идет нежелательная реакция изомеризации, которую необходимо подавить, оставив, однако, в качестве катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Что следует сделать для этого?

50. На обычном катализаторе риформинга $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ необходимо провести гидрирование некоторых производных нафталина, например



Реакция будет проводиться при 350°C и $0,7$ МПа.

а) Возникнут ли какие-либо трудности в связи с использованием этого катализатора?

б) Что можно сделать, чтобы избежать их?

51. Нам необходимо изучить *термический* крекинг индивидуальных углеводородов в лабораторном реакторе, представляющем собой обогреваемую трубку внутренним диаметром 2 мм и длиной 1 м, изготовленную из нержавеющей стали (18% Cr и 8% Ni). Обнаружено, что при проведении процесса на внутренних стенках трубы накапливаются значительные количества углеродистых отложений. В то же время они почти не образуются на поверхности стекла типа Вилкор (почти чистый кремнезем), однако в рассматриваемом случае оно не может служить материалом для реактора. Можно ли каким-либо образом обработать трубку из нержавеющей стали, с тем чтобы снизить интенсивность образования углеродистых отложений?

52. В качестве одного из возможных процессов на комплексном нефтеперерабатывающем заводе рассматривается процесс каталитической изомеризации нормального гексана, в котором предполагается использовать «стандартный» катализатор риформинга.

а) Приемлем ли такой катализатор для рассматриваемого процесса?

б) Какие изменения в составе катализатора или в условиях проведения реакции могут оказаться желательными?

53. В лабораторном реакторе с неподвижным слоем кислотного катализатора изучается реакция изомеризации 1,5-диметилнафталина (ДМН). Целевая реакция — получение других изомеров ДМН. Реакция проводится при суммарном давлении $0,1$ МПа и температуре 300°C . При проведении экспериментов объем загружаемого в реактор катализатора и скорость подачи паров ДМН поддерживаются постоянными, а парциальное давление ДМН в исходной реакционной смеси меняется путем изменения скорости подачи азота, с которым ДМН смешивается перед поступлением в реактор. (Обратите особое внимание на то, какой параметр меняется.)

На рис. Б.11 показано, как меняются степень превращения ДМН и селективность реакции в зависимости от парциального давления ДМН, осуществляемого по описанной выше методике.

а) Объясните (на качественном уровне), какой тип кинетического выражения приведет к зависимости, представленной на этом рисунке.

б) Объясните, почему наибольшая селективность наблюдается при наименьшем парциальном давлении.

Примечание. Побочными продуктами, образующимися, по-видимому, в результате диспропорционирования, являются преимущественно нафталин и замещенные нафталины, содержащие одну, две, три и четыре метильные группы. Селективность — отношение числа молей других диметильных изомеров к числу молей прореагировавшего 1,5-ДМН. Эффекты, связанные с массопереносом, незначительны.

54. На нефтеперерабатывающем заводе продукты каталитического крекинга распределяются на несколько фракций, включая фракцию C_4 , часть которой полимеризуется на «нансенном» фосфорно-кислотном катализаторе с целью получения «полимерного» бензина, состоящего преимущественно из димеров бутилена (C_8H_{16}). В этот полимерный бензин входит также широкий набор продуктов различной молекулярной массы. Чтобы уменьшить в бензине содержание ненасыщенных углеводородов и тем самым уменьшить вероятность смолообразования при его хранении, бензин гидрируют на предварительно сульфидированном промышленном кобальтмолибденовом катализаторе. Гидрирование проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора в большом избытке водорода при 300°C и 3 МПа.

Обнаружено, что в заводских условиях падение каталитической активности со временем значительно меньше, чем при лабораторных испытаниях, проводимых в небольшом реакторе с тщательно очищенными октенами.

а) Объясните, чем это обусловлено.

б) Если бы этот катализатор использовали при проведении реакции гидрирования другого типа, какие меры предосторожности необходимо было бы предпринять?

в) Обнаружено, что на другом нефтеперерабатывающем заводе, где состав исходного сырья и условия проведения процесса таковы, что часть «бен-

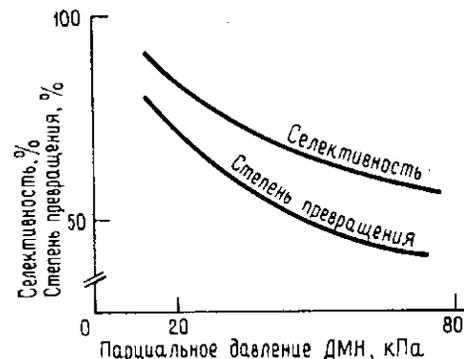


Рис. Б.11. Влияние парциального давления ДМН на степень его превращения и селективность реакции.

зина» находится в реакторе в жидком состоянии, продолжительность эффективной работы катализатора существенно возрастает. Объясните, с чем это связано.

55. В работе [6] сообщаются результаты очень тщательного исследования синтеза метанола на стандартном катализаторе ZnO/Cr_2O_3 при температу-

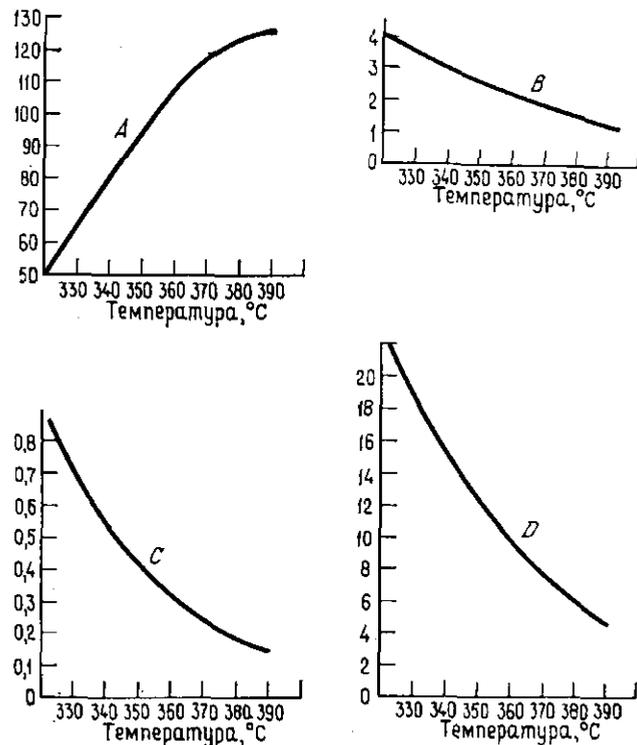


Рис. Б.12. Зависимость констант A , B , C и D в уравнении (10.9) от температуры [6].

турах от 330 до 390°C и давлениях от 20 до 30 МПа. Выражение для скорости этой реакции приведено в разд. 10.4.3.

В работе отмечается, что полученные данные лучше согласуются с выражением, в котором знаменатель возведен в куб, а не в квадрат. Сообщается также, что константы A , B , C и D зависят от температуры так, как это показано на рис. Б.12. Адсорбционные исследования, выполненные с индивидуальными веществами в отсутствие реакции, показали, что теплоты адсорбции уменьшаются в следующем порядке: $CH_3OH > CO > H_2$. Кроме того, при низких давлениях в отсутствие реакции в температурном интервале, в котором при обычных давлениях происходит реакция, в течение короткого периода времени количество адсорбированного CO превышает количество адсорбированного H_2 , однако после установления равновесия их количества становятся приблизительно равными при равных парциальных давлениях.

а) Выведите уравнение (10.9) в рамках модели Ленгмюра—Хиншельвуда.

б) Можно ли объяснить в рамках модели Ленгмюра—Хиншельвуда наблюдаемую зависимость констант A , B , C и D от температуры?

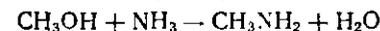
в) Согласуются ли между собой данные адсорбционных и кинетических исследований?

56. Сообщается, что кажущаяся энергия активации реакции синтеза метанола на стандартном катализаторе ZnO/Cr_2O_3 при небольших степенях превращения равна приблизительно 115–125 кДж/моль. Условия проведения реакции не указаны. Согласуются ли этот вывод с уравнением, выведенным Натта [6], если предположить, что основным членом в знаменателе является член, соответствующий адсорбции CO ? Типичные зависимости констант в этом уравнении от температуры следующие:

$$\frac{1}{A^3} ae^{+172/RT} + \frac{B}{A} ae^{+100/RT} + \frac{C}{A} ae^{+126/RT} + \frac{D}{A} ae^{+121/RT}$$

57. На заводе синтеза аммиака исходные реагенты очищаются от следов CO путем конверсии оксида углерода с водяным паром в реакторе с неподвижным слоем катализатора $Cu-ZnO/Al_2O_3$. В исходных реагентах содержатся следы аммиака, а наличие меди в катализаторе вызывает образование небольших количеств метанола.

Обнаружено, что в некоторых случаях после прохождения реакционной смеси над катализатором в ней содержатся небольшие количества метилamina, образующегося, по-видимому, по реакции



Образование метиламина нежелательно, поскольку он обладает неприятным запахом; в то же время присутствие меди в катализаторе необходимо.

а) Что может приводить к рассмотренной выше реакции?

б) Как можно изменить состав катализатора, чтобы свести к минимуму вероятность протекания этой реакции?

58. Исследуется изомеризация циклопропана в пропилен в реакторе с неподвижным вертикальным слоем алюмосиликатного катализатора. Температура меняется в интервале от 50 до 110°C, давление — атмосферное, циклопропан в количестве нескольких процентов подается в смеси с азотом.

Одновременно с потоком циклопропана в реактор подается жидкость, которая стекает вниз по катализатору. Обнаружено, что скорость реакции в очень большой степени зависит от природы жидкости, см. табл. Б.7, хотя все остальные параметры процесса при этом поддерживаются постоянными. Жидкость во всех случаях не вступает в какие-либо реакции.

Объясните полученные результаты. Жидкость с высоким содержанием парафинов — это в основном смесь циклопарафинов с алкильными боковыми цепями.

Таблица Б.7

Состав жидкости	>99 % парафиновых углеводородов	~97 % парафиновых углеводородов	Высокое содержание ароматических углеводородов
Средняя молекулярная масса	~400	~150	~150
Относительная скорость реакции	1	0,3	0,02

59. Изучается описанная выше реакция.

а) Если аналогичное исследование провести с теми же самыми жидкостями с высоким содержанием парафинов, но при более высокой температуре, останется ли отношение скоростей реакции равным 0,3 или оно изменится (увеличится или уменьшится)? Почему?

б) Что произойдет, если в качестве жидкости использовать глицерин?

60. Исследование реакции

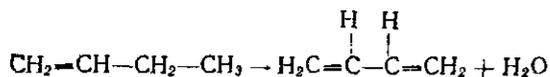


Рис. Б.13. Зависимость окислительного дегидрирования бутена от продолжительности интервала между импульсами.

проводится при пропускании потока чистого гелия через неподвижный слой крупных частиц оксидного катализатора. Периодически в поток гелия подается небольшой импульс бутена-1 и с помощью хроматографа измеряется степень его превращения. Система находится в изотермических условиях. Газообразный кислород в систему не поступает. В реактор подается всегда одно и то же количество бутена-1 и в интервале между импульсами количество его также поддерживается постоянным. На рис. Б.13 приведена наблюдаемая при этом зависимость степени превращения бутена-1 от числа импульсов.

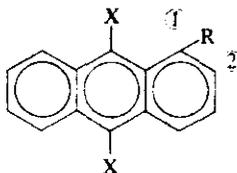
Этот же эксперимент повторяется с сохранением всей описанной выше

процедуры и условий, только интервал между импульсами удваивается. (Величина импульса остается прежней.) Полученные при этом результаты также приведены на рис. Б.13.

Почему наблюдаются различия в результатах?

61. Объясните, почему скорость восстановления частиц WO_3 газообразным водородом значительно возрастает при покрытии WO_3 мелкодисперсной платиной.

62. Раствор органического реагента применяется в некотором процессе в качестве постоянно рециркулирующей рабочей жидкости. Реагент медленно разлагается с образованием высокомолекулярного соединения, которое необходимо удалять, чтобы его концентрация не достигала нежелательного уровня. С этой целью жидкость пропускают через слой оксида алюминия, на котором образующееся соединение адсорбируется. Чтобы увеличить степень очистки рабочей жидкости, решено поднять температуру адсорбента. В молекуле органического реагента в положении 1 присоединена алифатическая цепь R, однако после повышения температуры в рабочей жидкости стали наблюдаться молекулы с цепью R в положении 2, что нежелательно. Почему это происходит и что можно в связи с этим предпринять?



63. Заводская установка, предназначенная для адсорбции примесей из паров органических соединений, подаваемых в реактор, представляет собой цилиндрическую емкость диаметром около 2 м и высотой 6 м, заполненную восьмимиллиметровыми таблетками оксида алюминия. Адсорбент периодически регенерируют по довольно сложной процедуре. Сначала основную часть примесей вымывают потоком углеводородов, затем обрабатывают адсорбент водным раствором каустической соды, нейтрализуют, обрабатывают водяным паром и т. п. и только после этого через него вновь пропускают поток органического соединения.

После ряда регенераций оксид алюминия выгружают из установки через специальный люк в ее днище и заменяют свежим адсорбентом.

Условия очистки были выбраны после проведения соответствующих опытов на пилотной установке диаметром 15 см и высотой 1,3 м; время каждого из циклов, температура и другие параметры процесса, проводимого на заводской установке, полностью аналогичны этим же параметрам, использованным на пилотной установке. После залуска в эксплуатацию заводская установка работала так же, как и пилотная, однако, когда пришло время провести выгрузку отработавшего адсорбента, оказалось, что в большей части цилиндрического реактора таблетки оксида алюминия прочно слиплись, так что их можно удалить из установки только при помощи отбойного молотка. В пилотной установке такого никогда не наблюдалось.

а) Какова наиболее вероятная причина слипания таблеток адсорбента?

б) Поставлена задача — создать программу исследований на пилотной установке, направленную на разработку таких условий эксплуатации заводской установки, при которых таблетки адсорбента не будут слипаться. При чем процесс, как и ранее, необходимо проводить с использованием неподвижного слоя оксида алюминия. Каковы ваши предложения?

64. Фосген получают по реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$. Газообразную смесь монооксида углерода и очень чистого хлора пропускают через многотрубчатый охлаждаемый реактор, заполненный активным углем, который катализирует эту реакцию. Монооксид углерода также очень тщательно очищают. Последней стадией процесса очистки является поглощение паров воды, осуществляемое адсорбцией на силикагеле. Точка росы (температура конденсации оставшихся неадсорбированными паров воды) осушенного монооксида углерода равна примерно 0°C . После осушки монооксид углерода смешивают с хлором и подают в реактор.

По истечении нескольких месяцев непрерывной работы реактора выход фосгена сильно уменьшился. После остановки реактора было обнаружено, что некоторые из его трубок заполнены катализатором только наполовину, хотя в начале работы все трубки были заполнены катализатором полностью. При проведении этой реакции при той же самой температуре в лабораторных условиях такого не наблюдалось.

а) Чем вызвано наблюдаемое явление?

б) Что вы можете предложить для его устранения?

65. Предложите один или несколько катализаторов окисления этилена в этиловый спирт.

66. Предложите вместо AlCl_3 твердый катализатор алкилирования ароматических соединений этиленом.

67. Предложите катализатор для покрытия самоочищающихся дымоходов домашних печей.

68. Предложите катализатор для нанесения на анод топливного элемента, работающего на водороде и воздухе (водород контактирует с анодом). Электролит — KOH .

69. Жидкофазная каталитическая реакция проводится в двух реакторах: 1) с неподвижным слоем таблетированного катализатора и 2) с перемешиваемым порошкообразным катализатором. В исходной реакционной смеси содержатся небольшие количества примесей, вызывающих постепенное паде-

ние активности катализатора. Условия проведения реакции (температура, давление) в обоих реакторах одинаковы. Эффекты, связанные с массо- и теплопереносом, отсутствуют. Катализатор в обоих случаях имеет одинаковые физическую структуру и химический состав. В одинаковых условиях (скорость подачи реакционной смеси, количество катализатора) активность в реакторе с перемешиванием падает значительно быстрее, чем в реакторе с неподвижным слоем. Чем это можно объяснить?

70. Во время остановки реактора с неподвижным слоем катализатора, используемого для парциального окисления воздухом, был проведен элементный анализ образцов катализатора, отобранных из верхнего слоя. Он показал присутствие значительных количеств P, Cl и Fe, которых в исходном катализаторе не было. Откуда они появились?

71. Изучается каталитическая газофазная реакция парциального окисления в лабораторном трубчатом реакторе, установленном вертикально. Внутренний диаметр реактора 12 мм, диаметр таблеток катализатора 3 мм, высота слоя катализатора около 20 см. В зависимости от того, как направляется реакционная смесь — снизу вверх или сверху вниз, результаты опытов несколько различаются.

а) Что может вызывать эти различия?

б) Как следует изменить экспериментальную методику, чтобы получить более надежные данные?

72. Изучается возможность выжигания кокса из катализатора, имеющего форму таблеток диаметром и высотой около 0,8 мм, с использованием плоской горизонтальной печи, на которую катализатор насыпается слоем примерно 5 см. Катализатор находится на воздухе и перемешивается в ходе процесса. Выполнено три опыта, в каждом из которых исследовался катализатор, отобранный из промышленного реактора через различные промежутки времени. Температура печи в каждом опыте также различна. Типичные данные по зависимости содержания углерода в катализаторе от длительности выжигания при различных температурах приведены на рис. Б.14.

а) Проведите анализ полученных данных в свете их наиболее целесообразного использования для разработки укрупненного процесса выжигания кокса на печи больших размеров.

б) Можно ли из представленных данных понять, все ли атомы углерода в катализаторах одинаково доступны для воздуха или они агрегированы в небольшие частицы? Или же на основании полученных данных нельзя дать определенного ответа на этот вопрос?

в) Сравните величину константы скорости реакции, полученную в этом эксперименте, с величиной, приведенной на рис. 9.4.

Примечание. Общая удельная поверхность катализатора равна приблизительно $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Считайте, что все три полученных набора данных типичны, т. е. такие же данные были бы получены и при проведении аналогичных последующих экспериментов. Указанные на рисунке температуры являются точными, и они одинаковы по всей печи. В течение всего процесса выжигания над катализатором присутствует большой избыток воздуха, поэтому парциальное давление кислорода равно приблизительно 21 кПа. Заметьте, что исходное содержание кокса в этих трех образцах несколько различается. Катализатор представляет собой алюмосиликат и не содержит тяжелых металлов.

73. По всей длине лабораторного реактора (внутренний диаметр 3 см и длина 40 см) при помощи песчаной бани с кипящим слоем поддерживаются изотермические условия. В этом реакторе при температурах, используемых в промышленности, изучается кинетика окисления на неподвижном слое катализатора. Катализатором служит обычный нанесенный пентоксид ванадия (окрашенный в желтый цвет), спрессованный в виде таблеток диаметром 1,2 мм. Катализатор разбавлен в отношении 4:1 таблетками γ -оксида алю-

миния (окрашен в белый цвет); таблетки γ -оксида алюминия имеют такие же размеры. Таблетки обоих оксидов тщательно перемешаны.

Когда после нескольких экспериментов реактор открыли, выяснилось, что оксид алюминия стал желтым. Объясните, чем это вызвано.

74. Исследуется гидрирование некоторого органического соединения в смеси 50:50 с водой, в которую добавлено по не обсуждаемым здесь

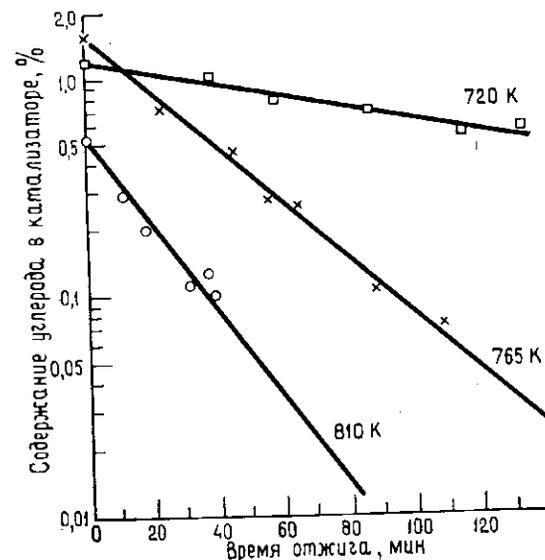


Рис. Б.14. Отжиг отложенный углерода из катализатора при различных температурах.

причинам некоторое количество серной кислоты (концентрация раствора около 2 моль/л). Гидрирование проводят в лабораторных условиях при тщательном перемешивании реакционной смеси. Температуру сосуда поддерживают постоянной с помощью водяной бани. Соединение А и вода не смешиваются друг с другом, однако энергичное перемешивание смеси приводит к хорошему диспергированию одной жидкости в другой. Тонкодисперсный катализатор также хорошо распределен в реакционной смеси. Исследуемая реакция относится к типу А→В. Побочные реакции отсутствуют.

Реакцию изучают при атмосферном давлении и температурах от 40 до 90°C, постоянно пропуская через сосуд ток водорода и время от времени отбирая для анализа жидкие пробы. Обнаружено, что в сравнимых условиях (т. е. при одинаковой степени превращения) скорость реакции возрастает с увеличением температуры, достигает максимума при 70—75°C, а затем снижается. Результаты хорошо воспроизводимы.

Как можно объяснить такой характер изменения скорости процесса? Если бы рассматриваемую реакцию необходимо было провести с высокой скоростью в реакторе больших размеров и при температуре около 100°C, то что следовало бы сделать в такой ситуации?

Примечание. Предположите, что свойства органического соединения аналогичны свойствам спирта или альдегида с относительно низкой вязкостью и средней молекулярной массой (температура кипения около 150°C). Эф-

фекты, связанные с массо- и теплопереносом, отсутствуют. (В исследуемом интервале температур растворимость водорода умеренно возрастает с увеличением температуры.) Кинетика реакции подчиняется простому степенному выражению, а не выражению типа Ленгмюра—Хиншельвуда.

75. Рассмотренная в предыдущем примере реакция проводится в значительно большем масштабе в реакторе объемом 10 000 л, облицованном изнутри стеклом. Реакционная смесь интенсивно перемешивается механической мешалкой. Температура смеси регулируется пропусканием воды из городской сети через расположенные внутри реактора змеевики.

Гидрирование проводится с использованием одного и того же катализатора (нанесенный благородный металл) до тех пор, пока его активность не упадет ниже приемлемого уровня. После нескольких месяцев работы было обнаружено, что продолжительность эффективной работы катализатора становится все короче и короче. Анализ отработанного катализатора показал, что в нем присутствуют значительные количества железа, которое и вызывает отравление. В то же время, согласно данным анализа, в исходном катализаторе, водороде, органическом соединении, кислоте и дистиллированной воде, загружаемых в реактор, железо отсутствует. Кроме того, реакционная смесь в реакторе не контактирует с какими-либо поверхностями, изготовленными из железа или из сплавов, содержащих железо.

Что может вызывать наблюдаемое явление? Как можно проверить вашу гипотезу? Что можно сделать, чтобы устранить это явление?

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor, Liang, J. Am. Chem. Soc., 69, 1306 (1947).
2. Wauquier, Jungers, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 1280 (1957).
3. Barrer R. M., Strachan E., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 231, 52 (1955).
4. Voltz et al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 12, 294 (1973).
5. Beuther, Larson, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 4, 177 (1965).
6. Natta, in Emmett P. H. (ed.), Catalysis, vol. 3, p. 349.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 39 и сл.
 азота 139
 величина 44
 дифференциальная теплота 50, 51
 влияние температуры 42
 водорода на железном катализаторе 46
 — оксиде цинка 47
 двух газов на различных центрах 68
 изобары 43
 изотермы 47—55
 — Ленгмюра 51—53
 — математический вывод 52
 — Темкина 54
 — физической 47
 — Фрейндлиха 53
 — Шлыгина—Фрумкина 54
 как лимитирующая стадия 72
 обратимость 44
 при пропитке 107
 с диссоциацией 67
 сильная (яда) 69
 скорость 42
 слабая 69
 специфичность 45
 тепловой эффект 41
 физическая 39 и сл.
 характеристика типов 40
 химическая см. Хемосорбция
- Азота оксиды 284
 в выхлопных газах 289
 восстановление каталитическое 289—293
- Азотная кислота, получение 271, 272
 Акриловая кислота, получение 240
 Акрилонитрил, получение 234—240
 Акролен как промежуточный продукт аммонолиза пропилена 240, 241
- Активация катализатора 93
- Активность катализатора 18
 Активные центры 23
 необходимое число 168
- Алкилирование 309
 Алюминия оксид 112—118
 дисперсный 118
 как катализатор 118
 — носитель 117
 кислотность 117
 получение 114
 термостабильность 117
 γ- и η-формы 113
- Алюмогель 116
- Аммиак
 окисление 271—273
 — как метод получения азотной кислоты 271, 272
 — катализатор 271 и сл.
 — механизм 272 и сл.
 — реакторы 273
 синтез 388—393
 — катализаторы 388—391
 — кинетика 395
 — конверторы 391—393
- Аммонолиз окислительный
 как метод получения нитрилов 241
 пропилена 234—240
 — катализаторы 235—241
 — механизм 235, 236
 — селективность 239
- Андруссова процесс 12, 109, 280—283
- Аррениуса
 кривая 85
 уравнение 61, 68, 86
- Асфальтены 300
 Атапульгит 196
 Аутокатализ 82
 Ацетальдегид, получение 37
 Ацетилен, селективное гидрирование 184
- Аэросил 119

- Байера** метод 117
 Байерит 115, 116
Баландина мультиплетная теория 11
 Бемит 114, 115
Бензин 302 и сл.
 как топливо 303
 легкий 302
 октановое число 304—309
 — — методы определения 304, 305
 — — — повышения 314
 основные компоненты 309
 получение каталитическим крекингом 309
 пиролизный 342
 прямогонный 302
Бензол
 гидродеалкилирование 348—350
 окисление в малиновый ангидрид 254
Бензотрифен 336, 337
 гидрообессеривание 337
Бренстедовская кислотность 190—195
Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) метод измерения удельной поверхности 130—134
Бутадиен 251, 252, 343 и сл.
 получение из бутана и бутиленов 343 и сл.
 — окислительным дегидрированием 251, 252
Бутан
 каталитическое окисление 258
 получение бутадиена 343 и сл.
Бутиламинное титрование 199
Бутилены, получение малинового ангидрида 258
Ванадиевые катализаторы
 в окислении *o*-ксилола 229, 253
 при получении акриловой кислоты 240
 — — ангидрида малинового 254
 — — фталевого 255
Винилацетат, получение из этилена 259—261
 катализатор 259
 кинетика 261
 механизм реакции 260
Винилхлорид, получение из этилена 262
Внутренняя кинетика, определение 402
Волокнистый углерод 178, 179
Восстановление
 катализаторов металлических 102 и сл.
 — — влияние носителя 104, 105
 максимальная температура 104
 никеля 105
 Время контакта, определение 409
 Вулканообразная кривая 81
 в каталитическом окислении 229
 Выхлопные газы 284 и сл.
 Восстановление оксидов азота 289—293
 каталитические системы очистки 290
 окисление CO и углеводородов 286—289
 состав 284
Гаммета функция кислотности 192
Галогены
 и кислотная сила центров 191
 в катализаторах риформинга 325, 326
n-Гексан
 изомеризация 316, 317, 327, 328
 — в присутствии механических смесей катализаторов 316
 — катализаторы 316, 317, 328
 октановое число 306
n-Гептан
 изомеризация 317
 — — зависимость выхода от температуры 317
 — катализаторы 317
 октановое число 306
Гестероциклические азотсодержащие соединения нефти 340, 341
Гиббсит 114, 115
Гидрирование
 активность металлов 163
 ацетиленов селективное 184
 катализаторы 182
 пищевых жиров 183
 реакции 182, 183
 циклогексана 185
 Гидродеазотирование 339—343
 Гидродеалкилирование 348
Гидрокрекинг 329 и сл.
 активность металлов 104
 в каталитическом риформинге 314
 катализаторы 330, 331
 на механической смеси катализаторов 250
 сырье 330
Гидрообессеривание 332—339, 342, 343
 катализатор 338
 кинетические исследования 68, 337
 реакторы 335
 Гидрообработка 342

- Гидроочистка 334
 Гидроформилирование (оксосинтезы) 36
 Гистерезис 48, 49
 Глинистый катализатор 199
 Гомогенно-гетерогенный катализ 20 и сл.
 Гомогенные катализаторы 36—38
 Горение каталитическое 290
Дегидрирование 343—348
 бутана 343—347
 бутилена 343—347
 метилциклогексана, кинетическая модель 73
 процесс Гудри 345
 Дегидроизомеризация 315, 316
 Дегидроциклизация 316
 Деактивация катализаторов 25, 26
 Декорирование, определение 174
Диаспор 115
Дикона процесс оксихлорирования 261
 Дисперсность металлов 164, 165, 175
 Диффузионное торможение 410, 411, 426
 в цеолитах 214, 215
Диффузия
 взаимная водорода и азота 435
 в катализаторах на основе гелей 440
 внешняя, критерии влияния 426
 внутренняя 424
 в цеолитах 212—215
 гелия в присутствии азота 439
 затрудненная (конфигурационная) 212 и сл.
 кнудсеновская 212, 213, 410
 коэффициенты 213, 214, 433
 — некоторых бинарных смесей 431
 — эффективные 430, 333
 — — промышленных катализаторов и носителей 437
 переходная область 433, 436
 поверхностная 174, 175, 442
 этилена в присутствии водорода 435
 эффективная 429
Еловича уравнение 72
Железа
 карбонил, образование в реакторах синтеза метанола 381
 оксид, промотированный оксидом хрома 101
 — как катализатор конверсии с водяным паром 376—378
 — распределение пор по размерам 147
Железные катализаторы
 высокотемпературной конверсии 101, 376 и сл.
 синтеза аммиака 46, 337 и сл.
 — Фишера—Тропша 179, 373—375
Железо, диспергированное углеродом 179
Железомарганцевая шпинель как катализатор окислительного дегидрирования 251
Железомолибдатные катализаторы окисления метанола в формальдегид 249—251
Зажигания температура, определение 292, 404
Захтлера «модель вишни» 167
Изобары адсорбции водорода 43, 46
Изокинетическая температура (тэта-температура) 84
Изомеризация
 алкилциклопентанов 315
 ксилолов 215, 328, 329
 парафинов 315, 327, 328
Изостерическая теплота адсорбции 49
Изотермы адсорбции
 Ленгмюра 51—53
 Темкина 54
 Фрейндлиха 53, 54
 Шлыгина—Фрумкина 54
 физической 47, 48, 128
 типы 129, 130
Индекс затрудненности 215
Индикаторы цветные, определение кислотной силы поверхности 193
Индукционный период и отравление 83, 84
Инструментальные методы изучения катализаторов
 весовые 160
 калориметрия 160
 метод электронного микрозонда 156—159, 279
 микроскопия 150—155
 — электронная просвечивающая 150—153
 — — сканирующая 154, 276
 рентгеноструктурная кристаллография 157

- спекроскопия
— оже-электронная 155
— рентгеновская фотоэлектронная 155
- Интегральная теплота адсорбции 50
- Иридиевые катализаторы нанесенные диспергирование 176
спекание 175, 176
- Кабосил 119
- Калия
ацетат как компонент катализатора 259
оксид как компонент катализатора конверсии 368
— структурный промотор 125
- Калориметрия 160
- Капиллярная конденсация 48, 49
- Катализаторы
активность 18, 163, 199
биметаллические 320
гомогенные 36—38
дезактивация 25
защитные 83
кислотные свойства 195—199
классификация 31—35
методы получения 92—111
механические свойства 148
определение 17
отравление 83, 355
отрицательные 20
промышленные 13 и сл.
регенерация 350
селективность 18, 19
физические характеристики 127 и сл.
функциональность 23
- Катализ
определение 9
теории 9—11
— геометрические 9
— мультиплетная 11
— электронные 10
- Каталитические системы очистки выхлопных газов 290
- Катионообменные смолы 222
- Кельвина
радиус 139
уравнение 48, 139, 175
- Керосин (тяжелый бензин) 302
- Каталитическое горение 290—292
окисление 223 и сл.
— аммиака 271
— ароматических соединений 254
- диоксида серы 264
— оксидов азота 289
— оксида углерода 284
— парафинов и олефинов 258
- Кизельгур 119
- Кинетические модели
двухстадийные 73
Ленгмюра—Хиншельвуда 64 и сл.
Марса и ван Кревелена 228
ограничения и примеры применения 74
- Ридила 71
синтеза аммиака 394
— метанола 385
- Кинетические режимы реакций 409 и сл.
внешнедиффузионный 410 и сл.
внутридиффузионный 411 и сл.
теоретические критерии 421
— примеры использования 452
- Кинетические уравнения
Еловича 72
Ленгмюра—Ридила 62, 71
Темкина—Пыжева 72
- Кислотность
алюмосиликатов 196
и каталитическая активность 199—202
катализаторов крекинга 196
— полимеризации 200
— рифоринга 314—317
оксида алюминия 117, 191, 197
природных глин 196
причины появления 189
- Кислотные центры
бренстедовские 192 и сл.
люисовские 192 и сл.
количество 194
распределение по силе 195, 196
- Кластеры
биметаллические 167
серебра 245, 246
Клауса процесс 334
Кнудсеновская диффузия 432, 433
Коалесценция кристаллитов 174
Кобальта оксиды как катализаторы 230, 231
гидрообессеривания 338, 339
Кобальтмолибденовые катализаторы гидрообессеривания 334, 338
Коксообразование 177
квинтика 352
на металлах 170, 177—180
— цеолитах 221
Компенсационный эффект (эта-эффект) 85, 86
Компенсация 84 и сл.

- ложная (кажущаяся) 86
- Конверсия с паром 361 и сл.
катализаторы 367—373
— типичный состав 368
области применения 363
отложение кокса 361
равновесный состав продуктов 364
типичные условия проведения 365
- Кордиерит 286
- Крекинг
каталитический 309—314
— кумола 417
— механизм 202—205
— относительные скорости 203
— на цеолитах 218—221
с паром (пиролиз) 298
- Кремнезем 106, 118—120
влияние на восстановление никеля 104, 105
коллоидный 119
- Кристаллиты
механизм роста 172, 173
спекание 172
- Критические диаметры молекул 212
- Ксилол
изомеризация 328, 329
окисление 253, 255—258
- Кумола крекинг 417
Кюри температура 166
- Ленгмюра изотерма 51—53
Ленгмюра—Хиншельвуда модель 64 и сл., 74—80
синтеза метанола 385, 386
Люисовская кислотность 190—195
Люминометрическое число 342
- Мазут, применение 302
- Макропоры, определение 139
- Макросетчатые структуры, определение 222
- Маленный ангидрид, получение 253, 254, 258
- Марганца метилциклопентаденилтрикарбонил 309
- Марса и ван Кревелена модель окисления углеводорода 227—229
- Массивные металлические катализаторы 109
- Массопередачи коэффициент 447—449
- Медный катализатор окисления метанола 246
- Медь как компонент катализатора низкотемпературной конверсии 378
- Мезопоры, определение 139
- Металлические катализаторы
активность 163
дисперсность 164 и сл.
кластеры 164, 167, 173
коксообразование 177
массивные 109
нанесенные 182 и сл.
отравление 180
спекание 171
- Металлы платиновой группы 287
очистка выхлопных газов 284
спекание 172
- Метанирование 396, 397
- Метан
конверсия с паром 361, 363, 364
получение HCN 280—283
- Метанол
окисление 246—251
синтез 380
— катализатор 381—386
— реакторы 382—384
- Метил-трет-бутиловый эфир 308
- Метилциклогексана дегидрирование, кинетическая модель 73, 74
- Механические свойства катализаторов 148
испытание на раздавливание 148
распределение частиц по размерам 149, 150
- Микропоры, определение 139
- Микроскопия 150—154
- Модель бутылкообразной поры 48, 49, 143
- «Мокрый» газ 209
- Молекулярно-ситовое адсорбционное распределение 206
- Молекулярные сита см. Цеолиты
- Молибден
в ванадиевом катализаторе 229, 232
— производстве акрилонитрила 235—240
как компонент катализатора 229, 232
- Монтмориллонит 194, 196, 310
- Мордениты 205, 214, 220
- Мультиплетная теория катализа 11
- Мультиплетный центр 168
- Муравьиная кислота, разложение 85
- Натрий как компонент катализатора 349
- Нафталин
окисление 253—258
получение гидродеалкилированием 348, 350

- Нефть
процессы переработки 298, 334, 335
содержание серы и металлов 332—336
состав 299
фракционная перегонка 301—303
- Никельмедные сплавы
как катализаторы 166 и сл.
— в гидрогенолизе этана 169
— в дегидрировании циклогексана 169
- Никелевые катализаторы
влияние носителя на восстановление 104—106
конверсии с паром 367—369
метанирования 396, 397
нанесенные 99—102
электронно-микроскопический снимок 252
- Никель Ренея 110, 183
- Носители
влияние на восстановление никеля 104—106
кизельгур 119
коллоидный кремнезем 119
монолиты (пчелиные соты) 121—129
силикагель 118, 119
уголь активный 120, 121
- Объем пор общий, определение 137
- Оже-электронная спектроскопия 155, 156
- Окислительное дегидрирование бутана в бутадие 251
- Окислительный аммонолиз 223
органических соединений 241
пропилена 234 и сл.
— механизм 236—238
- Окисления катализаторы 226, 227
- Оксихлорирование
катализаторы 262, 263
метана 263
- Оксосинтезы 36
- Октановое число 304 и сл., 314, 327
методы определения 304—305
некоторых соединений 306
смещения 305
- Осаждение как метод получения катализаторов 94, 95
- Отравление катализаторов и индукционный период 83
металлических 180
отложениями кокса 355
серу- и азотсодержащими органическими соединениями 332
- Палладий как катализатор в «геттерных» системах 277
восстановления 289
гидрирования 182
окисления CO 286
— этилена 37
получения винилацетата 259, 260
очистки «хвостовых» газов 291
- Парафинов изомеризация 327, 328
- Пероксид водорода, разложение 418
- Пиридин, гидродеазотирование 340, 341
- Пирролиз 298
- Пиросульфаты как катализаторы 268
- Пищевые жиры, гидрирование 183, 184
- Платина как катализатор восстановления оксидов азота 289, 291, 292
нанесение 107
окисления аммиака 272—280
— каталитические сетки 276, 279
— диоксида серы 265
— CO и углеводородов 286—289
получения цианистого водорода 280
— каталитическая сетка 281
разложения муравьиной кислоты 80
риформинга 316—320, 323, 325, 326
— регенерация 325
- Платиновая чернь как катализатор окисления аммиака 271
- Платина/оксид алюминия в риформинге 321
спекание 172—177
- Платинорениевые катализаторы 324
- Платинородневые сетки 276—281
- Платиновые оксиды как катализаторы 277, 278
- Поверхностная скорость реакции 62
- Полинга теория кислотности 189
- Поляни соотношение 81, 229
- Прокаливание катализаторов 98—102
- Промоторы
в катализаторах синтеза аммиака 388, 389
— метанола
определение 123
структурные 123, 124
текстурные 123—125
- Пропилен
получение акролеина и акриловой кислоты 240
— акрилонитрила 234—240
- Пропитка как метод приготовления катализаторов 92, 93, 106, 107
сухая 106

- Расплавы солей
как катализаторы 261, 262, 268, 269
— хладагенты 254
- Распределение пор по размерам (радиусам) 138 и сл.
в косточковом угле 145
— промышленном катализаторе 147
определенные методом адсорбции азота 139—144
— ртутной порометрии 144—146
- Реакторы
автоклавы 408
адиабатические с неподвижным слоем 403—446
аналоги промышленных 459
безградиентные 461—464
дифференциальные 461
для оптимизации катализаторов 458, 459
— поисковых исследований 455
лифт- 408
микроримпульсные 457
многотрубчатые 406, 407
моделирование 465
окисления аммиака 273—275
— диоксида серы 266—268
производства формальдегида 250
синтеза аммиака (конверторы) 391—394
— метанола 382—385
с кипящим слоем 407
транспортные 408
- Регенерация закоксованных катализаторов 350
риформинга 325
- Редкоземельных металлов ионы как катализаторы 219
- Ридила модель 71 и сл.
образования этиленоксида 244
- Реакции
структурно-нечувствительные (незатрудненные) 22
структурно-чувствительные (затрудненные) 22
самоотравляющиеся 25
- Рениевые катализаторы риформинга 324
- Риформинг каталитический 314 и сл.
катализаторы 320—326
реакторы 320—322
- Рогинского—Зельдовича уравнение 72
- Родий
в катализаторах восстановления оксидов азота 289
— платинородневых сетках 278, 279, 281
- Ртутно-гелиевый метод измерения объема пор 137
- Ртутная порометрия 144, 145
- Самоотравление катализаторов 78, 170
- Самоотравляющиеся реакции 25
- Свинцово-висмутмолибдатные катализаторы окисления бутилена 232
- Селективность катализаторов 18, 19
влияние диффузии 410, 411, 417, 419
в цеолитах 216
и подвижность кислорода 230, 231
определение 18, 19
- Селектоформинг 216, 217
- Серебро, кластеры 245
- Серебряные катализаторы окисления метанола 247, 248, 251
— этилена 242—246
- Серная кислота, получение окислением диоксида серы 264 и сл.
катализаторы 265—269
кинетика 269—271
реактор (конвертор) 267, 268
- Серы
диоксид, окисление 264 и сл.
соединения
— в нефти 301, 336—339
— содержание 332, 333
— отравление катализаторов 320, 371, 379
— удаление 371—372
— гидрообессериванием 332 и сл.
- Синтез-газ, получение и переработка 359 и сл.
- Скорость
абсолютная, теория 85
адсорбции 42
выжигания углеродистых отложений (кокса) 351—355
каталитических реакций 59 и сл.
— и спекание 171—177
- Смолы катионообменные 222
- Спекание
катализаторов в производстве 98
— применения 171—177
скорости 175—177
определение 25
- Сплавы металлов как катализаторы 166—168
- Стирол, получение из этилбензола 347, 348
- Структурная чувствительность реакций 10
- Сульфаты как катализаторы, кислотность 198

- Сульфидные катализаторы 186
Сульфиды как катализаторы гидрообессеривания 338
Сульфидирование катализатора предварительное 324
Сурьмяноурановый оксидный катализатор 229
«Сухой» газ 299
- Таммана* температура, определение 247
Темкина изотерма 54
Темкина—Пыжова уравнение 72, 394
Температура зажигания, определение 404
Теории катализа 9—11
Тепловой эффект как характеристика типа адсорбции 41
Теплоперенос между катализатором и внешней средой 447
Теплота адсорбции 43—51, 68
Теплопроводность никельсиликатных и никельмедных катализаторов 446
пористых катализаторов 442, 443
— материалов 444
Тета-эффект 85
Термодинамика каталитических реакций 26
Титана диоксид 246
в ванадиевых катализаторах 257
Толуол см. Этилбензол
Тиофен, гидрообессеривание 336, 337
- Углерод волокнистый 178
Углеродистые отложения (кокс)
влияние платины 319
выжигание 350—352
— кинетика 352—355
на катализаторах 350 и сл.
— металлах 177—180
— цеолитах 221
отравление катализаторов 355
природа 350
удаление с катализаторов крекинга 311 и сл.
Уголь активный как носитель 120—121
Удельной поверхности измерение методом БЭТ 130—134
— селективной хемосорбции 135, 136
по распределению пор по размерам 140, 141
титрованием 136
Урана оксиды как катализаторы 369
- Уксусная кислота, синтез 36
- Ферриты как катализаторы окислительного дегидрирования 251
Физические характеристики катализаторов, методы определения 127 и сл.
доступной поверхности металла 135, 136
инструментальные 150
механические свойств 148
объема пор 137, 138
распределения по размерам пор 138—148
— — частиц 149, 150
Филтрол, кислотность 195
Фишера—Троппа синтез 359, 373—375
Фожазиты как катализаторы крекинга 214
структура 209
Формальдегид, получение окислением метанола 246—251
катализаторы железомолибдатные 249—251
— серебряные 248, 249
Формование катализаторов 95—98
получение сферических частиц 96
таблетирование 97
экструзия 98
Фосфаты как катализаторы 198, 344, 345
Фосфорвисмутмолибдатные контакты как катализаторы окислительного аммонолиза 235
Фосфорная кислота как катализатор 199
Фрейдлиха изотерма 53, 54
Фталевый ангидрид, получение 253, 255—258
моделирование реактора 465—469
- Хемосорбция 37 и сл., 55—58
водорода на сплавах 166
в синтезе аммиака 36, 37
диссоциативная 56
кислорода на оксидных катализаторах 232, 233
коррозионная 44
недиссоциативная 55
определение 40
— удельной поверхности 135, 136
типы 45
Хинолин, дегидрирование 341
Хлориды как катализаторы 37, 261—263

- каталитические яды 245
Хэвела эффект 114
Хюттига температура 112, 167
- Центры реакции, определение 22
Цеолиты 205 и сл.
диффузия 212—215
как катализаторы
— — крекинга 218—221
— — селектоформинга 216
кислотные свойства 195 и сл.
молекулярно-ситовой катализ 218
пористая структура 208—210
синтез 210
типа фожазита 206
характеристики 207
эффективный размер пор 211
Цетановое число 343
Цианистого водорода получение 280—284
катализатор 280—283
механизм 282
процесс Андруссова 109, 280—283
— фирмы Degussa 283
Циклогексан, дегидрирование 169
Цинка оксид как катализатор синтеза метанола 381—384
- Число оборотов, определение 23
- Шеелит 234, 238, 239
в окислительном аммонолизе пропилена 238
Шлыгина—Фрумкина изотерма 54
Шпинели как катализаторы 234
железомарганцевая 251
- структура кристалла 114
ферритные 252
хромита цинка 381
- Электронная теория катализа 10, 11
Энергия активации кажущаяся 30, 68 и сл.
изменение на отдельных стадиях реакции 30
Эрионит как катализатор селектоформинга 216, 217
пористая структура 209
Этилбензол (толуол) гидродеалкилирование 348—350
дегидрирование 347, 348
Этилен
окисление в этиленоксид 242—246
получение ацетальдегида 37, 260
— винилацетата 259—261
— 1,2-дихлорэтан 262
Этиленоксид, получение из этилена 242—246
Эффект ансамбля 168
лигандов 168
Эффекты, связанные с гистерезисом 142, 143
- Яды каталитические (примеси)
адсорбция 83, 84
определение 25
распределение в катализаторе 181
влияние на кажущуюся энергию активации 69
металлических катализаторов 180—182

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	7
Глава 1. Введение и основные понятия	9
1.1. Введение	9
1.2. Промышленные гетерогенные катализаторы	13
1.3. Определения	17
1.3.1. Катализатор	17
1.3.2. Активность катализатора	18
1.3.3. Селективность катализатора	18
1.3.4. Отрицательный катализатор	20
1.3.5. Гомогенно-гетерогенный катализ	20
1.3.6. Центры	22
1.3.7. Число оборотов	23
1.3.8. Функциональность	23
1.3.9. Обозначение катализаторов и их структура	24
1.3.10. Дезактивация катализатора	25
1.4. Термодинамика и энергетика	26
1.4.1. Пути протекания реакций	28
1.5. Классификация и выбор катализаторов	31
1.6. Гомогенные катализаторы	36
Литература	38
Глава 2. Адсорбция	39
2.1. Характеристика типов адсорбции	40
2.1.1. Тепловой эффект	41
2.1.2. Скорость адсорбции	42
2.1.3. Влияние температуры на величину адсорбции	42
2.1.4. Величина адсорбции	44
2.1.5. Обратимость	44
2.1.6. Специфичность	45
2.2. Изотермы физической адсорбции	47
2.3. Теплота адсорбции	49
2.4. Уравнения адсорбционных изотерм	51
2.4.1. Изотерма Ленгмюра	51
2.4.2. Изотерма Фрейндлиха	53
2.4.3. Изотерма Темкина (Шлыгина—Фрумкина)	54
2.5. Хемосорбция	55
Литература	58
Глава 3. Скорости и кинетические модели каталитических реакций	59
3.1. Введение	59
3.2. Эмпирические корреляции	60

3.3. Формальные кинетические модели	63
3.3.1. Модель Ленгмюра—Хиншелвуда	64
3.3.2. Кажущаяся энергия активации	68
3.3.3. Максимум скорости при повышении температуры	70
3.3.4. Модель Ридила	71
3.3.5. Адсорбция — лимитирующая стадия	72
3.3.6. Двухстадийные кинетические модели	73
3.4. Ограничения кинетических моделей и некоторые примеры их применения	74
3.5. Реагирующие смеси	81
3.6. Отравление и индукционный период	83
3.7. Компенсация	84
3.7.1. Ложная компенсация	86
Литература	87
Глава 4. Методы получения и производство катализаторов	89
4.1. Основные методы получения	92
4.2. Метод осаждения	94
4.2.1. Осаждение	94
4.2.2. Формование	95
4.2.3. Прокаливание	98
4.2.4. Восстановление до металла	102
4.3. Пропитка	106
4.3.1. Распределение по таблетке	107
4.4. Специальные методы приготовления	108
4.4.1. Массивные металлические катализаторы	109
4.4.2. Плавление	109
4.4.3. Процессы выщелачивания	110
4.5. Носители для катализаторов	111
4.5.1. Оксид алюминия	112
4.5.2. Кремнезем	118
4.5.3. Активный уголь	120
4.5.4. Другие носители	121
4.6. Промоторы	123
4.6.1. Текстурные промоторы	124
4.6.2. Структурные промоторы	124
Литература	125
Глава 5. Определение физических характеристик	127
5.1. Измерение удельной поверхности	128
5.1.1. Изотермы физической адсорбции	128
5.1.2. Метод Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ)	130
5.1.3. Раздельное определение поверхностей методом селективной хемосорбции	135
5.2. Объем пор	137
5.3. Распределение пор по размерам	138
5.3.1. Адсорбция азота	139
5.3.2. Ртутная порометрия	144
5.3.3. Примеры распределения пор по размерам	146
5.4. Механические свойства	148
5.4.1. Испытания на раздавливание	148
5.4.2. Распределение частиц по размерам	149
5.5. Некоторые инструментальные методы	150
5.5.1. Микроскопия	150
5.5.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС)	155

5.5.3. Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)	155
5.5.4. Метод электронного микрозонда	156
5.5.5. Рентгеноструктурная кристаллография	157
5.5.6. Калориметрия	160
5.5.7. Весовые методы	160
Литература	161
Глава 6. Нанесенные металлические катализаторы	162
6.1. Активность металлов	163
6.2. Дисперсность металлов	164
6.3. Катализ на сплавах	166
6.3.1. Строение поверхности	166
6.3.2. Реакции на сплавах	168
6.3.3. Необходимое число центров (геометрический фактор)	168
6.4. Подвижность атомов и спекание	171
6.5. Коксообразование	177
6.6. Отравление металлических катализаторов	180
6.7. Реакций гидрирования	182
6.7.1. Пищевые жиры	183
6.7.2. Селективное гидрирование ацетиленов	184
6.7.3. Циклогексан	185
6.8. Сульфидные катализаторы	186
Литература	187
Глава 7. Кислотные и цеолитные катализаторы	189
7.1. Причины появления кислотности	189
7.2. Сила кислотных центров	192
7.3. Количество кислотных центров	194
7.4. Кислотные свойства некоторых катализаторов	195
7.5. Корреляция между кислотностью и каталитической активностью	199
7.6. Механизм каталитического крекинга	202
7.7. Цеолиты	205
7.7.1. Пористая структура	208
7.7.2. Синтез	210
7.7.3. Эффективный размер пор	211
7.7.4. Диффузия в цеолитах	212
7.7.5. Молекулярно-ситовой катализ	215
7.7.6. Каталитический крекинг на цеолитах	218
7.7.7. Литература по цеолитам	221
7.8. Другие твердые кислоты	222
Литература	222
Глава 8. Каталитическое окисление	225
8.1. Окислительно-восстановительный механизм	227
8.2. Окисление и окислительный аммонолиз пропилена	234
8.2.1. Акрилонитрил	234
8.2.2. Акролен и акриловая кислота	240
8.2.3. Другие процессы окислительного аммонолиза	241
8.3. Окисление этилена в этиленоксид	242
8.4. Окисление метанола в формальдегид	246
8.4.1. Обогащенные метанолом смеси (серебряные катализаторы)	247
8.4.2. Обедненные метанолом смеси (железномолибдатные катализаторы)	249

8.5. Получение бутадиена окислительным дегидрированием	251
8.6. Получение фталевого и малеинового ангидридов	253
8.6.1. Окисление ароматических соединений	254
8.6.2. Окисление парафинов и олефинов	258
8.7. Получение винилацетата	259
8.8. Оксихлорирование	261
8.9. Получение серной кислоты	264
8.10. Окисление аммиака	271
8.11. Получение цианистого водорода	280
8.12. Очистка выхлопных газов	284
8.12.1. Катализатор для удаления оксидов азота	289
8.13. Каталитическое горение	290
8.14. Литература	293
Литература	294
Глава 9. Переработка нефти и углеводородов	298
9.1. Состав нефти	299
9.2. Фракционная перегонка	301
9.3. Бензин	303
9.4. Каталитический крекинг	309
9.5. Каталитический риформинг	314
9.6. Изомеризация	327
9.6.1. Изомеризация парафинов	327
9.6.2. Изомеризация ксилола	328
9.7. Гидрокрекинг	329
9.8. Гидрообессеривание	332
9.9. Гидродеазотирование	339
9.10. Гидрообработка	342
9.11. Дегидрирование	343
9.11.1. Получение бутадиена из бутана и бутилена	343
9.11.2. Получение стирола из этилбензола	347
9.12. Гидродесалкилирование	348
9.13. Регенерация закоксованных катализаторов	350
9.13.1. Истинная кинетика. Природа отложений кокса	352
9.13.2. Кинетика горения углерода	353
9.13.3. Отравление	355
Литература	356
Глава 10. Получение и переработка синтез-газа и связанные с ними процессы	359
10.1. Конверсия с паром	361
10.1.1. Образование углерода и его реакции	361
10.1.2. Области применения конверсии с паром	363
10.1.3. Катализаторы конверсии с паром	367
10.1.4. Процессы конверсии с паром	371
10.2. Синтез Фишера—Тропша	373
10.3. Конверсия монооксида углерода с водяным паром	375
10.3.1. Катализаторы высокотемпературной конверсии	376
10.3.2. Катализаторы низкотемпературной конверсии	378
10.4. Синтез метанола	380
10.4.1. Процесс, проводимый при высоком давлении	381
10.4.2. Процесс, проводимый при низком давлении	384
10.4.3. Кинетика	385
10.5. Синтез аммиака	386
10.5.1. Реакторы	391

10.5.2. Кинетика	394
10.6. Метанирование	396
10.6.1. Выражения, определяющие скорость реакции	397
Литература	398
Глава 11. Экспериментальные методы	401
11.1. Промышленные реакторы	403
11.1.1. Адиабатический реактор	403
11.1.2. Многотрубчатый реактор	406
11.1.3. Реактор с кипящим слоем	407
11.1.4. Автоклав	408
11.1.5. Время контакта	409
11.2. Режимы реакций	409
11.2.1. Экспериментальные методы	414
11.3. Теоретические критерии	421
11.3.1. Критерии влияния внутренней диффузии	424
11.3.2. Критерии влияния внешней диффузии	426
11.3.3. Неоднородности в реакторе	427
11.3.4. Аксиальная неоднородность	428
11.4. Эффективная диффузия	429
11.4.1. Молекулярная диффузия	430
11.4.2. Молекулярная диффузия в порах	431
11.4.3. Кнудсеновская диффузия	432
11.4.4. Переходная область	433
11.4.5. Рекомендуемые процедуры	441
11.5. Теплопроводность пористых катализаторов	442
11.6. Перенос вещества между катализатором и внешней средой	447
11.6.1. Теплоперенос	449
11.6.2. Разность температур между твердым телом и средой	450
11.7. Примеры использования теоретических критериев	452
11.8. Лабораторные реакторы	455
11.8.1. Лабораторный реактор для поисковых исследований	455
11.8.2. Реактор для оптимизации катализаторов	458
11.8.3. Аналог промышленного реактора	459
11.8.4. Безградиентные реакторы	461
11.9. Пример моделирования реактора	465
Литература	471
Дополнение А	474
Литература	474
А.1. Общие курсы гетерогенного катализа в одном томе	474
А.2. Энциклопедические и периодические издания	475
А.3. Адсорбция и связанные с ней вопросы	476
А.4. Гидрирование	477
А.5. Специальные вопросы	477
А.6. Международные конгрессы по катализу	479
А.7. Процессы переработки нефти и углеводородов	479
А.8. Журналы	480
А.9. Общие вопросы	480
Дополнение Б. Вопросы и задачи	481
Литература	506
Предметный указатель	507