

# CHEMISTRY OF CATALYTIC PROCESSES

**Bruce C. Gates  
James R. Katzer  
G.C.A. Schult**

University of Delaware  
Center for Catalytic Science  
and Technology  
Department of Chemical Engineering

## **McGraw-Hill Book Company**

New York St. Louis San Francisco Auckland Bogotá  
Düsseldorf Johannesburg London Madrid Mexico  
Montreal New Delhi Panama Paris São Paulo Singapore  
Sydney Tokyo Toronto

Б. ГЕЙТС  
ДЖ. КЕТЦИР  
Г. ШУИТ



# ХИМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Перевод с английского  
канд.хим.наук В.В. Лунина  
под редакцией  
доктора хим.наук, профессора А.Ф. Платэ

Издательство «Мир»  
Москва 1981

Книга написана авторами из США, которые удачно совместили рассмотрение теоретических основ и инженерного решения каталитических процессов пяти основных типов. Для каждого процесса приведены данные об используемых катализаторах, их физико-химических свойствах, изложены современные представления о структуре поверхности и природе активных центров.

Для научных и инженерно-технических работников самых различных отраслей химии и химической технологии, нефтехимии, нефтеперерабатывающей промышленности, преподавателей и студентов, специализирующихся в области катализа.

*Редакция литературы по химии*

1805000000

Г  $\frac{20503-069}{041(01)-81}$  69-81, ч. 1

© 1979 by McGraw-Hill, Inc.

© Перевод на русский язык,  
"Мир", 1981

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию читателя книга посвящена рассмотрению пяти важных каталитических процессов и пяти основных типов катализаторов: кислотные (каталитический крекинг), комплексы переходных металлов (гомогенный катализ), нанесенные металлы (реформинг), оксиды переходных металлов (неполное окисление углеводородов и других соединений) и сульфиды металлов (гидродесульфурование). Несомненным достоинством книги является то, что авторы сумели сочетать важнейшие вопросы теории и механизмов каталитических процессов с решением технологических проблем, связанных с этими процессами. При изложении материала были привлечены новейшие данные, полученные с помощью современных физико-химических методов исследования. Существенное внимание уделено моделированию реакторов, выбору оптимальных условий процесса, системе регенерации катализатора.

В книге изложены основы процесса крекинга нефтяного сырья и описаны реакции, протекающие в процессе крекинга; обсуждается карбоний-ионный механизм реакции крекинга, роль кислотных центров катализатора в образовании карбоний-ионов. На ряде конкретных примеров при рассмотрении катализаторов крекинга — алюмосиликатов и цеолитов — показана корреляция каталитической активности с кислотностью катализатора, обсуждены вопросы селективности процесса.

Среди рассмотренных аспектов химии катализа надо выделить сравнительно молодую, но бурно развивающуюся область — катализ комплексами переходных металлов. Чтобы судить о ее значении, достаточно назвать промышленные процессы, в которых используются эти катализаторы: это окисление этилена, получение винилацетата, полимеризация с участием катализаторов Циглера — Натта и др.

При рассмотрении процесса реформинга основные направления превращений углеводородов обсуждаются с точки зрения термодинамики и кинетики процесса. Весьма детально рассмотрены вопросы теории процесса, а также специфика различных промышленных катализаторов, практические вопросы их приготовления, природа кислотных центров поверхности, роль металла (или сплава металлов) и носителя. Детально обсуждаются механизмы многочисленных реакций углеводородов, протекающих в процессе реформинга. Моделирование реакторов проведено с учетом оптимальных параметров процессов.

Авторы рассматривают наиболее выгодные в настоящее время пути производства альдегидов, оксидов (например, этиленоксида), введения нитрильной группы путем гомогенного каталитического окисления с участием комплексов переходных металлов, а также путем использования в этих целях гетерогенных катализаторов. Обращается особое внимание на принципиальные схемы промежуточных стадий этих процессов.

Одна из глав посвящена удалению серы, входящей в состав сераорганических соединений, содержащихся в нефтях (разрушение сераорганических соединений, главным образом тиофена и его гомологов, и конверсия их в сероводород).

Книга представляет несомненный интерес для научных работников и инженеров-технологов, работающих в научно-исследовательских институтах и на промышленных предприятиях нефтехимии и нефтепереработки. Она бесспорно интересна и для химиков-катализаторов. Для аспирантов и студентов, специализирующихся в указанных выше областях, книга может служить ценным учебным пособием.

*А. Платэ*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Поскольку использование катализа дает высокий экономический эффект, применение катализаторов интенсивно исследуется в прикладной химии и химической промышленности. Катализ — сложное явление; его изучение включает исследование структуры твердых тел и поверхности, механизма реакции, а также анализ режима работы химических реакторов и их проектирование. Из-за этой сложности трудно получить строгое, согласованное описание катализа, так что багаж знаний специалистов в этой области приобретался главным образом благодаря практическому опыту. Мы убеждены, что книга о катализе, отражающая состояние дел в науке и практике этого предмета, необходима и надеемся, что наш труд в какой-то мере насытит потребность в такой книге. При детальном описании некоторых наиболее важных промышленных приложений катализа мы старались объединить научную и технологическую части, отразив этим их единство в практике.

Книга, по нашему мнению, не может быть исчерпывающей, но должна показать характерные черты прикладного катализа и дать возможность освоить практику катализа. В частности мы попытались проиллюстрировать, как химизм процесса влияет на инженерное решение и как рамки проекта в то же время ограничивают выбор химических параметров, таких, как состав катализатора. Мы хотели показать сложность состава промышленных катализаторов, которые создавались годами практических испытаний для получения поверхностей с набором функций, точно соответствующих желаемым реакциям.

В книге пять глав, каждая из которых связана с тем или иным промышленным процессом или классом процессов (каталитический крекинг, катализ комплексами переходных металлов, каталитический реформинг, неполное окисление углеводородов, в частности окислительный аммонолиз и гидрообессеривание). Эти процессы были выбраны благодаря их промышленной важности и для того, чтобы рассмотреть основные классы катализаторов: кислоты, переходные металлы, оксиды металлов и сульфиды металлов. Материал излагается последовательно — от уже изученных проблем химии к еще неполностью решенным. Мы стремились достичь согласованного описания в первую очередь в химическом, а не в технологическом аспекте; инженерные проблемы рассматриваются по мере их возникновения в процессе изложения. По нашему мнению, качественные пояснения технологического подхода к решению проблем катализа

весьма полезны, и мы хотим, чтобы эта книга дополняла существующую литературу, посвященную инженерному воплощению химических реакций.

Каждая глава построена приблизительно по следующей схеме: приводится краткая формулировка каталитического процесса; затем рассматриваются в деталях химизм процесса и, наконец, инженерные аспекты процесса с привлечением качественных примеров для иллюстрации методов проектирования.

Окончательный вариант рукописи появился на основе обычного курса и ускоренного недельного курса лекций, читаемых в университете Делавэра. В надежде, что эта книга будет использована в качестве учебника, мы ввели задачи в каждую главу. Для понимания книги достаточно иметь обычное химическое образование и быть знакомым с основными представлениями в области катализа и химической технологии. Студентам-химикам, которые имеют определенные знания по химической технологии, мы рекомендуем книгу Денби и Тернера (*Denbigh, Turner, Chemical Reactor Theory, Cambridge University Press, 1971*). Можно рекомендовать также книгу Рассела и Дена (*Russell, Denn, Introduction to Chemical Engineering Analysis, Wiley, 1972*).

Без помощи и критических замечаний наших студентов и коллег эта книга никогда не была бы написана. Замечания химиков, технологов и инженеров особенно были полезны для устранения ошибок. Мы особо благодарим Манюга (W.H. Manogue) за комментарии, Олсона (J.H. Olson) за подготовку последней части гл. 1, связанной с вопросами технологического оформления реакций каталитического крекинга. Мы признательны Метцнеру (A.V. Metzner) за его поддержку при подготовке рукописи, а также организации Fulbright-Kommission (в Бонне) за материальную поддержку.

Брюс К. Гейтс  
Джеймс Р. Кетцир  
Р.К.А. Шуйт

## КРЕКИНГ

### 1-1. ВВЕДЕНИЕ

#### 1-1.1. ПРОЦЕССЫ

Большинство промышленных процессов основано на каталитических реакциях, и их совершенствование связано обычно с открытием новых катализаторов. Одним из наиболее широко используемых каталитических процессов является *крекинг* — расщепление больших углеводородных молекул нефти на молекулы меньшего размера, составляющих главным образом бензиновые фракции. В США мощность промышленности крекинга превышает 5 млн. баррелей в сутки. Крупные масштабы производства и многолетние исследования способствовали достижению успехов в научном поиске путей повышения выхода бензина.

Процессы крекинга вначале осуществлялись без катализатора, но в течение последних четырех десятилетий успешно применяются все более совершенные катализаторы; в основном это твердые кислоты. Наиболее значительное достижение в технологии крекинга за последние 30 лет связано с разработкой цеолитных катализаторов. Они оказались настолько эффективнее по сравнению с ранее применявшимися катализаторами, такими, как алюмосиликаты, что их внедрение привело к перестройке всего процесса. Вместо громоздкого реактора с кипящим слоем теперь в качестве реактора используют небольшую трубу. Частицы катализатора проносятся через нее парами нефтепродукта, общее время контакта которого с катализатором составляет около 5 с. Процесс каталитического крекинга рассматривается в этой книге первым, потому что химия крекинга в отличие от большинства каталитических процессов хорошо изучена. Химия крекинга — это химия сильных кислот, углеводородов, карбониевых ионов и цеолитов. Цеолитные катализаторы, называемые также молекулярными ситами, представляют собой твердые вещества с кристаллической структурой, имеющие примерно одинаковые поры, по величине соизмеримые с молекулами. Структура поверхности цеолитов хорошо известна, в то время как структура поверхности большинства аморфных катализаторов до сих пор плохо изучена.

Химия каталитического крекинга подробно описана ниже, вначале же необходимо рассмотреть процесс с точки зрения его промышленного использования. Для ведения процесса (рис. 1-1) используют

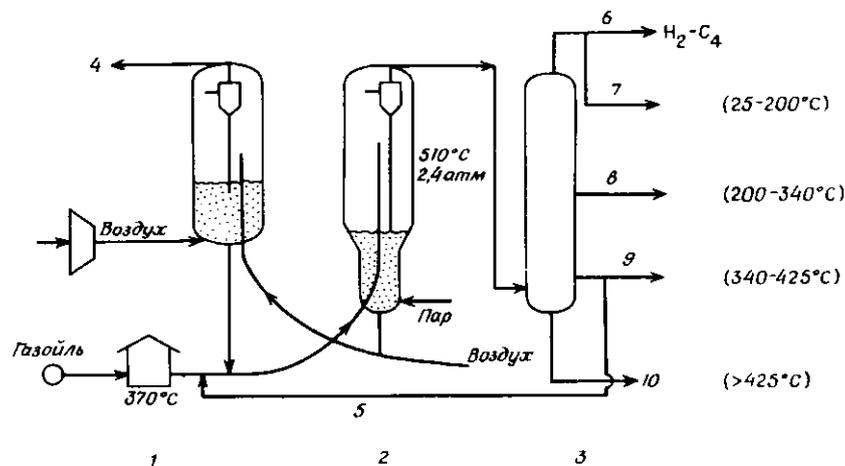


Рис. 1-1. Схема потоков в процессе каталитического крекинга. 1 — регенератор; 2 — реактор; 3 — разделитель; 4 — отходящий газ к испарителю (675°C, 2,1 атм); 5 — рисайкл; 6 — легкий газ  $H_2 - C_4$ ; 7 — катализат, фракция 25 — 200°C; 8 — легкий катализат, фракция 200 — 340°C; 9 — тяжелый катализат, фракция 340 — 425°C; 10 — остаточная фракция > 425°C.

реактор с восходящим потоком, установку разделения с псевдооживленным слоем, где частички катализатора отделяются от паров нефтепродукта, и регенератор с псевдооживленным слоем, в котором продукты зауглероживания (кокс) выжигаются с поверхности ка-

Таблица 1-1

Реактор-стояк		Регенератор
Температура, °C		Температура в циклоне, °C 650 — 760
внизу	550	Мольное отношение $CO/CO_2$ 0,7 — 1,3; 1
вверху	510	Давление в нижней части псевдооживленного слоя, атм 3,5
Давление, атм	3	Поверхностная скорость газа, см/с 60
Соотношение катализатор — сырье	6	Время контакта вещества, с 30
Время контакта газов, с	5 — 7	Содержание кокса в катализаторе, масс.%
		на входе 0,8
		на выходе < 0,1

тализатора для восстановления его активности. Секция фракционирования, расположенная ниже реактора, и установка для выделения продуктов позволяют разделить продукты на фракции с разными пределами кипения, а недостаточно крекированные тяжелые остатки возвращаются обратно в реактор.

Типичные условия работы реактора и регенератора указаны в табл. 1-1, а типичный состав продуктов приведен в табл. 1-2. Эти данные позволяют провести предварительное сравнение алюмосиликатов и цеолитов.

Один из вариантов крекинга в восходящем потоке представлен на рис. 1-2. Газойль подается с диспергирующим паром в нижнюю часть реактора и смешивается с регенерированным катализатором из стояка, расположенного внизу регенератора с псевдооживленным слоем. На этой установке диаметр реактора увеличивается по высоте, что сделано для поддержания равномерной скорости движения катализатора по мере того, как перепад гидростатического давления уменьшается при приближении к выходу. Выходя из реактора, катализатор отделяется от большинства продуктов в двухступенчатом циклоне. Пары десорбирующихся углеводородов с закоксованного катализатора попадают в зону отбойных перегородок отпарной колонны и в плотный слой ниже обеих труб циклона. В регенераторе кокс выжигается с катализатора в псевдооживленном слое.

Таблица 1-2 Работа промышленного реактора крекинга с алюмосиликатным и цеолитным катализаторами

Условия	а	б
Температура паров на входе, °C	476	476
Температура паров на выходе, °C	474	471
Температура катализатора на входе, °C	548	549
Часовая объемная скорость жидкости, объем/(объем · ч)	1,0	0,9
Объемное отношение катализатор/сырье	1,9	2,0
Отношение рециркуляции (объем возвратного сырья/объем свежего сырья)	0,84	0,82
Содержание пара в сырье, масс.%	3,6	3,5
Общая скорость сырья в реакторе, баррель/сутки	12 900	13 400
Скорость циркуляции катализатора, кг/ч	136 065	136 065
Скорость отжига кокса, кг/ч	2267	1542
Область кипения циркулирующего потока, °C	215 — 332	232 — 327
Конверсия, об.%	73,4	49,5
Эффективность крекинга, 100 × (объем бензина/объем превращенного сырья)	77,6	77,3

Продолжение табл. 1-2.

	Выход			
	об. %	масс. %	об. %	масс. %
Синтетические тяжелые остатки	13,7	15,2	21,3	22,3
Дистиллятное топливо	12,9	13,3	29,2	29,4
Бензин, не содержащий $C_4$	56,9	48,7	38,3	32,9
Бутаны	13,4	8,5	8,5	5,4
Сухой газ ( $C_{\leq 3}$ )	—	8,9	—	6,6
Кокс	—	5,4	—	3,4
Суммарно	—	100,0	—	100,0
n-Бутан	2,1	1,3	1,1	0,6
Изобутан	6,5	4,0	2,9	1,8
Бутены	4,8	3,2	4,5	3,0
Суммарно $C_4$	13,4	8,5	8,5	5,4
изо- $C_4/C_4$	1,35	—	0,64	—
Пропан	3,8	2,1	2,4	1,3
Пропилен	4,1	2,4	3,7	2,1
Суммарно	7,9	4,5	6,1	3,4
Этан	—	1,3	—	1,0
Этилен	—	0,6	—	0,4
Метан	—	1,8	—	1,2
Водород	—	0,1	—	0,1
Сероводород	—	0,6	—	0,5
Суммарно $C_{\leq 2}$	—	4,4	—	3,2

<sup>a</sup> Цеолит RENU в алюмосиликатной матрице.

<sup>b</sup> Алюмосиликат.

### 1-1.2. РЕАКЦИИ

Крекинг углеводородов ускоряется кислотами и протекает через промежуточное образование карбоний-ионов. Подробный механизм реакций описан ниже, но с точки зрения инженерного проектирования достаточно рассмотреть весьма упрощенную схему реакции, которая тем не менее объясняет сущность распределения продуктов в реакторах каталитического крекинга. В схеме, предложенной Уикменом

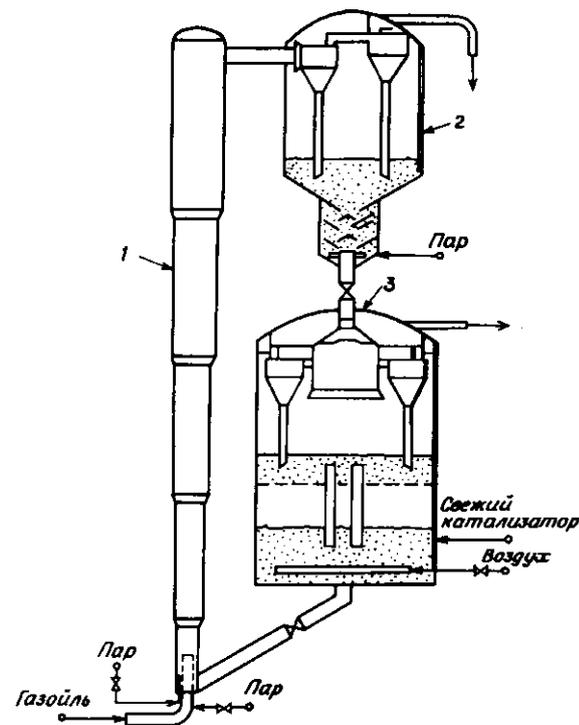
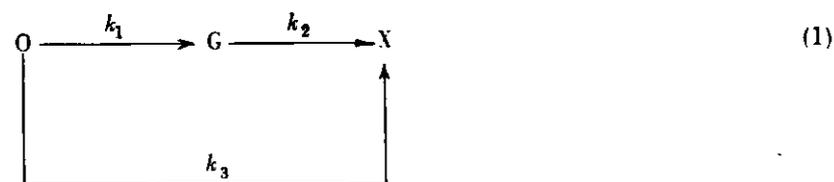


Рис. 1-2. Реактор каталитического крекинга в восходящем потоке. 1 — реактор; 2 — стриппинг-колонна; 3 — регенератор.

и сотр. [3 — 5]



газойль  $O$ , бензин  $G$  и нежелательные продукты  $X$ , включая легкие "сверхкрекированные" продукты, рассматриваются как индивидуальные соединения, а не сложные смеси веществ. Из схемы видно, что "сверхкрекинг" продуктов (конверсию  $G$  в  $X$ ) следует свести к минимуму. Как будет показано далее, реактор с поршневым потоком (a piston-flow reactor) выгоднее, чем реактор с хорошим перемешиванием, с точки зрения уменьшения "сверхкрекинга" и поэтому для работы с поршневыми потоками проектируются реак-

торы—стояки. Заметим, что некоторое количество нежелательных продуктов X образуется не только из бензина G, но также непосредственно из газойля O.

### 1-1.3. КАТАЛИЗАТОРЫ

Промышленные катализаторы крекинга содержат от 3 до 25 масс.% кристаллитов цеолита диаметром около 1 мкм, введенных в матрицу из твердого аморфного алюмосиликата. Для успешного ведения процесса в псевдооживленном слое применяют катализатор с частичками диаметром от 20 до 60 мкм. Цеолиты наносят на матрицу, поскольку они очень дороги и чрезвычайно активны, что не позволяет использовать их на установках обычного размера без жестких требований по ограничению теплопереноса. Цеолит и матрица взаимодействуют между собой. Распределение кислотности в их смеси иное, чем в аморфных алюмосиликатах. Это отличие и обуславливает значительное увеличение активности цеолита при крекинге газойля и тот факт, что в присутствии цеолита повышается селективность получения бензина.

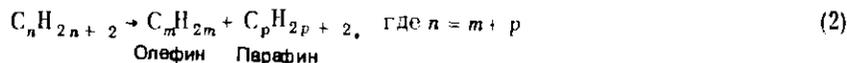
## 1-2. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 1-2.1. РЕАКЦИИ КРЕКИНГА

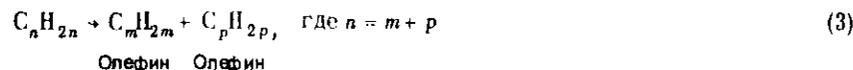
#### 1-2.1.1. Введение

Реакции крекинга включают разрыв связи C—C. Поскольку они эндотермичны, их протекание термодинамически благоприятно при высоких температурах. Крекинг углеводородов включает следующие реакции:

1. Крекинг парафинов с образованием олефинов и парафинов меньшей молекулярной массы



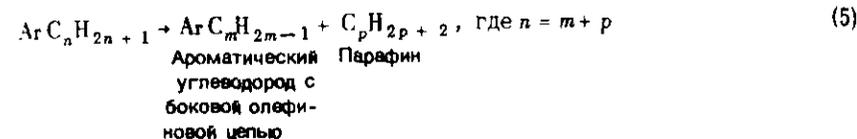
2. Крекинг олефинов с образованием олефинов меньшей молекулярной массы



3. Дезалкилирование алкилароматических углеводородов

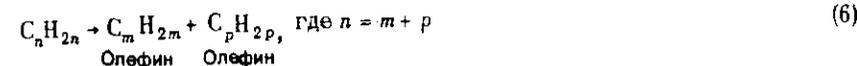


4. Вместо приведенной выше реакции дезалкилирования возможно расщепление боковых цепей ароматических углеводородов

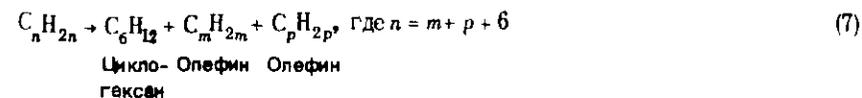


Незамещенные ароматические углеводороды при типичных условиях промышленного процесса крекируются медленно из-за стабильности ароматического кольца.

5. Нафтены (циклопарафины) крекируются с образованием олефинов

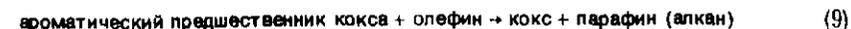


В циклопарафинах с циклогексановым кольцом раскрытия цикла не происходит:



Вторичные реакции, протекающие после первых этапов крекинга, существенно определяют состав конечного продукта. Они включают следующие этапы:

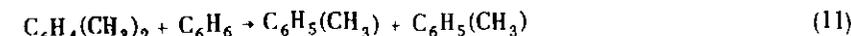
6. Перенос водорода



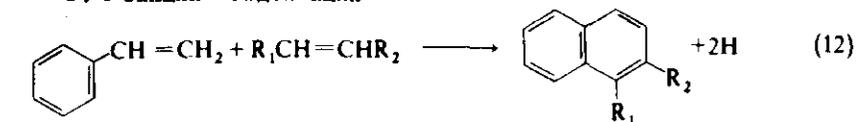
7. Изомеризация



8. Перенос алкильной группы



9. Реакции конденсации



10. Диспропорционирование олефинов с низкой молекулярной массой

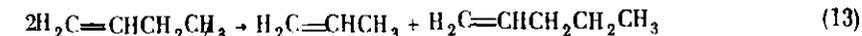


Таблица 1-3. Равновесие в реакциях углеводородов в условиях крекинга<sup>а</sup>

	Константа равновесия при 420°С
$C_n H_m \rightarrow nC + m/2 H_2$ (кроме $n = 1$ ) Графит	Очень большая
$C_n H_m \rightarrow CH_4 + C_{n-1} H_{m-4}$ (кроме $n = 1$ )	Очень большая
Крупный парафин $\rightarrow$ парафин + олефин (кроме олефина $\neq C_2 H_4$ )	Очень большая
Крупный олефин $\rightarrow$ 2 олефина (кроме олефина $\neq C_2 H_4$ )	Очень большая
Парафин $\rightarrow$ ароматика + $4H_2$	Очень большая
Парафин + $H_2 \rightarrow$ 2 низших парафина	Очень большая
Гидроароматика + олефин $\rightarrow$ ароматика + парафин	Очень большая
Циклизация олефинов в нафтены (1-гексен $\rightarrow$ циклогексан)	Средняя (15,2)
Изомеризация олефинов ( <i>n</i> -бутен $\rightarrow$ изобутен)	Средняя
Изомеризация парафинов ( <i>n</i> -бутан $\rightarrow$ изобутан)	Малая (0,51)
Дегидроциклизация парафинов ( <i>n</i> -гексан $\rightarrow$ циклогексан + $H_2$ )	Малая (0,07)

<sup>а</sup> По данным [6]. [Copyright 1958 by Litton Educational Publishing Company.]

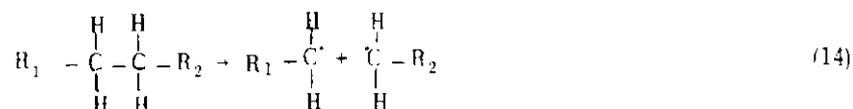
Основные реакции крекинга не ограничены равновесием в условиях промышленного процесса; при равновесии углеводороды распались бы почти нацело на графит и водород (табл. 1-3). И, наоборот, такие побочные реакции, как изомеризация, перегруппировка алкильных групп и дезалкилирование ароматических соединений, могут протекать лишь при равновесии в условиях крекинга в незначительной степени. Такие реакции, как алкилирование парафинов олефинами, гидрогенизация ароматических углеводородов и полимеризация (за исключением полимеризации этилена), осуществляются в незначительной степени.

Реакции крекинга достаточно эндотермичны; изомеризация характеризуется малой теплотой реакции; перенос водорода экзотермичен. При крекинге преобладают эндотермичные реакции, причем величина теплового эффекта зависит от сырья, катализатора и условий реакции.

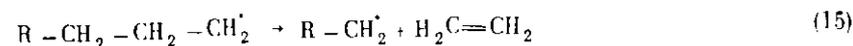
### 1-2.1.2. Термический крекинг

До открытия катализаторов крекинга в нефтепереработке использовался в основном некаталитический крекинг. Эти процессы имели большое значение при переработке нефти в низкомолекулярные олефины и висбрейкинге более тяжелых фракций. Когда углеводороды

подвергаются воздействию высоких температур в отсутствие катализатора, они крекируются по свободнорадикальному механизму. Стадия инициирования при термическом крекинге парафинов включает гомолиз связи углерод - углерод:

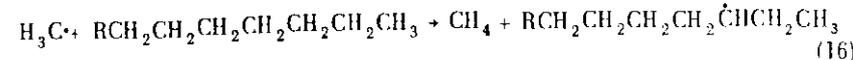


Образовавшиеся радикалы могут далее расщепляться с образованием этилена и первичного радикала, у которого на два атома углерода меньше. Согласно эмпирическому  $\beta$ -правилу, расщепление происходит по связи C-C в положении  $\beta$  по отношению к атому углерода, имеющему неспаренный электрон:

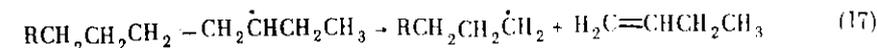


Вновь образовавшийся первичный свободный радикал может и дальше претерпевать  $\beta$ -расщепление, давая этилен и меньший радикал, до тех пор, пока не образуется метильный радикал.

Метильный радикал отнимает водородный радикал у другой молекулы углеводорода, образуя вторичный радикал и метан:

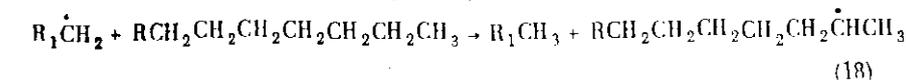


Этот радикал может затем подвергаться  $\beta$ -расщеплению, давая  $\alpha$ -олефин и первичный свободный радикал:

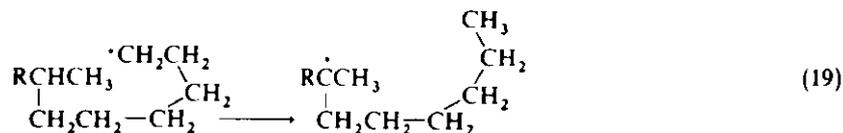


Повторение этой реакции, а также реакций (15) и (16) приводит к образованию большого количества этилена, небольших количеств метана и небольших количеств  $\alpha$ -олефинов.

Как и метильный радикал, радикал  $R\dot{C}H_2$  способен отнять водородный радикал у другого парафина, образуя вторичный свободный радикал и меньший парафиновый углеводород, но с меньшей скоростью, что соответствует его несколько большей стабильности. Только около 10% всех цепей радикалов, претерпевают такое конечное превращение до образования  $\dot{C}H_3$ , на что указывает небольшое количество образующихся парафиновых углеводородов. При высоких концентрациях углеводородов, например при реакциях в жидкой фазе и при высоком давлении, реакции переноса цепи становятся более важными, а продукты термического крекинга содержат большие концентрации парафинов и олефинов промежуточной молекулярной массы, в основном от  $C_3$  до  $C_7$ :



Свободные радикалы не претерпевают изомеризации, включающей перенос алкильных групп либо сдвиг центра радикала от одного атома углерода к соседнему атому углерода в цепи. Поскольку первичный радикал менее стабилен, чем вторичный или третичный, первичный радикал с длинной цепью может замкнуться на себя и отщепить водородный радикал из вторичного или третичного положения:



Эта реакция и перенос цепи [ уравнение (18)] очень важны, так как в них образуется меньше этилена и больше бензина.

Обрыв цепи в результате соединения свободных радикалов [обратной реакции (14)] случается не часто, поскольку свободные радикалы присутствуют лишь в небольших концентрациях. Реакции циклизации и конденсации протекают также в незначительной степени при термическом крекинге, что видно по наличию слоистых остатков ароматического характера.

Относительные скорости переноса атома водорода от различных атомов парафиновых углеводородов предсказаны теорией Райса и соотр. [7 - 9]: 1 для первичного атома углерода, 3,66 для вторичного и 13,4 для третичного атомов углерода. В соответствии с этой теорией можно также предсказать скорость термического крекинга парафинов нормального строения и парафинов с разветвленной цепью, если предположить, что отрыв водорода происходит медленно. Экспериментальные исследования термического крекинга ряда парафинов показали, что относительные скорости отрыва атома водорода 1:3,66:11,4 хорошо согласуются с теоретическими данными [10].

Распределение продуктов термического крекинга нефти и *n*-гексадекана показано в табл. 1-4. Как и следовало ожидать, выход этилена у каждого вида сырья был высоким. При крекинге *n*-гексадекана наблюдалось равномерное распределение остальных продуктов реакции. При относительно высоких температурах продукты с числом атомов  $C \geq 5$  содержали большое количество ароматических соединений. Теория Райса позволяет предсказать распределение продуктов крекинга *n*-гексадекана с высокой степенью точности (табл. 1-4).

Подводя итоги, можно сказать, что существенными особенностями реакций термического крекинга являются: расщепление связи в  $\beta$ -положении относительно атома углерода, имеющего неспаренный электрон; редко встречающийся перенос радикала от одной

Таблица 1-4. Термический крекинг углеводородов

Промышленный крекинг нефти <sup>а</sup>	Лабораторный крекинг <sup>б</sup> <i>n</i> -гексадекана			
	Продукты, моль/100 моль крекируемого продукта		эксп.	
Продукты	мол. %		эксп.	рассчит.
Водород	16,2	C <sub>1</sub>	53	61
Метан	25,7	C <sub>2</sub>	130	139
Ацетилен	1,4	C <sub>3</sub>	60	50
Этилен	30,7	C <sub>4</sub>	23	27
Пропилен	2,5	C <sub>5</sub>	9	15
Пропан	0,8	C <sub>6</sub>	24	17
Бутилен	7,5	C <sub>7</sub>	16	14
Бутадиен	0,2	C <sub>8</sub>	13	12
Бутилен	2,4	C <sub>9</sub>	10	11
Бутан	1,0	C <sub>10</sub>	11	10
C <sub>5+</sub> -жидкие	11,5 <sup>в</sup>	C <sub>11</sub>	9	9
Суммарно	100,0	C <sub>12</sub>	7	8
		C <sub>13</sub>	8	7
		C <sub>14</sub>	5	7

Соотношение H/C в жидких C<sub>5+</sub> = 1,0

*изо*-C<sub>4</sub>/C<sub>4</sub> = 0,07

<sup>а</sup> Время контакта в печи от 0,05 до 0,1 с; T = 900°C [11].

<sup>б</sup> Объемная часовая скорость (LHSV) составляет 0,05. Реактор заполнен осколками кварца, T = 500°C, конверсия 31,5 масс.% [10].

<sup>в</sup> Оценено по C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>.

углеводородной цепи к другой; неспособность неспаренного электрона перемещаться от одного атома углерода в цепи к другому, т.е. свободный радикал не может изомеризоваться, например, путем сдвига метильной группы. Теория термического крекинга позволяет достаточно точно предсказать высокие выходы этилена, низкие выходы метана, низкие выходы равномерно распределенных  $\alpha$ -олефинов, отсутствие продуктов изомеризации и высокое значение отношения олефины/парафины в продуктах крекинга [10].

### 1-2.1.3. Каталитический крекинг

Реакции крекинга, катализируемые кислотными поверхностями, протекают с образованием карбоний-ионов на поверхности в качестве промежуточных частиц. Это обобщение можно сделать, исходя из известных кислотных свойств катализаторов крекинга на поверх-

ности и сходства в распределении продуктов, полученных при катализе во многих реакциях на кислотных поверхностях и в растворах кислот, таких, как  $H_2SO_4$ . Реакции карбоний-ионов в растворах тщательно исследовались, а структура и реакционная способность таких частиц достаточно известны, как это представлено в следующем разделе.

**Свойства карбоний-ионов.** Гетерополярный разрыв связи C-H молекулы углеводорода может привести к образованию или карбоний-иона, или карбаниона:



Энергии  $E_+$  и  $E_-$ , связанные с этими реакциями, включают энергии ионизации, электронное сродство (атомов) водорода и алкильных групп и энергию диссоциации связи C-H. Энергия, необходимая для образования карбоний-иона, возрастает с увеличением числа атомов H, связанных с атомом углерода, от которого отнимают гидрид-ион. Стабильность карбоний-ионов уменьшается в порядке увеличения  $E_+$ :

третичный > вторичный > первичный > метил

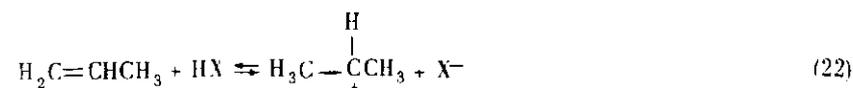
Величины  $E_+$ , основанные на измерениях кажущихся потенциалов ионов в газовой фазе, проведенных на масс-спектрометре, приводятся в табл. 1-5, но соответствующие данные для реакций в растворах и на поверхностях отсутствуют. Третичный карбоний-ион самый стабильный, образуется он легче всего, и содержание его

Таблица 1-5. Относительная стабильность карбоний-ионов в газовой фазе [12,13]

Тип иона	Относительное значение $E^+$ , ккал/моль
$\begin{array}{c} \vee \\ \text{C} \\   \\ \text{>C} - \text{C}^+ \\   \\ \text{C} \\ \vee \end{array}$	0
$\begin{array}{c} \vee \\ \text{>C} \\ \vee \end{array} \text{CH}^+$	14
$\text{>C} - \text{CH}_2^+$	21

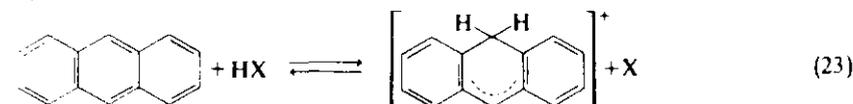
всегда наибольшее, если только он может образоваться. Это справедливо в случае карбоний-ионов в растворах и на поверхности, как следует из распределения конечных продуктов во многих реакциях.

Карбоний-ионы получают различными путями; характерным примером служит взаимодействие кислоты с ненасыщенным углеводородом, играющим роль слабого основания:



В этой реакции образуется скорее вторичный, а не первичный карбоний-ион, поскольку он более стабилен.

Ароматические углеводороды также могут быть акцепторами протонов:



Образование карбоний-иона из парафинового углеводорода требует отрыва гидрид-иона, например:



или

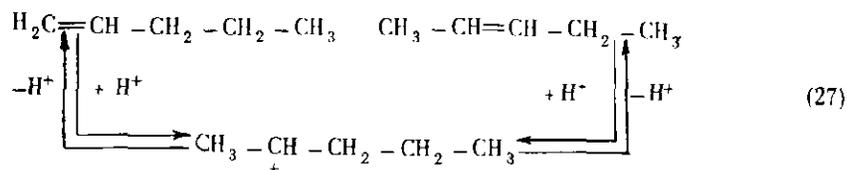


Сходный с этим перенос гидрид-иона наблюдается при взаимодействии карбоний-иона с насыщенным углеводородом, в результате чего образуется новый карбоний-ион:

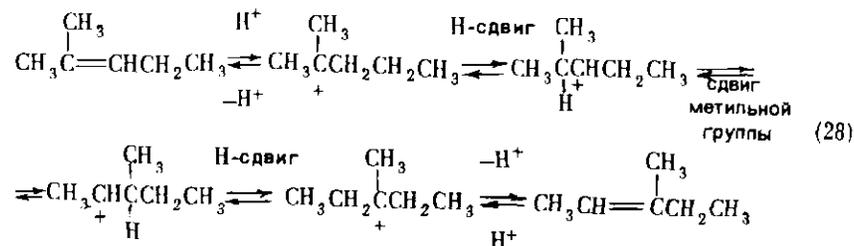


Благодаря относительно высокой стабильности третичных карбоний-ионов третичные атомы углерода являются активными поставщиками гидрид-ионов для первичных или вторичных карбоний-ионов. Другие превращения идут более медленно.

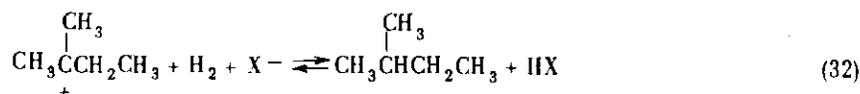
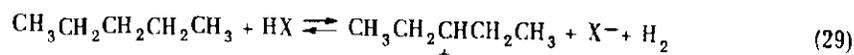
**Реакции карбоний-ионов.** Важной реакцией карбоний-ионов является перегруппировка путем сдвига атома водорода и атома углерода. В первом случае происходит изомеризация с переносом двойной связи в олефине:



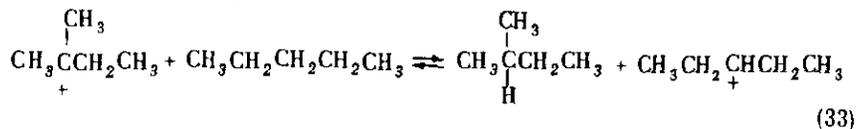
Следующая перегруппировка скелета происходит в результате сдвига метильной группы:



Изомеризация насыщенных углеводородов протекает через такие же промежуточные карбоний-ионы, но при этом на первой стадии необходим отрыв гидрид-иона, как, например, показано ниже для *n*-пентана [14]:



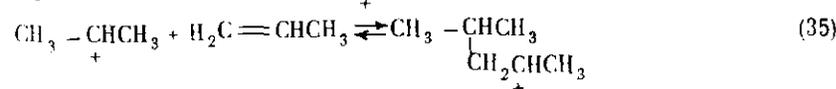
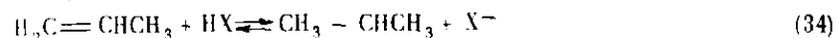
Реакция (32) может быть заменена переносом гидрид-иона от парафинового углеводорода:



Таким образом, изомеризация парафинового углеводорода может протекать как цепная реакция, причем каждый раз будет изомеризоваться большое количество молекул *n*-пентана [реакция (29)].

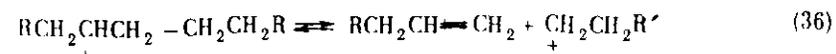
Высокое парциальное давление водорода должно приводить к замедлению реакции (29) и способствовать реакции (32), что хорошо согласуется с экспериментальными данными по изомеризации неразветвленных парафинов в растворах сильных кислот. Аналогичным образом предельные углеводороды с явно выраженными свойствами доноров гидрид-ионов, такие, как метилциклопентан или изопентан, ингибируют реакции изомеризации.

Карбоний-ионы также являются промежуточными частицами в реакциях, ведущих к образованию и расщеплению связей C-C. Полимеризацию олефинов, катализируемую кислотами, можно представить следующими уравнениями:



и т.д. Вторичный карбоний-ион, приведенный выше, доминирует над менее стабильным первичным ионом, вследствие чего в ходе реакции образуются разветвленные полимеры.

Крекинг — процесс, обратный полимеризации; он происходит по  $\beta$ -связи по отношению к углеродному атому, несущему положительный заряд. Крекинг неразветвленного вторичного карбоний-иона приводит к образованию первичного карбоний-иона:



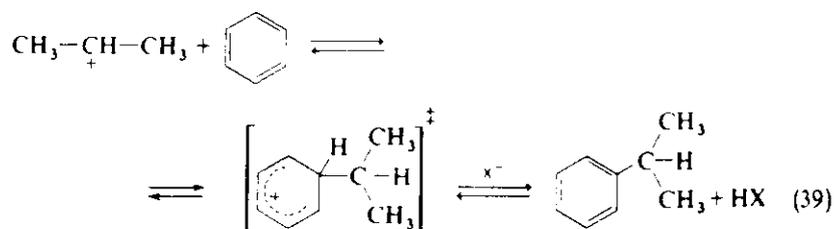
Первичный ион может подвергнуться быстрому переносу водорода с образованием более стабильного вторичного карбоний-иона:



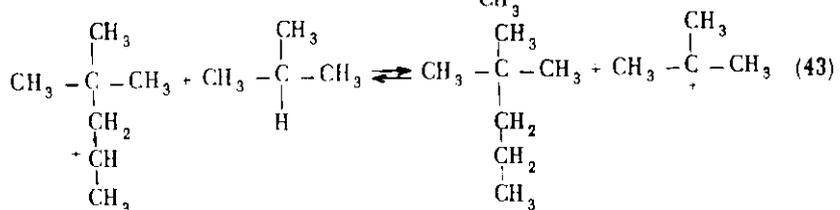
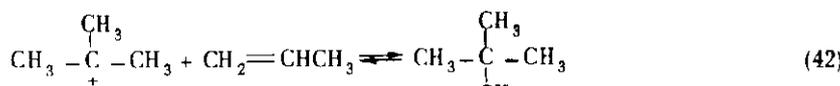
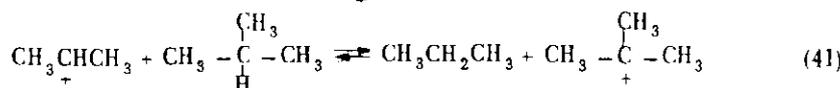
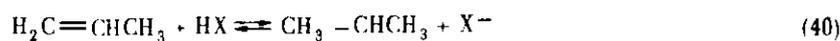
Продолжение крекинга прямой цепи в  $\beta$ -положении приводит к образованию пропилена с высоким выходом. В случае этого механизма этилен не образуется. Таким образом, высокий выход этилена указывает на свободнорадикальный (термический) крекинг, а высокий выход пропилена — на каталитический крекинг.

Образование связи углерод — углерод характерно не только для полимеризации, но и для промышленно важного процесса алкилирования. Алкилирование ароматического углеводорода включает электрофильную атаку карбоний-иона на ароматическое кольцо. Например, пропилирование бензола катализируется  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , находящейся в порах кизельгура:





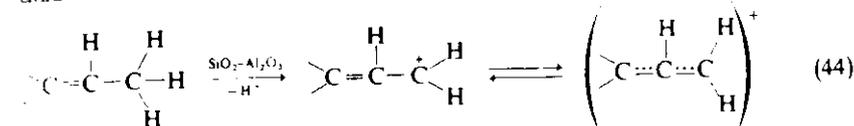
Алкилирование изопарафинов олефинами требует использования более сильных кислот, например концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HF}$ ; реакция включает перенос гидрид-иона и цепную реакцию:



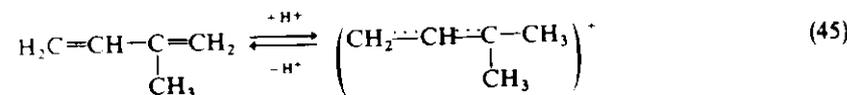
В данном случае *прет*-бутильный карбоний-ион выступает как носитель цепи. Процесс приводит к образованию разветвленных гептанов с высоким выходом при условии, что полимеризация подавляется в результате использования высоких отношений изобутан/олефин. Превычным продуктом реакции является, однако, 2,4-диметилпентан. Этот факт указывает на то, что реакции (43) предшествует значительная изомеризация.

Когда углеводороды контактируют с сильными кислотами, почти всегда протекает побочная реакция, что приводит к образованию чрезвычайно ненасыщенных веществ с высокой молекулярной массой, называемых коксом или смолой. Кокс, образовавшийся на поверхности катализаторов крекинга, остается там, вызывая резкую потерю активности катализатора в отношении крекинга. Кокс удаляют окислением в регенераторах с псевдоожженным слоем, как уже

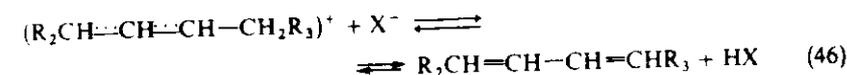
было отмечено ранее. Кокс может образовываться из моноолефинов в результате реакций дегидрогенизации и циклизации, протекающих с промежуточным образованием карбоний-ионов. Атомы водорода, связанные с атомами углерода и находящиеся в *o*-положении по отношению к двойной связи молекулы олефина, особенно подвержены атаке карбоний-ионом, поскольку потеря гидрид-иона из этого положения приводит к образованию резонансно-стабилизированного аллильного карбоний-иона:



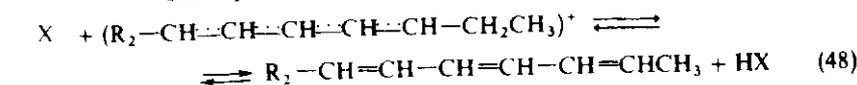
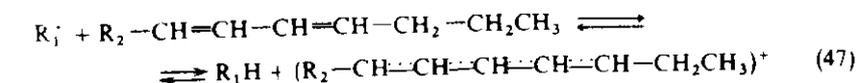
Ультрафиолетовый спектр, который приписывают аллильному карбоний-иону, наблюдался в растворах диенов в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [16] и моноолефинах, адсорбированных на  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ :

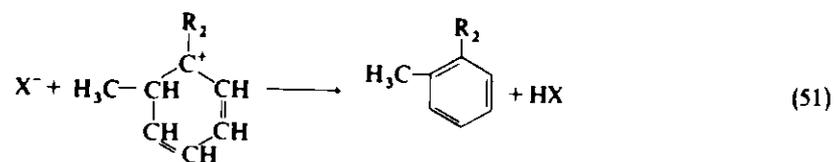
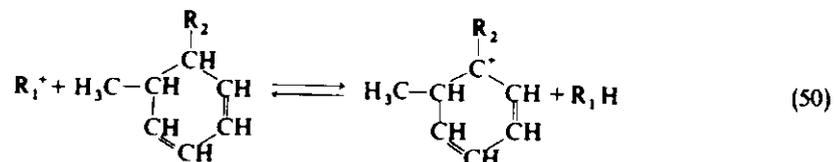
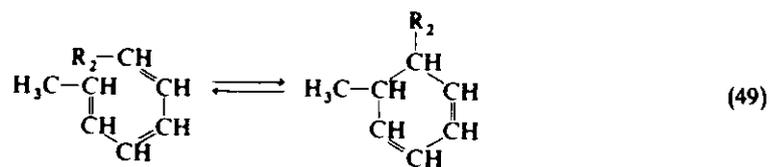


Реакции аллильных карбоний-ионов могут привести к дальнейшему увеличению ненасыщенности углеводородов, когда карбоний-ион выступает донором протона, отдавая его сопряженному основанию, которое становится сопряженной с диеном кислотой:

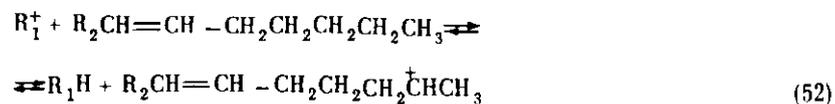


Суммарная реакция приводит к насыщению одной молекулы углеводорода и увеличению степени ненасыщенности другой. Поскольку атомы водорода при углероде, расположенном в *alpha*-положении по отношению к двойной связи диена, могут вновь служить источником гидрид-иона, то протекают реакции, ведущие к увеличению ненасыщенности. Циклизация триенов, образующихся при этом, протекает быстро. Приводимая ниже последовательность реакций объясняет образование ароматических углеводородов из олефинов:

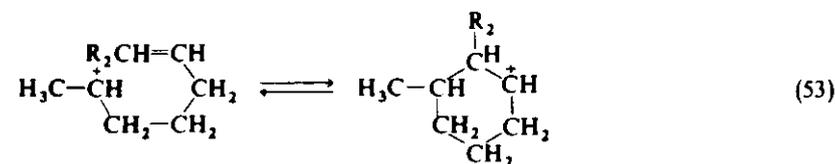




Отрыв гидрид-иона может происходить и от атома углерода, удаленного на несколько атомов углерода от двойной связи, что приводит к образованию ненасыщенного карбоний-иона:



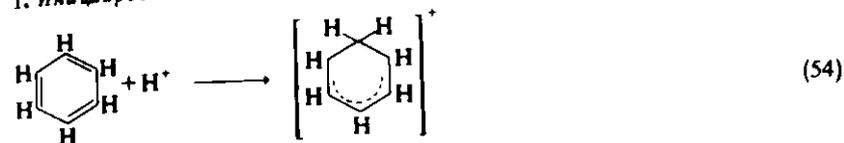
который может подвергаться внутримолекулярной атаке по двойной связи:



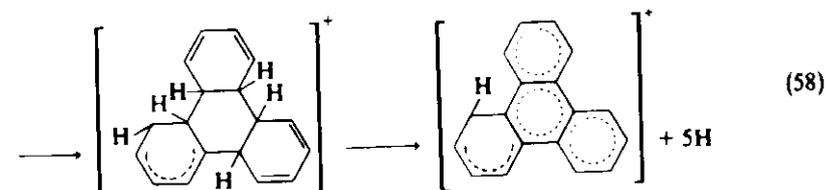
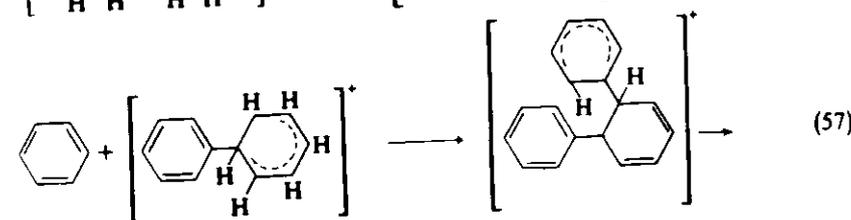
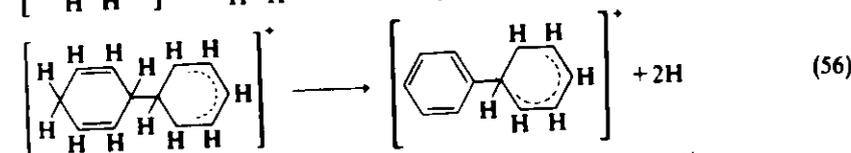
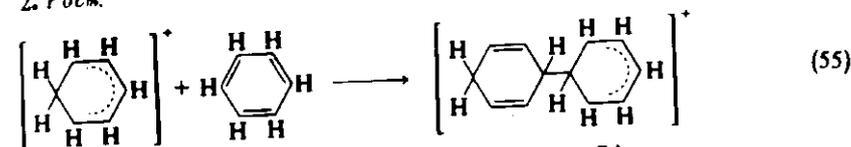
Эти реакции являются еще одним путем циклизации и образования ароматических углеводородов.

После того как ароматические углеводороды образовались, они могут вступать в реакцию, давая углеводороды более высокой молекулярной массы и кокс, получающийся в ходе реакций конденсации, например (12), и при взаимодействии ароматических углеводородов друг с другом или с коксом. Образование кокса из бензола может быть представлено следующей схемой:

## 1. Иницирование:

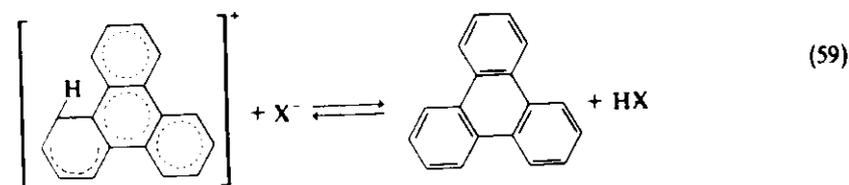


## 2. Рост:



и т.д.

## 3. Обрыв:



Многоядерный ароматический карбоний-ион чрезвычайно устойчив, поэтому его дальнейший рост на поверхности может продолжаться сравнительно долгое время, прежде чем не произойдет вновь отщепление протона и реакция оборвется.

Характеристики кислотности. Чтобы понять механизм крекинга и родственных реакций углеводородов, катализируемых кислотой, необходимо разобраться в механизме образования карбоний-ионов. Скорость протонирования основания (В) в большинстве случаев возрастает с увеличением силы кислоты, обеспечивающей образование протона. Сила кислоты может быть определена как ее способность служить донором протона нейтральному основанию:



Если  $K_a = \hat{a}_{\text{H}^+} \hat{a}_{\text{B}} / \hat{a}_{\text{BH}^+}$ , где  $\hat{a}_i$  — термодинамическая активность компонента  $i$ , то

$$K_a = \hat{a}_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}} C_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+} C_{\text{BH}^+}} \quad (61)$$

где  $f_i$  — коэффициент активности компонента  $i$ . Согласно определению,

$$pK_a = -\log K_a = -\log \left( \hat{a}_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}} C_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+} C_{\text{BH}^+}} \right) \quad (62)$$

и

$$pK_a = -\log \left( \hat{a}_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \right) - \log \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} \quad (63)$$

Функция кислотности Гаммета определяется как

$$H_0 = -\log \left( \hat{a}_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \right) \quad (64)$$

Ясно, что  $H_0$  зависит не только от протонодонорной способности раствора, но и от силы основания В. Чтобы сделать соотношение  $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}$  примерно постоянным, Гаммет использовал в качестве индикаторов серию анилиновых оснований. Он получил данные, характеризующие шкалу кислотности, причем основания различной силы приводят к изменению окраски в соответствующих интервалах шкалы кислотности.

Из определения  $H_0$  видно, что по мере приближения к предельному разбавлению раствора ее значение приближается к рН. Функция кислотности Гаммета сходна с рН в том смысле, что она становится более отрицательной с увеличением кислотности раствора. В наиболее концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$  она достигает -10.

Используя индикаторы Гаммета, можно определить кислотность твердой поверхности [17]. Твердое вещество диспергируют в неполярном растворителе. В раствор последовательно добавляют ряд

индикаторов, требующих для протонирования все более и более слабых кислот, до тех пор, пока один из них не протонируется, на что указывает изменение цвета, наблюдаемое спектроскопически. Когда цвет меняется при использовании данного индикатора, это означает, что некоторые центры на поверхности соответствуют величине  $pK_a$ , характерной для данного индикатора. Данные, полученные таким простым путем, достаточны только для качественной оценки распределения кислотности различных поверхностных групп. Однако для корреляции констант скоростей реакций протонирования и функции кислотности ряда катализаторов необходимо провести количественные измерения числа и силы кислотных центров.

Силу и число кислотных центров твердого вещества можно определить более сложным способом по количественным измерениям адсорбции оснований, таких, как аммиак, хинолин, пиридин или триметиламин. Этот метод особенно ценен, поскольку эксперименты можно проводить в условиях, близких к условиям реакции; при этом также могут быть получены инфракрасные спектры поверхности. Масса образца, давление в системе и интенсивность полос ИК-спектров адсорбированного основания определяют число связанных с ним кислотных центров.

ИК-спектроскопия — мощный метод исследования кислотности поверхности как по Бренстеду, так и по Льюису [18, 19]. Как было показано, такие катализаторы крекинга, как  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  и цеолиты, имеют бренстедовские и льюисовские кислотные центры. Например, аммиак может быть физически адсорбирован на поверхности как  $\text{NH}_3$ , координационно связан с льюисовскими кислотными центрами, адсорбирован на бренстедовских кислотных центрах в форме  $\text{NH}_4^+$ . Каждая из этих форм адсорбции может быть независимо определена по характерным полосам поглощения в ИК-спектре. Аналогично пиридин адсорбируется на льюисовских кислотных центрах как координационно-связанный пиридин и на бренстедовских кислотных центрах как ион пиридиния. Эти две формы адсорбции могут быть также определены по их инфракрасным спектрам, причем можно количественно определить число льюисовских и бренстедовских центров [20, 21].

Однако не только твердые катализаторы крекинга проявляют кислотность как по Бренстеду, так и по Льюису. Существует ряд растворов, образованных сочетанием бренстедовских и льюисовских кислот.

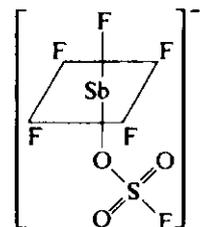
Бренстедовские кислоты		Льюисовские кислоты
$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{BF}_3$
$\text{HF}$	+	$\text{BF}_3$
$\text{HF}$	+	$\text{SbF}_5$
$\text{FSO}_3\text{H}$	-	$\text{SbF}_5$
$\text{HCl}$	+	$\text{AlCl}_3$

Наиболее сильные из этих кислот называются *суперкислотами*, поскольку они обнаруживают исключительно высокую способность служить донорами протонов; например, система  $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$  может протонировать даже метан [22]. Твердые вещества с аналогичными характеристиками можно получить из сульфокислотной ионообменной смолы и  $\text{AlCl}_3$  и из сульфированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SbF}_5$ . Они инициируют крекинг *n*-гексана при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  [23].

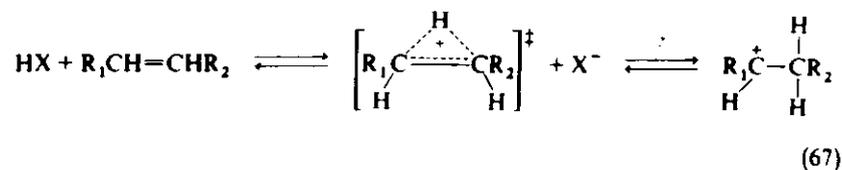
Высокая протондонорная способность суперкислот проявляется, в частности, при действии кислот Льюиса, образующих комплекс с основанием, сопряженным с данной кислотой Бренстеда. Например, равновесие реакции (65) сдвигается вправо, поскольку ионы  $\text{F}^-$  связываются  $\text{SbF}_5$ :



Кроме того, протекают реакции между бренстедовскими и льюисовскими кислотами; например, в  $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$  с очень высокой кислотностью может образоваться  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$  наряду, например, с таким комплексом:



Механизмы реакций карбоний-ионов. Протонирование олефина или ароматического углеводорода часто может приводить к образованию  $\sigma$ -связи между С и Н. В образовании связи, вероятно, участвуют электронная пара  $\pi$ -связи углеводорода, свободная  $s$ -орбиталь протона и  $sp^3$ -орбиталь углерода. После образования связи остается положительный заряд на втором атоме углерода, у которого первоначально была двойная связь. Такое взаимодействие можно представить следующей схемой:



Карбоний-ион, полученный в этой реакции, часто называют *классическим*. (По номенклатуре, предложенной Ола [22], такая частица называется *карбений-ион*, что соответствует трехвалентному состоянию атома углерода, несущего положительный заряд.) Он имеет  $sp^2$ -гибридизованный электронодефицитный центральный атом углерода, который при отсутствии ограничивающей жесткости скелета или стерических препятствий имеет плоское строение со свободной  $p$ -орбиталью, перпендикулярной плоскости  $sp^2$ -связей. Структура показана на рис. 1-3 для вторичного пропилкарбоний-иона.

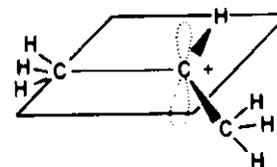
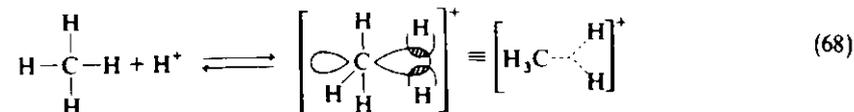


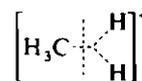
Рис. 1-3. Структура "классического" вторичного пропилкарбоний-иона.

Протонирование насыщенного углеводорода требует кислоты с чрезвычайно высокой протондонорной способностью, например  $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$ . Полагают, что протонирование парафинового углеводорода включает такую промежуточную частицу, как пятикоординатный атом углерода [22]. (Этот интермедиат Ола называет *карбоний-ион*.) Неклассический карбоний-ион из метана образуется следующим образом:



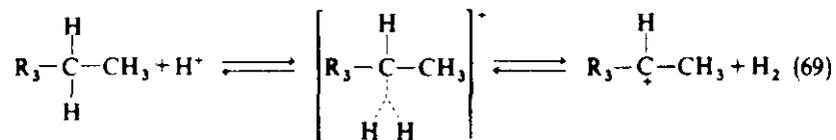
(Структура справа представлена упрощенно, и ее не следует принимать за двухуглеродную частицу.) Этот ион включает 3 ковалентные двухэлектронные связи, четвертая связь имеет 2 электрона и 3 центра [24]. Пунктиром указано взаимодействие валентной орбитали углерода и орбитали молекулы с двумя электронами  $\text{H}_2$ . Сходные конфигурации должны существовать и в молекуле  $\text{BH}_3$  [24].

Пятикоординированная частица может реагировать далее с расщеплением связи:

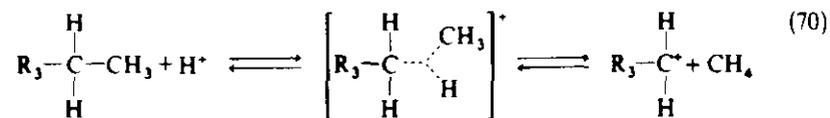


образуя чрезвычайно нестабильный метилкарбоний-ион  $\text{H}_3\text{C}^+$  и  $\text{H}_2$ . Протонированный парафиновый углеводород, содержащий более од-

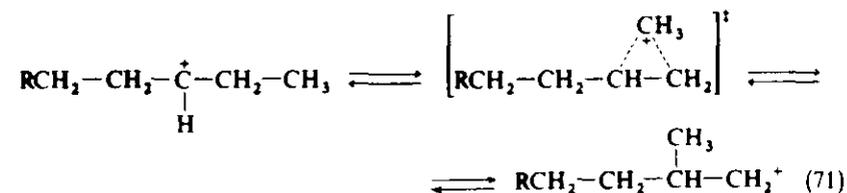
ного атома углерода, также может претерпевать расщепление связи C-H:



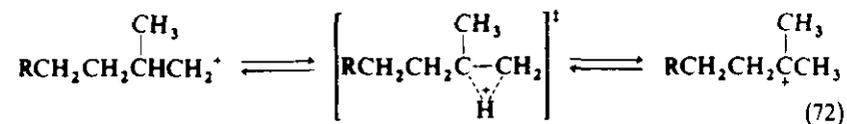
Альтернативно в протонированном парафине может произойти расщепление связи C-C:



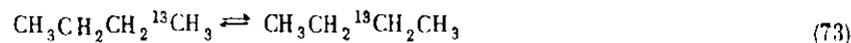
Структура карбоний-иона в переходном состоянии при водородном или алкильном сдвиге предположительно образуют треугольные частицы, подобные представленным ниже:



и

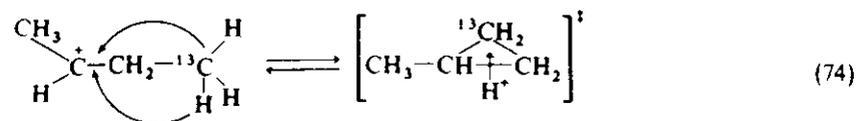


Этот механизм уточнил Брауер [15], чтобы объяснить полученные им результаты при изомеризации *n*-бутана-1-<sup>13</sup>C и *n*-пентана, катализируемой растворами суперкислот HF + SbF<sub>5</sub>. *n*-Пентан быстро изомеризуется в изопентан, тогда как *n*-бутан медленно изомеризуется в изобутан при тех же условиях; однако *n*-бутан-1-<sup>13</sup>C быстро изомеризуется в *n*-бутан-2-<sup>13</sup>C:



Скорость перемещения углерода в *n*-бутане примерно равна скорости изомеризации *n*-пентана в изопентан.

Чтобы объяснить эту изомеризацию атома углерода, Брауер предположил в качестве интермедиата *протонированный циклопропан*, который может образоваться из классического карбоний-иона:



Расположение протона в кольце циклопропана не определено, хотя квантовомеханические расчеты указывают, что протонирование по краю кольца приводит к образованию самой стабильной формы, которая показана в верхней части рис. 1-4. Протон может присутствовать в трех эквивалентных положениях I, II и III (рис. 1-4). Этот интермедиат может снова превратиться в классический карбоний-ион, если разорвется одна из связей C-C, при условии, что связи протона с атомом углерода имеют свободную электронную пару. Изомеризация может дать три возможных продукта изомеризации в зависимости от того, какая C-C-связь разорвется в кольце (рис. 1-4).

Разрыв связи I приводит к исходному карбоний-иону, расщепление связи II дает бутан с изомеризованным скелетом, но эта реакция протекает нелегко из-за низкой стабильности первичного карбоний-иона, который должен образовываться в этом случае. Расщепление связи III дает продукт изомеризации, который и был обнаружен.

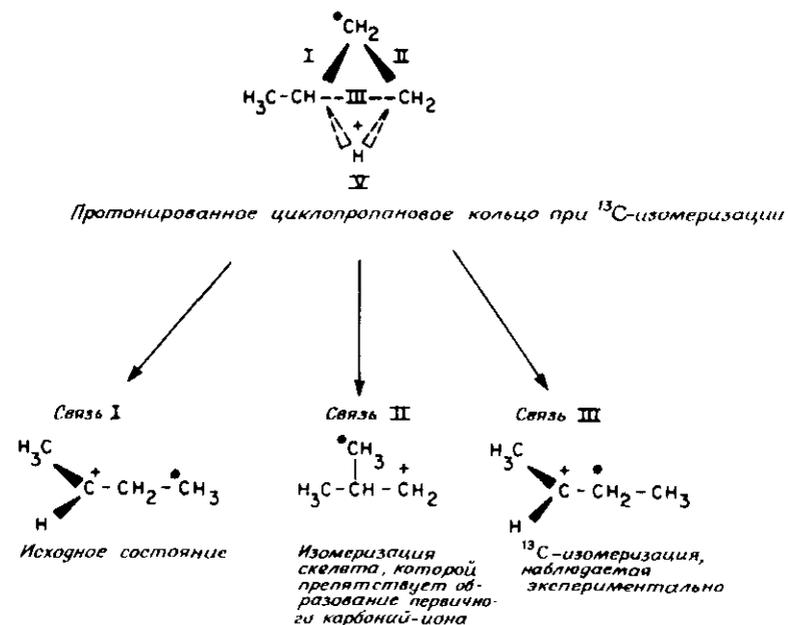


Рис. 1-4. Структура протонированного циклопропанового кольца, образованного из классического втор-бутилкарбоний-иона и карбоний-ионов, образовавшихся в результате разрыва указанных связей C-C.

Известно, что *n*-бутан изомеризуется в изобутан в несколько более жестких условиях, чем были использованы Брауером. По-видимому, механизм образования изобутана может включать расщепление связи C-C, ведущее к образованию метилкарбоний-иона, который затем рекомбинируется с фрагментом C<sub>3</sub> [25, 26].

Механизм, приведенный на рис. 1-4, легко объясняет быструю изомеризацию *n*-пентана при медленной изомеризации *n*-бутана. Группа СНСН<sub>3</sub> вращается, а затем замыкается с образованием протонированного циклопропанового кольца. Разрыв связи II протонированного циклопропанового кольца приводит к образованию вторичного карбоний-иона и к скелетной изомеризации, как показано на рис. 1-5.

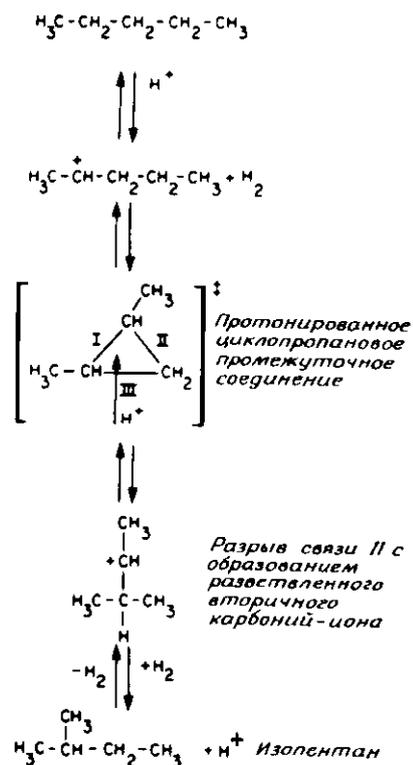


Рис. 1-5. Механизм изомеризации *n*-пентана в изопентан.

Завершается изомеризация отрывом гидрид-иона, при этом карбоний-ион снова превращается в парафин. Этот карбоний-ион, будучи образован в результате изомеризации, обычно представляет собой относительно стабильный третичный карбоний-ион. Обмен гидрид-иона между неизомеризованным углеводородом (у которого нет третичных атомов углерода) и карбоний-ионом энергетически

неблагоприятен и протекает медленно. Для увеличения скорости изомеризации полезно добавить какой-нибудь эффективный донор гидрид-ионов (такой, как метилциклопентан) или работать при повышенном давлении H<sub>2</sub>. Однако слишком высокие концентрации донора гидрид-ионов или слишком высокое парциальное давление H<sub>2</sub> ведут к конверсии карбоний-иона до его изомеризации. Когда реакции парафинов исследовались как функция концентрации доноров гидрид-ионов, была получена следующая модель:

Увеличение концентрации донора H<sup>-</sup> →

Реакция не наблюдается (коксообразование) → Крекинг до низших парафинов → Изомеризация → Реакции нет

← Увеличение средней продолжительности жизни карбоний-иона

При обсуждении механизмов реакций с участием карбоний-иона был предложен ряд структур переходного состояния (рис. 1-6). Хотя внешне эти структуры различны, на самом деле они очень сходны. Все они содержат делокализованную электронодефицитную систему трехцентровой двухэлектронной связи.

Таким образом, для качественного объяснения полного набора реакций с карбоний-ионом достаточно единой структурной концепции. Каждая структура имеет 2*n* электронов, распределенных на 2*n* + 1 связывающих атомных орбиталей, где *n* = 1, 2, 3... Взаимодействие протона со связью C-H (структура II) включает три орбитали (одна от углерода, одна от водорода и одна от протона) и два электрона связи C-H; таким образом, *n* = 1. Для протонированного циклопропанового кольца используются семь орбиталей (две от каждого атома углерода и одна от протона) и шесть электронов (две от каждой связи C-C). В общем:

- $n = \begin{cases} 1 & \text{для протона + связь C-H (II)} \\ 2 & \text{для протона + связь C=C (I)} \\ 2 & \text{для карбоний-иона + связь C=C} \\ 3 & \text{для протона + циклопропановое кольцо (IV)} \end{cases}$

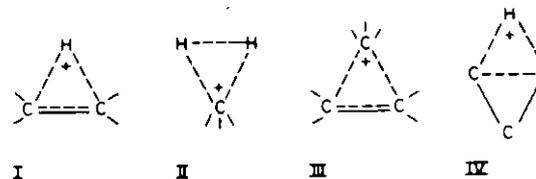


Рис. 1-6. Переходные состояния, предполагаемые для образования карбоний-иона и реакций перегруппировки. I — протонированная двойная связь; II — присоединение протона к насыщенному углеводороду; III — алкильный сдвиг, треугольная симметрия; IV — алкильный сдвиг, протонированное циклопропановое кольцо.

Эти интермедиаты сходны с электронодефицитными комплексами  $B_2H_6$  ( $BH_3$  не встречается никогда, известен только его димер) и  $Al_2(C_2H_5)_6$ , которые включают делокализованную систему с четырьмя электронами и шестью орбиталями. Структура  $B_2H_6$ , например, хорошо известна. Два атома водорода связаны с атомами бора выше и ниже плоскости, содержащей другие атомы водорода (рис. 1-7).

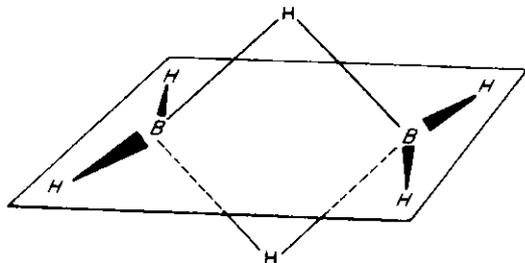


Рис. 1-7. Структура  $B_2H_6$ . Атомы водорода, заключенные между атомами В, находятся выше и ниже плоскости, в которой лежат другие атомы.

С точки зрения симметрии такую систему можно разделить на две эквивалентные двухэлектронные трехорбитальные системы. Коттон [27] показал, что если принять во внимание только "перекрывание" между 1 и 2, 2 и 3, но не 1 и 3 (что называется *открытым* связыванием) (рис. 1-8) и если орбитали считать подобными, то схемы энергетического уровня включают связывающую и разрыхляющую орбитали, как показано на рис. 1-9, а. Такая схема отражает мостиковое строение  $B_2H_6$  (рис. 1-7 и 1-8). Если, однако, перекрываются 1 - 2 и 2 - 3 (так называемое *закрытое* связывание), то происходит перекрывание одной более сильно связывающей орбитали и двух разрыхляющих орбиталей, как показано на рис. 1-9, б.

Переходные состояния, показанные на рис. 1-6, могут теперь рассматриваться как "нормальные" взаимодействующие атомные орбитали, включающие одну или более локализованных связей и

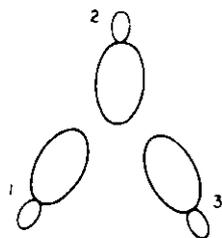


Рис. 1-8. Двухэлектронная трехорбитальная система  $B_2H_6$ .

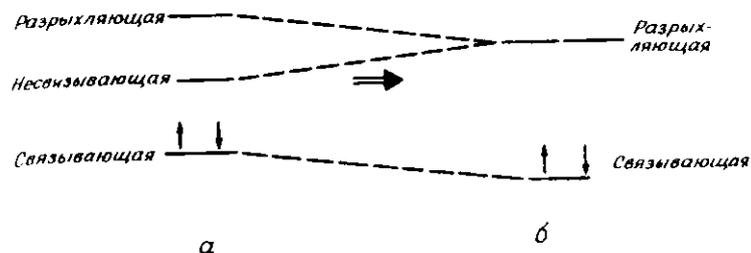
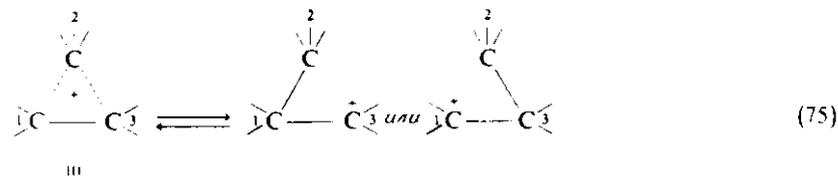
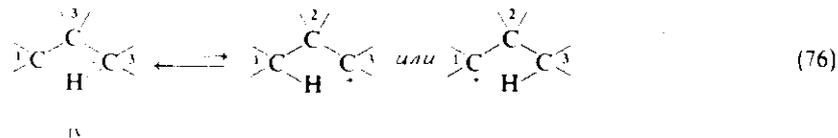


Рис. 1-9. Энергетические уровни, соответствующие открытой трехцентральной связи (а) и замкнутой трехцентральной связи (б).

трехэлектронную двухэлектронную делокализованную систему. Переходные состояния для сдвига алкильной группы (III), включающие 4 электрона и 5 орбиталей, могут расщепляться на состояния: 1) с локализованной связью с 2 электронами в сильно связывающей орбитали, 2) с высокоэнергетической пустой разрыхляющей орбиталью (2 орбитали, 2 электрона) и 3) с делокализованной трехорбитальной двухэлектронной системой. Трехцентровая система частично открыта (трехцентровая связь) и частично закрыта ( $\sigma$ -связь между двумя атомами углерода):



Аналогичным образом протонированное циклопропановое кольцо (IV, рис. 1-6) можно рассматривать как сочетание двух локализованных связей C-C (четыре орбитали и четыре электрона) и трехцентровая двухэлектронная делокализованная система из двух атомов углерода и протона):



Обе эти промежуточные частицы относятся к скелетной изомеризации, они сходны друг с другом по отношению к распределению электронов в делокализованном состоянии и представляют возможные переходные состояния.

**Карбоний-ионы на поверхностях.** Природа карбоний-ионов на поверхности не так ясна, как природа карбоний-ионов в растворах. Однако многочисленные данные о распределении продуктов в каталитических реакциях, катализируемых поверхностями твердых кислот, не оставляют серьезных сомнений в том, что механизм действия карбоний-ионов на поверхности в принципе такой же, как и в растворе. При образовании карбоний-ион оказывается связанным с анионом, становясь, таким образом, частью ионной пары. Такие реакции, как уже рассматривавшаяся изомеризация, включают сдвиг положительного заряда карбоний-иона по углеродной цепи. Этот сдвиг должен был бы способствовать возрастанию потенциальной энергии, если бы отрицательный заряд не компенсировался положительным. В растворах перемещения анионов осуществляются легко, поэтому разделение зарядов невелико. На поверхности движение заряда вдоль углеводородной цепи не может быть осуществлено с такой легкостью путем перемещения только аниона, поскольку он занимает жесткую позицию в решетке. Механизм, с помощью которого удается избежать значительных изменений заряда на поверхности, не ясен. Возможно, реакция идет на поверхностных центрах, имеющих такое строение, которое позволяет положительному заряду "перепрыгивать" от одного центра анионов к другому, отстоящему от первого на определенном расстоянии. Может быть и так, что строение углеводородной цепи на поверхности способствует осуществлению переноса заряда от одного углеродного центра к другому с преодолением умеренного энергетического барьера. В цеолите заряд может распределяться между анионами кислорода таким образом, что если поры имеют размеры молекул, то стенки пор могут окружать карбоний-ион подобно раствору.

Другое объяснение реакции, не вызывающей большого разделения заряда, основано на предположении, что карбоний-ионы могут в действительности быть не полностью сформированными, а вместо этого молекулы могут стать достаточно поляризованными, чтобы произошла необходимая перегруппировка до образования карбоний-иона. Это маловероятно в случае крекинга и родственных реакций, но перегруппировка подтверждается многочисленными экспериментальными данными в случае таких реакций, как элиминирование, катализируемых растворами, ферментами, поверхностями. Например, дегидратация спиртов или элиминирование HCl из алкилхлоридов ускоряются кислотами в растворах и на поверхности. При определенных условиях такие реакции элиминирования протекают с образованием карбоний-ионов в качестве промежуточных продуктов, но при других условиях они идут с образованием нейонных промежуточных частиц, поскольку катализатор более или менее одновре-

менно удаляет протон из молекулы реагента в одной позиции и поставляет протон и удаляет воду в соседней позиции.

Существует большой набор механизмов реакции, характеризующих степень изменения заряда на атоме углерода. Одним крайним случаем является карбоний-ионный механизм, а другим — механизм, включающий жестко поляризованную молекулу реагента, согласованный или синхронный механизм, включающий одновременный разрыв и образование связи, а также действие двух функций катализатора. Эти механизмы реакций можно изучать на достаточно сложных реагентах, чтобы стехиометрия реакции была обусловлена природой продукта. Пример такого согласованного механизма предложили Пайнс и Мэнэссен [28]. Он включает нейонный интермеднат, расположенный мостиком на двух противоположных стенках узкой поры в оксиде алюминия (рис. 1-10). Доминирующий продукт 1,9-окталин образуется в результате *транс*-элиминирования, а не под действием карбоний-иона. Этот пример чрезвычайно интересен тем, что показывает, как структура очень узких пор цеолитов, используемых в качестве катализаторов крекинга, способствует осуществлению этого механизма. Важно, что морденит — цеолит с особенно узкими порами, окружающими молекулу napодбие раствора, имеет свойства суперкислотности и сверхактивности как катализатор крекинга.

Было сформулировано положение, что активные центры на поверхности цеолита — катализатора крекинга — представляют собой сочетание люксовских кислотных центров (ион  $Al^{3+}$  с незаантой *p*-орбиталью) и бренстедовских кислотных центров (гидроксильных групп, доноров протонов), которые будут подробно обсуждаться ниже в настоящей главе. Уместно предположить, что крекинг может протекать на многофункциональном катализаторе, включающем эти центры с поверхностными анионами, причем механизм ре-

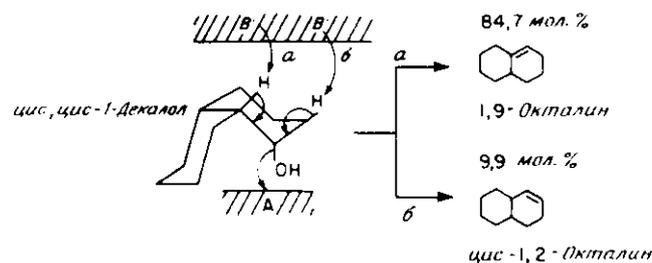


Рис. 1-10. Предполагаемый механизм дегидратации цис,цис-1-декапола на оксиде алюминия [28]. Схема реакции объясняет преобладание направления *a* — *транс*-элиминирования. *A* — кислотный центр; *B* — основной центр. [Copyright by Academic Press.]

акции будет согласованным. В настоящее время нет достаточной информации о том, чрезмерно ли упрощение, согласно которому реакции крекинга можно описать только как карбоний-ионные.

Подробное изложение химии каталитического крекинга. Крекинг чистых углеводородов. Теперь мы можем подробно рассмотреть реакции каталитического крекинга в свете вышеизложенных фактов: механизм реакции трактуется с позиций реакций с карбоний-ионами, хотя нельзя полностью исключить и другие возможные варианты.

Наблюдавшиеся скорости крекинга на алюмосиликатах имеют порядок от 0,01 до 0,5 крекированной молекулы на поверхностный центр в 1 с; Миллс и сотр. [29] приводили данные о скорости крекинга кумола — 0,2 молекулы крекируются на поверхностный центр в 1 с и 0,03 — 0,2 молекулы в 1 с в случае газойля при 425°С. Скорость крекинга связана со структурой углеводорода и с концентрацией адсорбированного углеводорода. На рис. 1-11 и в табл. 1-6 показано, как меняется крекирующая активность в зависимости от числа атомов углерода и структуры углеводорода на циркониево-алюмосиликатном катализаторе. Данные были полу-

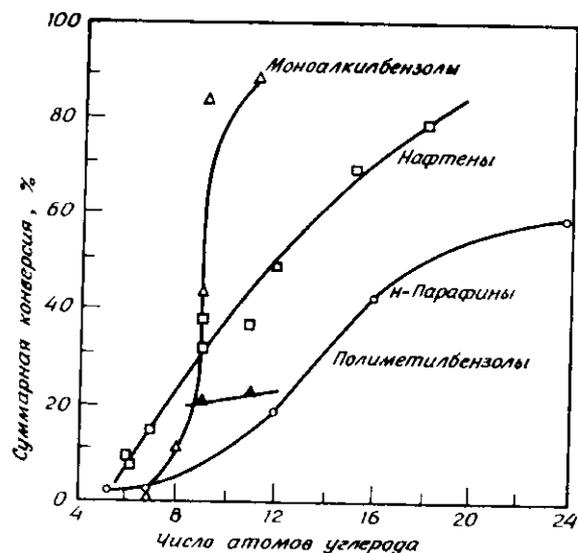


Рис. 1-11. Сравнение различных классов углеводородов в процессе каталитического крекинга. Условия реакции: катализатор  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ ; 500°С; 13,7 молей углеводородного сырья на 1 л катализатора в 1 ч; приведена суммарная активность за 1 ч работы, т.е. усредненная величина, так как катализатор в процессе работы дезактивируется [6]. [Copyright 1958 by Litton Educational Publishing Company.]

Таблица 1-6. Крекинг различных углеводородов<sup>a</sup> [6]

Углеводород	Число атомов углерода	Конверсия, %
n-Гептан	7	3
n-Додекан	12	18
n-Гексадекан	16	42
2,7-Диметилоктан	10	46
Декалин	10	44
Мезитилен	9	20
Изопропилбензол	9	84
Циклогексан	6	62
n-Гексадецен	16	90 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Условия реакции описаны в пояснении к рис. 1-11. [Copyright 1958 by Litton Educational Publishing Company.]

<sup>b</sup> Оценено по данным при 450°С.

чены при 500°С и скорости потока 14 молей углеводорода на 1 л катализатора в 1 ч [6].

Если вступающие в реакцию углеводороды имеют третичные атомы углерода, из которых могут образоваться стабильные третичные карбоний-ионы путем прямого отрыва гидрид-иона, то они крекируются быстро. Когда в боковой цепи имеется более трех атомов углерода, наличие ароматического кольца также приводит к относительно быстрому крекингу. Гринсфельдер и сотр. [10] подсчитали, что реакционная способность третичных атомов углерода в 10 раз больше, чем вторичных, и в 20 раз больше, чем первичных. Соответственно разветвленные парафины, например 2,7-диметилоктан, крекируются быстрее n-парафинов, например n-додекана, и нафтенов. Декалин крекируется быстрее, чем нормальные алканы (рис. 1-11). Скорости крекинга декалина и 2,7-диметилоктана примерно одинаковы, так как оба имеют третичные атомы углерода. Аналогичная реакционная способность наблюдалась и при использовании цеолитов, например REHX.

Крекинг  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  на цеолите REHX протекает в 20 раз быстрее, чем крекинг  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$  [30] (см. также рис. 1-11). Большое число вторичных атомов углерода у парафинов с более длинной цепью не может быть причиной более высоких скоростей реакции. Полученный результат можно объяснить более высокими концентрациями углеводородов на поверхности с увеличением длины цепи. Данные адсорбционного равновесия углеводородов на цеолите (и на инертном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подтверждают, что адсорбция возрастает с увеличением длины цепи.

Более высокая поверхностная концентрация углеводородов с длинной цепью, очевидно, соответствует более высокой скорости образования карбоний-ионов и, таким образом, большей скорости крекинга. Этот результат совпадает с предположением, что образование карбоний-иона — самая медленная стадия в последовательности поверхностно-катализируемых реакций. Так же как при изомеризации парафинов в растворе, катализируемой суперкислотами, переход гидрид-иона от парафина к алкильному карбоний-иону является стадией, определяющей скорость процесса [31].

Поскольку протонирование двойной связи обычно происходит быстро по сравнению с отрывом гидрид-иона, следует ожидать, что крекинг олефинов будет идти быстрее, чем крекинг парафинов при условии, что образование карбоний-ионов — самая медленная стадия. Это предположение было подтверждено экспериментально: олефины крекируются со скоростью на два порядка выше, чем парафины [10, 30]. Эти наблюдения, также как и те, которые показали зависимость реакционной способности от структуры углеводорода, подтверждают предположение о том, что образование карбоний-иона является наиболее медленной стадией каталитического крекинга.

Поскольку образование поверхностных карбоний-ионов из парафинов — затрудненная стадия, целесообразно рассмотреть ряд возможных механизмов:

1. Отрыв гидрид-иона от парафина люисовским кислотным центром на поверхности катализатора.
2. Протонирование парафина бренстедовским кислотным центром на поверхности по неклассическому карбоний-ионному пути с образованием водорода [реакция (69)]. Действительно, образование водорода при каталитическом крекинге наблюдается. Эта реакция может включать протондонорный центр, расположенный рядом с люисовским центром и поэтому имеющий особенно высокую кислотность (см. ниже).
3. Протонирование олефина; небольшие количества олефина могут образовываться в процессе термического крекинга при повышенных температурах, используемых при крекинге, или олефины могут присутствовать в качестве примесей в сырье, направляемом в реактор.

Роль олефинов в инициировании крекинга *n*-бутана при 230°C, катализируемого H-морденитом, была выявлена Вейсом [32] (рис. 1-12). Содержание олефинов в сырье, подаваемом в проточный реактор с катализатором, контролировалось температурой в пред-реакционной зоне, содержащей активный катализатор гидрогенизации олефинов. Конверсия *n*-бутана заметно возрастает с увеличением концентрации олефинов, и, таким образом, в данном случае протони-

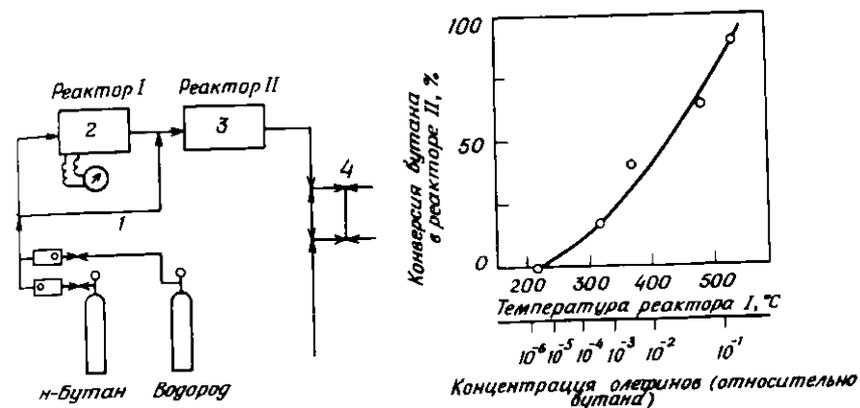


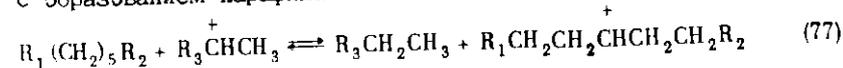
Рис. 1-12. Аппаратурная схема и график, показывающий роль олефинов в инициировании крекинга бутана [32]. [Copyright by the American Chemical Society.] 1 — байпас; 2 — Pt-катализатор; 3 — катализатор морденит; 4 — петля для отбора проб.

рование олефинов является наиболее важным механизмом инициирования.

Поскольку каталитический крекинг является цепной реакцией, то, когда карбоний-ионы уже образовались, медленной стадией активации парафина, вероятно, становится отрыв гидрид-иона карбоний-ионом. Данные, подтверждающие эту гипотезу, приводятся Олдриджем и сотр. [20]. Они наблюдали период индукции при крекинге *n*-гексана, катализируемом цеолитом LaX при 338°C в проточно-циркуляционном реакторе. Подразумевается, что период индукции длится в течение времени, необходимого для образования стабильной концентрации на поверхности карбоний-ионов из парафинов. Реакция становится гораздо более быстрой по истечении времени индукции.

Как уже отмечалось, после того как карбоний-ион образовался, крекинг протекает с расщеплением углеродной цепи по связи в β-положении относительно заряженного атома углерода, давая α-олефин и более мелкие первичные карбониевые ионы с последующей их быстротой перегруппировкой в более устойчивые вторичные карбониевые ионы. Каталитический крекинг длинноцепочечных парафинов дает высокие выходы углеводородов C<sub>3</sub> — C<sub>6</sub>, причем, как правило, максимум наблюдается у молекул с 4 атомами углерода.

Вместо того чтобы в дальнейшем расщепляться на все более мелкие фрагменты, карбоний-ион может способствовать переносу цепи с образованием парафина и нового карбоний-иона:



Такой перенос цепи часто наблюдается в условиях промышленного каталитического крекинга. Он увеличивает выход парафинов в  $C_5$ -фракции (бензин).

Примером применения изложенной карбоний-ионной теории крекинга может служить предварительный расчет распределения продуктов при крекинге *n*-гексадекана [6, 10]. Расчет распределения продуктов основывался на следующих предположениях:

1. Карбоний-ионы образуются из *n*-гексадекана в результате потери гидрид-иона из любого вторичного положения.

2. Вторичный карбоний-ион крекируется в положении  $\beta$  по отношению к заряженному атому углерода, образуя  $\alpha$ -олефин  $C_n H_{2n}$  и первичный карбоний-ион  $C_{16-n} H_{33-2n}$ . Все связи в  $\beta$ -положении крекируются с равной вероятностью, если при этом образуется фрагмент, меньший чем  $C_3$ . В таком случае крекинг не происходит.

3. Карбоний-ион изомеризуется в результате сдвига гидрид-иона давая вторичный карбоний-ион. Происходит статистическое распределение вторичных карбоний-ионов.\* Затем карбоний-ион снова подвергается крекингу.

4. Фрагмент, имеющий 6 и менее атомов углерода, при отрыве гидрид-иона превращается в парафин.

5. Олефины, образовавшиеся при крекинге, следуют далее обычной схеме превращения олефинов: половина олефинов  $C_7$  и выше протонируется и образует карбоний-ионы, которые крекируются согласно вышеизложенным правилам. Остальные олефины превращаются в парафины (как будет объяснено далее) и не крекируются.

На рис. 1-13 дано сравнение предсказанного выхода продуктов с наблюдавшимся при крекинге *n*-гексадекана на циркониево-алюмосиликатном катализаторе при 500°C. Наблюдается хорошее совпадение для продуктов, содержащих от 3 до 14 атомов углерода. Наибольшее расхождение заметно для продуктов, содержащих менее трех атомов углерода. При крекинге на 100 молей *n*-гексадекана образуются 12 молей водорода. Возможно, что это результат отрыва гидрид-иона катализатором, но, вероятнее, следствие реакции образования кокса. Аллюмосиликаты давали примерно такое же распределение продуктов [30, 33], в то время как распределение на  $MgO/SiO_2$  было другим, поскольку последний катализатор менее активен и вклад вторичных реакций крекинга меньше [33]. Распределение продуктов реакций, катализируемых водородзамещен-

\* В суперкислотах сдвиг гидрид-иона по цепи идет на несколько порядков быстрее, чем изомеризация. Таким образом, в растворах следует, по-видимому, ожидать статистического перераспределения карбоний-ионного центра. Однако это нельзя утверждать наверняка, так как из-за возможной необходимости разделения заряда на поверхности катализатора перераспределение может быть не таким уж быстрым.

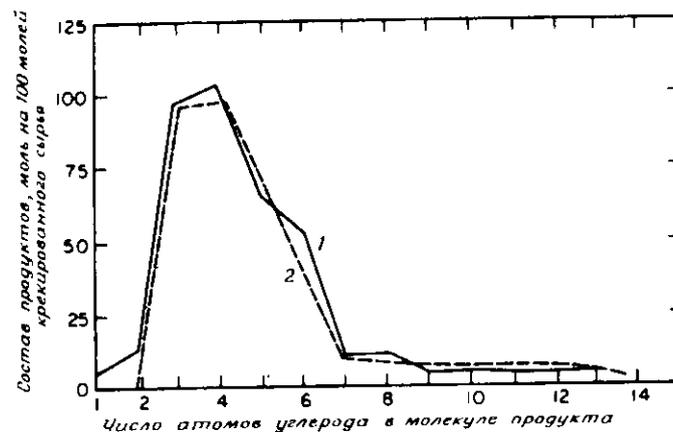


Рис. 1-13. Каталитический крекинг *n*-гексадекана. 1 — экспериментальные данные по составу продуктов при 24% конверсии в присутствии катализатора  $SiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3$  при 500°C и объемной скорости  $LHSV = 10$ ; 2 — распределение продуктов, рассчитанное по правилам, приведенным в тексте [6, 10]. [Copyright 1958 by Litton Educational Publishing Company.]

ными цеолитами с редкоземельными элементами, также было другим, но эти отличия можно объяснить, рассматривая вторичные реакции и более быстрое удаление карбоний-иона путем переноса гидрид-иона [30].

В условиях промышленного крекинга исходный неразветвленный парафин никогда не подвергается изомеризации в изопарафин. В отличие от него исходный *n*-олефин, например *n*-гексадецен [30, 34], при тех же условиях наполовину изомеризуется, наполовину крекируется. Можно предположить, что низкая скорость переноса гидрид-иона к третичному карбоний-иону, образовавшемуся из *n*-парафина, будет благоприятствовать крекингу, а не возврату молекул в газовую фазу в виде изомеризованного парафина. Однако при этом можно ожидать образования изомерных олефинов с тем же числом атомов углерода, что и у исходного парафина, поскольку карбоний-ионы быстро отдают протоны олефинам (по сравнению с изомеризацией олефинов).

Однако данные, которые смогли бы объяснить такую аномалию, не приводятся. Иное объяснение изомеризации олефинов было дано Нейсом [30]. Оно чрезвычайно привлекательно, особенно в отношении образования циклических углеводородов, но имеет и недостатки, вводя сложности, не являющиеся необходимыми, при обсуждении карбоний-ионных реакций. Согласно данной интерпретации, и *n*-гексадекан, и *n*-гексадецен претерпевают отщепление гидрид-иона с образованием карбоний-ионов. Предполагается, что проис-

ходит также и протонирование двойной связи, приводящее к образованию ожидаемых карбоний-ионов. Карбоний-ион, образовавшийся из *n*-гексадекана, и карбоний-ион, образовавшийся протонированием двойной связи в олефине, ведут себя одинаково. Единственной легко идущей реакцией является крекинг.

Карбоний-ион, образовавшийся из *n*-гексадекана отрывом гидрид-иона, является олефиновым карбоний-ионом. Он может самоалкилироваться, образуя циклическую структуру [см. рис. 1-14, реакции (52) и (53)]. Получающийся циклический карбоний-ион может участвовать в изомеризации, сопровождаемой реакцией β-расщепления с образованием изомеров гексадекана, или в других реакциях β-расщепления с образованием продуктов меньшей молекулярной массы. Присоединение к нему гидрид-иона дает цикличес-

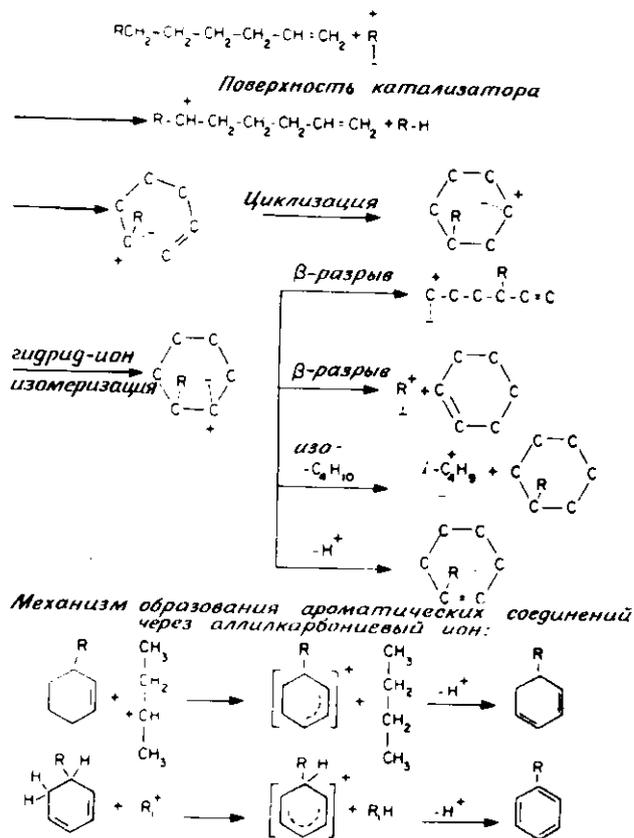


Рис. 1-14. Крекинг и изомеризация олефинов; возможные направления.

кий парафин, а потеря протона - циклоолефин. Протонирование изоолефина и отрыв гидрид-иона, отщепление гидрид-иона циклическим карбоний-ионом и другие реакции переноса водорода приводят к образованию изопарафинов. Циклоолефин может продолжать участвовать в реакциях отрыва гидрид-иона и протона, идущих через аллильные карбоний-ионы до образования ароматических углеводородов (рис. 1-14, табл. 1-7).

Таблица 1-7. Распределение продуктов крекинга углеводородов C<sub>12</sub> [30]<sup>a</sup>

	Углеводороды				
	<i>n</i> -Додекан	<i>n</i> -Додецен	Циклододекан	Додецилциклогексан	Додецилбензол
LHSV (см. разд. 1-4)	650	1300	1300	1300	650
Конверсия крекинга, %	9,0	14,8	8,71	19,9	16,0
Конверсия изомеризации, %	-	25,3	3,05 <sup>b</sup>	2,3 <sup>b</sup>	0,0
Константа скорости крекинга <i>k</i> , ч <sup>-1</sup>	500	1750	1020	1890	765
<i>C</i> на катализаторе, масс. %	1,3	7,9	0,8	1,2	1,0
Распределение продукта, мол. %					
C <sub>2</sub>	16,9	9,2	8,3	6,9	12,6
C <sub>3</sub>	31,0	17,7	20,7	16,4	26,4
C <sub>4</sub>	22,6	19,6	17,5	15,1	24,1
C <sub>5</sub>	17,6	18,2	16,5	15,9	18,6
C <sub>6</sub>	7,7	16,2	15,1	14,7	9,1
C <sub>7</sub>	3,4	12,3	13,9	13,4	4,7
C <sub>8</sub>	1,0	5,4	6,7	10,5	2,2
C <sub>9</sub>	-	1,4	1,0	7,1	2,3
C <sub>10</sub>	-	-	0,5	4,4	5,9
изо-C <sub>12</sub> или C <sub>11</sub>	-	-	-	2,8	9,8
C <sub>12</sub>	-	-	-	1,0	1,7
C <sub>13</sub>	-	-	-	0,4	2,5
C <sub>14</sub>	-	-	-	2,7	21,8
Бензол	-	-	-	-	6,0
Толуол	-	-	-	-	3,8
Ароматика C <sub>8</sub>	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> 428°C, катализатор REHX, время работы 2 мин. [Copyright by the American Chemical Society.]

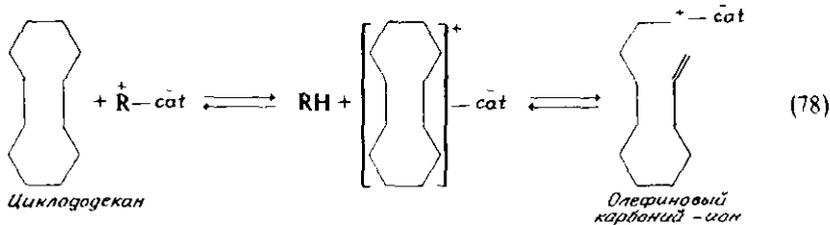
<sup>b</sup> изо-C<sub>12</sub> + *n*-C<sub>12</sub>.

<sup>c</sup> изо-C<sub>18</sub> + *n*-C<sub>15</sub>.

Нейс [30] обнаружил, что при крекинге *n*-гексадецена реакции фракции изомеров, содержащей от 6 до 14% циклопарафинов и 2% ароматики, совпадают с предполагаемыми реакциями олефиновых карбоний-ионов. Отношение олефин/парафин в этой фракции составляло приблизительно 1:1.

Было показано, что крекинг циклопарафинов дает такое же распределение продуктов, как и крекинг линейных олефинов. Например, распределение продуктов крекинга циклододекана показано в табл. 1-7, и оно примерно такое же, как и у *n*-додецена [30]. Распределение отличается от наблюдавшегося при крекинге линейных парафинов, и это дает основания предположить протекание реакций циклопарафинов и олефинов через общие интермедьаты.

Предложенный механизм включает образование олефинового карбоний-иона, который может участвовать в циклизации и крекинге, как и *n*-додецен:



**Крекинг газойля. Первичные реакции.** Рассмотренные соображения, связанные с механизмом крекинга в присутствии кислотных катализаторов, предполагают, что пропилен, бутены и олефины более высокой молекулярной массы вместе с парафинами, образовавшиеся в результате превращений карбоний-ионов, являются первичными продуктами крекинга. На рис. 1-15 - 1-18 показана зависимость выхода этих продуктов как функция конверсии газойля с высоким содержанием парафинов на неподвижном слое катализатора [35]. В сырье практически отсутствовали олефины и было менее 8 масс.% ароматических углеводородов, в основном монозамещенных.

Все данные о выходе продуктов, как показано на рис. 1-15, ложатся на прямые, которые могут быть экстраполированы к началу координат и имеют положительный тангенс угла наклона. Такая зависимость характерна для первичных продуктов крекинга. Эти данные являются усредненными по времени с учетом дезактивации катализатора. Точки, лежащие на огибающей кривой, охватывают данные, полученные при очень коротких временах контакта сырья с катализатором, и соответствуют истинному (оптимальному) выходу на относительно свежем катализаторе. Точки, лежащие ниже кривой, получены при большем времени контакта и соответствуют

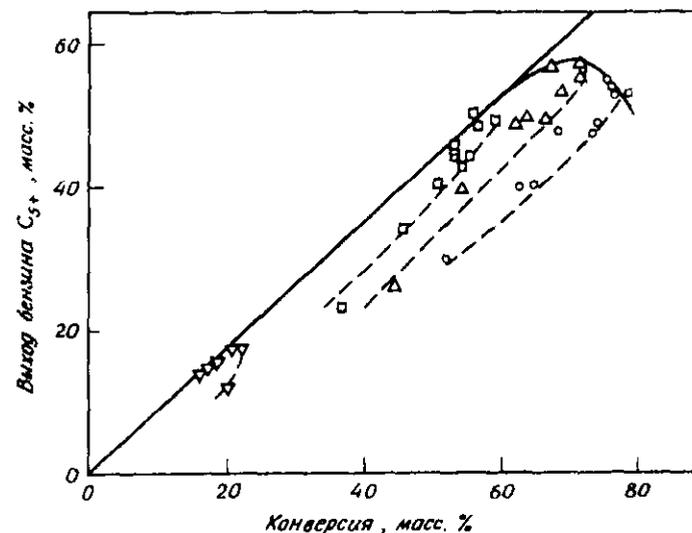


Рис. 1-15. Изменение селективности образования бензина при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем. Условия: температура 503°C, сырье - высокопарафинистый газойль; отношение катализатор/сырье:  $\circ$  0,25,  $\Delta$  0,05,  $\square$  0,01,  $\nabla$  0,0034 [35]. [Copyright by Academic Press.]

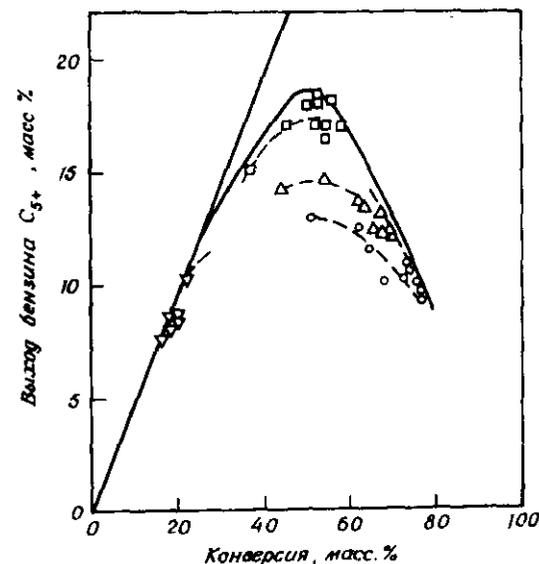


Рис. 1-16. Изменение селективности образования олефинов в бензине  $C_{5+}$  при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем. Условия: температура 503°C, сырье - высокопарафинистый газойль; отношение катализатор/сырье:  $\circ$  0,25,  $\Delta$  0,05,  $\square$  0,01,  $\nabla$  0,0034 [35]. [Copyright by Academic Press.] На ординате - выход олефиновой фракции  $C_{5+}$ -бензина.

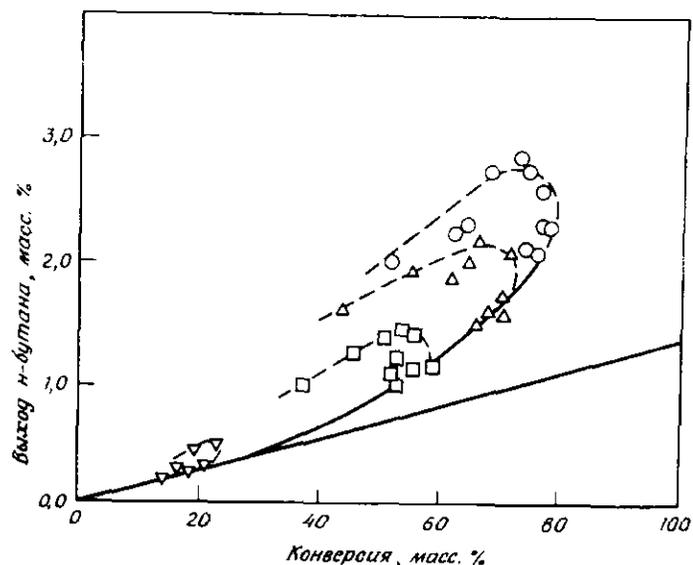


Рис. 1-17. Изменение селективности образования *n*-бутана при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем [35]. Условия те же, что на рис. 1-16. [Copyright by Academic Press.]

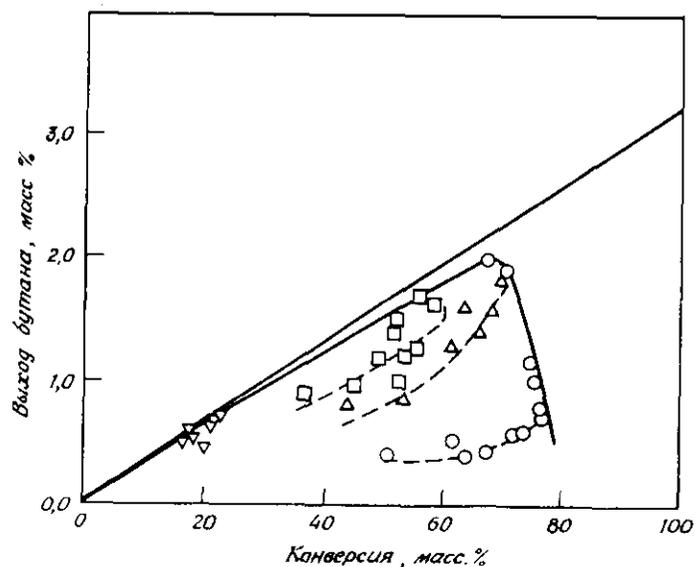


Рис. 1-18. Изменение селективности в образовании бутена при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем [35]. Условия те же, что на рис. 1-16. [Copyright by Academic Press.]

суммарному выходу в условиях значительной дезактивации катализатора.

Как уже упоминалось, первичными продуктами, содержащимися в бензиновой фракции ( $C_{3-}$ ), являются парафины и олефины: *n*-бутан, бутены и пропилен. При конверсии 70% и выше (рис. 1-15) парафины бензиновой фракции начинают заметно крекироваться дальше ("перекрекинг"), и поэтому наблюдается отклонение от оптимальной конверсии (точки лежат ниже прямой, проходящей через начало координат). В случае более высоко реакционноспособных олефинов такая же тенденция наблюдается уже при конверсии около 40% (рис. 1-16). Бутены, например, — неустойчивые первичные продукты реакции, поэтому они быстро подвергались дальнейшим вторичным реакциям. Пропилен ведет себя аналогично *n*-бутану (рис. 1-17), за исключением того, что его получается в 2,5 раза больше. На этом основании сделан вывод о том, что пропилен — стабильный олефин, который в заметной степени не превращается в другие продукты при высокой конверсии. Вторичные реакции крекинга, однако, дают дополнительное количество пропилена, и соответственно область оптимальной конверсии проходит выше линии, экстраполированной к началу координат так же, как и в случае *n*-бутана.

**Вторичные реакции.** Вторичные реакции, имеющие важное значение для каталитического крекинга, также идут с образованием карбоний-ионов. Образующиеся при крекинге  $\alpha$ -олефины протонируются и быстро изомеризуются [реакции (27) и (28)]. Карбоний-ион, образовавшийся из олефина, может отнять гидрид-ион у другой молекулы углеводорода, вызвав ее превращение в парафин. Такая реакция стабилизирует углеводородные продукты и предотвращает их дальнейший крекинг. Таким образом, это желательная форма переноса водорода.

Теоретически идеальные первичные реакции крекинга должны давать высокий выход олефинов: одну молекулу олефина на каждую элементарную реакцию крекинга. Обычно образуется примерно 3 моля продуктов на 1 моль углеводородов крекированного газойля. Согласно теории, это должно привести к соотношению олефинов к парафинам в продукте 2:1. Однако крекинг на алюмосиликате дает гораздо более низкий выход олефинов, а при крекинге на цеолитах могут получиться продукты, почти не содержащие олефинов. Этот недостаток олефинов объясняется быстрым переносом водорода: 1) от циклопарафинов и циклоолефинов, которые при этом превращаются в ароматические углеводороды (две последние реакции на рис. 1-14), 2) от олефинов, которые в результате дегидрогенизации и циклизации превращаются в циклоолефины [см. реакции (45 - 49) и рис. 1-14], 3) при дегидрогенизации ароматических

углеводородов и олефинов, протекающей с образованием кокса. Последние превращения могут происходить при многократном повторении реакции (55), сопровождаемой димеризацией, конденсацией и циклизацией.

При 500°C крекинг газойля обычно идет несколько быстрее, чем перенос водорода. При более низких температурах перенос водорода идет быстрее, в основном благодаря более высокой энергии активации крекинга. Поэтому понижение температуры крекинга приводит к сдвигу в распределении продуктов в сторону больших молекулярных масс, во-первых, из-за ускорения переноса гидрид-иона к карбоний-ионам, в результате чего они превращаются в парафиновые углеводороды до того, как происходит дальнейшее  $\beta$ -расщепление. Во-вторых, потому что перенос водорода к  $\alpha$ -олефинам протекает быстрее, чем их крекинг. Увеличение времени контакта создает дополнительное время для переноса водорода и приводит к снижению доли олефинов в продуктах крекинга.

Когда производство авиационного бензина только начиналось, был необходим продукт с высоким содержанием предельных углеводородов. Поэтому условия крекинга были относительно мягкими, а время контакта было больше, чем то, которое применяют, когда допустимо, чтобы конечный продукт содержал большее количество олефинов.

Перенос водорода не обязательно включает стадию дегидрогенизации, за которой следует стадия гидрогенизации. Например, нафтены, способные к дегидрогенизации, такие, как декалин, эффективны при насыщении олефинов, но не в условиях двухстадийного процесса. Подача только нафтена на катализатор крекинга вызывает образование лишь незначительного количества водорода. Подача олефина в смеси с молекулярным водородом либо азотом на катализатор дает один и тот же результат. Контакт же нафтена и олефина на катализаторе вызывает заметное увеличение образования парафинов. Ясно, что перенос водорода осуществляется непосредственно между нафтенами и олефинами; последние при этом превращаются в парафины.

Перенос водорода играет важную роль потому, что: 1) снижает количество олефинов в продуктах реакции, 2) существенно влияет на распределение продуктов по молекулярной массе и 3) способствует образованию кокса и дезактивации катализатора. Контроль за распределением по молекулярной массе ведется путем оканчания переноса карбоний-ионов с помощью гидрид-ионов от других молекул [реакция (77)], прежде чем карбоний-ионы претерпевают более глубокий крекинг с образованием короткоцепочечных фрагментов, и путем насыщения олефинов, прежде чем они подвергнутся дальнейшему крекингу. Оптимизация скоростей переноса водорода может привести к заметному увеличению выхода углеводородов

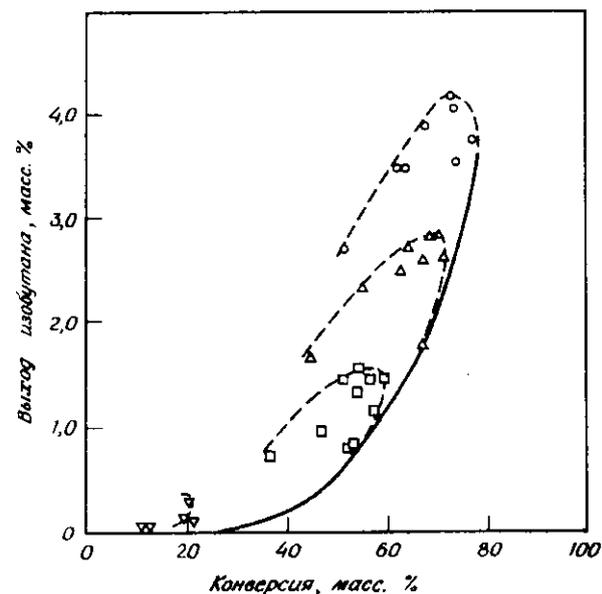


Рис. 1-19. Изменение селективности в образовании изобутана при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем [35]. Условия те же, что на рис. 1-18. [Copyright by Academic Press.]

бензиновой фракции. Изменение источника водорода, переносимого от предшественников кокса к нафтенам, может снизить закоксовывание и улучшить выход и качество бензина.

Данные Джона и Войцеховского [35] (рис. 1-19 - 1-21) показывают выход вторичных продуктов крекинга. Изобутан является стабильным вторичным продуктом, который, вероятно всего, образуется из бутенов в результате переноса водорода. Пропан образуется из пропилена или при крекинге фракции  $C_4$ , поскольку: 1) он появляется при таких же конверсиях выше 50%, как и метан; 2) оба продукта известны как продукты крекинга бутана и, возможно, бутена [25]. Перенос водорода и крекинг бутенов объясняют их исчезновение при высоких степенях конверсии (рис. 1-18). Этилен появляется при конверсии около 20% (рис. 1-21), этан - только при конверсии выше 50%. Наличие высокого уровня конверсии до появления метана, этана или пропана предполагает, что эти "третичные" продукты образовались или в результате насыщения олефинов, или крекингом цепей, имеющих на один или два атома углерода больше, чем у "третичного" продукта. Помимо реакции вторичного крекинга очень легкие олефины могут получаться и в результате реакции диспропорционирования олефинов. В литературе имеется мало информации об этих реакциях.

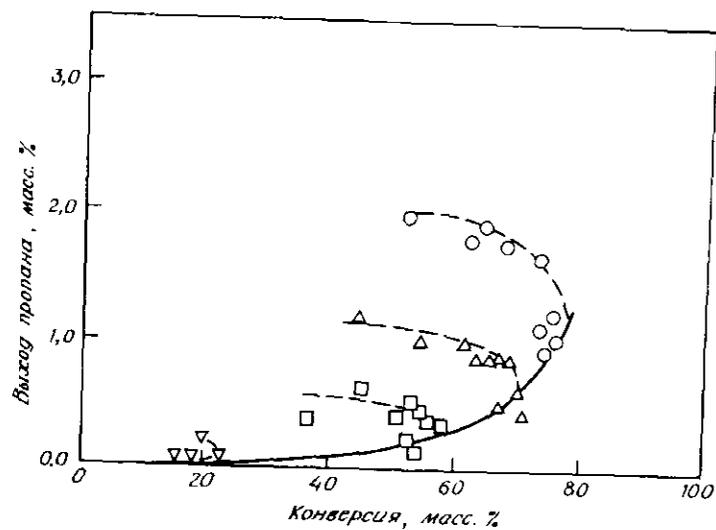


Рис. 1-20. Изменение селективности в образовании пропана при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем [35]. Условия те же, что на рис. 1-16. [Copyright by Academic Press.]

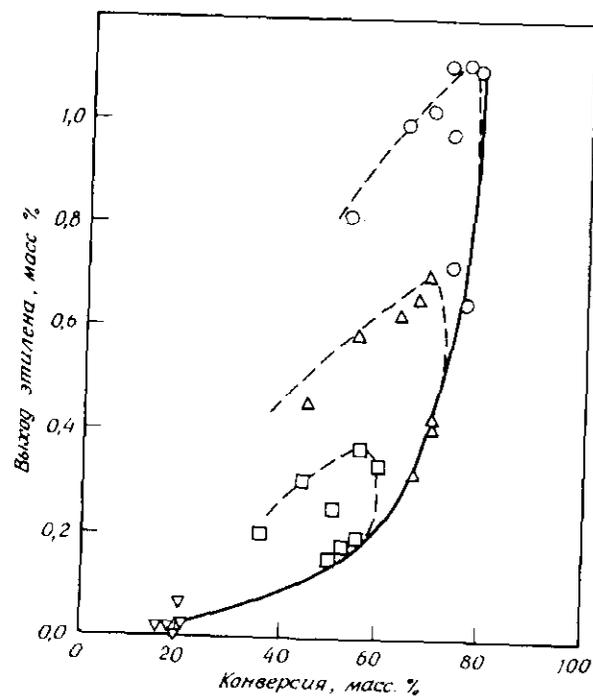


Рис. 1-21. Изменение селективности в образовании этилена при дезактивации катализатора в реакторе с неподвижным слоем [35]. Условия те же, что на рис. 1-16. [Copyright by Academic Press.]

Образование кокса. Образование кокса имеет двойное значение: с одной стороны, оно вызывает быструю дезактивацию катализатора, а, с другой стороны, выжигание кокса является источником тепла для эндотермических реакций крекинга. Кокс, кроме того, является источником водорода, стабилизирующего ценные продукты с низкой молекулярной массой. Чтобы поддержать суммарный баланс водорода в процессе крекинга, водород для насыщения олефинов должен поступать от углеводородов, превращающихся в ароматические соединения или кокс.

Наиболее вероятными реакциями образования кокса являются реакции (46) - (59), но они самые непонятные из всех реакций каталитического крекинга. Кокс имеет полиароматическую структуру конденсированных циклов типа структуры графита. Он образуется почти во всех каталитических процессах превращения углеводородов. Углеводороды с высокой степенью ненасыщенности и с высокой молекулярной массой хорошо адсорбируются на поверхности катализатора. Их присутствие на поверхности в высоких концентрациях, легкость протонирования, стабильность результирующего карбоний-иона лучше всего объясняют явные тенденции ароматических углеводородов к коксообразованию. У парафинов скорости крекинга и коксообразования возрастают с увеличением молекулярной массы реагентов. Для парафинов с определенным числом атомов углерода скорость коксообразования хорошо коррелирует с реакционной способностью [30]. Это предполагает, что скорость коксообразования может быть связана со скоростью образования олефинов и с общим водородным балансом системы.

Скорость коксообразования при превращении чисто олефинового сырья оказалась выше по сравнению со скоростью в случае чисто парафинового сырья (табл. 1-8), поскольку, вероятно, высокие концентрации олефинов преобладали в реакторе с неподвижным слоем катализатора при использовании такого сырья. Циклододекан давал меньше кокса, чем *n*-додекан (табл. 1-8); это указывает, что реакция конденсации олефинов, а не присутствие циклического карбоний-иона имеет первостепенное значение для образования кокса. Додecilциклогексан и додecilбензол давали примерно одинаковые количества кокса.

В табл. 1-8 приведены результаты исследований образования кокса для нескольких чистых углеводородов, а на рис. 1-22 показана степень коксообразования как функция степени конверсии при крекинге ряда чистых углеводородов. Данные табл. 1-8 приводят к выводу, что скорость коксообразования уменьшается в следующем порядке: бициклические ароматические углеводороды, моноциклические ароматические углеводороды, олефины, нафтыны, парафины. Данные, приведенные на рис. 1-22, показывают, что коксообразование увеличивается с увеличением степени конверсии;

Таблица 1-8. Отложение кокса на алюмосиликате при крекинге индивидуальных углеводородов<sup>а</sup> [36]

	Сырье						
	Декалин	Тетралин	<i>n</i> -Бутил-бензол	1-Метил-нафталин	2-Метил-дифенил	<i>n</i> -Гекса-декан	1-Гекса-децен
Время работы	32	28	32	30	34	60	60
Конверсия, масс. %	98	91	78	86	67	71	100
Распределение продуктов, масс. % относительно сырья							
Газ	9	11	22	3	5	51	65
Жидкие продукты (кроме сырья)	64	74	51	67	54	13	23
Кокс	25	6	5	16	8	7	12
Углерод на катализаторе, масс. %	7,80	1,72	1,20	4,50	2,77	2,39	4,64
Ароматические вещества кокса <sup>б</sup>	1,03	0,92	1,35	1,23	1,55	0,51	0,47

<sup>а</sup> Условия реакции: 445°C, 0,4 объема углеводорода на объем катализатора в 1 ч; 13% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 87% SiO<sub>2</sub>. [Copyright by the American Chemical Society.]

<sup>б</sup> Определено в тексте.

это позволяет предположить, что кокс - вторичный продукт крекинга *n*-гексадекана. Скорость образования кокса не настолько зависит от структуры молекулы, как это можно было бы предположить из данных табл. 1-8.

Степень ароматичности кокса, образующегося при крекинге различных чистых углеводородов, как показал Эберли с сотр. [36], определяется отношением интенсивностей характеристических полос поглощения C-H (3050 см<sup>-1</sup>) и CH<sub>2</sub> (2930 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектре (табл. 1-8). Кокс с высоким содержанием ароматических углеводородов получают из ароматического сырья, со средним - из нафтонов, с низким - из олефинов и парафинов. Эти результаты

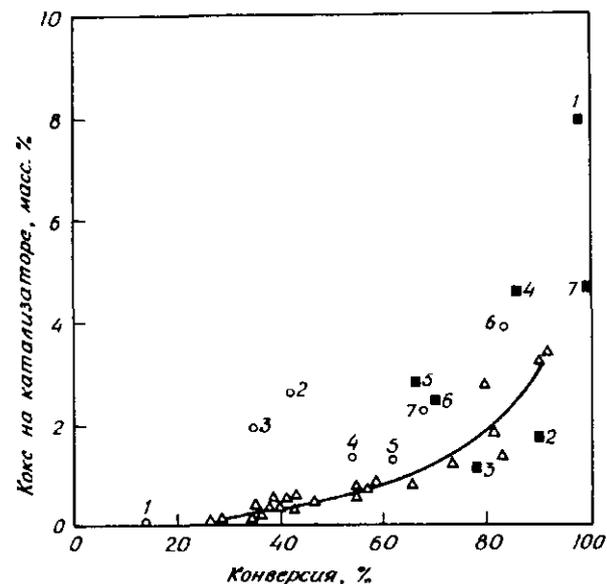


Рис. 1-22. Количество коксообразования при крекинге чистых углеводородов.

■ SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 445°C, объемная скорость (LHSV) равна 0,4 [36]. 1 - декалин, время работы 32 мин; 2 - тетралин, время работы 28 мин; 3 - *n*-бутиламин, время работы 32 мин; 4 - 1-метилнафталин, время работы 30 мин; 5 - 2-метилдифенил, время работы 34 мин; 6 - *n*-гексадецен, время работы 60 мин; 7 - *n*-гексадецен, время работы 60 мин.

△ SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500°C, время работы 60 мин [36]; ○ SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 550°C, время работы 80 мин [10]: 1 - *n*-гексан, 2 - *n*-октан, 3 - *n*-додекан, 4 - декалин (500°C), 5 - *n*-гексадецен (400°C), 6 - кумол (изопропилбензол), 7 - *n*-гексадекан.

наводят на мысль, что циклизация протекает медленно и что при отсутствии ароматики в исходном сырье полученный кокс - это высокомолекулярное аморфное отложение, непохожее на графит.

На рис. 1-23 показана концентрация кокса как функция положения катализатора в неподвижном слое реактора при крекинге *n*-гексадекана [36]. Профиль кривой перемещается к нижнему концу слоя при увеличении объемной скорости. Это подтверждает, что кокс - продукт вторичной реакции и образуется в результате превращений олефинов, выделяющихся при крекинге. На рис. 1-24 показано, что при крекинге парафинистого газойля кокс получается при вторичных реакциях олефинов, образовавшихся на первой стадии крекинга. В отсутствие ароматических углеводородов олефины необходимы для образования кокса и как его предшественники, и как акцепторы водорода [37, 38]. Если сырье содержит многоядерные ароматические углеводороды высокой молекулярной массы,

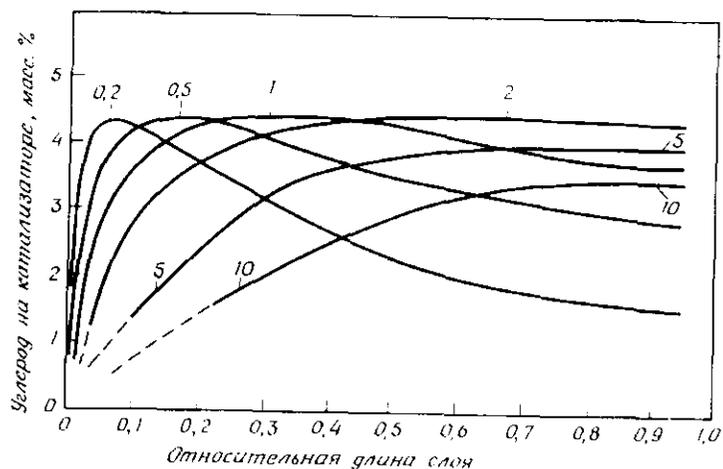


Рис. 1-23. Концентрационные профили углерода при крекинге *n*-гексадекана в реакторе с неподвижным слоем при различных объёмных скоростях. Катализатор 13%  $Al_2O_3$  — 87%  $SiO_2$ ; 500°C, время цикла 60 мин; числа на кривых показывают объёмную часовую скорость (*LHSV*) [36].

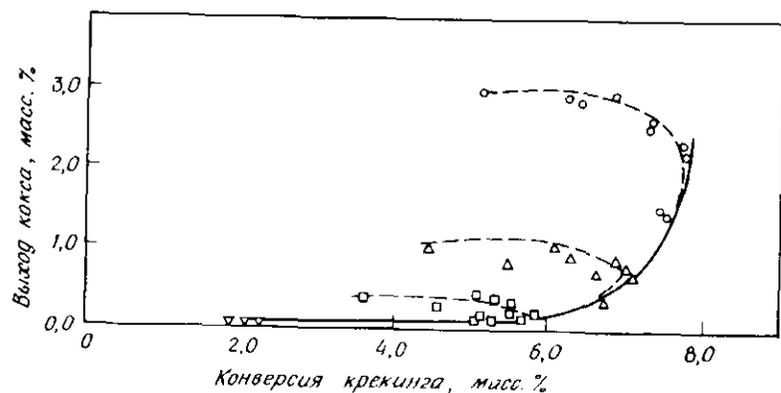


Рис. 1-24. Образование кокса при крекинге газойля [35]. Условия те же, что на рис. 1-16. [Copyright by Academic Press.]

образование кокса может идти как первичная реакция (реакции (54 — 59)). Уэлли и Роллмен [36а] показали, что при крекинге сырья, содержащего гексан и ароматику, на цеолите  $\gamma$  или мордените образованию кокса в большей степени способствовали ароматические углеводороды, а не парафины и что алкилирование ароматических углеводородов является первоначальным этапом в

образовании кокса. Это показывает важность взаимодействия различных компонентов при образовании кокса.

Приведенные результаты о коксообразовании в процессе каталитического крекинга позволяют сделать следующие выводы:

1. Скорость образования кокса возрастает с увеличением кислотности катализатора и основных свойств углеводородных реагентов, т.е. с увеличением легкости образования и стабильности карбоний-иона.

2. Скорость образования кокса возрастает с увеличением плотности кислотных центров катализатора. Реакции (54 — 59) объясняют перенос водорода от растущих частиц кокса к олефинам и требуют близости двух кислотных центров, одного на многоядерной ароматике и другого на карбоний-ионе. Скорость коксообразования на алюмосиликате возрастает при увеличении содержания  $Al_2O_3$ , т.е. при повышении плотности кислотных центров [6]. Предварительная обработка цеолита, уменьшающая силу кислотных центров и их плотность, также ведет к уменьшению скорости образования кокса [39, 40].

3. Исследования чистых компонентов могут натолкнуть на неверную мысль о том, что при образовании кокса необходимы источник водорода (предшественники кокса) и ловушка водорода (олефин). Смешанное сырье, содержащее небольшие количества многоядерной ароматики и олефины, может дать больше кокса, чем отдельные компоненты этой смеси.

#### 1-2.1.4. Краткие выводы о химии каталитического крекинга

Образование и свойства карбоний-ионов определяют главные черты каталитического крекинга и объясняют различия в распределении продуктов термического и каталитического крекинга. Однако иногда в обсуждении необходимо привлечь некоторые детали, которые не следуют с очевидностью из химии карбоний-ионов, а были получены при исследовании низкотемпературных реакций в растворах суперкислот. Расширенная теория карбоний-ионов объясняет подробности крекинга парафинов, включая циклизацию в нафтену, дегидрогенизацию с образованием ароматических углеводородов, перенос водорода между продуктами, коксом и его предшественниками. Исходя из наших представлений о химии карбоний-ионов и результатов крекинга парафинистого газойля, полученных Джоном и Войцеховским [35], мы можем теперь написать улучшенное по сравнению с (1) уравнение реакции. Детализированная суммарная реакция показана на рис. 1-25.

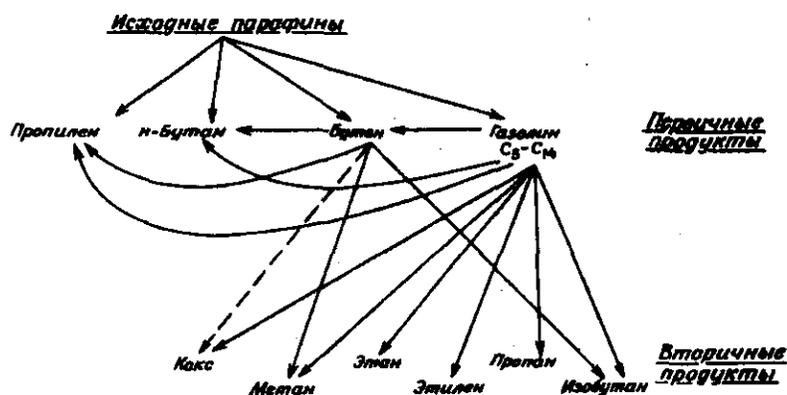


Рис. 1-25. Схема реакций, протекающих при крекинге парафинов.

## 1-2.2. КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

### 1-2.2.1. Введение

В рассмотренных ранее аспектах химии крекинга роль катализатора не обсуждалась. Для получения полной картины о механизме крекинга необходимо рассмотреть свойства поверхности катализатора. В настоящем разделе рассмотрены структуры катализаторов крекинга и их влияние на реакции крекинга. Обсуждение начинается со сведений об относительно хорошо известных объемных свойствах твердых структур, о структуре поверхности и отдельных деталях химии поверхности в той мере, в какой они влияют на реакции крекинга. Такой подход к обсуждению структуры катализаторов будет использован в остальных главах.

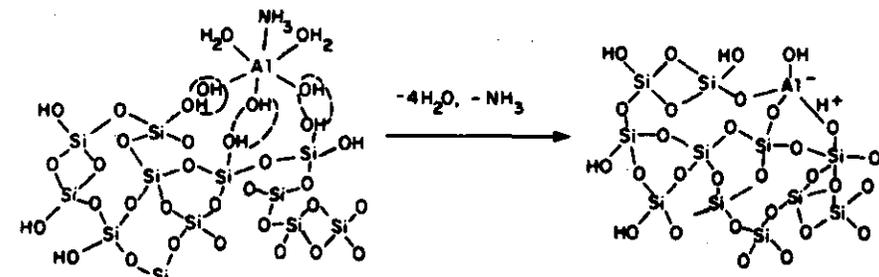
### 1-2.2.2. Аморфные катализаторы

**Подготовка и общие свойства.** Ни силикагель, ни оксид алюминия, ни механическая смесь этих двух оксидов в сухом состоянии не являются активными катализаторами крекинга. Эту роль может выполнить только соосажденная смесь силикагеля и оксида алюминия с преобладанием силикагеля. Введение даже небольших концентраций оксида алюминия в силикагель приводит к образованию поверхностных центров, катализирующих реакции крекинга. Как это следует из всего ранее сказанного, часть этих центров должны быть кислотными центрами Бренстеда и (или) Льюиса.

Один из методов приготовления  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [40, 41] заключается в приготовлении пористого гидрогеля оксида кремния подкисленным разбавленным водным раствором силиката натрия; через некоторое время оксид кремния в растворе подвергается значительной полимеризации и образуется гидрогель. Гидрогель представляет собой связанные агрегаты, состоящие из первичных сферических частиц диаметром 30 – 50 Å. Первичные частицы состоят из трехмерной решетки взаимосвязанных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , причем каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. На поверхности частиц расположены гидроксильные группы в виде силинольных групп  $\text{Si-OH}$ , причем первичные частицы могут быть связаны между собой мостиковыми связями  $\text{Si-O-Si}$ . Система пор обезвоженного гидрогеля возникает благодаря наличию пустот между агрегированными первичными частицами, их поверхность создает большую общую площадь поверхности ( $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Такой образец не обладает каталитической активностью при крекинге.

После образования геля кремневой кислоты в раствор добавляют соль алюминия, а затем подвергают ее гидролизу, чтобы 6-координированные ионы алюминия вступили в реакцию с поверхностью первичных частиц из оксида кремния. Реакция включает конденсацию гидроксида алюминия и поверхностных  $\text{OH}$ -групп силикагеля с аллированием воды. При избытке силикагеля и низком pH (3,0) создаются условия, благоприятные для образования преимущественно связи  $\text{Al-O-Si}$ , а не  $\text{Al-O-Al}$ . Схема реакции показана на рис. 1-26. В результате этого процесса ионы алюминия включаются в поверхность частиц силикагеля.

Физическая структура алюмосиликата сходна со структурой силикагеля, получающегося при высушивании и прокаливании геля кремневой кислоты. Первичные частицы алюмосиликата диаметром 30 – 50 Å образуют соединения (агрегаты), имеющие неправильную форму с диаметром от 0,05 до 3 мкм [42]. Эти соединения фор-

Рис. 1-26. Взаимодействие гидроксида алюминия с поверхностью первичной частицы гидрогеля  $\text{SiO}_2$ .

мируются в таблетки или гранулы, что удобно для промышленного использования. Полученные таким способом алюмосиликаты рентгеноаморфны, что согласуется с малым размером и сферической формой первичных частиц. В этом отношении силикагель и алюмосиликат отличаются от оксида алюминия, который состоит из более крупных первичных кристаллитов и обладает определенной структурой. Площадь поверхности алюмосиликата колеблется от 200 до 600 м<sup>2</sup>/г, что обусловлено непосредственно малым размером первичных частиц.

**Химические свойства.** Свойства OH-групп поверхности первичных частиц силикагеля и оксида алюминия варьируют от слабокислотных до спиртовых и не проявляют активности в реакциях крекинга. Введение трехвалентных ионов алюминия в поверхность силикагеля приводит к появлению крекирующей активности и к образованию поверхностных групп OH, проявляющих сильную брэнстедовскую кислотность. Протонная кислотность, очевидно, обусловлена диссоциативной адсорбцией H<sub>2</sub>O на ионе алюминия. Это объясняется смещением протона к кислороду, связанному с катионом кремния (рис. 1-27). Высокая электрофильность алюминия объясняется асимметрией его расположения на поверхности, где он окружен четырехвалентными катионами кремния. Асимметрия окружения приводит к понижению электронной плотности на ионе алюминия, благодаря чему он приобретает избыточный положительный заряд и, следовательно, возможность удерживать гидроксильную группу, образуемую при отщеплении от воды протона (рис. 1-26 и 1-27). Образующаяся группа SiOOHAl сильно поляризована вследствие асимметрии окружения, что и обуславливает ее сильную брэнстедовскую кислотность.

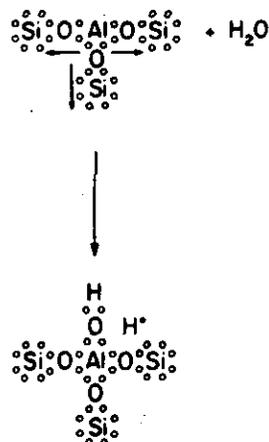


Рис. 1-27. Образование брэнстедовского кислотного центра на алюмосиликате.

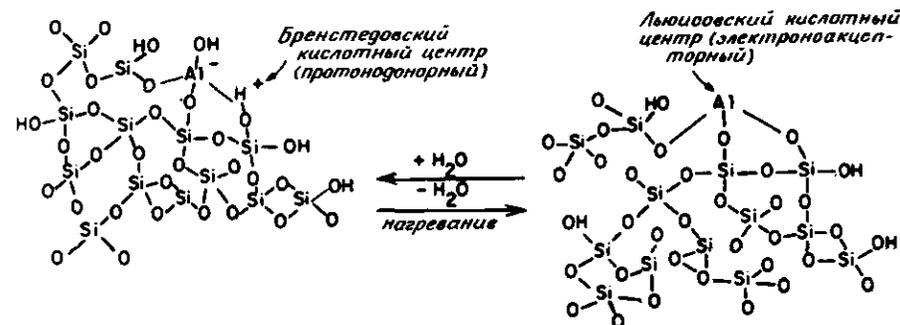


Рис. 1-28. Конверсия брэнстедовского кислотного центра в льюисовский при дегидратации алюмосиликата.

При дегидратации поверхности алюмосиликатов нагреванием до высокой температуры происходит удаление воды с брэнстедовского кислотного центра. При этом открывается ион алюминия, обладающий свойством акцептировать пару электронов, и образуется кислотный центр Льюиса (рис. 1-28). Дегидратированная поверхность может проявлять брэнстедовскую кислотность, льюисовскую кислотность либо ту и другую в зависимости от условий предварительной обработки.

Обычно алюмосиликатный катализатор содержит от 10 до 12% оксида алюминия, но сильная кислотность возникает уже при значительно более низких концентрациях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти концентрации соответствуют лишь частичному покрытию поверхности элементарных частиц силикагеля оксидом алюминия. Однако более высокие концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как правило, нежелательны, поскольку Al-O-Al может уменьшить кислотность. Так, по данным [43], брэнстедовская кислотность уменьшается при содержании оксида алюминия более 20%.

В настоящее время нет достаточно полных данных о симметрии поверхности и каталитически активных центров крекинга главным образом потому, что недостаточно изучена объемная структура аморфных твердых веществ, таких, как алюмосиликаты, не говоря уже об их поверхности.

### 1-2.2.3. Кристаллические катализаторы (цеолиты)

**Введение.** Уникальные свойства цеолитных катализаторов среди многих промышленных оксидных катализаторов крекинга связаны с их кристаллическостью. Их объемное строение хорошо известно благодаря рентгеноспектральным исследованиям.

Известны 34 природных цеолита и около 100 синтетических, не имеющих аналогов в природе [44, 45]. Их этого большого

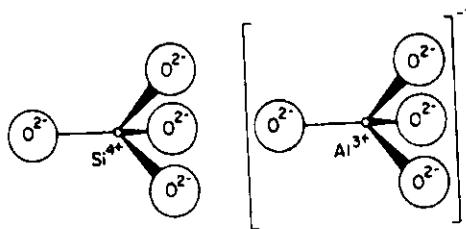


Рис. 1-29. Первичные блоки структуры цеолита.

числа только несколько цеолитов используются в промышленности. В основном это синтетические цеолиты и синтетические аналоги природных цеолитов.

Основным строительным блоком всех цеолитов является тетраэдр из четырех анионов кислорода, окружающий меньший ион кремния или алюминия (рис. 1-29). Эти тетраэдры сгруппированы таким образом, что каждый из четырех анионов кислорода входит в состав другого тетраэдра. Кристаллическая решетка развернута в трех измерениях, что объясняет степень окисления 2 для каждого иона кислорода.

Каждый ион кремния имеет заряд +4, сбалансированный четырьмя ионами кислорода в вершинах тетраэдра. Таким образом, кремнийсодержащие тетраэдры электрически нейтральны. Каждый тетраэдр, содержащий алюминий, имеет остаточный заряд -1, поскольку трехвалентный ион алюминия связан с четырьмя анионами кислорода. Поэтому каждый тетраэдр, содержащий алюминий, требует заряд +1 от катиона, входящего в структуру, чтобы оставаться электронейтральным. Это обычно натриевые катионы цеолита, полученные в ходе приготовления катализатора. Но их легко можно заменить путем ионного обмена. Ионный обмен является самым прямым и полезным способом изменения свойств цеолита.

Кремний- и алюминийсодержащие тетраэдры объединяются в более сложные вторичные блоки, из которых строится структура кристалла цеолита. Эти тетраэдры геометрически сгруппированы так, что связи Al-O-Al исключаются [46]. Формула элементарной ячейки обычно изображается как  $M_{j/n}(AlO_2)_y(SiO_2)_z \cdot zH_2O$ , где  $M$  - катионы, которые можно заменить, а  $j$ ,  $y$ ,  $z$  и  $n$  - целые числа. Валентность, соответствующая степени окисления катиона, обозначается  $n$ .

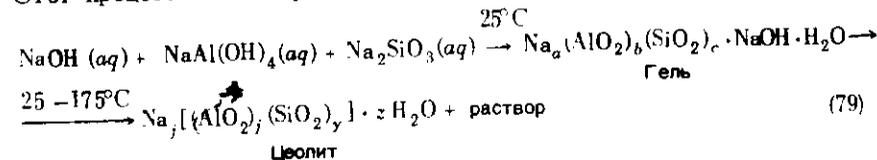
Тетраэдры расположены так, что цеолиты имеют открытые участки структуры. Это и создает систему пор с высокой площадью поверхности. Площадь поверхности цеолитов отличается от площади поверхности алюмосиликатов, аморфных твердых веществ, тем, что это часть твердого кристалла, а не область окончания первичных частиц твердого вещества. Таким образом, химия поверхности цеолита однозначно определяется свойствами твердого кристалла,

что дает большие преимущества при исследовании каталитических свойств.

Структура пор различных цеолитов различна. Для всех цеолитов размер пор определяется диаметром отверстия, образованного 4-, 6-, 8-, 10- или 12-членными кольцами атомов кислорода, что соответствует 2,6, 3,6, 4,2, 6,3 и 7,4 Å [44, 45]. Некоторое искажение или растянутость кислородного кольца, а также присутствие катионов вблизи или внутри него могут уменьшать эффективные размеры входного окна, а само окно может иметь эллиптическую форму.

В промышленности в качестве катализаторов применяются цеолиты только с 8- и 12-членными кислородными кольцами. Цеолиты с меньшим входным отверстием накладываются неприемлемые ограничения на размер адсорбированных молекул. Для промышленных процессов очень важны цеолиты А, X, Y, эрионит и синтетический морденит. Цеолиты X и Y, эрионит и морденит особенно важны как катализаторы крекинга и сопутствующих реакций. Строению цеолитов X, Y и морденита посвящен следующий раздел.

**Синтез.** Цеолиты получают в мягких гидротермальных условиях. Природа полученного цеолита определяется условиями синтеза, т.е. концентрацией реагентов, pH, временем, температурой, природой и концентрацией добавляемых промоторов. Многие из образующихся промежуточных фаз являются метастабильными. Со временем они переходят в другие, более устойчивые фазы цеолитов или других минералов. Обычно используемыми реагентами являются алюминат натрия, силикат натрия, кремневая кислота, гидроксид натрия, причем последний используется главным образом для контроля pH. В ходе реакции сначала образуется гель алюмосиликата, который затем кристаллизуется в строго контролируемых условиях, соответствующих образованию желаемой цеолитной фазы. Этот процесс можно представить следующей схемой:



Полученный цеолит необходимо через определенное время отделить от маточного раствора и тщательно промыть для удаления из пор силиката натрия. Правильно отмывтый цеолит должен иметь отношение Na/Al, равное 1,00. В табл. 1-9 приведены типичные условия синтеза нескольких наиболее важных цеолитов.

Таблица 1-9. Условия синтеза цеолитов [45]

Тип цеолита	Состав <sup>a</sup> , моль/моль Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Температура, °C	Время, ч	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			
A	2	2	35	100	2 - 4	2
X	3,6	3	144	100	7	2,5 (2,0 - 3,0)
Y	8	20	320	100	7	5,0 (3,0 - 6,0)
Морденит (крупнопористый)	6,3	27	61	100	168	9 - 12

<sup>a</sup> NaOH используется для регулирования pH; его количество неспецифично.

Структуры цеолитов X и Y. Рентгеноструктурные исследования цеолитов типа X и Y и природного фожазита обнаружили их топологическое сходство [47 - 49]. Они отличаются отношением оксида кремния к оксиду алюминия и, следовательно, параметрами кристаллической решетки. Отклонение составляет ~2% в пределах допустимых отношений Si/Al [50]. Имеются некоторые различия и в таких характеристиках, как состав катионов, место локализации катионов, их обменная способность, термическая устойчивость, адсорбционная способность и каталитические свойства [51]. Типичная формула элементарной ячейки соответствует  $Na_j[(AlO_2)_j \cdot (SiO_2)_{192-j}] \cdot zH_2O$ , где  $z = 260$ , лежит в пределах 48 - 76 (обычно 57) для цеолита Y и 77 - 96 (обычно 85) для X [51, 52].

В цеолитах X, Y и фожазите тетраэдры оксидов кремния и алюминия соединяются, образуя кубоктаэдр, как показано на рис. 1-30.

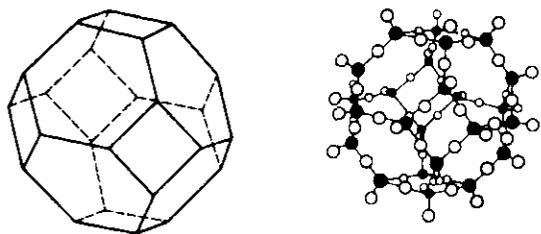


Рис. 1-30. Структура содалитовой ячейки. Слева показан общий вид усеченного октаэдра, справа - расположение отдельных атомов (○ кислород, ● алюминий или кремний); на общем виде линии соответствуют анионам кислорода, точки пересечения - ионам кремния или алюминия.

Эта ячейка, которую называют *содалитовой ячейкой* или *усеченным октаэдром*, содержит 24 тетраэдра оксида кремния и оксида алюминия. Содалитовая ячейка является вторичным строительным блоком для ряда цеолитов, в том числе содалита, цеолита A, цеолитов X и Y и фожазита. Молекулы могут проникать в эти ячейки через шестичленные кислородные окна, имеющие свободный диаметр 2,6 Å; внутренний сферический объем ячейки имеет свободный диаметр 6,6 Å. Поскольку диаметр пор мал, внутрь содалитовой ячейки могут попасть только небольшие молекулы, например, воды, гелия, водорода или небольшие ионы.

Если усеченные октаэдры соединены так, что каждое четырехчленное кольцо образуется с участием двух октаэдров, то получается содалитовая ячейка, приведенная на рис. 1-31. Максимальный свободный диаметр входного окна такого содалита составляет лишь 2,6 Å, и содалит может адсорбировать только небольшие молекулы при относительно высоких температурах.

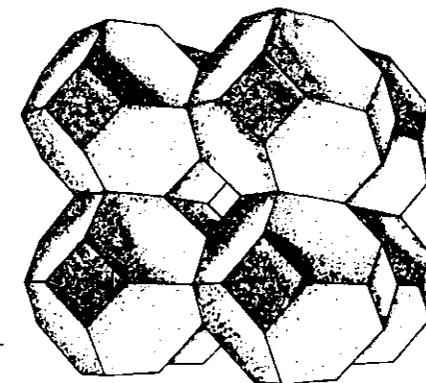


Рис. 1-31. Размещение усеченных октаэдров в содалите.

Когда усеченный октаэдр связан мостиковыми атомами кислорода между четырехчленными кольцами, образуется цеолит A (рис. 1-32). Вход в пору цеолита A определяется восьмичленным кислородным кольцом, которое имеет свободный диаметр 4,2 Å. Полость, образованную восемью ячейками содалита, можно представить как сферу со свободным диаметром 11,4 Å. Имеются две трехмерные структуры пор: одна включает взаимосвязанные большие полости с минимальным размером входного окна 4,2 Å; другая состоит из содалитовых ячеек, чередующихся с большими полостями и имеющих диаметр входного окна 2,6 Å.

Элементарная ячейка цеолитов типа фожазита - куб - имеет размер 25 Å и содержит 192 тетраэдра оксида кремния и оксида алюминия. Размер элементарной ячейки меняется в зависимости от отношения Si/Al (рис. 1-33). Каждая содалитовая ячейка связана

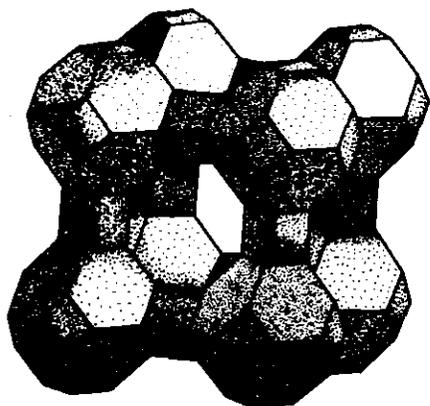


Рис. 1-32. Размещение усеченных октаэдров в цеолите А.

с четырьмя другими ячейками содалита шестью мостиковыми ионами кислорода, соединяющими гексагональные поверхности двух ячеек (рис. 1-34). Усеченные октаэдры связаны друг с другом как атомы углерода в алмазе. Каждый кислородный мостик принадлежит гексагональной призме и может рассматриваться как еще одна вторичная единица. Эти структуры образуют сорбционную полость, окруженную 10 содалитовыми ячейками и достаточно большую, чтобы образовать сферу диаметром 12 Å. Выход в нее ограничен 6 содалитовыми ячейками, образующими 12-членное кислородное кольцо со свободным диаметром 7,4 Å [46]. Каждая полость связана еще с четырьмя, а каждая из четырех – с тремя дополнительными. В результате образуется чрезвычайно разветвленная структура пор.

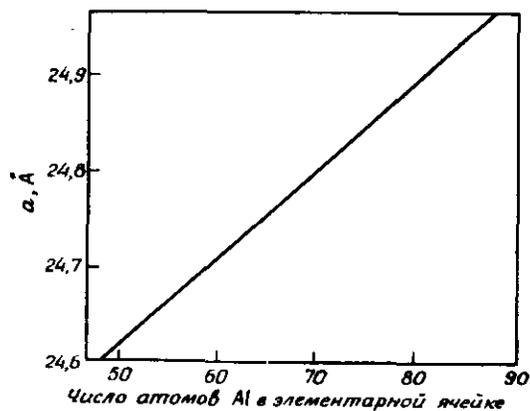


Рис. 1-33. Экспериментальная корреляция параметров элементарной ячейки соответствует ее длине в направлении  $a$  [45]. [Copyright 1974 by John Wiley and Sons, Inc.]

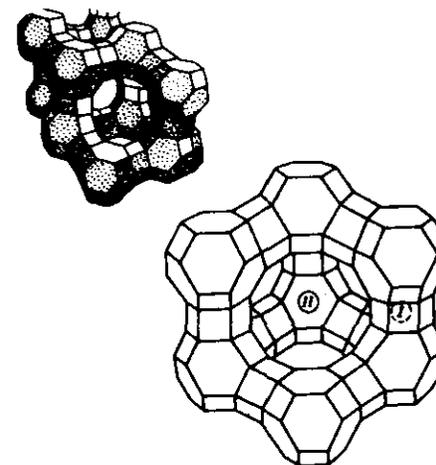


Рис. 1-34. Структура фужазита. Ионы кремния и алюминия расположены в вершинах, а ионы кислорода – вблизи ребер. I и II – типы центров; в середине – большая полость.

Такая структура цеолита является наиболее "открытой" из всех известных, она имеет ~51% незаполненного пространства, включая содалитовые ячейки. Большие полости занимают 45% объема ячеек. Основная система пор имеет три измерения. Она достаточно велика, чтобы пропускать большие молекулы, например нафталин и фторированные углеводороды. Внутри этой пористой структуры находятся каталитически активные места, ответственные за многие каталитические реакции. Существует и вторичная пористая структура, включающая содалитовые ячейки, как, например, в цеолите А, но диаметр входного окна этих пор слишком мал, чтобы пропустить большинство молекул, представляющих интерес для катализа. Вследствие тонкопористой структуры цеолитов X и Y (диаметр входного окна 7,4 Å) в ходе каталитической реакции следует ожидать затруднений в транспорте реагентов, связанных с встречной диффузией продуктов реакции. Этот вопрос обсуждается ниже.

Положение катионов в цеолитах X и Y. Структуру цеолита можно рассматривать как большую матрицу анионов кислорода, поскольку небольшие катионы алюминия и кремния эффективно экранированы от взаимодействия с адсорбатами окружающими их анионами кислорода, образующими тетраэдры. Такая структура носит эффективный заряд, эквивалентный числу тетраэдров оксида алюминия на единичную ячейку. Предполагается, что заряд частично делокализован по всей структуре, однако степень делокализации неизвестна. Этот

заряд нейтрализуется зарядом катионов натрия, изначально присутствующих в структуре цеолита. Например, в цеолите Y, содержащем ионы натрия ( $\text{NaY}$ ), в зависимости от соотношения  $\text{Si}/\text{Al}$  содержится около 57 катионов натрия на элементарную ячейку. Эти катионы легко замещаются другими ионами, имеющими заряд +1, +2 или +3.

Положения катионов в структуре цеолитов точно определены. Существует несколько возможных мест локализации катионов, которые заполняются присутствующими катионами в различной степени, в соответствии с предпочтительной координацией с кислородом [52 – 55]. Эти катионы даже в дегидратированной форме цеолита часто оказываются координационно-ненасыщенными и создают внутри поры цеолита свою микрохимию, зависящую от заряда, электронной структуры и окружения.

В цеолитах X и Y можно четко выделить четыре типа мест расположения катионов (рис. 1-35 и 1-36). Место типа I находится в центре гексагональной призмы, образованной шестичленными кислородными окнами. В элементарной ячейке их 16. Место типа I' расположено симметрично месту I за плоскостью шести-

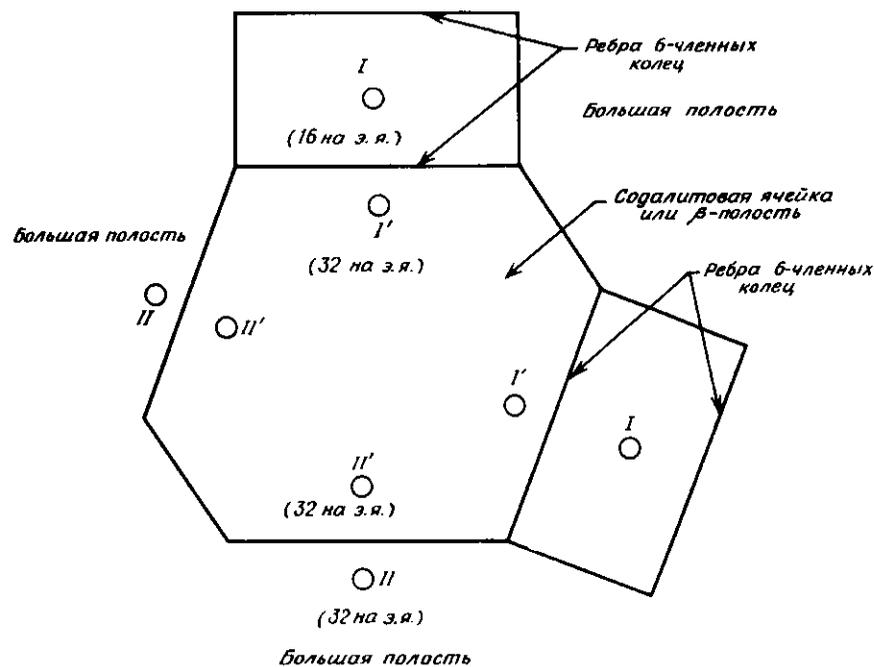


Рис. 1-35. Двумерная модель содалитовой ячейки и двух прилегающих гексагональных призм. (э.я. – элементарная ячейка.)

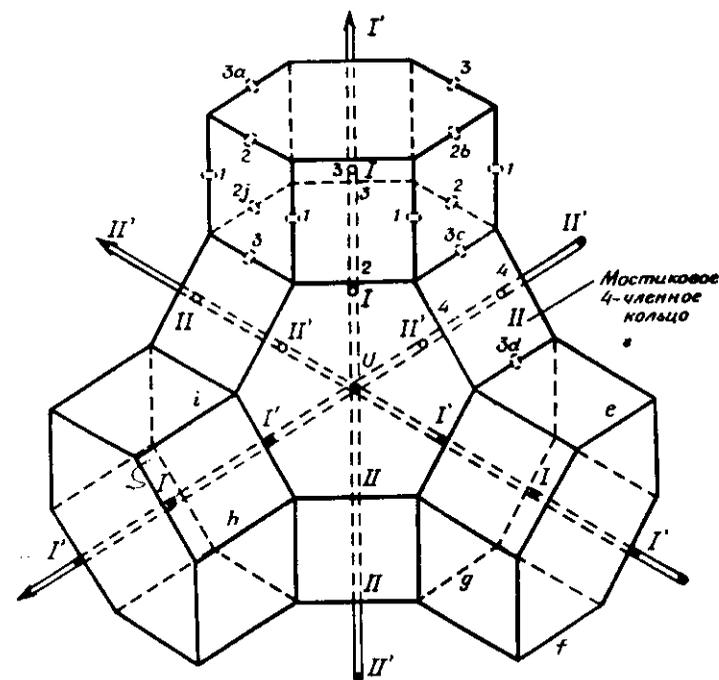


Рис. 1-36. Места локализации катионов в цеолите X и Y [53]. [Copyright by the American Chemical Society.]

членного кольца в содалитовой ячейке (рис. 1-35). Таких мест также 16. Место типа II находится в большой полости несколько выше плоскости шестичленного кислородного кольца, соединяющего большую и малую полости. На элементарную ячейку приходится 32 места типа II. В натриевой форме цеолита все эти места заполнены катионами натрия. Места типа II' расположены в содалитовой ячейке симметрично местам II.

Места III расположены в центрах четырехчленных колец у устье пор. Таких мест 48. Следует заметить, что катионы в местах III обнаружить пока не удавалось. По-видимому, если цеолит находится в гидратированной форме, все катионы, не локализованные в местах I, I', II и II', сольватируются молекулами воды и размещаются в большой полости.

При дегидратации цеолита положение катионов изменяется, что влечет за собой небольшие изменения структурных параметров. Для цеолита типа Y, дегидратированного при  $350^\circ\text{C}$ , оказалось [56], что на 16 возможных мест типа I электронной ячейки приходится 7,5 иона натрия, что соответствует так называемому параметру заселенности  $7,5/16$ , или 0,484. Для мест типа II

этот параметр составил 0,947, а для типа I' — 0,612. Таким образом, в дегидратированной форме натриевый катион перемещается в большую полость почти со всех немостиковых гексагональных поверхностей содалитовой ячейки.

Параметр заселенности зависит также от типа катиона. Для дегидратированного кальциевого фожазита Пикерт и сопр. [57] обнаружили, что катионы кальция размещаются в местах типа I и II с параметром заселенности около 1,0 и 0,50 соответственно. При дегидратации каталитически активных фожазита, цеолитов X и Y, содержащих катионы редкоземельных элементов, наблюдается перемещение катионов в содалитовые ячейки и гексагональные призмы и локализация их в местах I, I' и II [52, 58]. Эта конфигурация стабилизируется молекулами воды, OH-группами или атомами кислорода, которые экранируют заряды катионов друг от друга. Таким образом в больших полостях цеолитов типа фожазита, содержащих редкоземельные элементы, не остается катионов металла, которые могли бы взаимодействовать с превращаемыми молекулами, включаемыми в полости.

Обычно в элементарной ячейке можно легко заменить все ионы, кроме 16 ионов  $\text{Na}^+$ . Они расположены в местах I, и для обмена необходимо их продвижение через шестичленные кислородные кольца диаметром 2,6 Å, что должно сопровождаться потерей гидратной оболочки. Этот процесс требует значительных энергетических затрат и протекает медленно даже при 100°C. Для наиболее полного удаления  $\text{Na}^+$  необходимо многократно провести обмен на многовалентные ионы, а затем прокалить цеолит при 350°C и вновь провести обмен. На стадии прокаливания 16 ионов  $\text{Na}^+$  в местах I замещаются на многовалентные катионы, а затем легко выводятся из цеолита при повторном обмене.

Водородную форму цеолита можно приготовить обработкой слабой кислотой или обменом на  $\text{NH}_4^+$  с последующим разложением иона аммония на  $\text{NH}_3$  (газ) и  $\text{H}^+$ , который поддерживает баланс заряда в структуре. Высокие степени обмена на  $\text{H}^+$  при обработке кислотами вызывают разрушение структуры цеолита. В то же время высокие степени обмена на  $\text{H}^+$  могут быть достигнуты без разрушения структуры, если использовать методику  $\text{NH}_4^+$ -обмена. Такая обработка позволяет получить цеолит, не содержащий катионов металла. Этот процесс называется декатионированием.

Олсон и Демпси [58] провели тщательное исследование структуры дегидратированной водородной формы фожазита и пришли к заключению, что на шестичленное кольцо содалитовой ячейки приходится один протон (OH-группа) и примерно один протон приходится на четырехчленное кольцо большой полости. Они не обнаружили серьезных структурных изменений в результате декатионирования. Соответствующая схема представлена на рис. 1-37. В литературе нет

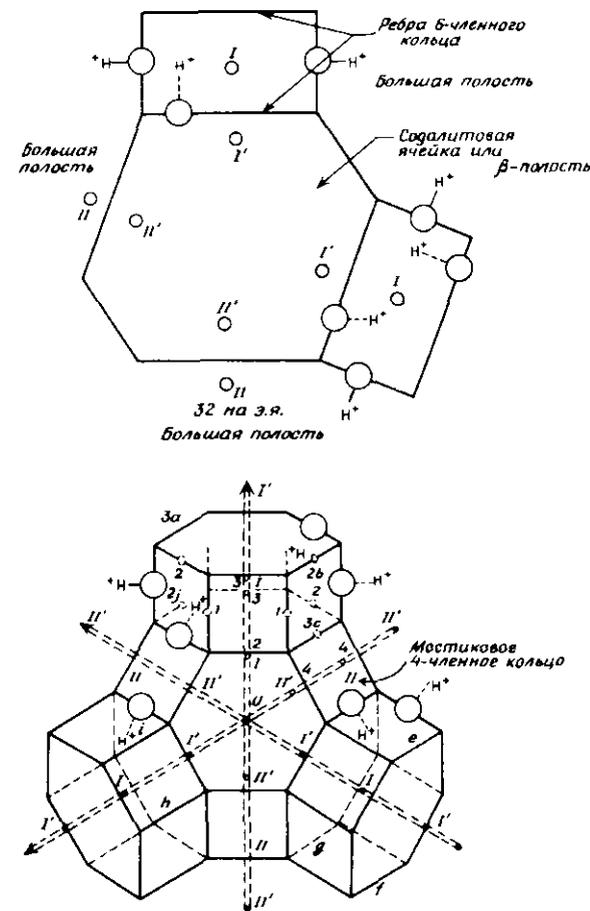


Рис. 1-37. Предполагаемое положение ионов  $\text{H}^+$  (OH-групп) в фожазитах. Указаны 4 различных типа кислорода. Для ясности обозначены лишь некоторые ионы  $\text{H}^+$ . [Copyright by the American Chemical Society.]

единого мнения относительно точного расположения ионов  $\text{H}^+$  в структуре.

Фожазиты содержат четыре типа кислорода, различающихся кристаллографически (рис. 1-36). В большой полости протон обычно занимает место у кислорода O-1 в четырехчленном кольце. Протон в содалитовой ячейке приписывается другому структурному кислороду, обычно O-3. Вероятно, протоны делокализованы по всем типам структурных атомов кислорода, но преимущественно ассоциируются с O-1 и O-3.

**Структура морденита.** Кристаллическая структура морденита была определена Мейером в 1961 г. [59]. Она состоит из пятичленных колец, причем каждый тетраэдр Si или Al связан по крайней мере с одним таким кольцом. Кольца связываются между собой и образуют цепи. Цепи пересекаются с идентичными цепями, образуя кристаллическую структуру. Относительно высокая устойчивость к кислотам и термическая стабильность морденита по сравнению с другими цеолитами являются, по-видимому, результатом того, что морденит имеет максимальное число таких пятичленных колец. Цепь морденита состоит из пятичленных силикатных колец, образующих основу цепи и отдельных тетраэдров алюминия [46]. Такая структура возможна, поскольку отношение Si/Al достаточно высоко, а именно 5,1. Идеальная формула элементарной ячейки  $\text{Na}_8 \cdot (\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Структура пор морденита состоит из эллиптических, не связанных между собой каналов, параллельных оси  $c$ , как это показано на рис. 1-38 и 1-39. Главные каналы ограничены 12-членными кольцами кислорода, имеющими большой диаметр 7,0 Å и малый диаметр 6,7 Å [46, 59]. Боковые карманы открываются в сторону от главного канала по направлению  $b$  и имеют свободный диаметр 3,9 Å. Эти боковые карманы не связаны с основными каналами, потому что на пути между этими двумя каналами пора сужена двумя искривленными восьмичленными кольцами со свободным

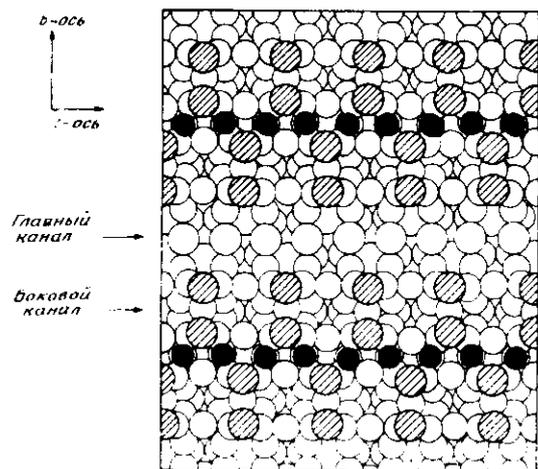


Рис. 1-38. Поперечное сечение широкого канала морденита. Видны каналы-ниши по обе стороны широкого канала; ○ атомы O, ⊗ атомы O в плоскости рисунка, ● ионы Na (некоторые из них не указаны). Al и Si в центрах каждого тетраэдра из атомов O не обозначены [60].

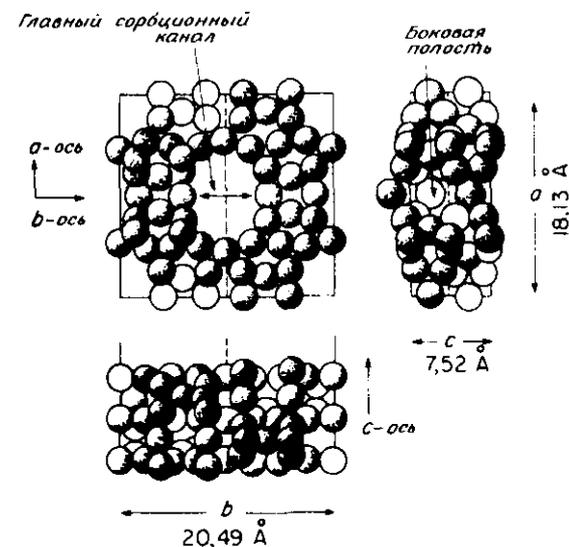


Рис. 1-39. Кристаллическая структура морденита. Показаны только атомы O. Затемненными кружками обозначены атомы кислорода, находящиеся над плоскостью рисунка [59].

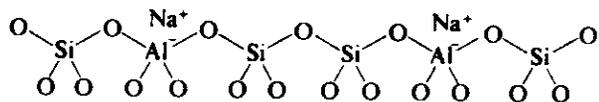
диаметром 2,8 Å. У цеолита в натриевой форме эта пора далее блокируется катионом натрия, расположенным в центре каждого искривленного кольца (рис. 1-38). Следовательно, каждый главный канал изолирован от всех остальных главных каналов при транспорте даже самых малых молекул. Положение остальных четырех катионов  $\text{Na}^+$  в структуре не определено; по-видимому, они находятся в главных каналах [59]. Даже в H-форме главные каналы морденита изолированы друг от друга для транспорта всех молекул, за исключением разве He и  $\text{H}_2$ , что связано с малым свободным диаметром искривленных восьмичленных кислородных колец бокового кармана.

Отсюда следует, что диффузия в H-форме морденита — это диффузия по параллельным, не связанным между собой каналам, имеющим минимальный диаметр 6,7 Å. В натриевой форме морденита диффузии мешают катионы  $\text{Na}^+$ , находящиеся в главном канале, в H-мордените их влияние значительно меньше. Каталитически активные центры расположены внутри пор. Однако не вполне ясно, в какой степени внутренняя поверхность доступна реагентам, поскольку транспорт вещества вглубь затруднен, особенно в случае встречной диффузии.

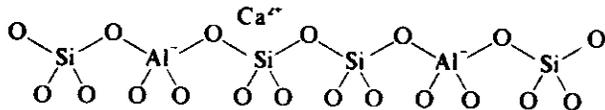
Благодаря узости пор поверхность морденита может оказывать более сильное воздействие на сорбированные реагенты, чем этого

можно ожидать от других катализаторов. Эта характеристика важна при определении некоторых уникальных каталитических свойств  $H$ -формы морденита. Более подробно эти вопросы рассмотрены в следующем разделе.

Химия поверхности цеолитов. Поверхность структуры цеолита может быть представлена в упрощенной форме:

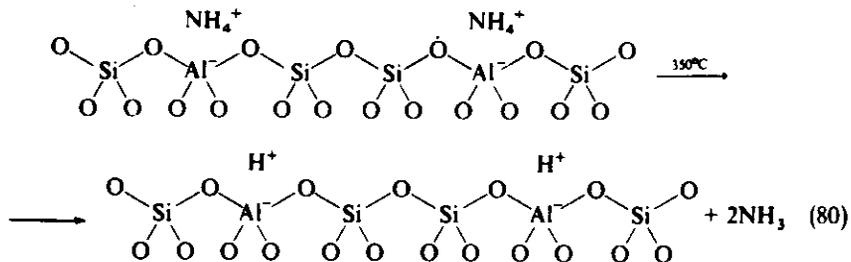


Если  $Na^+$  заменить на  $Ca^{2+}$ , то структура будет такой:

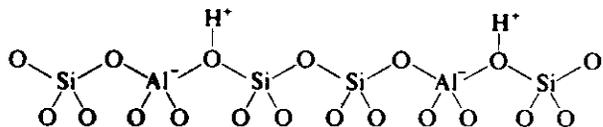


В данном случае один ион кальция компенсирует заряды двух групп  $AlO_4$ . В реальной структуре отрицательный заряд не локализован на одном тетраэдре, а распределен по крайней мере частично по шести или двенадцати анионам кислорода, координирующим катион.

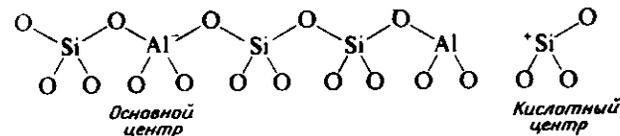
Образование водородной формы цеолита  $Y$  путем замены иона  $Na^+$  ионным обменом с солями аммония с последующим нагреванием для разложения  $NH_4^+$  на  $NH_3$  и  $H^+$  может быть представлено схематически следующим образом:



Выделяющиеся при разложении  $NH_4^+$  протоны, по-видимому, немедленно связываются с одним из атомов кислорода решетки и образуют группы  $OH$  в соответствии с приведенной ниже схемой; эти центры представляют собой потенциальные брэнстедовские кислотные центры, и, как впоследствии будет показано, они действительно обладают сильной брэнстедовской кислотностью:



Эта структура показана более конкретно на рис. 1-37. При дальнейшем нагревании до температуры выше  $450^\circ C$  происходит дегидроксилирование приведенной выше структуры [61].



Согласно приведенной схеме, при исчезновении двух центров Брэнстеда образуется один центр Льюиса, при этом возникают пары кислота - основание и положительно заряженный - отрицательно заряженный центры. При добавлении воды протекает реакция, обратная дегидроксилированию, причем дегидроксилирование осуществляется при нагревании, а гидроксилированию способствует охлаждение в присутствии паров воды [61].

Рентгенографическое исследование позволило определить точные параметры кристаллической решетки цеолитов и тем самым определить структуру внутренней поверхности. Рентгеноструктурный и термогравиметрический анализ, исследование ионного обмена дали количественную информацию о положении и взаимодействии катионов в структуре цеолитов и о влиянии на эти системы высоких температур активации. Наша задача теперь - рассмотреть взаимосвязь между структурными данными, химией поверхности и каталитической активностью. Отдельные детали структуры, определенные методом ИК-спектроскопии, оказались особенно полезными при определении природы каталитически активных центров цеолитов. Большая часть опубликованных данных по этому вопросу рассмотрена в обзоре [62]. Ниже мы приводим только основные данные из этой работы (табл. 1-10).

При исследовании методами ИК-спектроскопии натриевых форм цеолитов ( $X$  и  $Y$ ), дегидратированных при температуре ниже  $250^\circ C$ , наблюдались полосы поглощения при частотах  $3750$  и  $3690\text{ см}^{-1}$  [63, 64]. Полоса  $3690\text{ см}^{-1}$  наблюдалась для всех одновалентных форм цеолитов (табл. 1-10). Она исчезает при нагревании цеолита до температур выше  $350^\circ C$  и появляется вновь при повторном добавлении воды при температуре ниже  $300^\circ C$ . При температуре выше  $300^\circ C$  вода больше не удаляется и заметной потери массы при нагревании цеолита выше  $300^\circ C$  не наблюдается. Полоса  $3690\text{ см}^{-1}$  сдвигается при изменении силы электростатического поля катиона (отношение заряда катиона к радиусу). Эта полоса приписывается молекулярной воде, адсорбированной на одновалентном катионе, как показано ниже:

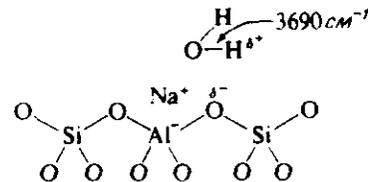
Таблица 1-10. Характеристические частоты OH-групп

Катионная форма Y	Характеристическая частота <sup>a</sup> , см <sup>-1</sup>	Влияние катиона на частоту	Влияние основного адсорбата	Влияние температуры и других адсорбатов	Отнесение полос
Все исследованные	3750	Нет	Нет (не обладает кислотными свойствами)	Повышение температуры не влияет; дейтерообмен смещает частоту до ~2600 – 2700 см <sup>-1</sup> ; очень слабая	Силоанольные OH-группы на внешней поверхности кристаллитов цеолита
Одновалентная (Na <sup>+</sup> )	3690	Зависит от катиона	Нет	Исчезает при нагревании до T > 300 °C; вновь появляется при добавлении воды при T < 300 °C	Группа OH из H <sub>2</sub> O адсорбированная на катионе; поляризация зависит от электростатического поля
Двухвалентная (Ca <sup>2+</sup> )	3600	Зависит от катиона	Нет (не кислотен)	Интенсивность возрастает при дегидратации до ~400°C; уменьшается при более высоких температурах	OH, связанная с катионом, не кислотна; образуется при гидролизе воды
	3650	Почти не зависит от катиона	Сильно взаимодействует	Интенсивность увеличивается	Кислота Бренстеда; структурная
			с NH <sub>3</sub> и пиридином (бренстедовская кислотность)	при увеличении интенсивности полосы 3600 см <sup>-1</sup> , уменьшается при дегидроксилировании выше 500°C	OH-группа с кислородом O-1, выступает в большую полость
	3540	Почти не зависит от катиона	Слабо взаимодействует при низкой температуре; сильно при высокой (протон подвижен при T > 250°C)	Интенсивность увеличивается вместе с ростом интенсивности полосы при 3600 см <sup>-1</sup> ; уменьшается при дегидроксилировании выше 500°C	Кислота Бренстеда; структурные OH-группы с кислородом O-3, O-2 и O-4; выступают в содалитоную ячейку, не эффективны, пока протон подвижен
Аммонийная форма (H <sup>+</sup> )	3650		Сильно взаимодействует с основаниями при всех температурах (бренстедовская кислотность)	Появляется при разложении NH <sub>4</sub> ; интенсивность уменьшается при T > 500°C; при дейтерировании наблюдается сдвиг OH → OD	Структурная OH-группа, обладающая бренстедовской кислотностью, аналогичная приведенной выше; эффективно определяет структурную OH-полосу

Продолжение табл. 1-10.

Катионная форма Y	Характеристическая частота, см <sup>-1</sup>	Влияние катиона на частоту	Влияние основного адсорбата	Влияние температуры и других адсорбатов	Отнесение полос
	3540	Не взаимодействует с основным адсорбатом; интенсивность при T > 500°С; при дейтерировании наблюдается сдвиг OH → OD	Появляется при разложении NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; уменьшает интенсивность при T > 500°С; при дейтерировании наблюдается сдвиг OH → OD	Появляется при разложении NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; уменьшает интенсивность при T > 500°С; при дейтерировании наблюдается сдвиг OH → OD	Структурная OH-группа; эффективная по отношению к структурной OH-полосе
	3600 ~3700	Не взаимодействует (не кислотен)	Появляется в условиях, ведущих к образованию вакансий алюминия в решетке; уменьшается при условиях, способствующих миграции кремния к этим вакансиям	"Гнездо" из четырех структурных групп Si-OH на месте вакансий алюминия; уменьшается при условиях, способствующих миграции кремния к этим вакансиям	

а. Могут существовать другие полосы; частоты, приведенные в таблице, являются специфическими для соответствующих типов гидроксильных групп.



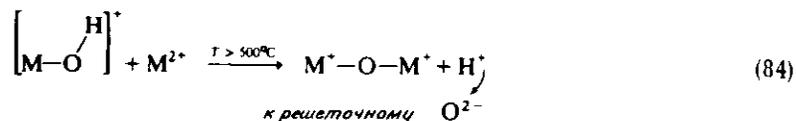
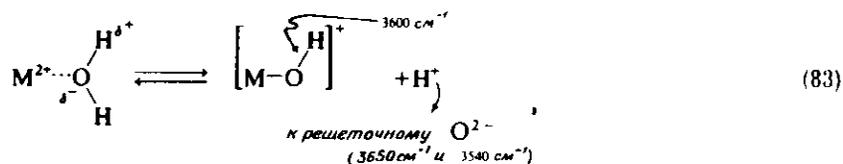
Полоса спектра 3750 см<sup>-1</sup>, обнаруживаемая во всех катионных формах фожазита, очень слаба. На нее не влияют ионный обмен и нагревание до очень высоких температур. Глубокий дейтерообмен приводит к изменению частоты полосы, соответствующему превращению OH-группы в OD-группу. Таким образом, эта полоса соответствует колебаниям OH-группы. Количество этих OH-групп, определенное из данных по дейтерообмену [64], приблизительно равно расчетному числу, необходимому для формирования кристаллов размером 1 мкм,  $0,2 \cdot 10^{15}$  на 1 г. Эта полоса, таким образом, может быть отнесена к силанольным Si-OH-группам на внешней поверхности кристаллитов, т.е. OH-группам, которые завершают поверхность кристаллитов цеолита в тех местах, где при внутреннем расположении образуются связи между соседними тетраэдрами ионов кремния или алюминия.

В ИК-спектрах дегидратированной натриевой формы цеолита интенсивных полос OH-групп не обнаруживается. Таким образом, не следует ожидать появления у них протонной кислотности или активности в крекинге. Соответственно NaY не является активным катализатором в реакциях, катализируемых кислотами. Тем не менее NaY более активен при каталитическом крекинге *n*-гексана, чем аморфный алюмосиликат, но продукты реакции указывают на радикальный механизм реакции, а не на катализируемый кислотой [20, 65, 66]. Из этого следует, что взаимодействие парафинов с цеолитами достаточно сильно, чтобы привести к каталитическому крекингу, хотя и по радикальному механизму, а не по карбоний-ионному.

На цеолите CaY наблюдаются сильные полосы 3750, 3650, 3540 и 3600 см<sup>-1</sup> (табл. 1-10). Все полосы смешаются при проведении интенсивного дейтерообмена, что указывает на их принадлежность OH-группам. Полоса 3600 см<sup>-1</sup> появляется при нагревании до относительно низких температур, затем при более высоких температурах она исчезает. Эта полоса не изменяется в присутствии пиридина или аммиака; следовательно, указывает на отсутствие кислотных свойств у группы, которой она соответствует. Точное место расположения этих групп зависит от локализации двухвалентного катиона, т.е. эта полоса соответствует OH-группам, которые размещаются на двухвалентных катионах и образуются при диссоциации молекул воды в процессе дегидратации цеолита.

По мере того как при нагревании появляется полоса  $3600 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность полос  $3650$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$  возрастает. Когда полоса  $3600 \text{ см}^{-1}$  исчезает при дальнейшем нагревании, интенсивность двух других полос возрастает еще больше. При еще более высоких температурах полосы  $3650$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$  в конце концов исчезают. Олсон [67] показал методом рентгеноструктурного анализа, что при условиях, приводящих к уменьшению интенсивности полосы  $3600 \text{ см}^{-1}$ , в структуре цеолита появляются фрагменты  $\text{Ca}^+ - \text{O} - \text{Ca}^+$ .

Эти наблюдения позволяют объяснить происхождение полос  $\text{OH}$ -групп в двухвалентных катионзамещенных цеолитах  $X$  и  $Y$ . Электростатическое поле двухвалентного катиона достаточно сильно, чтобы вызвать диссоциацию координационно-связанных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :



При более высоких температурах  $\text{H}^+$  отщепляется и ассоциируется со структурным кислородом решетки, давая структурную  $\text{OH}$ -группу, точно такую же, как в  $\text{H}$ -форме цеолита.

Для отнесения полос  $3650$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$  нужно рассмотреть полностью замещенную  $\text{H}$ -форму цеолита  $Y$ . Для этих цеолитов это единственные сильные полосы, что указывает на их принадлежность  $\text{OH}$ -группам каркаса. Дейтериеобмен приводит к ожидаемому изотопному сдвигу  $\text{OH} - \text{OD}$ . Таким образом, в двухвалентном, катионзамещенном цеолите эти полосы, очевидно, возникают от  $\text{H}^+$ , образовавшегося при диссоциации воды, связанной при дегидратации с катионом;  $\text{H}^+$  локализуется на кислородах решетки.

Полоса  $3650 \text{ см}^{-1}$  принадлежит  $\text{OH}$ -группе, обладающей брэн-

сидовской кислотностью. Эта группа активно взаимодействует с пиридином и аммиаком, давая ионы пиридиния и аммония соответственно. Отсюда следует, что эти  $\text{OH}$ -группы выступают в большие полости. Полоса  $3540 \text{ см}^{-1}$  принадлежит  $\text{OH}$ -группе, не взаимодействующей с пиридином и аммиаком при малых степенях покрытия и низких температурах. Очевидно, такие  $\text{OH}$ -группы находятся в содалитовых ячейках или гексагональных призмах [62, 63] (рис. 1-37). При повышенных температурах наблюдается взаимодействие между этой группой и полярными основаниями, что указывает на подвижность протона в цеолите. Когда цеолит  $\text{HY}$  нагревается от  $350$  до  $500^\circ\text{C}$ , полосы  $3650$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$  сначала смещаются (что также указывает на подвижность протона), а затем при более высоких температурах ( $500 - 700^\circ\text{C}$ ) исчезают. Эти результаты согласуются с данными термогравиметрического анализа процесса дегидроксилирования. Как и следовало ожидать, эти полосы восстанавливаются при повторном добавлении воды [61].

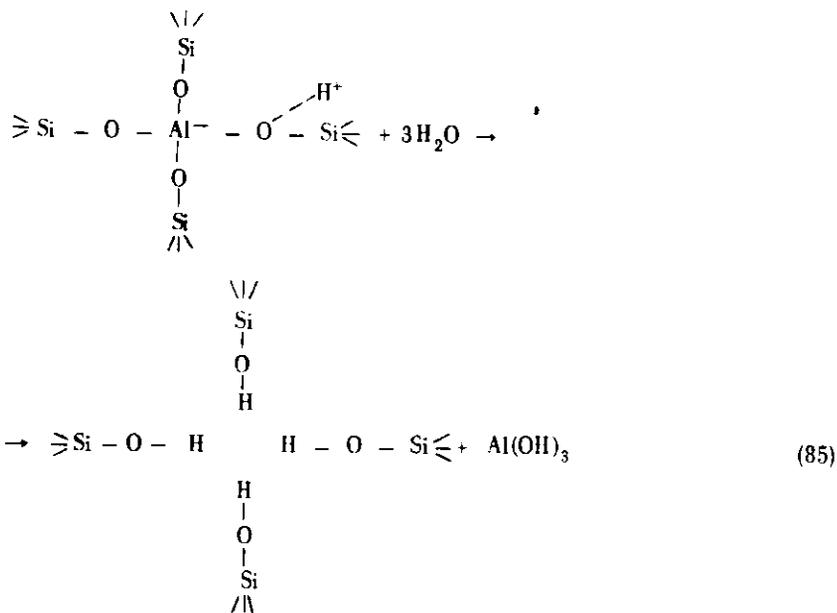
На первой стадии ионного обмена  $\text{NaY}$  с ионом  $\text{NH}_4^+$  наблюдается появление только полосы  $3650 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на обмен ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$  в местах II [68]. Полоса  $3540 \text{ см}^{-1}$  проявляется при степени обмена выше  $55 - 60\%$ , затем с увеличением степени обмена ее интенсивность быстро возрастает до величины, характерной для  $\text{HY}$ . При обмене  $\text{H}$ -формы цеолита  $Y$  с ионами цезия, которые слишком велики, чтобы войти в содалитовую ячейку или гексагональную призму, полоса  $3650 \text{ см}^{-1}$  в основном исчезает, а интенсивность полосы  $3540 \text{ см}^{-1}$  не изменяется. Эти результаты согласуются с данными адсорбционных измерений относительно расположения этих двух  $\text{OH}$ -групп. Рентгеноструктурное исследование показало, что две основные группы  $\text{OH}$  размещаются на атомах кислорода 3 и 1, причем узкая полоса  $3650 \text{ см}^{-1}$  соответствует (O-1)-гидроксилу, выступающему в большую полость, а широкая полоса  $3540 \text{ см}^{-1}$  принадлежит (O-3)-гидроксилу, выступающему в гексагональную призму. Удалось добиться разрешения уширенной полосы  $3540 \text{ см}^{-1}$  на пять полос, наиболее сильная из которых принадлежит (O-3)-гидроксилу. Другие полосы были отнесены к (O-2)- и (O-4)-гидроксилам вместе с  $\text{OH}$ -группами в катионных алюминиевых вакансиях (табл. 1-10) и на катионах алюминия [69].

Активация аммониевой формы цеолита  $Y$  приводит к удалению из тетраэдров до 16 атомов алюминия. При этом алюминий переходит в ионообменное состояние и может быть замещен на ионы натрия (0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$ ) [45]. Этот процесс, называемый деалюминированием несколько увеличивает стабильность цеолита, разрушение структуры происходит при  $600^\circ\text{C}$ . Активация в присутствии  $\text{NH}_3$  или паров воды дает цеолит, стабильный при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ . Его называют ультрастабильным цеолитом

[45, 69, 70 – 74]. Это и есть основная форма катализаторов крекинга. Она образуется в ходе процесса активации, который может включать обработку паром, или в результате длительного воздействия пара в регенераторе.

Алюминий может быть удален из цеолита NaY экстракцией комплексобразующим агентом, например этилендиаминтетрауксусной кислотой ( $H_4EDTA$ ), при температуре ниже  $100^\circ C$  [73].  $Na_4EDTA$  не удаляет алюминий. Это позволяет предположить, что первой стадией деалюминирования является превращение цеолита в HY-форму. Экстракция алюминия не приводит к изменению параметров элементарной ячейки цеолита NaY и не делает его обязательно ультрастабильным. Мягкая термообработка  $NH_4^+$  Y с последующим полным обменом дает аналогичные результаты, но не приводит к стабилизации [75]. Можно удалить примерно 16 атомов Al на ячейку. Это особенно подвижные атомы алюминия. Удаление других атомов Al осуществить труднее. Было высказано предположение, что подвижными являются атомы алюминия, входящие в состав двух тетраэдров, расположенных в четырехчленных кольцах и отталкивающих друг друга [76].

Первый этап стабилизации включает гидролиз структурного алюминия:

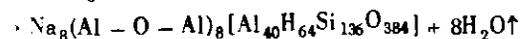
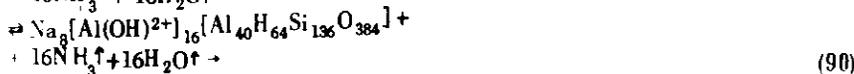
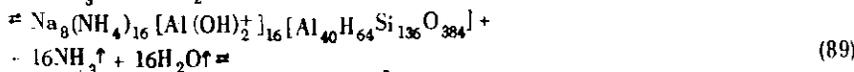
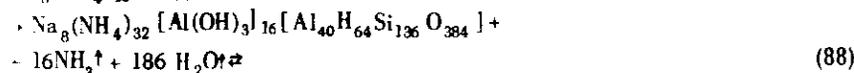


Совокупности OH-групп, размещенной в месте дефекта в кристаллической решетке, соответствует в ИК-спектре полоса  $3600 \text{ см}^{-1}$

(табл. 1–10). По мере развития дегидратации цеолита при реакции с подвижными протонами образуются катионы гидроксоалюминия [77 – 79]:

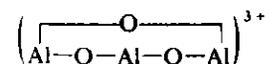


Эти ионы, вероятно, расположены в содалитовых ячейках: всего их 16, т.е. по два в каждой из 8 содалитовых ячеек на одну элементарную ячейку. Повышение температуры приводит к реакции между катионами гидроксоалюминия и протонами решетки с образованием ионов  $Al(OH)^{2+}$ . В каждой содалитовой ячейке может быть расположен один ион  $Al(OH)^{2+}$ . Другие 8 локализованы, вероятно, в местах II, причем OH-группы размещены в большой полости. Гидроксильные группы ионов  $Al(OH)^{2+}$  также могут наблюдаться в ИК-спектре [77]. Дегидроксилирование при  $550^\circ C$  приводит к образованию восьми групп  $Al - O - Al$  в восьми содалитовых ячейках, приходящихся на I элементарную ячейку. Ход реакции в атмосфере сухого воздуха можно представить следующим образом [77]:



Размеры элементарных ячеек не меняются, кристаллическая структура не стабилизируется.

Присутствие паров воды или  $NH_3$  при активации должно препятствовать реакции (89) и способствовать дальнейшему гидролизу структурного алюминия; обычно удается экстрагировать 24 атома Al на одну элементарную ячейку (э.я.). Дегидроксилирование при  $550^\circ C$  ведет к восьми ионам



в элементарной ячейке, по одному в каждой содалитовой ячейке [78]. Пары воды увеличивают также подвижность каркасного кислорода, что позволяет атомам Si мигрировать и заfillять вакансии, оставшиеся после удаления алюминия. Происходит ли этот процесс путем передвижения кислорода с последующим пере-

мещением в его позицию атома Si (в сущности, миграция по вакансиям тетраэдра) или, наоборот, как движение всего  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , до сих пор неясно. Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, ЭПР свидетельствуют о миграции кремния [71]. Параметры элементарной ячейки уменьшаются до размеров, соответствующих новому соотношению  $\text{Si}/\text{Al}$  в каркасе (рис. 1-33). Полосы при 3600 и 3700  $\text{см}^{-1}$  исчезают. Образующийся цеолит оказывается ультрастабильным. Миграция кремния и сжатие ячейки весьма существенны для стабилизации. По-видимому, повышение стабильности является наиболее характерным признаком повышения соотношения  $\text{Si}/\text{Al}$  и уменьшения размеров ячейки. Однако катион алюминия в ячейке содалита также может способствовать увеличению стабильности, впрочем как и трехвалентные ионы редкоземельных элементов. Вероятно, эта стабилизация обусловлена образованием мостиковых связей.

В ИК-спектре ультрастабильных цеолитов наблюдается существенно меньше гидроксильных групп, чем в спектре исходного цеолита, и для них характерен в ИК-спектре значительный сдвиг полос. Эти результаты согласуются с балансом заряда на восьми  $(\text{Al}_3\text{O}_3)^{3+}$ -группах на элементарную ячейку, уравнивающих 24 из оставшихся 32 тетраэдров оксида алюминия; на одну элементарную ячейку остается только 8 структурных гидроксильных групп. Однако точные характеристики полученного ультрастабильного цеолита в значительной степени зависят от условий обработки; ультрастабильный цеолит Y не уникален в этом отношении.

Роль катионов редкоземельного элемента в катализаторах крекинга  $\text{NH}_4\text{REY}$ , вероятно, заключается в том, чтобы ограничить степень dealюминирования путем заполнения некоторых содалитовых ячеек группами  $\text{RE} - \text{O} - \text{RE}$ . Это приводит к увеличению концентрации кислых  $\text{OH}$ -групп и повышению каталитической активности.

#### 1-2.2.4. Связь каталитической активности со свойствами поверхности катализаторов

**Алюмосиликат.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не представляет заметной бренстедовской кислотности при любых температурах активации\*. При адсорбции аммиака или пиридина в ИК-спектрах не проявляются полосы, соответствующие  $\text{NH}_4^+$  или иону пиридиния [80]. После прокаливания при относительно высоких температурах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет значительную льюисовскую кислотность. Появление льюисовской кислотности связано с тем, что при повышении температуры удаляются гидроксильные группы и на поверхности остаются координационно-ненасыщенные катионы алюминия, способные акцептировать элект-

\*Некоторые промышленные формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают кислотностью, связанной с наличием примесей.

ронную пару. Концентрация льюисовских центров зависит от температуры обработки [80, 81].

Силикагель не проявляет ни льюисовской, ни бренстедовской кислотности [18,80]. Не появляется льюисовская кислотность и после прокаливания силикагеля при высоких температурах. Обработка силикагеля HF дает бренстедовские кислотные центры [82, 83]. Они образуются в результате индуктивного влияния атома фтора через кислородно-кремниевый мостик на соседнюю  $\text{OH}$ -группу, что значительно увеличивает кислотность последней. Этот эффект легко понять, если учесть асимметрию поверхности и способность фтора оттягивать на себя заряд. Электронная плотность смещается от  $\text{O}-\text{H}$ -связи к атому фтора, благодаря чему ее протонодонорные свойства увеличиваются. Эта ситуация аналогична той, которая наблюдалась при внедрении иона алюминия в поверхность силикагеля.

Как упоминалось, алюмосиликаты проявляют как льюисовскую, так и бренстедовскую кислотность. Кислотные центры этих катализаторов были изучены методом инфракрасной спектроскопии с использованием в качестве зондов адсорбированных аммиака и пиридина. Соотношение двух типов центров зависит от температуры обработки. Бренстедовские кислотные центры количественно превращаются в льюисовские при нагревании и опять становятся бренстедовскими при добавлении воды. После обработки при высоких температурах поверхность содержит в основном льюисовские кислотные центры [84]. Максимальная концентрация бренстедовских кислотных центров наблюдается при содержании оксида алюминия 25 масс.% [85]. Это концентрация, при которой одинаково распределенные по поверхности силикагеля катионы алюминия должны начать связываться между собой, как в оксиде алюминия.

Такие результаты согласуются с тем фактом, что чистый силикагель, не проявляющий ни бренстедовской, ни льюисовской кислотности, не активен в каталитическом крекинге, тогда как алюмосиликат активен. Оксид алюминия, обладающий только льюисовской кислотностью, как показали Холл и сотр. [83], очень активен в реакциях крекинга, но почти мгновенно дезактивируется. Таким образом, бренстедовская кислотность необходима для поддержания активности при крекинге.

Каталитическая активность в карбоний-ионных реакциях коррелировала с кислотностью поверхности катализаторов в нескольких случаях. На рис. 1-40 показана линейная зависимость активности алюмосиликатных катализаторов в крекинге изобутана от концентрации льюисовских кислотных центров [43]. Эта корреляция приводит к выводу, что льюисовские кислотные центры необходимы для инициирования реакции крекинга путем отрыва гидрид-иона от изобутана, но нельзя также исключать возможность того, что

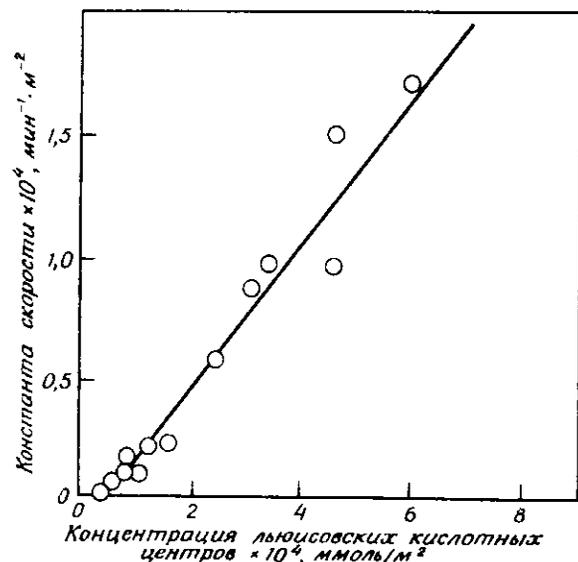


Рис. 1-40. Зависимость каталитической активности алюмосиликата при крекинге изобутана от концентрации кислотных центров Льюиса [43].

льюисовские кислотные центры косвенным образом влияют на соседние бренstedовские кислотные центры, усиливая их кислотность путем оттягивания электронной плотности от связи O—H.

Корреляция между концентрацией бренstedовских кислотных центров алюмосиликатов (определенной из ИК-спектров пиридина, адсорбированного на этих центрах) и активностью в изомеризации *o*-ксилола показана на рис. 1-41 [68]. Эти результаты подтверждают предположение о том, что изомеризация *o*-ксилола происходит через образование карбоний-иона при протонировании ароматического кольца.

**Цеолиты.** Для цеолитов были найдены аналогичные, но более количественные соотношения между поверхностной кислотностью и каталитической активностью. Обзор этих данных представлен в работе Бартомефа [86]. Качественная оценка результатов нескольких исследований (рис. 1-42) показывает, как применение различных методов позволяет получить информацию о природе активных центров крекинга у цеолита CaY, структура которого уже описывалась. При увеличении степени замещения ионов Na<sup>+</sup> на Ca<sup>2+</sup> каталитическая активность начинает проявляться с того момента, когда Ca<sup>2+</sup> присутствует в количестве, достаточном, чтобы заполнить все места I (16 в одной элементарной ячейке). Результат

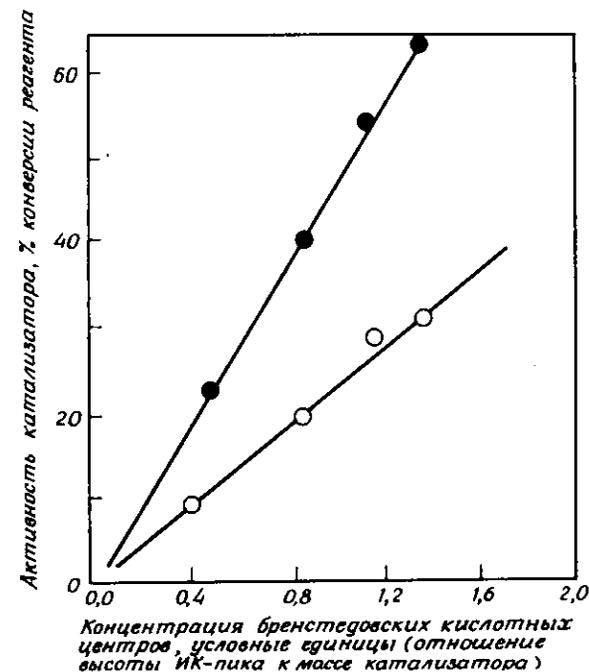


Рис. 1-41. Зависимость каталитической активности алюмосиликатов при изомеризации *o*-ксилола от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68]. Образцы нагревались до 500°C (●) и до 425°C (○). [Copyright by Academic Press.]

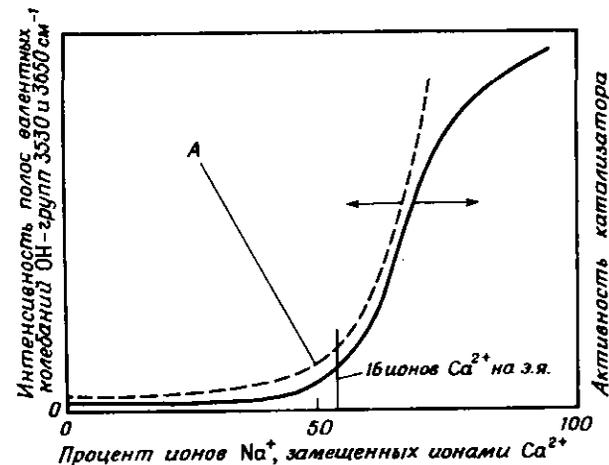


Рис. 1-42. Качественная корреляция между активностью в крекинге кумола и концентрацией доступных бренstedовских центров в катализаторе — цеолите Y. А — точка, при которой впервые наблюдается взаимодействие пиридина с катионами Ca<sup>2+</sup>.

этот можно объяснить следующим образом: ионы  $\text{Ca}^{2+}$  сначала занимают преимущественно места I, и поэтому до тех пор, пока эти центры не заполнены, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  отсутствуют в большой полосе на последующих стадиях активации. Как только ионы  $\text{Ca}^{2+}$  начинают появляться в местах II, откуда они входят в большие полости, OH-группы начинают проявлять брэнстедовскую кислотность и одновременно появляется активность при крекинге кумола. Поскольку катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в местах I не контактируют с молекулами воды, они не могут вызвать их диссоциацию с образованием структурных O-H-групп кислотного характера. Только частично координированные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в местах II создают электрическое поле, достаточное для диссоциации воды. Изменения интенсивности полосы, соответствующей колебаниям OH-группы, и каталитической активности (рис. 1-42) также подтверждают, что каталитическая активность связана с доступными поверхностными OH-группами.

Эта зависимость каталитической активности от степени обмена обнаружена в случае алкилирования бензола, переалкилирования толуола и дезалкилирования кумола [87 - 90], так же как для изомеризации и крекинга  $\eta$ -гексана [66]. Такая зависимость каталитической активности от степени обмена наблюдается для двух- и трехвалентных катионов. В отличие от этого при обмене на  $\text{NH}_4^+$  кислотность и каталитическая активность проявляются уже при очень низких степенях замещения [91].

Относительное число кислотных центров Брэнстеда и Льюиса в цеолите H-MgY определялось по инфракрасным спектрам адсорбированного пиридина (рис. 1-43). Полученные результаты сильно зависят от температуры предварительной обработки, что и следовало ожидать в связи со всем сказанным ранее. Из рис. 1-43, б видно, что сумма концентрации брэнстедовских центров и удвоенной концентрации льюисовских центров - величина постоянная при температурах, превышающих  $400^\circ\text{C}$ . Это подтверждает предположение, что при дегидроксилировании цеолитов два брэнстедовских центра превращаются в один льюисовский. В этом цеолиты отличаются от алюмосиликатов, для которых наблюдалось соотношение 1:1 (рис. 1-28) [93].

Тщательное исследование природы брэнстедовских и льюисовских кислотных центров и их связи с каталитической активностью провел Уорд [62, 63, 86, 92, 94 - 97]. Было найдено, что для редкоземельных и щелочноземельных форм цеолита Y активности в крекинге газойля и изомеризации  $\theta$ -ксилола коррелируют с брэнстедовской кислотностью. Данные по крекингу газойля приведены на рис. 1-44, а изомеризации  $\theta$ -ксилола - на рис. 1-45 и 1-46.

Уорд [97] провел ИК-спектроскопическое исследование крекинга кумола на цеолите HY. При  $250^\circ\text{C}$  он наблюдал небольшое влияние реагента на полосу спектра  $3650\text{ см}^{-1}$  с медленным понижением

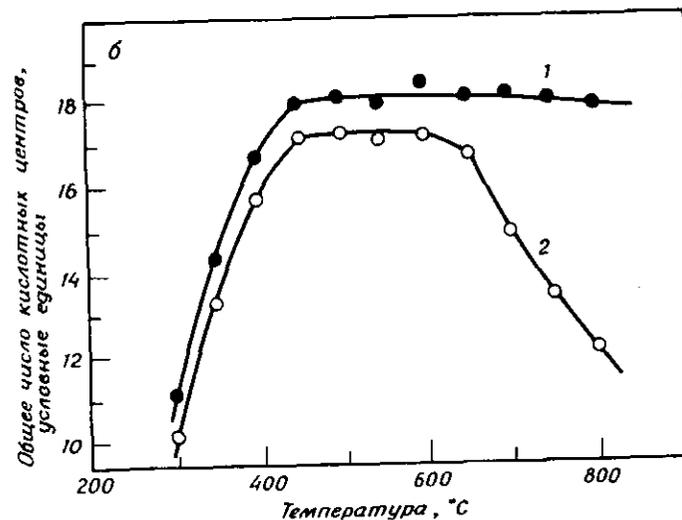
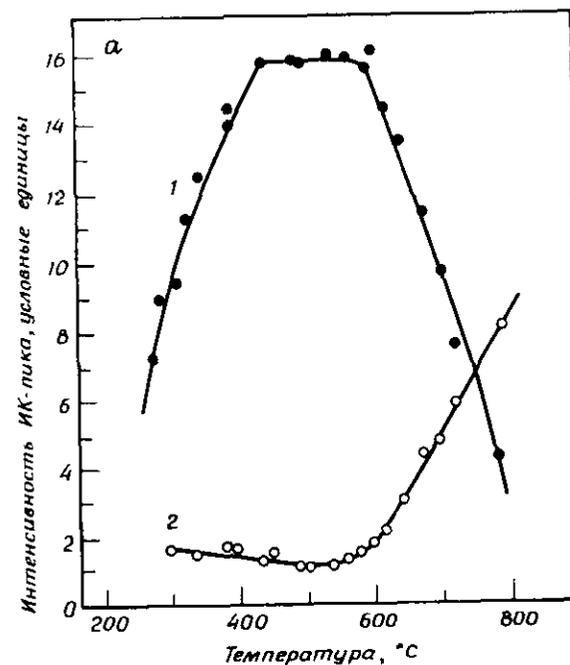


Рис. 1-43. Относительная концентрация брэнстедовских и льюисовских кислотных центров цеолита Y по данным ИК-спектроскопии [92], а - интенсивность ИК-полос поглощения пиридина, хемосорбированного на брэнстедовских и льюисовских кислотных центрах цеолита Y, как функция температуры предварительной активации (1 - брэнстедовские центры, 2 - льюисовские центры); б - общая кислотность как функция температуры предварительной активации (1 - брэнстедовская кислотность плюс удвоенная льюисовская кислотность, 2 - брэнстедовская кислотность плюс льюисовская кислотность). [Copyright by Academic Press.]

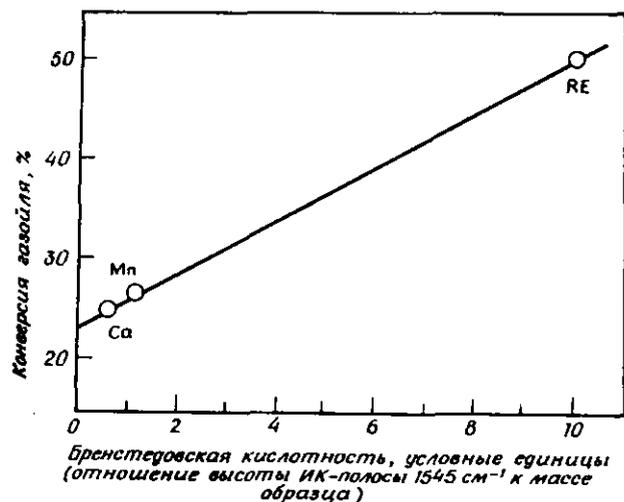


Рис. 1-44. Корреляция между каталитической активностью в крекинге газойля и брønстедовской кислотностью Ca-, Mn- и REH-цеолитов [94]. [Copyright by Academic Press.]

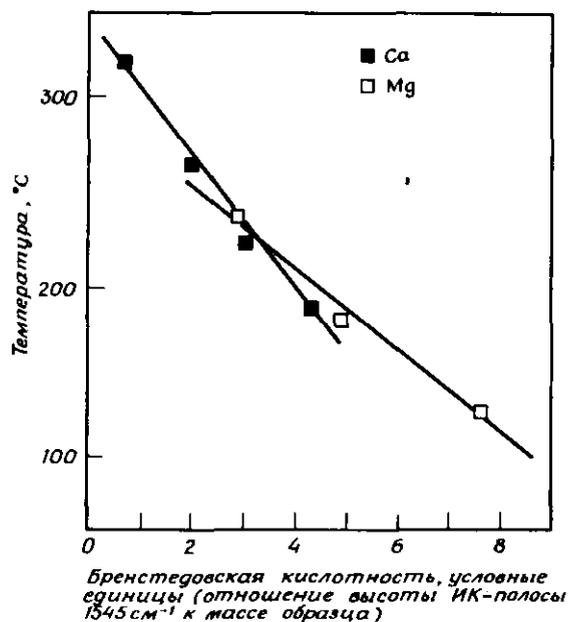


Рис. 1-45. Корреляция между каталитической активностью (измеренной как температура, необходимая для 20% изомеризации о-ксилола) и брønстедовской кислотностью кальциевого и магниевое фожазитов. Более низкая температура обозначает более высокую активность [95]. [Copyright by Academic Press.]

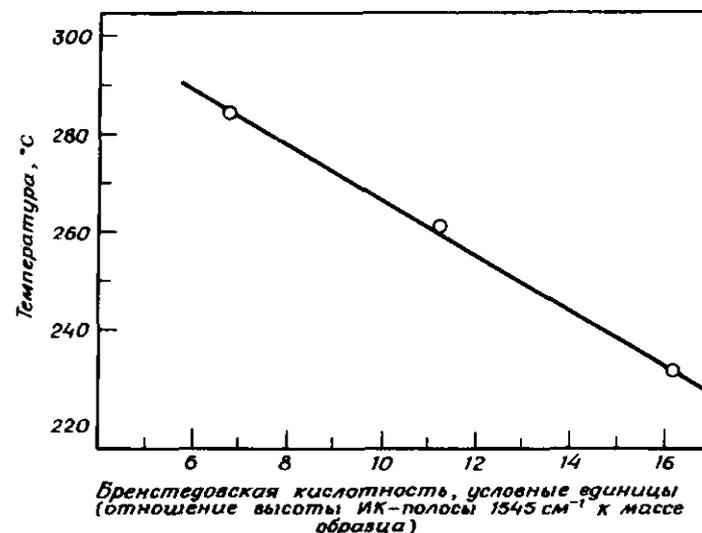


Рис. 1-46. Корреляция между каталитической активностью (измеренной как температура, необходимая для 25% конверсии о-ксилола) и брønстедовской кислотностью цеолита Y, содержащего катионы редкоземельных элементов [96]. [Copyright by Academic Press.]

интенсивности полосы во время опыта. Полоса при  $3540\text{ см}^{-1}$  не изменялась в присутствии реагента. Таким образом, при температуре  $250^\circ\text{C}$  определенную роль в каталитическом превращении играет более доступная гидроксильная группа при O-1 ( $3650\text{ см}^{-1}$ ). Небольшое первоначальное влияние реагентов на полосу  $3650\text{ см}^{-1}$  предполагает, что в адсорбции углеводородов принимают участие скорее брønстедовские кислотные центры, а не катионы. А это означает, что образование карбоний-ионов является лимитирующей стадией процесса, а сам карбоний-ион – короткоживущей частицей, обладающей высокой реакционной способностью. Падение интенсивности полосы гидроксильной группы O-1 идет параллельно снижению каталитической активности, указывая на уменьшение числа отдельных кислотных центров. Увеличение температуры реакции выше  $325^\circ\text{C}$  влияет на полосу  $3540\text{ см}^{-1}$ , т.е. кислотные центры, связанные с этой полосой, приобретают активность, поскольку подвижность протона становится значительной. Данные, полученные Уордом, почти не оставляют сомнений в том, что именно брønстедовские центры активны в крекинге и родственных ему реакциях.

На рис. 1-47 показано влияние температуры активации цеолита NaHY (56% обмена) на число брønстедовских кислотных центров и на активность этого цеолита в крекинге кумола при  $325^\circ\text{C}$ .

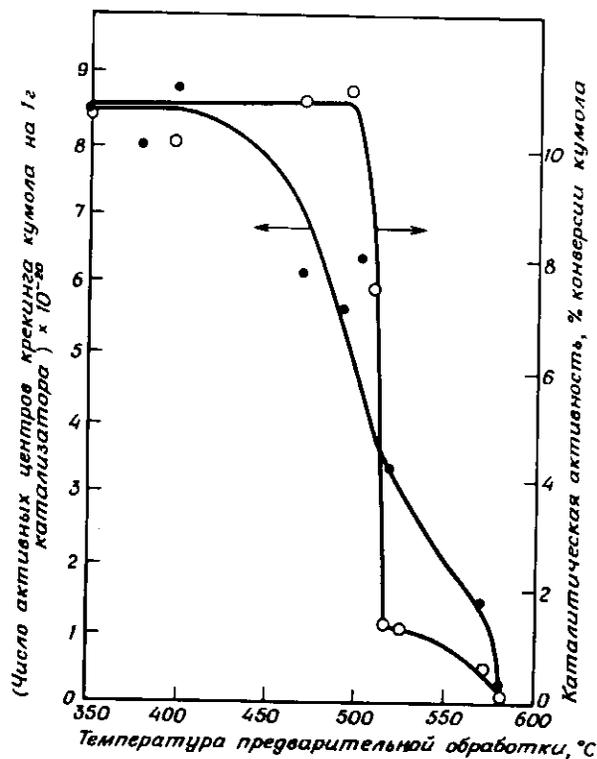


Рис. 1-47. Влияние температуры предварительной обработки цеолита NaHY на концентрацию брэнстедовских кислотных центров и активность в кренинге кумола при 325°C [98]. [Copyright by the American Chemical Society.]

Каталитическая активность коррелирует с числом активных кислотных центров Брэнстеда, определенных по отравлению хинолином, что подтверждает роль этих центров в кренинге. Число активных центров, определенное по отравлению (1,0 · 10<sup>21</sup> центров на 1 г сухого катализатора), равно (в пределах 15%) числу доступных OH-групп, подсчитанному исходя из структуры цеолита. Эта согласованность и прямая зависимость между числом центров и активностью в кренинге указывают на то, что каждый центр каталитически активен. Однако этот вывод нельзя считать справедливым для всех реакций.

На рис. 1-48 показано влияние температурной обработки катализатора на кренинг 2,3-диметилбутана (для тех же катализаторов при 400°C). Максимум активности в кренинге наблюдался при температуре, при которой около 10% брэнстедовских кислотных центров превращались в льюисовские. Эти результаты убедительно

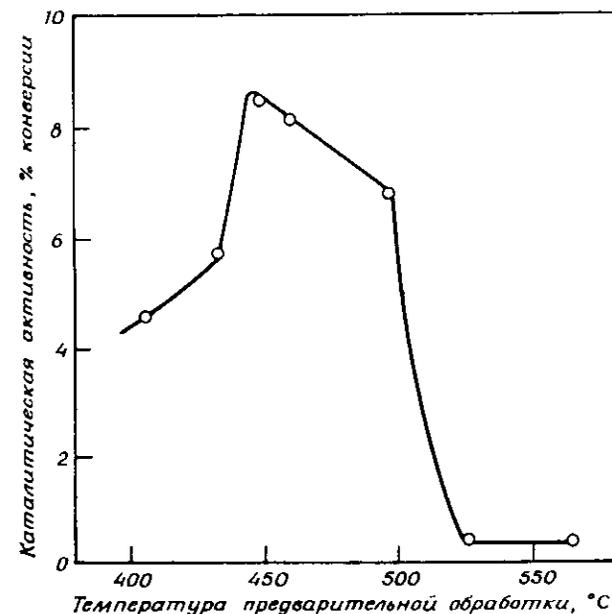


Рис. 1-48. Влияние температуры предварительной обработки цеолита NaHY на активность в кренинге 2,3-диметилбутана при 400°C [98]. [Copyright by the American Chemical Society.]

показывают, что для кренинга 2,3-диметилбутана в отличие от кренинга кумола необходима как брэнстедовская, так и льюисовская кислотность. Можно предположить, что кренинг относительно не реакционноспособного парафина происходит по согласованному или двухцентровому механизму. Возможно и другое: протондонорная способность брэнстедовских кислотных центров заметно увеличивается в присутствии льюисовских центров. Понижение каталитической активности при температурах выше оптимальной связано, по-видимому, с потерей брэнстедовской кислотности при повышении температуры активации катализатора. Эти результаты приводят к выводу, что хотя льюисовские центры необходимы для катализа, их одних недостаточно, чтобы образовать из парафина адсорбированный карбоний-ион, который мог бы затем кренироваться. Аналогичные данные были получены для кренинга газойля на катализаторе RENU и NU: максимум каталитической активности смещен в сторону несколько больших температур активации катализаторов по сравнению с температурой, отвечающей максимальной концентрации гидроксильных групп.

На основании изложенных фактов можно подумать, что цеолиты

имеют точно определенные каталитические центры крекинга и в основном должна наблюдаться простая зависимость между концентрацией этих центров и каталитической активностью. Это было бы неверно, поскольку для многих цеолитов характерна значительная неоднородность кислотных центров из-за различного окружения структурным кислородом и OH-группами. Цеолит HY является исключением, он обладает довольно узким распределением силы кислотных центров со значением  $H_0$  от  $-4$  до  $-8$  [90], что соответствует достаточно однородному набору кислотных групп.

Цеолит HY и его частично замещенные формы проявляют наряду с сильной кислотностью (соответствующей более чем 88%  $H_2SO_4$ ) еще и слабую кислотность (соответствующую менее чем  $3 \cdot 10^{-4}$ %  $H_2SO_4$ ). Слабые кислотные центры составляют около 30% общего количества и, очевидно, связаны с легко экстрагируемым алюминием. Они исчезают при удалении 16 атомов алюминия на одну элементарную ячейку [99 - 101]. При низких степенях обмена  $Na^+$  на  $NH_4^+$  в NaY (до 30%) появляются только слабые кислотные центры. При этом скорость каталитической изомеризации  $\alpha$ -ксилола увеличивается незначительно. При степени обмена  $Na^+$  на  $NH_4^+$  выше 30% скорость реакции резко возрастает и линейно растет с дальнейшим увеличением степени обмена. Эти результаты показывают, что при степени обмена выше 30% образуются сильные кислотные центры [86]. Только эта более сильная кислотность способствует крекингу изобутана [101]. Данные инфракрасной спектроскопии подтверждают связь этой кислотности с каталитической активностью. Суммарный коэффициент экстинкции полосы  $3650 \text{ см}^{-1}$  фактически увеличивается в 1,6 раза при переходе от низкой степени обмена на  $NH_4^+$  (~30%) к высоким степеням обмена [102]. Увеличение коэффициента экстинкции указывает на возможную поляризацию связи, т.е. на увеличение брэнстедовской кислотности OH-группы.

Цеолиты, содержащие ионы редкоземельных элементов, имеют более широкое распределение силы кислотных центров, чем HY, причем более сильные кислотные центры появляются при более высоких степенях обмена (рис. 1-49). Некоторые группы обладают кислотностью, соответствующей  $H_0 < -12,8$ ; у HY нет групп, обладающих столь сильной кислотностью. Более сильные кислотные центры можно преимущественно удалить прокаливанием при высокой температуре и обработкой паром, как показано на рис. 1-50. Широкое распределение кислотных центров по силе указывает на различное расположение катионов, взаимодействующих с OH-группами, содержащими разные атомы кислорода. Ионы редкоземельных элементов могут увеличивать кислотность OH-групп, оттягивая электронную плотность от связи O-H [103].

В настоящее время существует множество подтверждений существования в цеолитах распределения кислотных центров по силе. Это

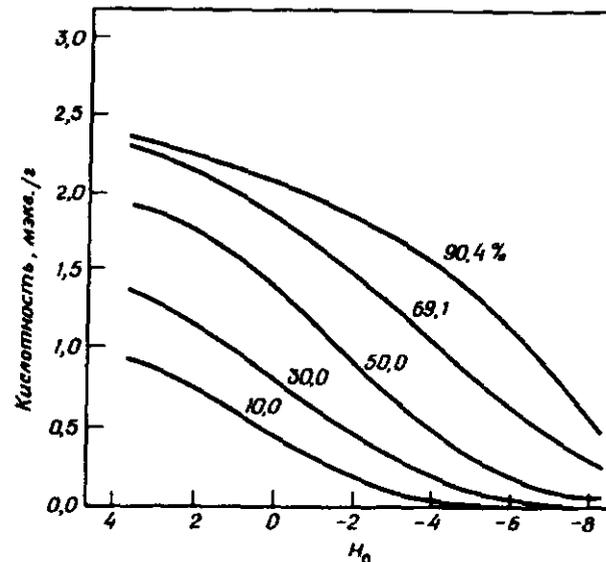


Рис. 1-49. Изменение распределения кислотных центров по силе в цеолите NaLaX с увеличением степени обмена (замещения Na на La) [90].

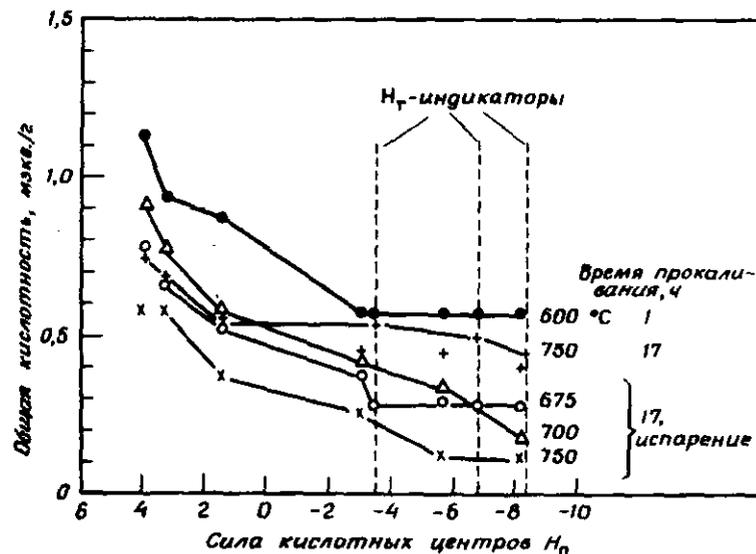


Рис. 1-50. Влияние температуры прокалывания и условий обработки паром на распределение кислотных центров по силе в цеолите REY [39]. [Copyright by Academic Press.]

данные о кислотности, полученные как методом титрования (рис. 1-49 и 1-50), так и исследованием адсорбции оснований, например пиридина и аммиака [90, 99 - 105], а также результаты исследования крекинга [101] и изомеризации [86].

В отличие от цеолитов, часто имеющих широкое распределение кислотных центров по силе, алюмосиликат обладает только очень сильными кислотными центрами, для которых значение  $H_0$  меньше -8 и, возможно, менее -12 [90].

До сих пор речь шла только о кислотном характере внутренней поверхности цеолита. Не менее важно учитывать тот факт, что присутствие неэкранированных катионов и заряд решетки в тонких порах создают сильные электростатические поля. По оценке Демпси [107], напряженность поля вблизи катионов  $Ca^{2+}$  в местах II составляет более чем 4 эВ/Å. Такие сильные поля могут вызвать поляризацию связей, о чем свидетельствует диссоциация молекул воды, адсорбированных на ионах кальция [реакции (82) - (84)]. О значительном влиянии этих полей на каталитические реакции свидетельствует тот факт, что NaY значительно более активен в крекинге *n*-гексана, чем алюмосиликат [20, 65, 66, 107]. Характер крекинга на NaY соответствует свободнорадикальным реакциям и (как следствие) требует гомолитического разрыва связей C-H и C-C с образованием свободных радикалов. Следовательно, при обсуждении каталитической активности цеолитов нельзя не учитывать влияния сильных электростатических полей внутренних полостей.

## 1-2.3. АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ЦЕОЛИТЫ

### 1-2.3.1. Активность катализатора

По сравнению с алюмосиликатами цеолиты - значительно более активные катализаторы крекинга. Благодаря этому в практике небольшие лифт-реакторы вытеснили громоздкие реакторы с кипящим слоем. По данным Нейса [30], активность REX в крекинге *n*-гексадекана в 17 раз превышает активность алюмосиликата. Активность цеолита REX в крекинге газойля на порядок выше активности аморфных алюмосиликатов [108]. Изомеризация циклопана - реакция, для которой необходима брэнстедовская кислотность [98], - идет в 40 раз быстрее в присутствии REX и в 10 раз быстрее в присутствии HY, чем в присутствии аморфных алюмосиликатов [109]. В крекинге *n*-гексана активность ряда цеолитов оказалась выше активности аморфного алюмосиликата более чем в 10 тысяч раз (табл. 1-11).

В табл. 1-12 приведены данные, позволяющие сравнить концентрацию кислотных центров в цеолите HY и аморфном алюмосиликате. Плотность кислотных центров в цеолите в 10 - 100 раз выше, чем на алюмосиликате. Из этого следует, что более высокая

Таблица 1-11. Каталитическая активность различных цеолитов в сравнении с активностью алюмосиликата в крекинге *n*-гексана [110]а

Катализатор	Основной обменный катион	Анализ цеолита, масс %					Активность		
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na	Ca	RE	°C <sup>б</sup>	α <sup>в</sup>	α <sup>в</sup>
Аморфный SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (стандарт) Фоказит	Ca <sup>2+</sup>	-	31,5	-	-	-	540	1,0	1,0
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	47,8	23,1	7,7	12,3	-	530	1,1	1,1
	La <sup>3+</sup>	75,7	-	0,4	-	-	350	6 400	6 400
	RE, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	0,4	-	29,0	270	7 000	7 000
Цеолит А Цеолит ZK-5	RE, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40,0	33,0	0,39	-	28,8	< 270	> 10 000	> 10 000
	RE, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	0,22	-	26,5	< 270	> 10 000	> 10 000
	Ca <sup>2+</sup>	42,5	37,4	7,85	13,0	-	420	20	20
	H <sup>+</sup>	76,8 (~77)	23,1	-	-	-	560	0,6	0,6
Морденит	Ca <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	400	38	38
	Ca <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup>	82,0	14,0	0,4	-	-	340	450	450
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	520	1,8	1,8
	H <sup>+</sup>	80,1	13,4	0,3	1,54	-	360 - 400	40 - 200	40 - 200
Гмеллинит Шабазит Стильбит Оффретит	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	< 270	> 10 000	> 10 000
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	0,1	-	-	300	2 500	2 500
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	< 270	> 10 000	> 10 000
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	< 270 (~200)	> 10 000	> 10 000
Шабазит Стильбит Оффретит	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	< 270	> 10 000	> 10 000
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	370	120	120
							< 270	> 10 000	> 10 000

а Copyright by Academic Press.

б Температура, необходимая для достижения 5 - 20% конверсии *n*-гексана.

в Активность цеолита, экстраполированная к 540°С и отнесенная к активности алюмосиликата при 540°С.

Таблица 1-12 Плотность кислотных центров в цеолите Y и алюмосиликате

Метод определения кислотности	Катионная форма	$10^{-21}$ число OH-групп на 1 г	Температура
Y-цеолит			
Структурный <sup>a</sup>			
Суммарный H	H	2,9	
H, входящий в большую часть	H	~ 1,4	
Титрование н-бутиламином	RE	0,70	39
	H	1,3	100
	H	1,6	90
	La	1,4	90
	H	1,2	106
Отравление активности каталитическим ядом при крекинге кумола	H	1,0	98
	H	1,0	111
	H	0,18 <sup>b</sup>	111
Дейтерообмен с бензолом	H	0,9 - 1,2	112
Алюмосиликат			
Теория абсолютных скоростей	-	0,026	113
Титрование	-	0,3	90
Дейтерообмен с бензолом	-	0,012	112
Хемсорбция этилена	-	0,015	114

<sup>a</sup> SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5,0.<sup>b</sup> Отравление 2,6-диметилпиридином; возможно, стерические затруднения повлияли на результат.

активность цеолитов в изомеризации *n*-кислота и крекинге *n*-гексадекана и газойля, по крайней мере частично, объясняется более высокой плотностью кислотных центров.

Однако одного этого различия явно недостаточно, чтобы объяснить значительно более высокую активность цеолитов в крекинге *n*-гексана (табл. 1-11). Пока нет полного объяснения причины высокой активности цеолитов по сравнению с алюмосиликатами, однако для понимания этого эффекта могут оказаться полезными следующие данные:

1. Более высокая концентрация активных центров в цеолите (скажем, в 50 раз).

2. Более высокая эффективная концентрация углерода около активных центров вследствие более сильной адсорбции в тонких микропорах структуры цеолита. При 200°C концентрация *n*-гексана в порах NaX составляет 0,4 г на 1 см<sup>3</sup> объема пор [45], что примерно в 250 раз больше плотности газа при этой же температуре. При более высоких температурах, соответствующих крекингу, концентрация в порах цеолита по грубой оценке в 50 раз больше, чем в больших порах алюмосиликата. Как уже отмечалось выше (рис. 1-11), высокая поверхностная концентрация реагента соответствует высокой скорости крекинга парафина. Выше было показано, что крекинг гексана является реакцией первого порядка, и, следовательно, 50-кратное увеличение концентрации гексана должно привести к 50-кратному увеличению скорости. В случае *n*-гексадекана, имеющего большую молекулярную массу, влияние пор цеолита на концентрацию реагента может быть не столь велико по сравнению с алюмосиликатом, так как сам алюмосиликат может хорошо насыщаться адсорбированным реагентом (рис. 1-11).

3. Электростатические поля в порах цеолита могут способствовать образованию и реакциям карбоний-ионов посредством поляризации C-H-связей.

Сочетание эффектов 1 и 2 может дать 2500-кратное увеличение скорости реакции на цеолите по сравнению с алюмосиликатом при условии, что процесс не лимитируется диффузией в поры. Это различие в активности совпадает с наблюдаемым при крекинге *n*-гексана, поэтому остается неясным, насколько существенны остальные эффекты, особенно эффект 3.

### 1-3.3.2. Селективность катализатора

Наибольшим достижением, которое стало возможным благодаря использованию цеолитов, является не повышение активности по сравнению с алюмосиликатами, а улучшение селективности. На рис. 1-51 приведено распределение продуктов крекинга парафинов на цеолите REH<sub>x</sub> и на алюмосиликате. Оба распределения характерны для крекинга через карбоний-ион. Цеолит дает больше продуктов C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> и меньше C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>. Более высокую селективность цеолита в образовании продуктов бензиновой фракции связывают с его большей активностью в переносе водорода по сравнению с разрывом цепи. Крекинг углеродной цепи на цеолите останавливается на продуктах с большей молекулярной массой благодаря переносу гидрид-иона к иону карбония и водорода к олефинам. Действительно, большее увеличение концентрации реагентов в тонких порах цеолита по сравнению с алюмосиликатами должно значительно сказаться на увеличении скорости реакции второго порядка (т.е. на переносе водорода), чем на скорости реакции первого порядка (на крекинге).

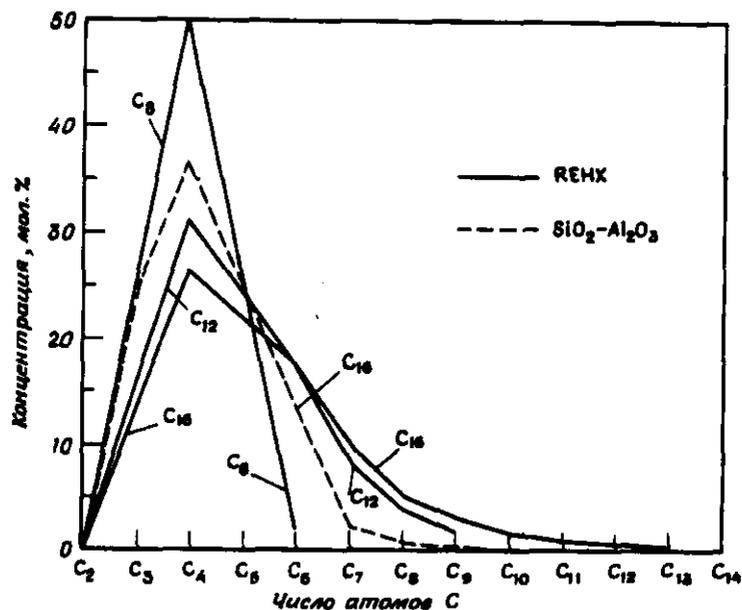


рис. 1-51. Распределение продуктов крекинга парафинов на цеолите RENX и алюмосиликате [30]. [Copyright by the American Chemical Society.]

При крекинге на цеолитах в продуктах содержится значительно меньше олефинов, чем при крекинге на алюмосиликатах (табл. 1-13). Это происходит вследствие того, что на цеолитах большая часть первоначально образующихся олефинов насыщается водородом до десорбции в газовую фазу. Это различие непосредственно связано с более высокой скоростью переноса водорода на цеолитах и более сильным взаимодействием с ними олефинов, т.е. десорбция парафина происходит легче, чем олефина, который задерживается на поверхности до тех пор, пока не прогидрируется. Источниками водорода являются кокс и его предшественники — продукты уплотнения, образующиеся в цеолите при крекинге, нефтены, которые подвергаются дегидрогенизации до ароматических углеводородов, и, возможно, даже, гидроксильные группы цеолита [115].

Данные распределения продуктов крекинга на алюмосиликате и цеолитах RENX и RENY при определенном уровне конверсии даны в табл. 1-14. Эти результаты подтверждают, что цеолиты дают больше бензина, меньше кокса и легких продуктов ( $< C_4$ ), чем алюмосиликат. Более низкий выход кокса объясняется относительно высокими скоростями переноса водорода между молекулами продуктов крекинга по сравнению с переносом водорода от продуктов уплотнения. Этот вывод иллюстрируется распределением продуктов,

Таблица 1-13. Состав бензина, образующегося при крекинге газойля на алюмосиликате и цеолите [1]

Бензин	Сырье <sup>а</sup>					
	Калифорнийский сырой газойль		Калифорнийский коксовый газойль		Гахсаранский газойль	
	Дурабед 5	Дурабед 1	Дурабед 5	Дурабед 1	Дурабед 5	Дурабед 1
Парафин, %	21,0	8,7	21,8	12,0	31,9	21,2
Циклопарафины, %	19,3	10,4	13,4	9,5	14,3	15,7
Олефины, %	14,6	43,7	19,0	42,8	16,3	30,2
Ароматические соединения, %	45,0	37,3	45,9	35,8	37,4	33,1

<sup>а</sup> Дурабед 5 — производившийся ранее цеолит (RENX); дурабед 1 — алюмосиликат.

Таблица 1-14. Распределение продуктов крекинга циклического сырья на алюмосиликате и цеолите [1]

	Легкое каталитическое топливо <sup>а</sup>			Тяжелое каталитическое топливо <sup>б</sup>		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Дурабед 5 <sup>в</sup>	Дурабед 7 <sup>г</sup>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Дурабед 5 <sup>в</sup>	Дурабед 7 <sup>г</sup>
Конверсия, об. %	35,6	35,6	35,6	42,5	42,5	42,5
C <sub>5+</sub> -бензин, об. %	22,1	25,9	29,2	24,5	26,3	30,6
Суммарно C <sub>4</sub> , об. %	8,7	7,9	6,2	9,4	9,4	8,2
Сухой газ, масс. %	5,2	4,1	3,5	6,5	5,2	4,7
Кокс, масс. %	4,3	2,2	1,4	8,7	7,8	4,9

<sup>а</sup> Свойства: 27,3° API, анилиновое число 60°С. Пределы кипения 269 — 352°С (ASTM). (Augusta light catalytic fuel oil.)

<sup>б</sup> Свойства: 19,5° API, анилиновое число 70°С. Пределы кипения 210 — 404°С (ASTM). (Beaumont heavy catalytic fuel oil.)

<sup>в</sup> Содержит RENX в алюмосиликате.

<sup>г</sup> Содержит RENY в алюмосиликате.

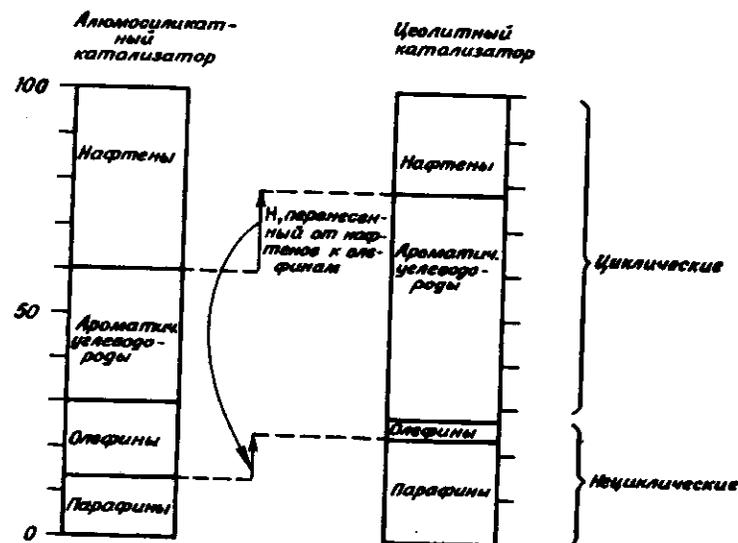
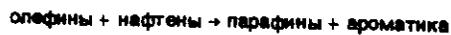


Рис. 1-52. Сравнение распределения продуктов при крекинге газойля на алюмосиликате и цеолите Y [32]. [Copyright by the American Chemical Society.]

показанным на рис. 1-52. Схема реакции такова:



(91)

Конверсия олефинов в парафины и нафтенос в ароматические углеводороды идет почти стехиометрически в соответствии с переносным водородом.

Селективность крекинга цеолитами чувствительна к распределению кислотных центров по силе. На рис. 1-53 показано, как связана селективность в образовании бензина и кокса с концентрацией очень сильных кислотных центров, определенных по титрованию с индикаторами. Изменения в распределении кислотных центров (рис. 1-53) достигали прокаливанием при высокой температуре и обработкой паром. Можно было ожидать, что эти процессы вызовут заметные структурные изменения. Однако повторное введение Na (в виде NaOH) в REY, которое в первую очередь приводит к удалению самых сильных кислотных центров (рис. 1-49), не вызывая структурных изменений, уменьшает выход кокса и газа и увеличивает выход бензина. Ясно, что наличие сильных кислотных центров нежелательно; они вызывают усиленное образование кокса и легких газов. Заметим, что структурные изменения катализатора, вызванные прокаливанием и обработкой паром, имеют второстепенное значение.

Топчиева и сопр. [116] считают, что деалюминирование цеолита,

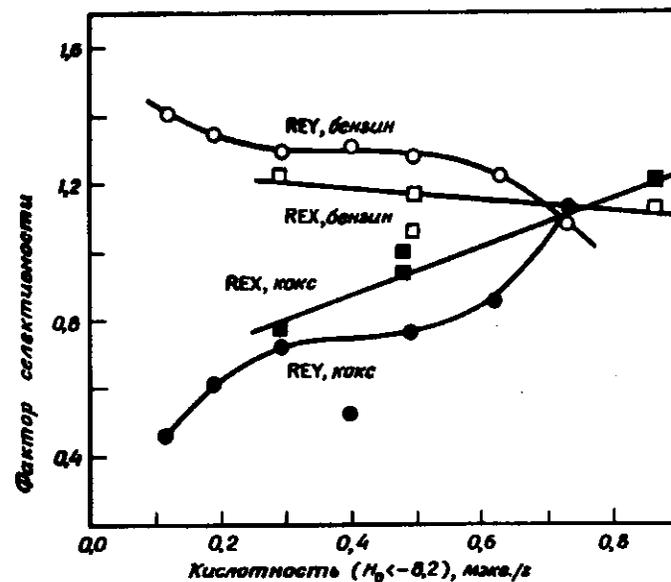


Рис. 1-53. Зависимость селективности крекинга от концентрации сильных кислотных центров. Фактор селективности определяется как отношение выхода продуктов на цеолите к выходу на алюмосиликате. Изменение распределения кислотных центров по силе в цеолите достигалось различными условиями обработки [39]. [Copyright by Academic Press.]

используемого в качестве катализатора крекинга, приводит к увеличению активности, но к более низкому выходу бензина и более высокому выходу газа и кокса. Эти результаты согласуются с приведенными выше, поскольку деалюминирование ведет к удалению более слабых кислотных центров и образованию сильных кислотных центров [104]. По данным Топчиевой, обработка цеолита паром приводит к более высокому выходу бензина и к более низкому выходу кокса и газа, что хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 1-50 и 1-53.

Таким образом, преимущества цеолита над алюмосиликатами в селективности связаны с более высокой концентрацией углеводородов в порах и присутствием более слабых, чем у алюмосиликатов, кислотных центров. Это предположение подтверждается результатами исследований некоторых других смешанных оксидных катализаторов; однако определенные данные пока отсутствуют.

Мы предполагаем, что на более слабых кислотных центрах крекинг протекает медленно по сравнению с переносом водорода, что обеспечивает высокую селективность по бензину. Сильные кислотные центры алюмосиликатов могут локализовать реакцию за

счет прочной адсорбции молекул, в результате чего крекинг заметно ускоряется по сравнению с переносом водорода. Прочное связывание с центром может также промотировать образование высокомолекулярных ароматических углеводородов и затем кокса. По данным Холла и сотр. [83], оксид алюминия, обладающий люиссовской кислотностью, чрезвычайно активен в крекинге, но быстро дезактивируется при образовании на поверхности кокса. Холл считает, что быстрое коксообразование является следствием прочной адсорбции реагентов на люиссовских кислотных центрах. Более умеренная кислотность цеолитов может означать, что связывание реагентов и локализация реакции не столь сильны и что перенос H происходит относительно быстро по сравнению с крекингом. Возможно также, что селективность цеолита в переносе водорода обусловлена зависимостью скорости переноса водорода от степени поляризации связи C-H, на которую может оказывать влияние напряженность электростатического поля в порах.

Активность цеолита значительно меняется по мере образования кокса. На рис. 1-54 показано быстрое падение активности REXH с увеличением времени работы при крекинге гексадекана. Эти данные вместе с анализами старения катализаторов показывают, что

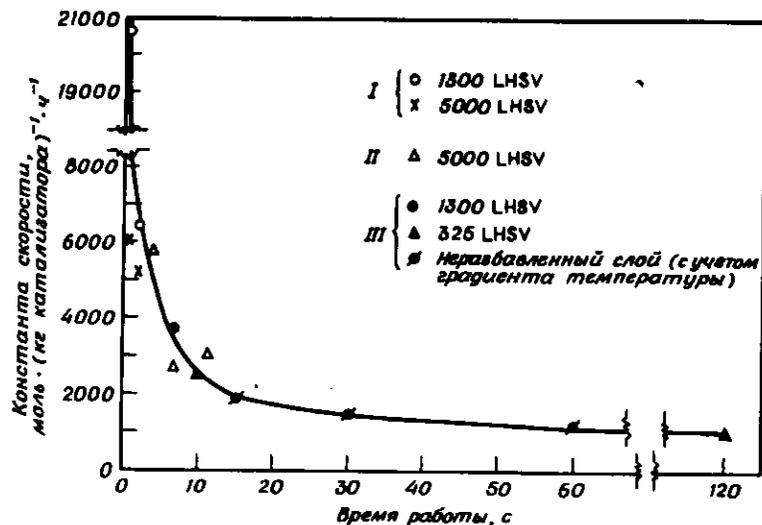


Рис. 1-54. Дезактивация катализатора REXH при образовании кокса в ходе крекинга *n*-гексадекана при 482°C [30]. I — импульсная методика (LHSV — объемная скорость подачи сырья в 1 ч); II — многократные импульсы; III — непрерывный поток. [Copyright by the American Chemical Society.]

основное количество кокса образуется очень быстро в самом начале процесса. По мере отложения кокса скорость его образования уменьшается. Можно предположить, что образование кокса связано с сильной адсорбцией углеводородов на свежих активных центрах или что скорость образования кокса связана со скоростью реакции крекинга (которая тоже вначале чрезвычайно высока), о чем свидетельствует баланс системы по водороду. Такур и Уеллер [117] указывают, что степень дезактивации катализатора лучше коррелирует с общей конверсией (баланс по водороду), чем с временем работы. Возможно, что замедление отложения кокса после короткого времени работы указывает на то, что уже образовавшийся кокс дегидрируется далее за счет переноса водорода к образующимся в реакции ненасыщенным углеводородам.

### 1-2.3.3. Диффузионные ограничения и селективный катализ

Вейс и сотр. [118] установили, что когда реагенты входят в микроскопические межкристаллические поры цеолита, то собственно каталитическое превращение происходит внутри микросталлов (как это всюду принималось в данной главе). Как показано в табл. 1-15, цеолит Линде 5A (эффективный диаметр пор 5 Å) легко крекирует нормальные парафины, которые могут войти в поры. В случае изопарафинов, которые слишком велики, чтобы войти в структуру пор, крекинг не наблюдается (табл. 1-15). В противоположность этому алюмосиликат катализует крекинг и тех и других парафинов, причем степень превращения 3-метилпентана (содержащего третичный атом углерода) выше. Соответственно *n*-бутанол (но не изобутанол) в присутствии цеолита легко дегидрируется при температуре 230–260°C. При значительно более

Таблица 1-15. Каталитическая активность внутрикристаллической структуры пор цеолита [118]  
(Условия реакции: 500°C, время контакта 7 с)

Реагенты	Катализатор			
	Нет <sup>a</sup>	Цеолит Линде 4A	Цеолит Линде 5A	Алюмосиликат
	Конверсия, %			
<i>n</i> -Гексан	1,1	1,4	9,2	12,2
3-Метилпентан	<1,0	<1,0	<1,0	28,0

<sup>a</sup> Конверсия в реакторе с битым кварцем.

высоких температурах превращается и небольшая часть изобутанола. Это позволяет предположить, что на внешней поверхности цеолита также присутствует некоторое количество каталитических центров.

Из-за участия пор и высокой активности цеолита в условиях крекинга можно ожидать, что только часть внутренней поверхности используется на практике. Данные, необходимые для оценки диффузионных затруднений при транспорте реагентов к внутренним центрам и выведении их обратно, почти невозможно получить. Из-за чрезвычайно тонкопористой структуры цеолита скорость встречной диффузии невозможно предсказать, как, скажем, в случае диффузии Кнудсена в более крупных порах, например в алумосиликате. Скорость встречной диффузии заметно зависит от природы катиона в структуре цеолита, степени ионного обмена, условий предварительной обработки, размера и полярности диффундирующих частиц и присутствия примесей [119]. Как показано на рис. 1-55,

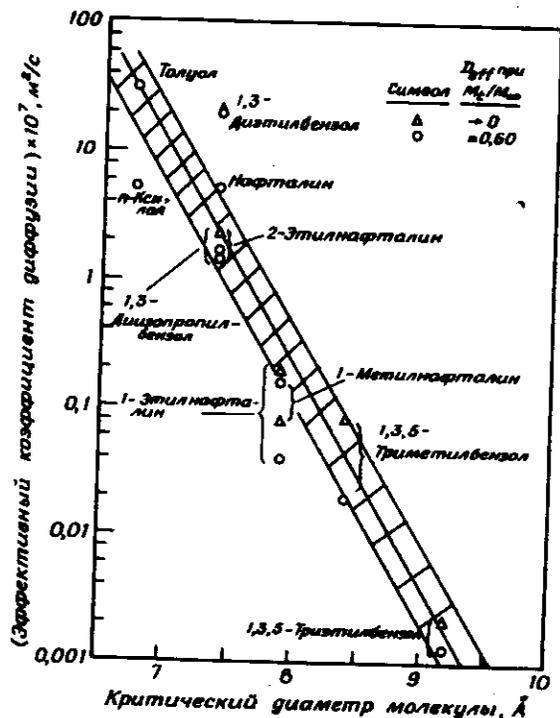


Рис. 1-55. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от критического диаметра диффундирующей молекулы. Адсорбционная контррелегия в насыщенный циклогексаном NaY при 25°C; свободный диаметр пор равен 7,4 Å.  $M_1/M_\infty$  характеризует близость к равновесию [120].

значение эффективного коэффициента диффузии для обратной диффузии из цеолита NaY может изменяться на четыре порядка. Из-за чрезвычайной чувствительности скорости диффузии к соотношению между размером диффундирующей молекулы и размером пор даже небольшое количество отложившегося кокса может оказывать заметное влияние на скорость диффузии и каталитические свойства. Более подробно это обсуждено позже. Данные, представленные в табл. 1-16, показывают влияние на диффузию структуры диффундирующих молекул и катионного состава цеолита. Исключение кислотно-основного взаимодействия между цеолитом и углеводородом путем удаления  $\pi$ -электронов углеводорода или замещения иона  $Na^+$  может дать стократное увеличение скорости диффузии.

По данным Вейса и сотр. [110, 122], кажущиеся энергии активации крекинга *n*-гексана на нескольких катализаторах, приведенных в табл. 1-11, составляют 27 – 30 ккал/моль. Почти такие же величины были получены для алумосиликата, что указывает на отсутствие диффузионных ограничений при относительно низких температурах, при которых проводились опыты. Для крекинга *n*-гексана на цеолите с меньшим размером пор кажущаяся энергия активации составляет около 15 ккал/моль, что указывает на внутрикристаллические диффузионные ограничения [110, 122]. Эти результаты не означают, что диффузионные ограничения отсутствуют при крекинге углеводородов  $C_6$  на крупнопористых цеолитах при более высоких температурах, чем обычно необходимы для крекинга.

Из-за сложности явления диффузии было бы желательно оценить скорость диффузии, проводя непосредственные измерения встречной диффузии реагентов и продуктов реакции или сходных с ними молекул, в активной форме катализатора при условиях реакции. Для

Таблица 1-16. Диффузия углеводородов в цеолит Y [121, 121a]

Углеводород, диффундирующий в цеолит	$D_{eff} \times 10^{17}, \text{ м}^2/\text{с}^a$			
	Температура, °C	NaY	HY(I) <sup>b</sup>	HY(II) <sup>b</sup>
1,2,3-Триметилбензол	0	13	>100	
1,3,5-Триизопропилбензол 30	30	0,047	3,2	9,3
1,3,5-Триизопропилциклогексан	30	4,9	3,2	8,7

<sup>a</sup> Когда стремление реакции к равновесию равно 0.

<sup>b</sup> HY(I) – степень декатионирования 75% (остальное Na).

<sup>b</sup> HY(II) – степень декатионирования 97,9% (остальное Na).

большинства нецеолитных катализаторов такая оценка может быть сделана по измерению скорости реакции в зависимости от размера частиц катализатора, но эта методика редко используется по отношению к цеолитам, так как трудно получить кристаллы цеолитов разного размера.

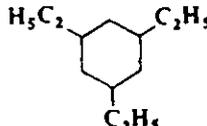
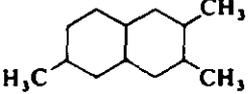
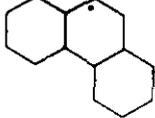
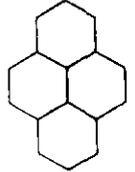
Молекулы большого размера можно полностью исключить из структуры пор цеолита (наиболее жесткая форма ограничения диффузии). Это исключение, возможное для цеолита А с малыми порами, дает способ селективно превращать только молекулы, которые могут попасть в поры (табл. 1-15). Такой катализ, обладающий избирательностью к форме молекул, составляет основу так называемого процесса селектоформинга для крекинга нормальных парафинов в смесях с ароматическими углеводородами, нафтенами или разветвленными парафинами, которые не могут проникнуть в поры.

По данным Нейса [30], при крекинге на алюмосиликате углеводородов, в структуре которых постепенно увеличивается число конденсированных колец, константа скорости реакции непрерывно возрастает с ростом размера реагента. Однако при использовании REX константа скорости увеличивалась с увеличением размера реагентов до некоторой максимальной величины, а затем резко уменьшалась для реагентов с тремя и с четырьмя кольцами (табл. 1-17). Это указывает на диффузионные ограничения во внутрикристаллической структуре пор цеолита, которые становятся особенно важными при увеличении размера молекул. Отсюда следует, что при крекинге газойля на цеолите часть реагентов испытывает жесткие диффузионные ограничения вплоть до полного исключения попадания в поры. Они могут создать диффузионные затруднения для других молекул, которые сами по себе могли бы диффундировать достаточно быстро.

Томас и Бармби [125] предположили, что в промышленном сырье в фракции газойля многие молекулы слишком велики, чтобы входить в структуру пор цеолита, и крекируются вместо этого на внешней поверхности цеолита или на поверхности алюмосиликатной матрицы, в которой находится цеолит. Молекулы бензиновой фракции будут диффундировать в поры цеолиты, где они вступают во вторичные реакции, включая быстрый перенос водорода. Это предположение согласуется с имеющейся информацией, но количественные данные по диффузии нуждаются в проверке.

По данным Горринга [126], скорость диффузии нормальных парафинов в эрионите зависит от длины цепи. Сначала скорость резко уменьшается с увеличением длины цепи, проходит через минимум, затем снова увеличивается до максимума и снова уменьшается. При крекинге парафинов с большой длиной цепи на эрионите наблю-

Таблица 1-17. Константы скорости крекинга при 482°C (через 2 мин работы;  $ч^{-1}$ ) [108]<sup>a</sup>

Углеводород	SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		REX		Отношение $\frac{k_{REX}}{k_{SiO_2 - Al_2O_3}}$
	Константа скорости	С на катализаторе, % <sup>b</sup>	Константа скорости	С на катализаторе, % <sup>b</sup>	
n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	60	0,1	1000	1,4	17
	140	0,4	2370	2,0	17
	190	0,2	2420	0,7	13
	205	0,2	953	1,0	4,7
	210	0,4	513	1,6	2,4

<sup>a</sup> Copyright by the American Chemical Society.

<sup>b</sup> Количество кокса на катализаторе после двух минут работы.

дается бимодальное распределение продуктов. Наиболее высокой была концентрация продуктов крекинга тех молекул, которые, как было найдено, диффундируют в эрионит легче всего. Продукты крекинга молекул с длиной цепи, соответствовавшей минимуму скорости диффузии, отсутствовали почти полностью. Эти данные говорят о том, что уникальная селективность цеолитов обусловлена особенностями диффузии. Однако полного и подробного объяснения этого феномена пока нет.

Были рассмотрены некоторые диффузионные ограничения, вызванные закоксуванием цеолита. На них указывают уменьшение

энергии активации и соответствующее понижение селективности образования продукта при увеличении выхода кокса. Это возможно при отравлении устья поры кристаллита цеолита коксом. Следовательно, конструкция реактора и все операции должны быть направлены на то, чтобы свести к минимуму углеобразование, а конструкция регенератора и условия обработки — на то, чтобы максимально снизить содержание кокса в регенерированном катализаторе. Об этом пойдет речь в следующем разделе.

### 1-3. ИНЖЕНЕРНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА\*

Задачей этого заключительного раздела является наглядная демонстрация того, как химия катализа связана с работой реактора каталитического крекинга и с ограничениями возможности проектирования. Упрощенная схема процесса показана на рис. 1-56. Катализатор циркулирует между лифт-реактором и регенератором. Поток газойля и воздуха подают на катализатор-раздельно в реак-

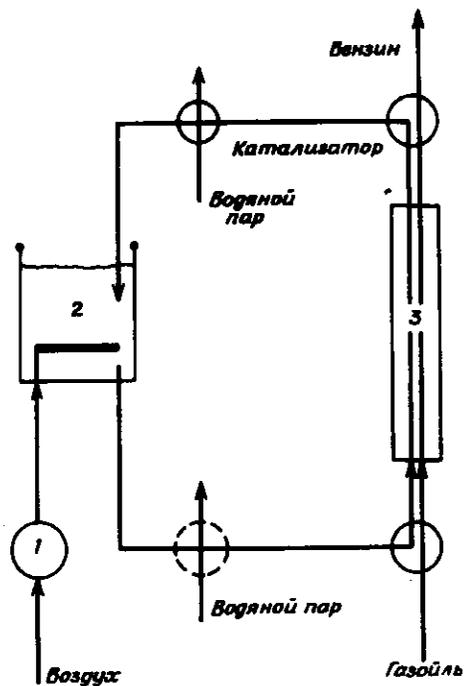


Рис. 1-56. Упрощенная схема процесса крекинга в псевдоожиженном слое. 1 — воздуходувка; 2 — реактор непрерывного перемешивания; 3 — реактор проточного типа.

\* Этот раздел написан Дж. Олсоном (Jon H. Olson).

торе и регенераторе. Анализ процесса крекинга в псевдоожиженном слое требует создания моделей лифт-реактора и регенератора с учетом их совместной работы, в частности с учетом баланса тепла, получаемого в регенераторе, с теплом, расходуемым в реакторе крекинга.

#### 1-3.1. ЛИФТ-РЕАКТОР

Примерный режим потока в лифт-реакторе приведен на рис. 1-57. Газойль и диспергирующий пар поднимают вверх свежерегенерированный катализатор в двухфазном потоке (газ — твердое вещество). Газ и частицы катализатора поднимаются вверх с разной скоростью. Частицы отстают от газа. Следовательно, отношение твердого вещества к газу в потоке смеси увеличено по сравнению с отношением твердого вещества к газу в сырье, а время пребывания твердого вещества в реакторе больше, чем газа.

Как упоминалось выше, в данном реакторе имеют место реакции крекинга и коксообразования. Было показано, что образование кокса происходит путем сложного набора реакций в порах цеолита и на поверхности алюмосиликатной матрицы. С точки зрения технологии процесса падение активности катализатора крекинга, вызванное образованием кокса, может быть представлено простым эмпирическим уравнением. Вурхиз [127] обнаружил, что для многих дезактивирующихся катализаторов зависимость каталитической ак-

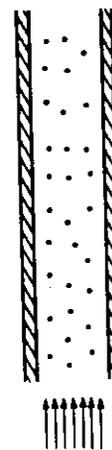


Рис. 1-57. Характеристики газового потока в лифт-реакторе: значительное осевое перемешивание; плотность в верхней части реактора  $0,05 \text{ г/см}^3$ , в нижней —  $0,08 \text{ г/см}^3$ ; скорость газа  $600 - 750 \text{ см/с}$ ; поток высокодисперсный,  $N_{Re}^{\text{газ}} = 1,2 \times 10^6$ ; коэффициент скольжения  $v_{\text{газ}}/v_{\text{катализатор}} = 2,5 - 3,5$ .

тивности от времени может быть выражена как

$$\Phi = e^{-\alpha t} \quad (92)$$

где  $\Phi$  — доля первоначальной активности (остаточная активность),  $\alpha$  — эмпирический параметр коксообразования,  $t$  — время контакта твердых веществ с газойлем. Для условий лифт-реактора крекинга это уравнение преобразуется с учетом количества невыжженного кокса, оставшегося на регенерированном катализаторе, в следующее:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\alpha t} \quad (93)$$

Общепризнано, что относительная активность линейно зависит от содержания кокса в катализаторе, по крайней мере, пока количество кокса невелико. Первоначальную активность можно, таким образом, выразить [5] как

$$\Phi_0 = 1 - \beta \omega_c \quad (94)$$

где  $\beta$  — эмпирический параметр дезактивации,  $\omega_c$  — массовая доля кокса на катализаторе.

Если предположить, что большая часть кокса образуется при крекинге в результате побочных реакций, содержание кокса и относительную активность крекинга следует коррелировать не по времени, а с количеством крекированного газойля. Выше уже приводились доводы в пользу именно такого подхода. Фромент [127а] предложил соотносить каталитическую активность с концентрацией кокса на катализаторе (подход, подобный приведенному выше) и разработал детальную кинетику коксообразования, позволяющую предсказывать концентрацию кокса на катализаторе для любой точки реактора. С другой стороны, опыт работы на заводе явно показывает, что активность в крекинге не зависит от скорости коксообразования, поэтому при расчете установок пригодно уравнение Вурхица. Соответственно и время пребывания катализатора в стояке (обычно 5 — 7 с) является важным параметром в работе установки крекинга с псевдооживленным слоем.

Уикмен и Нейс [3, 4, 108, 128] разработали простую модель для воспроизведения технологических условий крекинга. Недавно Джекоб и сотр. [128а] опубликовали более детальную схему каталитического крекинга. Однако здесь будет рассматриваться только упрощенная модель Уикмена — Нейса. В соответствии с простой схемой реакции (1) пары в стояке состоят из трех компонентов: газойля, бензина и других преимущественно легких газов. Хотя исследования чистых компонентов показали, что крекинг является реакцией первого порядка по концентрации углеводородов (по крайней мере, для парафинов с низкой молекулярной массой), факти-

чески кинетика крекинга по "псевдокомпоненту", газойлю, имеет второй порядок\*.

Хотя модель псевдооживленного потока газа и катализатора в стояке достаточно сложна, оказывается полезным представить поток газа упрощенно как идеализированный поршневой поток. Можно написать простое уравнение материального баланса, которое включает предположение о втором порядке реакции газойля:

$$\frac{d\omega_0}{dZ} = -\frac{k_0}{LHSV} \Phi \omega_0^2 \quad (95)$$

где  $\omega_0$  — массовая доля газойля в потоке пара;  $Z = z/l$  — относительное расстояние от входа в стояк;  $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\alpha t}$  — остаточная активность катализатора крекинга;  $LHSV$  — объемная скорость подачи жидкости, равная отношению объема жидкости, подаваемой в реактор, к общему объему реактора в 1 ч;

$$k_0 = k'_0 \frac{(\rho_0^0)^2 \rho_F}{\rho_L \rho_C}$$

— константа скорости реакции псевдопервого порядка ( $\text{ч}^{-1}$ )\*\*;  $k'_0$  — константа скорости второго порядка в единицах (объем катализатора)/ч (величина этого параметра в литературе не приводится);  $\rho_0^0$  — плотность газойля на входе в реактор;  $\rho_L$  — плотность жидкости, используемая для определения часовой скорости жидкости  $LHSV$ ;  $\rho_F$  — плотность "оживленного" катализатора в реакторе;  $\rho_C$  — плотность катализатора.

Если реактор работает в изотермическом режиме, долю газойля, остающегося в продуктах реакции, можно найти прямым интег-

\* Подобные результаты были получены для гидрообессеривания нефтяных фракций; объяснение см. в гл. 5.

\*\* По определению Уикмена,  $k_0$  как параметр скорости включает плотность катализатора в реакторе. Чтобы перейти от реактора с подвижным слоем, использованного Уикменом и Нейсом, к реактору с псевдооживленным слоем,  $k_0$  следует выразить через отношение плотностей катализатора в реакторах следующим образом:

$$k_0 = k_0^{WN} \frac{\rho_F}{\rho^{WN}}$$

где  $k_0^{WN}$  — приводимая Уикменом и Нейсом величина параметра крекинга,  $\rho^{WN}$  — плотность катализатора в реакторе с подвижным слоем ( $\approx 50$  фунт/фут<sup>3</sup>, или 0,8 г/см<sup>3</sup>).

риванием уравнения (95):

$$\omega_0 = \frac{1}{1 + (k_0 / \text{LHSV}) U} \quad (96)$$

где  $U = \int_0^1 \Phi dZ$

$$= \Phi_0 \frac{1 - e^{-\alpha t_c Z}}{\alpha t_c}$$

– параметр расстояния, модифицированный с учетом дезактивации катализатора;

– если скорость скольжения (отношение скорости газа к скорости катализатора) в стояке постоянна.

Здесь  $t_c$  – время контакта реагента с катализатором в стояке. Это уравнение объясняет только конверсию газойля. Выражение, описывающее получение бензина, является более сложным, поскольку бензин может не только образовываться из газойля, но и разрушаться при глубоком крекинге:

$$\frac{d\omega_G}{dZ} = \frac{k_1}{\text{LHSV}} \Phi \omega_0^2 - \frac{k_2}{\text{LHSV}} \Phi \omega_G \quad (97)$$

Первый член в правой части уравнения соответствует получению бензина из газойля. Как показали Нейс и сотр. [5],  $k_1$  является составной частью  $k_0$ , непосредственно зависящей от отношения ароматические углеводороды: нафтены в газойле. Второй член в (97) представляет крекинг бензина с образованием легких газов. Для изотермического процесса это уравнение может быть легко проинтегрировано, что дает

$$\omega_G = \theta_1 \theta_2 e^{-\theta_2 / \omega_0} \left[ \frac{e^{\theta_2}}{\theta_2} - \frac{\omega_0}{\theta_2} e^{\theta_2 / \omega_0} - E(\theta_2) + E\left(\frac{\theta_2}{\omega_0}\right) \right] \quad (98)$$

где  $\theta_1 = k_1 / k_0$ ,  $\theta_2 = k_2 / k_0$ ,  $E(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^u}{u} du$

– экспоненциальный интеграл (его значения содержатся в стандартных таблицах функций).

На рис. 1-58 представлены в графическом виде расчетные данные для производства бензина как функции степени конверсии газойля. (Эти данные рассчитаны для определенного значения  $k_1/k_0$ .) Как видно из рисунка, для получения бензина с хорошим выходом необходимо, чтобы величина  $k_2/k_0$ , характеризующая дальнейший крекинг бензина, была бы очень мала. Далее, максимальный выход бензина чувствителен к степени конверсии газойля, и, следовательно, система управления процессом должна строго лимитировать продолжительность реакции в стояке. Как показано на рис. 1-59, максимальный выход бензина зависит только

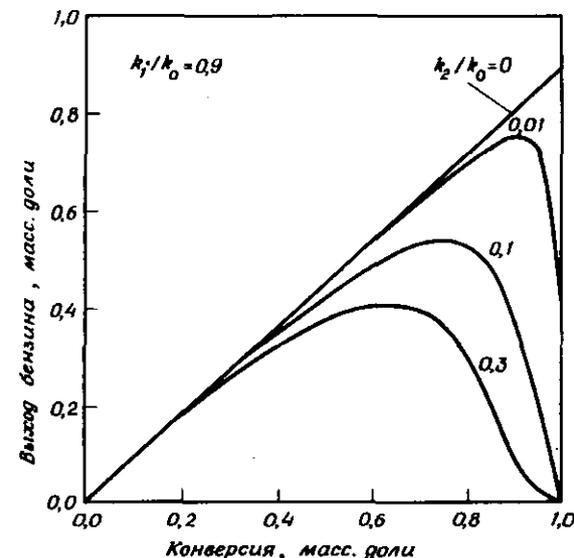


Рис. 1-58. Влияние отношения бензин/газойль на селективность катализатора при одинаковой начальной селективности [128]. [Copyright by the American Chemical Society.]

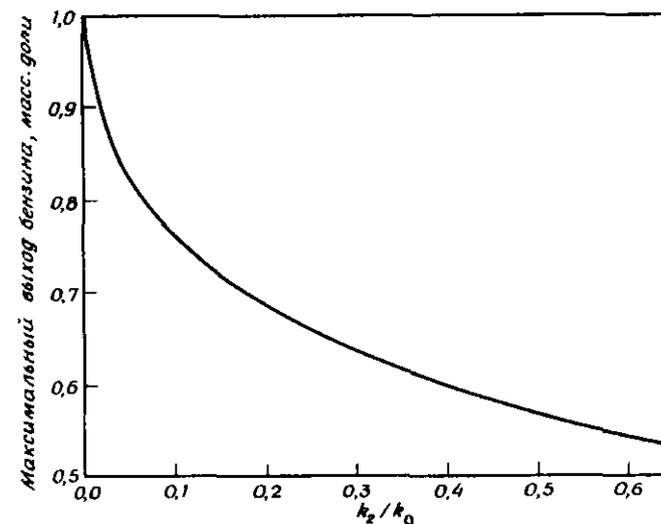


Рис. 1-59. Зависимость максимального выхода бензина от отношения бензин/газойль [128]. [Copyright by the American Chemical Society.]

от отношения  $k_2/k_0$ . Из этого графика также следует, что для получения бензина с 90%-ным выходом значение  $k_2/k_3$ , характеризующее его дальнейший крекинг, должно быть менее 0,025.

Уикмен и сотр. измерили кажущиеся энергии активации псевдо-реакций. Исходя из параметров  $(E_{act})_0 = (E_{act})_1 = 10\ 000$  кал/моль,  $(E_{act})_2 = 18\ 000$  кал/моль и  $(E_{act})_{deact} = -1700$  кал/моль, были построены кривые выход бензина – степень конверсии газойля для изотермических условий (рис. 1-60). Совершенно ясно, что максимальный выход увеличивается с уменьшением температуры реакции и для достижения максимальной конверсии размер реактора также следует увеличивать с понижением температуры. Справедливо, кроме того, хотя и не очевидно из кинетики, что октановое число бензина уменьшается с температурой реакции.

Нейс и сотр. [5] обнаружили ряд корреляций для  $k_0$ ,  $k_1$  и  $\alpha$  при крекинге различных видов сырья на катализаторе дурабед 5 (ранее выпускавшаяся марка цеолита REX) в алюмосиликатной матрице. Эти параметры не зависят от содержания парафинов и олефинов. Основным корреляционным параметром является отношение ароматические углеводороды/нафтены. Как показано на рис. 1-61, при уменьшении этого отношения константа скорости крекинга уменьшается, а выход бензина увеличивается. Поскольку цеолиты способствуют перераспределению водорода от нафтенов с

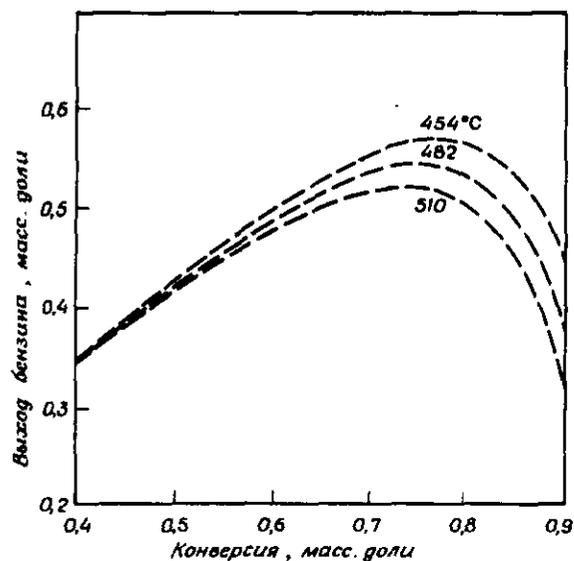


Рис. 1-60. Влияние температуры на селективность образования бензина при каталитическом крекинге [128].  $k_1/k_0 = 0,9$ ;  $k_2/k_0 = 0,1$ . [Copyright by the American Chemical Society.]

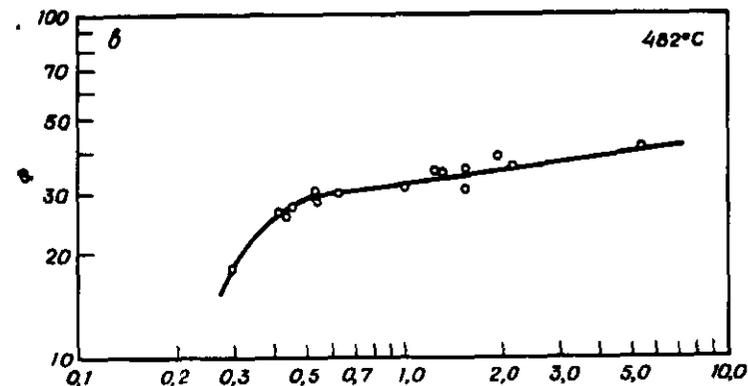
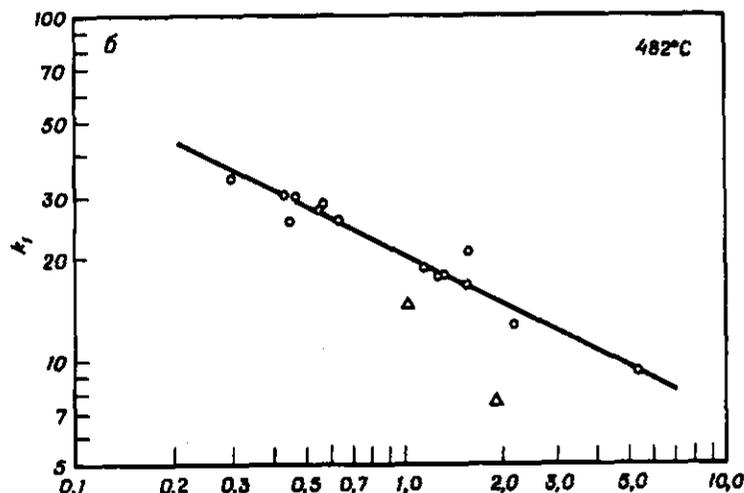
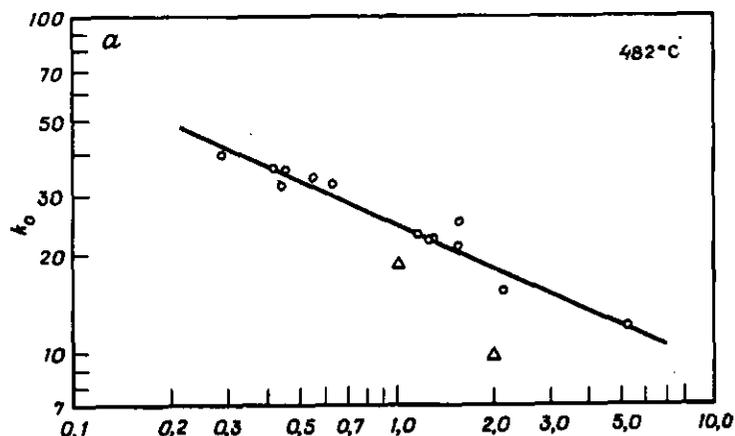


Рис. 1-61. Параметры скорости крекинга на цеолите дурабед 5 [5], а) — константа скорости крекинга газойля; б)  $k_1$  константа скорости образования бензина; в)  $\Phi$  — константа снижения скорости. [Copyright by the American Chemical Society.]

образованием большого количества парафинов [схема реакции (91)] скорость крекинга коррелирует с количеством поставляемого реакционноспособного водорода. Аналогично константа скорости образования кокса уменьшается с увеличением количества реакционноспособного водорода. Хотя Нейс и сотр. не смогли найти простой корреляции для параметра крекинга бензина  $k_2$ , они все же установили, что его значение лежит в узких пределах 1,5 - 2,5 ч<sup>-1</sup> при 482°C для исследованных видов сырья. Таким образом, наличие достаточно полное и простое описание макрокинетики крекинга газойля на цеолите дурабед 5.

Для цеолитов предложен более детальный анализ, особенно в отношении их активности в перераспределении водорода. Бензин представлен в виде двух фракций: нестабильной (олефиновой) и стабильной, которая может образоваться из нестабильной. Уравнения материального баланса изотермической реакции в реакторе с поршневым потоком можно записать так:

$$\frac{d\omega_G}{dZ} = \frac{k_1'}{\text{LHSV}} \Phi \omega_0^2 - \frac{k_2 + k_H}{\text{LHSV}} \Phi \omega_G \quad (99)$$

$$\frac{d\omega_S}{dZ} = \frac{k_1''}{\text{LHSV}} \Phi \omega_0^2 + \frac{k_H}{\text{LHSV}} \Phi \omega_G \quad (100)$$

где  $k_1'$  - константа скорости прямого крекинга в бензин,  $k_1''$  - константа скорости прямого крекинга до стабилизированного бензина,  $k_1 = k_1' + k_1''$  - общая константа скорости крекинга в бензин,  $k_H$  - константа скорости первого порядка конверсии нестабилизированного бензина (олефинов) в стабилизированный бензин,  $\omega_S$  - массовая доля стабилизированного бензина.

Используя эти уравнения, можно сделать выводы о том, как улучшить катализаторы крекинга, например, 1) увеличивая отношение  $k_1/k_0$ , характеризующее максимальный выход, 2) уменьшая параметр глубокого крекинга бензина  $k_2$  или 3) увеличивая параметр скорости стабилизации  $k_H$ . По-видимому, эти основные параметры могут быть связаны со структурой цеолита и алюмосиликатной матрицы, однако соответствующие данные в литературе отсутствуют.

Инженерное оформление этого процесса в действительности значительно сложнее, чем представлено здесь, хотя приведенные выше результаты неплохо аппроксимируют промышленный крекинг. Следует рассмотреть два осложняющих обстоятельства: 1) реактор не изотермичен, а почти адиабатичен и 2) осевая дисперсия газовой фазы (смешивание в направлении потока, отклонение от поршневого потока) влияет на конверсию и выход, особенно при

высоких степенях превращения. Оба эти осложнения требуют специального объяснения.

Хорошо сконструированный инжектор очень быстро создает тепловое равновесие между газойлем и регенерированным катализатором, с которым смешивается газойль. Если предположить, что равновесие устанавливается раньше, чем степень конверсии станет значительной, то температура на входе в стояк может быть определена следующим выражением:

$$T_0 = \frac{c_p^0 T_{O,0} + \bar{R}^C c_p^C T_{C,0} + \bar{R}^W c_p^W T_{W,0}}{c_p^0 + \bar{R}^C c_p^C + \bar{R}^W c_p^W} \quad (101)$$

где  $c_p^0$  - теплоемкость газойля на единицу массы;  $c_p^C$  - теплоемкость катализатора;  $c_p^W$  - теплоемкость диспергирующего пара;  $\bar{R}^C$  - отношение скорости циркуляции катализатора к скорости циркуляции сырья (важный контрольный параметр);  $\bar{R}^W$  - отношение скоростей потоков пара и сырья (равное нулю, если диспергирующий пар не используется);  $T_{O,0}$  - температура газойля на входе (абсолютная);  $T_0$  - средняя температура в узле смешения (на входе);  $T_{C,0}$  - (абсолютная) температура катализатора, поступающего из регенератора;  $T_{W,0}$  - (абсолютная) температура диспергирующего пара на входе.

Стояк можно рассматривать как адиабатический реактор, а энергетический баланс реактора можно записать так, чтобы выразить температуру смеси газ - твердое вещество:

$$T - T_0 = \frac{-(h_g - h_0)(1 - \omega_0) + (h_g - h_C)\omega_C}{c_p^0 + \bar{R}^C c_p^C + \bar{R}^W c_p^W} \quad (102)$$

где  $h_0$  - теплота образования газойля на единицу массы, отнесенная к условиям на входе;  $h_C$  - теплота образования бензина на единицу массы;  $h_g$  - теплота образования легких газов на единицу массы. Первый член в числителе соответствует энергии, необходимой для превращения всего газойля, вступившего в реакцию, в легкие газы. Второй член равен энергии, которая бы выделилась если бы все легкие газы конвертировались в бензин. В это простое уравнение входят небольшие теплоты реакций, связанные с образованием кокса. Численные значения членов, соответствующих теплотам образования, существенно зависят от состава газойля, бензина и легких газов. В сравнении с этими изменениями ошибка, появляющаяся в значении теплоемкости, если пренебречь температурной зависимостью и зависимостью от состава, мала. Хотя температура  $T_0$  смеси на входе в реактор может быть исключена из уравнения, ее полезно оставить, так как операторы часто используют  $T_0$  в качестве контрольной точки.

Влияние осевой дисперсии на конверсию в изотермическом реакторе без дезактивации может быть описано следующим уравнением материального баланса, имеющим на один член больше, чем уравнение (95):

$$\frac{d\omega_0}{dZ} = -\frac{k_0}{LHSV} \omega_0^2 + A \frac{d^2\omega_0}{dZ^2} \quad (103)$$

$A$  — параметр дисперсии реактора; его значение лежит в пределах 0,02 — 0,10 [129]. Поскольку значение  $A$  мало, возможно простое решение уравнения (103):

$$\omega_0 = \frac{1}{1 + (k_0/LHSV)(1 - 2A\xi)\omega_0^0} \quad (104)$$

где  $\xi = 1 - \omega_0 = \frac{k_0/LHSV}{1 + k_0/LHSV}$  — приближительная глубина реакции;

$\omega_0^0 = (1 + Ak_0/LHSV)^{-1}$  — концентрация на входе с учетом осевой дисперсии.

Приближенное решение показывает, что осевое перемещение уменьшает глубину реакции и что этот эффект тем сильнее, чем выше конверсия.

Таким же образом можно определить влияние осевой дисперсии на скорость образования бензина. В результате получается сложное, содержащее экспоненциальный интеграл выражение, которое показывает, что осевая дисперсия снижает максимальный выход бензина. В хорошем приближении максимальный выход бензина зависит главным образом от соотношения констант скоростей. Эта зависимость в отсутствие осевой дисперсии представлена на рис. 1-59. Если важен вклад осевой дисперсии, то может быть использована та же зависимость в сочетании со следующим уравнением:

$$r_2' = \frac{k_2}{k_0} \left(1 + \frac{2Ak_0}{LHSV} - \frac{Ak_2}{LHSV}\right) \quad (105)$$

Поскольку  $k_2$  всегда меньше, чем  $2k_0$ , осевая дисперсия должна понижать максимальный выход бензина.

Приведенные выше решения пригодны для описания вклада осевой дисперсии в изотермическом, а не в адиабатическом процессе, происходящем в лифт-реакторе. Адиабатический процесс можно описать, используя соответствующее дифференциальное уравнение материального баланса для реагентов и продуктов; для энергетического баланса необходимо отдельное уравнение.

### 1-3.2. РЕГЕНЕРАТОР

Регенератор — это аппарат с псевдооживленным слоем, в котором выжигаются отложения кокса на катализаторе (регенерируется активность катализатора). В ходе экзотермической реакции сгорания кокса до CO и CO<sub>2</sub> выделяется тепло, необходимое для эндотермической реакции крекинга. Работа регенератора лимитируется термостабильностью материала конструкции и мощностью воздушного компрессора; поскольку большие компрессоры дорого стоят, агрегаты проектируются с таким расчетом, чтобы проводить работу в режиме мощности, близкой к максимальной.

Согласно Вейсу и Гудвину [130], кинетика сгорания кокса на катализаторах крекинга может быть представлена следующим уравнением:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = -kC_{O_2}C_c \quad (106)$$

где  $C_c$  — концентрация кокса (масс. %) на катализаторе. Скорость выжигания кокса зависит от сырья, из которого он образовался. Например, при деструкции газойля, содержащего небольшие примеси металлоорганических соединений, на катализаторе остается металл, который может ускорять сгорание кокса\*. Отсюда следует, что кинетические параметры выжигания должны определяться для каждого вида сырья. Кинетика выжигания, однако, в общих чертах одинакова для отложений кокса как на алюмосиликате, так и на промышленном цеолитсодержащем катализаторе.

Реактор с псевдооживленным слоем содержит две фазы: пузырьковую и эмульсионную; последняя представляет собой смесь газа и оживленных частиц. Пузырьки быстро поднимаются, проходя через эмульсионную фазу, обеспечивая таким образом интенсивный обмен газом между фазами [131] (рис. 1-62).

Газ протекает через эмульсионную фазу со скоростью, примерно равной минимальной скорости, необходимой для псевдооживления частиц; минимальная скорость псевдооживления низка ( $\approx 5$  см/с), и псевдооживленный слой не может эффективно работать с расходом сырья, соответствующим этой скорости. К счастью, однако, пузырьки проходят через слой со значительно большей скоростью, которая зависит от их диаметра.

Обзор рабочих параметров реакторов с псевдооживленным слоем [131] показывает, что при прохождении пузырьков газ и твердые частицы в эмульсионной фазе хорошо перемешиваются. Следовательно, эмульсионная фаза однородна. Напротив, в пузырьковой фазе перемешивание очень мало, т.е. условия в пузырьковой фазе близки к поршневому потоку. Скорость обмена газом между эмуль-

\*Металл в небольшой концентрации может специально вводиться в катализаторы крекинга для ускорения сгорания CO в регенераторе.

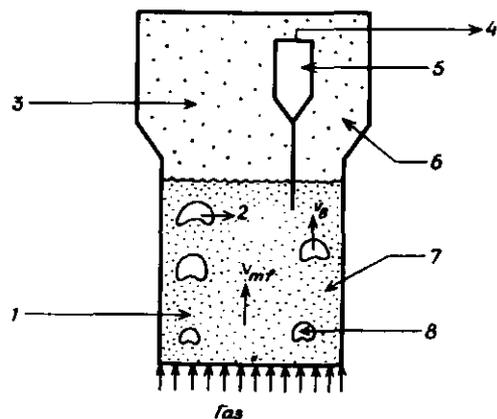


Рис. 1-62. Подача воздуха в регенератор; газ в эмульсионной фазе имеет скорость, близкую к минимальной скорости флюидизации (псевдооживления); пузырьки поднимаются через плотный слой со значительно большей скоростью; контакт осуществляется достаточно хорошо, поскольку частицы катализатора непрерывно проходят через объем пузырьков, а обмен газом между пузырьковой и эмульсионной фазами происходит быстро. 1 — эмульсионная фаза; 2 — поперечный поток; 3 — фаза, суспендированная в газовом потоке; 4 — выход газа; 5 — циклон; 6 — разбавленный слой; 7 — плотный слой; 8 — кипящая фаза (пузырьковая).

сионной и пузырьковой фазами настолько велика, что состав обеих фаз на выходе практически не различается. В количественном отношении это означает, что состав пузырьковой и эмульсионной фаз может быть найден из баланса массы компонента по углероду и кислороду. Баланс по углероду в эмульсионной фазе составит треть уравнение. Решение этих трех уравнений позволяет определить расход кислорода в регенераторе. Для решения необходимо знать внешние параметры: кинетику выжигания, долю пространства реактора, занимаемого пузырьками [131], и минимальную скорость псевдооживления [131]. Работа регенератора стабильна и проста.

Энергетический баланс регенератора легко подсчитать, если пренебречь некоторыми процессами, происходящими в промежуточной секции и циклоне. Промежуточная секция регенератора — это секция выше плотного слоя, из которого частицы сначала уносятся потоком воздуха, затем медленно опускаются и в конечном счете возвращаются в плотный слой. Циклоны необходимы для контроля скорости, который нужен, чтобы избежать попадания малых частиц в отходящие газы. Они также используются как пылесборники. Частицы в промежуточной секции еще содержат углерод. Если газ, выходящий из плотного слоя, обогащен кислородом, то возможно дальнейшее сгорание углерода или  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ . Следо-

вательно, различие в температурах плотного слоя и промежуточной секции можно использовать для определения концентрации кислорода в промежуточной секции. Эта разность температур используется для контроля скорости воздуха в регенераторе.

Полагая, что плотный слой хорошо перемешивается, можно написать уравнение для энергетического баланса стационарного состояния и, решив его, определить (для известных начального содержания кокса, температуры катализатора и скорости потока) температуру на выходе и содержание кокса как функцию скорости подачи воздуха в регенератор (воздуходувки обычно работают на

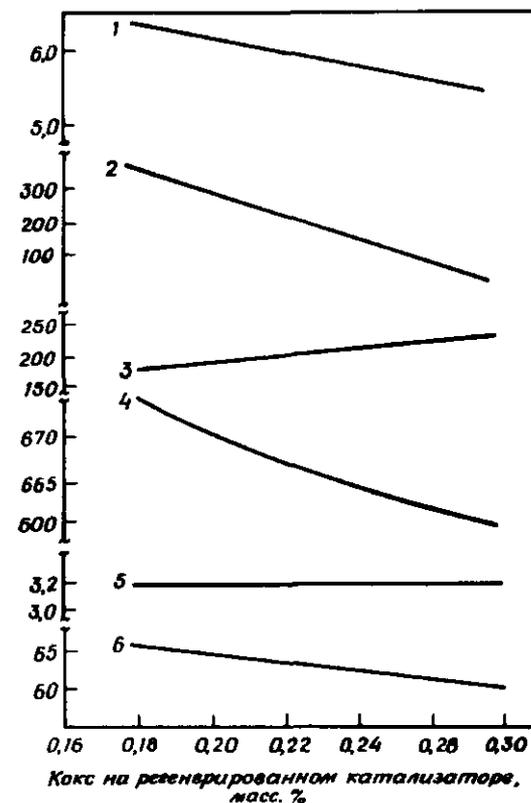


Рис. 1-63. Лифт-реактор с разделением [132]. Температура реактора  $510^\circ\text{C}$ , расход сырья 66 тыс. баррелей в сутки [1 баррель нефтяной (США) =  $159,988 \text{ дм}^3$ ]. 1 — (скорость потока воздуха)  $\cdot 10^{-5}$ , л/ч; 2 — температура воздуха на входе,  $^\circ\text{C}$ ; 3 — температура сырья,  $^\circ\text{C}$ ; 4 — температура регенератора,  $^\circ\text{C}$ ; 5 — (скорость циркуляции катализатора)  $\cdot 10^{-8}$ , кг/ч; 6 — конверсия, масс. %.

мощности, близкой к максимальной), а также температуру воздуха на входе. Другие переменные, относящиеся к регенератору, менее важны.

В ранее применявшемся реакторе с псевдооживленным слоем реактор и регенератор работали в замкнутом общем тепловом балансе. В этом случае концентрация кокса на катализаторе возрастала до величины, при которой большая часть кислорода в воздухе была израсходована, и температуру катализатора поддерживали ниже предельного значения для регенератора. Ли и Уикмен [132] описали метод, согласно которому реактор и регенератор работают раздельно; этот реактор с цеолитными катализаторами работает чрезвычайно эффективно при низком уровне закоксовывания. Метод раздельного контроля зарекомендовал себя лучшим выходом бензина. Разделение реактора и регенератора было достигнуто благодаря установке отдельных теплообменников на входе потока воздуха и потока газойля, что позволило поддерживать температуру реактора независимо от температуры регенератора. Расчетные характеристики приведены на рис. 1-63.

При работе скорости циркуляции катализатора и подачи газойля поддерживаются постоянными; скорость циркуляции катализатора ограничена размерами катализаторопровода и перепадом давлений. Если температуру регенератора повышают, чтобы снизить содержание кокса, то температуру газойля понижают, чтобы поддержать необходимый режим работы. Независимое регулирование температуры газойля позволяет варьировать температуру катализатора, поступающего из регенератора, в пределах  $42^{\circ}\text{C}$ . При более низком содержании кокса на катализаторе требуется дополнительное количество кислорода, и по мере того, как концентрация кокса снижается, поток воздуха должен быть увеличен.

#### 1-4. ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	- тип цеолита A
A	- параметр дисперсии в реакторе
Ar	- ароматический радикал
a	- целое число
$\hat{a}$	- активность (термодинамическая)
aq	- водный
B	- основание
b	- целое число
c	- концентрация, моль/л
$C_{n+}$	- углеводород с числом атомов углерода в молекуле n или больше
$c_p$	- теплоемкость, энергия/моль
c	- целое число
$D_{eff}$	- эффективный коэффициент диффузии, длина <sup>2</sup> /время

$E_{act}$	- энергия активации, энергия/моль
$E_+$	- энергия активации образования карбоний-иона, энергия/моль
$E_-$	- энергия активации образования карбаниона, энергия/моль
f	- коэффициент активности
G	- бензин
$H_0$	- функция кислотности Гаммета
h	- теплота образования, энергия/моль
i	- целое число
$K_a$	- константа диссоциации кислоты
$k, k', k''$	- константы скорости реакции, размерности переменные
L	- кислота Льюиса
LHSV	- объемная скорость жидкости, в единицах объема подаваемой жидкости на объем катализатора в 1 ч
l	- длина лифт-реактора
M	- обменные катионы в цеолите, моль
$N_{Re}^{gas}$	- число Рейнольдса для газа
n	- целое число, степень окисления катиона
O	- газойль
R	- константа, определяемая отношением скорости циркуляции газа к скорости циркуляции сырья
R	- алкильный радикал
$R^c$	- скорость циркуляции катализатора, в единицах отношения массы катализатора к массе сырья
$\bar{R}^w$	- массовое отношение газ/сырье в потоке
RE	- редкие земли
r	- скорость
T	- температура, $^{\circ}\text{C}$ или K
t	- время
u	- $\int_0^1 \Phi dZ$
v	- скорость, длина/время
$v_B$	- скорость барботажа, длина/время
$v_{mf}$	- минимальная скорость в псевдооживленном слое, длина/время
X	- продукты крекинга (отличные от бензина)
y	- целое число
Z	- относительная длина (относительное расстояние)
z	- целое число; расстояние, ед. длины

#### Греческая символика

$\alpha$	- эмпирический параметр коксования, (время) <sup>-1</sup>
$\beta$	- эмпирический параметр дезактивации
$\zeta$	- приблизительная глубина реакции
$\theta_1$	- $k_1/k_0$ в уравнении (98)
$\theta_2$	- $k_2/k_0$ в уравнении (98)

$\rho$	- плотность, масса/длина <sup>3</sup>
$\Phi$	- относительная каталитическая активность
$\omega$	- массовая доля
$\omega_0$	- массовая доля газойля в потоке пара
$\omega_s$	- массовая доля стабилизированного бензина

## Индексы

$B$	- основание; пузырьки
$C$	- катализатор
$c$	- кокс контакт
$F$	- псевдооживленный катализатор
$G$	- бензин
$H$	- перенос водорода
$j$	- целое число
$L$	- жидкость
$m$	- целое число
$mf$	- минимум оживления
$n$	- целое число
$O$	- газойль
$0$	- выход, начало
$P$	- целое число
$S$	- стабилизированный бензин
$w$	- вода, пар
$y$	- целое число
$z$	- целое число

## 1-5. ЛИТЕРАТУРА

1. Eastwood S.C., Plank C.J., Weisz P.B., Proc. 8th World Pet. Cong. Moscow, 1971.
2. Cartmell R.R., U.S. Patent 3785782 (1974).
3. Weekman V.W., Jr., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 7, 90 (1968).
4. Nace D.M., Voltz S.E., Weekman V.W., Jr., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 10, 530 (1971).
5. Voltz S.E., Nace D.M., Weekman V.W., Jr., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 10, 538, (1971).
6. Voge H.H., in: Emmett P.H. (ed.), Catalysis, vol. VI, p. 407, Reinhold, New York, 1958.
7. Rice F.O., J. Am. Chem. Soc., 55, 3035 (1933).
8. Rice F.O., Teller E., J. Chem. Phys., 6, 489 (1938); 7, 199 (1939).
9. Kosiakoff A., Rice F.O., J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943).
10. Greensfelder B.S., Voge H.H., Good G.M., Ind. Eng. Chem., 41, 2573 (1949); Fafuss B.M., Smith S.O., Satterfield C.N., Adv. Pet. Chem. Refining, 9, 157 (1964).

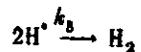
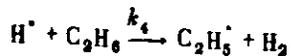
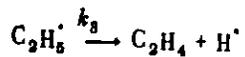
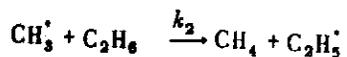
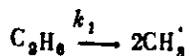
11. Prescott I.H., Chem. Eng., July 7, 1975, p. 52.
12. Franklin I.L., J. Chem. Phys., 21, 2029 (1953).
13. Franklin I.L., Field F.H., J. Chem. Phys., 21, 550 (1953).
14. Oelderik J.M., неопублик. данные, цит. в [15].
15. Brouwer D.M., Hogeveen H., Prog. Phys. Org. Chem., 9, 179 (1972).
16. Tamari K., Teranishi D., Yoshida S., Tamura N., Proc. 3d Int. Cong. Catal., p. 282, North-Holland, Amsterdam, 1965.
17. Tanabe K., Solid Acids and Bases, Academic, New York, 1970.
18. Mapes J.E., Eischens R.P., J. Phys. Chem., 58, 809 (1954).
19. Pliskin W.A., Eischens R.P., J. Phys. Chem., 59, 1156 (1955).
20. Aldridge L.P., McLaughlin J.R., Pope C.G., J. Catal., 30, 409 (1973).
21. Forni L., Catal. Rev., 8, 65 (1973).
22. Olah G.A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 173 (1973).
23. Magnotta V.L., Gates B.C., Schuit G.C.A., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 342; Magnotta V.L., Gates B.C., J. Catal., 46, 266 (1977).
24. Olah G.A., J. Am. Chem. Soc., 94, 808 (1972).
25. Fejes P., Emmett P.H., J. Catal., 5, 193 (1966).
26. Greensfelder B.S., Samaniege J., Scuola Azione, pt. I, no. 15, p. 61; pt. II, no. 16, p. 3; pt. III, no. 17, p. 3 (1960 - 1961).
27. Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, 2d ed., p. 160, Wiley-Interscience, New York, 1971.
28. Pines H., Manassen J., Adv. Catal., 16, 49 (1966).
29. Mills G.A., Boedeker E.R., Oblad A.G., J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950).
30. Nace D.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 24, 31 (1969).
31. Brouwer D.M., Oelderik J.M., Rec. Trav. Chim., 87, 721 (1968).
32. Weisz P.B., Chemtech., August 1973, p. 498.
33. Gladrow E.M., Drebs R.W., Kimberlin C.N., Jr., Ind. Eng. Chem., 45, 142 (1953).
34. Egloff G., Morrell J.C., Thomas C.L., Block H.S., J. Am. Chem. Soc., 61, 3571 (1939).
35. John T.M., Wojciechowski B.W., J. Catal., 37, 240 (1975).
36. Eberly P.E., Jr., Kimberlin C.N., Miller W.H., Drushel H.V., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 5, 193 (1966).
- 36a. Walsh D.E., Rollmann L.D., J. Catal., 49, 369 (1977).
37. Blue R.W., Engle C.J., Ind. Eng. Chem., 43, 494 (1951).
38. Thomas C.L., J. Am. Chem. Soc., 66, 1586 (1944).
39. Moscou L., Moné R., Catal., 30, 417 (1973).
40. Okkerse C., in: B.C. Linsen (ed.), Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, p. 213, Academic, New York, 1970.
41. Ryland L.B., Tamele M.W., Wilson J.N., in: Emmett P.H. (ed.), Catalysis, vol. VI, p. 1, Reinhold, New York, 1958.
42. Adams C.R., Voge H.H., J. Phys. Chem., 61, 722 (1957).
43. Sato M., Aonuma T., Shiba T., Proc. 3d Int. Cong. Catal., p. 396, North-Holland, Amsterdam, 1965.
44. Barrer R.M., Chem. Ind. (Lond.), 1968, 1203.

45. Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.
46. Meier W.M., in: Molecular Sieves, pp. 10 – 27, Society of Chemical Industry, London, 1968.
47. Bergerhoff G., Koyama H., Koyama W., Nowacki W., Experientia, **12**, 418 (1956).
48. Bergerhoff G., Baur W.H., Nowacki W., Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., **1958**, 193.
49. Broussard L., Shoemaker D.P., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1041 (1960).
50. Dempsey E., J. Phys. Chem., **73**, 387 (1969).
51. Breck D.W., Flanigen E.M., in: Molecular Sieves, pp. 47 – 61, Society of Chemical Industry, London, 1968.
52. Smith J.E., Bennett J.M., Flanigen E.M., Nature, **215**, 241 (1967).
53. Smith J.V., Adv. Chem. Ser., **101**, 171 (1971).
54. Barry T.I., Lay L.A., J. Phys. Chem. Solids, **29**, 1395 (1968).
55. Barry T.I., Lay L.A., Nature, **208**, 312 (1965).
56. Eulenberg G.R., Shoemaker G.P., Keil J.G., J. Phys. Chem., **71**, 1812 (1967).
57. Pickert P.E., Rabo J.A., Dempsey E., Shomaker V., Proc. 3d Int. Cong. Catal., p. 714, North-Holland, Amsterdam, 1965.
58. Olson D.H., Dempsey E., J. Catal., **13**, 221 (1969).
59. Meier W.M., Z. Kristallogr., **115**, 439 (1961).
60. Barrer R.M., Peterson D.L., Proc. R. Soc., **A 280**, 466 (1964).
61. Bolton A.P., Lanewala M.A., J. Catal., **18**, 154 (1970).
62. Ward J.W., in: J.A. Rabo (ed.), Zeolite Chemistry and Catalysis, p. 118, American Chemical Society, Washington, 1976.
63. Ward J.W., Adv. Chem. Ser., **101**, 380 (1971).
64. Uytterhoeven J., Christner L.G., Hall W.K., J. Phys. Chem., **69**, 2117 (1965).
65. Weisz P.B., Frillette V.J., J. Phys. Chem., **64**, 382 (1960).
66. Tung S.E., McIninch E., J. Catal., **10**, 166 (1968).
67. Olson D.H., J. Phys. Chem., **72**, 1400 (1968).
68. Ward J.W., Hansford R.C., J. Catal., **13**, 364 (1969).
69. Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **69**, 359, 373 (1963).
70. Maher P.K., McDaniel C.V., U.S. Patent 3 293 192 (1966).
71. McDaniel C.V., Maher P.K., in: Rabo J.A. (ed.), Zeolite Chemistry and Catalysis, p. 285, American Chemical Society, Washington, 1976.
72. McDaniel C.V., Maher P.K., in: Molecular Sieves, p. 186, Society of Chemical Industry, London, 1968.
73. Kerr G.T., J. Phys. Chem., **72**, 2594 (1968); **73**, 2780 (1969).
74. Kerr G.T., Adv. Chem. Ser., **121**, 219 (1973).
75. Jacobs P., Uytterhoeven J.B., J. Catal., **22**, 193 (1971).
76. Dempsey E., J. Catal., **33**, 497 (1974).
77. Breck D.W., Skeels G.W., Proc. 6th Int. Cong. Catal., p. 645, The Chemical Society, London, 1977.
78. Breck D.W., Skeels G.W., in: Katzer J. R. (ed.), Molecular Sieves II, p. 271, American Chemical Society, Washington, 1977.
79. Kerr G.T., J. Catal., **15**, 200 (1969).
80. Parry E.P., J. Catal., **2**, 371 (1963).
81. Pines H., Haag W.O., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2471 (1960).
82. Chapman I.D., Hair M.L., J. Catal., **2**, 145 (1963).
83. Hall W.K., Lutinski F.E., Gerberich H.R. J. Catal., **3**, 512 (1964).
84. Basila M.R., Kanther T.R., J. Phys. Chem., **71**, 467 (1967).
85. Shiba T., Sato M., Hattori H., Yoshida K., Shokubai (Tokyo), **6** (2), 80 (1964).
86. Barthomeuf D., in: Katzer J.R. (ed.), Molecular Sieves II, p. 453, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977.
87. Минаев Х.М. – Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 342.
88. Минаев Х.М., Исакос Я.И. – Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 903.
89. Tsutsumi K., Takahashi H., J. Catal., **24**, 1 (1972).
90. Otouma H., Arai Y., Ukihashi H., Bull. Chem. Soc. Jap., **42**, 2449 (1969).
91. Tung S.E., McIninch E., J. Catal., **10**, 175 (1968).
92. Ward J.W., J. Catal., **11**, 251 (1968).
93. Schwarz J.A., J. Vac. Sci. Technol., **12**, 321 (1975).
94. Ward J.W., J. Catal., **14**, 365 (1969).
95. Ward J.W., J. Catal., **17**, 355 (1970).
96. Ward J.W., J. Catal., **13**, 321 (1969).
97. Ward J.W., J. Catal., **11**, 259 (1968).
98. Turkevich J., Ono Y., Adv. Catal., **20**, 135 (1969).
99. Beaumont R., Barthomeuf D., J. Catal., **28**, 218 (1972).
100. Beaumont R., Barthomeuf D., J. Catal., **27**, 45 (1972).
101. Barthomeuf D., Beaumont R., J. Catal., **30**, 288 (1973).
102. Bielanski A., Datka J., J. Catal., **37**, 383 (1975).
103. Richardson J.T., J. Catal., **9**, 182 (1967).
104. Beaumont R., Pichat P., Barthomeuf D., Trambouze Y., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 343, North-Holland, Amsterdam, 1973.
105. Benson J.E., Ushiba K., Boudart M., J. Catal., **9**, 91 (1967).
106. Ikemoto M., Tsutsumi K., Takahashi H., Bull. Chem. Soc. Jap., **45**, 1330 (1972).
107. Dempsey E., in: Molecular Sieves, p. 293, Society of Chemical Industry, London, 1968.
108. Nace D.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **9**, 203 (1970).
109. Hansford R.C., Ward J.W., J. Catal., **13**, 316 (1969).
110. Miale J.C., Chen N.Y., Weisz P.B., J. Catal., **6**, 278 (1966).
111. Jacobs P.A., Heylen C.F., J. Catal., **34**, 267 (1974).
112. Haag W.O., paper presented at Am. Chem. Soc. Meet., Dallas, 1973.
113. Prater C.D., Lago R.M., Adv. Catal., **8**, 293 (1956).
114. Amenomiya Y., Cvetanovic R.J., J. Catal., **18**, 329 (1970).
115. Bolton A.P., Bujalski R.L., J. Catal., **23**, 331 (1971).
116. Топчиева К.В., Вишневская Л.М., Троян Х.И. – Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 1368.

117. *Thakur D.K., Weller S.W.*, Adv. Chem. Ser., **121**, 596 (1973).  
 118. *Weisz P.B., Friette V.J., Maatman R.W., Mower E.B.*, J. Catal., **1**, 307 (1962).  
 119. *Satterfield C.N., Katzer J.R.*, Adv. Chem. Ser., **102**, 193 (1971).  
 120. *Moore R.M., Katzer J.R.* AIChE J., **18**, 816 (1972).  
 121. *Cheng C.S.*, Sc. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1970.  
 121a. *Satterfield C.N., Cheng C.S.*, AIChE Symp. Ser., **67** (117), 43 (1971).  
 122. *Chen N.Y.* Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 1343, North-Holland, Amsterdam, 1973.  
 123. *Chen N.Y., Maziuk J., Schwartz A.B., Weisz P.B.*, Oil Gas J., **66** (47), 147 (1968).  
 124. *Burd S.D., Maziuk J.*, Hydrocarbon Process., **51** (5), 97 (1972).  
 125. *Thomas C.L., Barmby D.S.*, J. Catal., **12**, 341 (1968).  
 126. *Goring R.*, J. Catal., **31**, 13 (1973).  
 127. *Voorhies A.*, Ind. Eng. Chem., **37**, 318 (1947).  
 127a. *Froment G.F.*, Proc. 6th Int. Cong. Catal., p. 10, The Chemical Society, London, 1977.  
 128. *Weekman M.W., Jr., Nace D.M.*, Am. Inst. Chem. Eng. J., **16**, 397 (1970).  
 128a. *Jacob S.M., Gross B., Voltz S.E., Weekman V.W., Jr.*, AIChE J., **22**, 701 (1976).  
 129. *Pavlica R.T., Olson J.H.*, Ind. Eng. Chem., **62** (12), 58 (1970).  
 130. *Weisz P.B., Goodwin R.D.*, J. Catal., **2**, 397 (1963).  
 131. *Kunii D., Levenspiel O.*, Fluidization Engineering, Wiley, New York, 1969.  
 132. *Lee W., Weekman V.W., Jr.*, US Patent 3769203 (1971).  
 133. *Butter S.A., Chang C.D., Jurewicz A.T., Kalding W.W., Lang W.H., Silvestri A.J., Smith R.L.*, Belgian Patent 14339 (1973).

## 1-6. ЗАДАЧИ

1-1. Этилен получают пиролизом этана при 650°C и малых временах контакта. Считают, что реакция протекает, включая следующие стадии (механизм Райса - Герцфельда):



а) Выведите выражение для скорости получения этилена.

б) Сравните энергию активации всей реакции с энергиями активации индивидуальных стадий.

в) Каким образом связана длина цепи с общей стехиометрией реакции?

1-2. В этой главе предложены три возможных направления образования карбоневых ионов из молекулы углеводородов. Какие это направления? Какое направление наиболее вероятно для образования карбоний-иона при каталитическом крекинге высокопарафинистого сырья?

1-3. Используя имеющиеся сведения о каталитическом крекинге и скелетной изомеризации, предскажите порядок каждой из этих реакций по углеводороду.

1-4. На основании устойчивости карбоний-ионов, образующихся из *n*-додекана, 2,7-диметилгектана и декалина сравните относительные скорости крекинга этих углеводородов при 450°C, считая, что скорость образования карбоний-иона является скоростью-определяющей стадией в процессе крекинга.

1-5. Несмотря на то что реакции крекинга эндотермичны, равновесные конверсии в процессах крекинга могут быть высокими. Что можно сказать об изменении энтропии в реакциях крекинга?

1-6. а) Представьте равновесное распределение карбоневых ионов, которые образуются из 2-метилгептана, и установите относительные концентрации первичных, вторичных и третичных карбоний-ионов при 450°C. При этом предположите, что скелетная изомеризация отсутствует.

б) Какое распределение первичных продуктов крекинга можно предположить, если каждый карбоний-ион, представленный в соответствии с п. "а", подвергнут  $\beta$ -расщеплению? Считайте, что образование всех карбоний-ионов в случае крекинга ограничено переносом гидрид-иона и что образующиеся олефины далее не превращаются.

1-7. Данные на рис. 1-12 показывают влияние концентрации олефина на крекинг бутана.

а) Рассчитайте константу скорости первого порядка и постройте ее зависимость от концентрации олефина. (Считайте, что реакция имеет первый порядок по бутану.)

б) Напишите выражения констант скорости для каждой стадии в предположении, что реакция протекает по цепному механизму, включающему перенос карбоний-ионного центра к молекуле бутана после крекинга каждой молекулы бутана.

в) Что можно сказать о стадии продолжения цепи в случае крекинга бутана? Зависит ли она от концентрации олефина? Какие эксперименты можно использовать для определения длины цепи в такой реакции крекинга?

1-8. *n*-Бутан появляется как первичный продукт крекинга га-

зойля (рис. 1-17), в то время как изобутан – вторичный продукт (рис. 1-19). Объясните этот результат на основе представлений о карбоний-ионах.

**1-9.** Образование ультрастабильного цеолита NU (отношение  $Si/Al = 2,5$ ) приводит к удалению 24 катионов алюминия из каждой ячейки. Большая часть возникающих катионных вакансий заполняется кремнием, что приводит к уменьшению ячейки и стабилизации цеолита. Допустим, что кристаллиты цеолита имеют сферическую форму и диаметр 1,5 мкм и что кремний извлекается из поверхностной области. Какая доля кристаллита должна была бы разрушиться, чтобы обеспечить наличие требуемого количества кремния при условии, что весь кремний из внешней области мигрирует к центру кристаллита?

**1-10.** Рассмотрим образец порошка H-морденита, частицы которого имеют поры 10 мкм. Имеется приблизительно  $4,0 \cdot 10^{16}$  пор на 1 г образца. Установлено, что 1 г морденита адсорбирует 0,087 г бензола или 0,068 г кумола.

а) Исходя из геометрических параметров молекул, покажите, можно ли считать, что эти величины реально соответствуют насыщению структуры пор. Обсудите характер расположения ароматических молекул в порах H-морденита.

б) Какое предположение можно сделать о встречной диффузии этих двух частиц в порах H-морденита?

в) Какое количество криптона может адсорбироваться в порах H-морденита?

**1-11.** Каталитический крекинг тяжелого сырья зависит от скорости потока через контактное пространство, которая определяется в единицах (объем сырья)/(ч·(объем катализатора)). Такую зависимость подтверждают данные, приведенные в табл. 1-18.

Таблица 1-18. Крекинг на алюмосиликатном катализаторе при 452°C и 1,66 атм

Продукт, масс. %	Скорость потока, см <sup>3</sup> /(см <sup>3</sup> ·ч)			
	0,1	0,5	1,0	2,0
H <sub>2</sub> + парафины(C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> ) + + олефины	22,9	15,7	11,9	8,9
Бензин (C <sub>5</sub> + более тяжелые углеводороды)	43,2	33,7	30,4	25,0
Кокс	11,0	3,9	2,5	1,8
Общее количество продуктов	77,1	55,3	44,8	35,7
Непревращенное сырье, масс. %	23,0	44,7	55,2	64,3

Какие кинетические выражения лучше всего соответствуют данным для реакции коксообразования и наиболее точно описывают данные по крекингу?

**1-12.** Используя данные рис. 1-54, поверьте соотношение для дезактивации (скорость =  $At^n$ ) и установите начальную скорость и параметр дезактивации  $n$ . Далее рассмотрите данные в терминах уравнения (92) и оцените эти параметры. Наконец, постройте данные согласно предположению Такура и Уеллера [117]. Оцените соотношение.

**1-13.** а) Предположим, что константа скорости крекинга каждого соединения (табл. 1-17), катализируемого RENX, в 17 раз больше, чем в случае алюмосиликата. Установите фактор эффективности для реакции триметилдекалина (насыщенного трициклического соединения) и насыщенного соединения, содержащего 4 кольца, если в качестве катализатора используют RENX.

б) Используя данные табл. 1-17, установите эффективный коэффициент диффузии каждого из названных выше соединений в цеолите RENX. Постройте зависимость  $D_{eff}$  от критического диаметра молекул каждого реагента и сравните с зависимостью, показанной на рис. 1-55.

**1-14.** Суэбб и Гейтс [Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 540 (1972)] исследовали явление реакции-диффузии в кристаллитах H-морденита. Они измерили скорость дегидратации метанола с образованием диметилового эфира, используя катализаторы с различным размером кристаллитов. Обсудите представленные ниже данные в терминах модели Тиле, согласно которой реакция протекает по первому порядку. Какова величина эффективного коэффициента диффузии метанола в парах морденита?

Размер пор катализатора, мкм	Скорость дегидратации метанола при 205°C и 1 атм, число молей превращенного метанола на 1 г катализатора в 1 с
5,9 ± 3,2	$(7,33 \pm 0,94) \cdot 10^{-4}$
11,3 ± 4,3	$(6,17 \pm 0,48) \cdot 10^{-4}$
16,6 ± 5,7	$4,94 \cdot 10^{-4}$

**1-15.** Опубликовано [133] сообщение о превращении метанола в высокоароматические углеводороды на цеолитных катализаторах. Первая реакция – дегидратация метанола в диметиловый эфир, который затем подвергается превращению в насыщенные производные бензола. Температура ниже 350°C, так что цепной процесс термодинамически разрешен.

а) Предложите последовательность реакций для объяснения такого превращения. Рассмотрите возможность, при которой этилен является интермедиатом в превращении диметилового эфира в ароматические углеводороды. Покажите, как последние могут образоваться из этилена. Какие другие химические превращения можно предложить для образования ароматических углеводородов?

б) В табл. 1-19 представлено распределение продуктов конверсии метанола в ароматические углеводороды при тех же условиях реакции. Индекс сжатия для различных цеолитных катализаторов, как показано, определяется из конверсии каждого компонента в эквимолярной смеси *n*-гексана и 3-метилпентана, пропущенной над катализатором при температуре, при которой достигается конверсия от 10 до 60%. Индекс сжатия определяется как  $\log(\text{доля превращенного } n\text{-гексана}) / \log(\text{доля превращенного 3-метилпентана})$ . 1) Объясните соотношение между индексом сжатия и селективностью. Почему наблюдается различие в выходе  $C_6$  -  $C_{10}$  и  $C_{11+}$ ? Обсудите, исходя из структуры цеолитов и размера молекул. 2) Какими свойствами должен обладать цеолит, чтобы можно было использовать *n*-ксилол в качестве сырья?

в) Предложите проект реактора для промышленной установки и обсудите его использование в процессе. Какие основные элементы входят в конструкцию реактора и какие наиболее сложные проблемы имеются в схеме любого реактора? Как долго будет работать катализатор?

**1-16.** Был предложен процесс для разделения трех изомеров ксилола (диметилбензола) путем селективной диффузии через порь цеолитов диаметром 6 - 8 Å.

а) Определите минимальные диаметры *o*-, *m*- и *p*-ксилолов, используя ван-дерваальсовы радиусы атомов.

б) Оцените приблизительно их коэффициенты диффузии при 25 и 425°C, используя уравнение диффузии Кнудсена. Сравните с рис. 1-55. Дайте объяснения.

**1-17.** Данные Уикмена для X-цеолитов в принципе могут быть распространены на лифт-реактор, но очевидно, потребуется некоторая подгонка параметров с тем, чтобы они отвечали более активным новым катализаторам. Руководствуйтесь следующими входными параметрами стойка:

$T = 524^\circ\text{C}$ , отношение катализатор/сырье = 6 (по массе)  
 Плотность катализатора  $\begin{cases} 0,08 \text{ г/см}^3 \text{ (внизу)} \\ 0,05 \text{ г/см}^3 \text{ (наверху)} \end{cases}$   
 Давление  $\begin{cases} 2,4 \text{ атм (внизу)} \\ 1,6 \text{ атм (наверху)} \end{cases}$   
 Скорость на входе в реактор 670 см/с  
 Кокс на катализаторе 0,2 масс. %

Таблица 1-19. Распределение продуктов конверсии метанола на цеолитах (Концентрация углеводородов даны в масс.%)

Продукт	ZSM-4	H-морданит	$\beta$	ZSM-12	ZSM-5	ZSM-11	TEA-морданит	ZSM-2
$C_6$	0,2	1,7	0,6	12,3	2,1	2,7	1,8	3,5
$C_7$	1,5	4,5	3,5	5,0	16,4	22,2	11,4	14,6
$C_8$	3,8	4,9	2,7	16,3	38,8	40,6	53,5	42,5
$C_9$	6,9	4,8	3,2	14,0	28,3	29,4	22,3	31,6
$C_{10}$	9,5	9,6	6,5	26,9	13,0	5,1	10,5	3,0
$C_6 - C_{10}$	21,9	25,5	16,5	74,5	98,6	100,0	~100,1	~100,0
$C_{11+}$	78,1	74,5	83,5	25,5	1,4	~0,0	~0,0	~0,0
Индекс сжатия	0,52	0,53	0,56	1,8	6,0	2,2	1,7	38

а) Определите профили газойля, бензина, легких газов и кокса в реакторе без учета и с учетом осевой дисперсии.

б) Повторите вывод для системы с переносом водорода с образованием стабилизированного бензина. 1/6 превоначально образующегося бензина представляет собой стабильный бензин; скорость превращения бензина в стабилизированный продукт — аналитический параметр.

**1-18.** Когда в качестве катализатора крекинга *n*-гексана применяли цеолит, наблюдалась высокая активность (табл. 1-11). Кажущаяся энергия активации крекинга на цеолитах около 30 ккал/моль; исключение составляет оффретит, для которого она лишь 15 ккал/моль. Для других цеолитов скорости диффузии были достаточны, чтобы обеспечить скорость крекинга порядка  $10^{-6}$  моль/с · (см<sup>3</sup> цеолита). Если низкая энергия активации в случае оффретита связана с какими-то диффузионными причинами, установите верхний предел по диффузии на оффретите. Считайте, что кристаллиты цеолита сферические и имеют радиус 2 мкм.

**1-19.** Рассмотрите действие регенератора с псевдоожженным слоем (рис. 1-62), для которого известны следующие параметры:

Скорость рециркуляции катализатора: 60 т/мин  
 Температура катализатора на входе: 500°C (номинал)  
 Температура слоя: 468 — 565°C  
 Плотность слоя: 0,56 г/см<sup>3</sup>  
 Кокс на катализаторе: 1 масс. %  
 Состав кокса: CН<sub>0,2</sub>  
 Окружающая температура: 0°C.

При выжигании в плотном слое кокса одна половина углерода дает СО, а другая — СО<sub>2</sub>. Водород быстро образует Н<sub>2</sub>О соответственно быстрому образованию СО в плотном слое; углерод на катализаторе расходуется на образование СО<sub>2</sub> в разбавленном слое. Предположите, что весь кокс, оставшийся на катализаторе, выжигается в циклоне и что выжигание кокса имеет превый порядок по углероду и кислороду. Считайте, что скорость продува меняется; отношение кислорода к углероду (воздух к коксу) стехиометрическое.

$$\frac{v}{v_{mf}} = 25, \text{ время выжигания твердого остатка} = 30 \text{ с}, v = 2,5 \text{ фт/с} \\ \text{(при НТД)}$$

(1 фт/с = 0,3048 м/с. — *Ред.*) Температуру воздуха на входе примите равной 150°C.

- Рассчитайте тепловой баланс для регенератора.
- Считая фиксированной начальную температуру воздуха, най-

дите количество остающегося кокса, температуру плотного и разбавленного слоев, парциальное давление кислорода в разбавленном слое и другие параметры. Покажите, как эти величины изменяются для различных температур воздуха на входе.

в) Покажите, как вышеописанная схема допускает независимость регулирования температуры катализатора и количества кокса на нем.

**1-20.** Проведите анализ регенератора (задача 1-19) для случая, когда кинетика выжигания кокса имеет нулевой порядок по углероду:

$$r \left[ \text{моль расходуемого } O_2 / (\text{см}^3 \text{ катализатора}) \cdot \text{с} \right] = k_0 P_{O_2} e^{-E_{act} / RT}$$

где  $E_{act} = 37$  ккал/(моль · К),  $k_0 = 2,96 \pm 0,4$  (моль/см<sup>3</sup> катализатора) · атм<sup>-1</sup> с, а  $P_{O_2}$  выражено в атмосферах. Плотность катализатора крекинга 1,12 г/см<sup>3</sup>. Заметим, что баланс углерода в плотном слое находят из материального баланса по кислороду.

**1-21.** Рассчитайте материальные балансы для выжигания кокса по данным задач 1-19 и 1-20.

# КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ВАКЕР-ПРОЦЕСС, СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА, ОКСОСИНТЕЗ, КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА, ПРОЦЕССЫ ЦИГЛЕРА-НАТТА

## 2-1. ВВЕДЕНИЕ

### 2-1.1. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ

Два последних десятилетия ознаменованы расцветом неорганической химии. Это обусловлено тем, что понимание структуры и связеобразования в большом классе соединений — координационных комплексах переходных металлов — стало научным арсеналом широкого круга исследований. Одновременно резко возрос интерес к химии каталитических процессов, идущих в присутствии ряда комплексов переходных металлов и на поверхности многих из этих металлов. Некоторые классы гомогенных каталитических реакций представлены в табл. 2-1; катализаторами служат комплексы железа, кобальта, рония, иридия, палладия, платины и других металлов. Некоторые переходные металлы, такие, как железо, играют также важную роль в ферментативном катализе, например, с участием цитохромов.

В этой главе основное внимание сосредоточено на важнейших промышленных процессах, идущих в присутствии комплексов переходных металлов. Эти процессы перечислены в табл. 2-2. Их объединяет близость технологических решений. Реакции в общем протекают в мягких условиях. Для них типичны температура 150°C и давление 20 атм. Реагентами являются малые молекулы, такие, как CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, и обычно газообразование при этих условиях олефины. Катализаторы либо растворены, либо суспендированы в жидкости, поэтому в конструкции всех реакторов предусмотрено введение реагирующих газов в жидкую фазу, через которую они и переносятся к катализатору. Поскольку реакции экзотермичны (на моль реагента выделяется от 30 до 50 ккал), хорошо перемешиваемая жидкая среда позволяет быстро отводить тепло из реактора. Реакционные смеси обычно коррозионно-активны, и попытки уменьшить коррозию привели к созданию технологических схем, в которых использование катализатора ограничено пределами единственного реактора, что уменьшает расход дорогостоящих коррозионно-устойчивых сплавов. Поскольку в большинстве случаев применяются растворимые катализаторы, разделение продуктов реакции и катализаторов — сложный и дорогостоящий процесс. Типичная технологическая схема включает единственный реактор и ряд аппара-

Таблица 2-1. Некоторые реакции с участием олефинов, катализируемые комплексами переходных металлов<sup>a</sup> [1]

Реакция	Типичные катализаторы							
	Ru(II)	Co(II)	Fe(0)	Co(0)	Rh(0)	Ir(0)	Pd(II)	Pt(II)
Гидрогенизация	RuCl <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	Co(CN) <sub>5</sub> <sup>3-</sup>	Fe(CO) <sub>5</sub>	CoH(CO) <sub>4</sub>	RhClL <sub>2</sub>	IrH(CO)L <sub>2</sub>	-	Pt(SaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Гидроформилирование	RuCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> <sup>6</sup>	-	-	CoH(CO) <sub>4</sub>	RhCl(CO)L <sub>2</sub>	IrCl(CO)L <sub>2</sub>	-	-
Миграция двойной связи	-	-	FeH(CO) <sub>2</sub>	CoH(CO) <sub>4</sub>	RhCl <sub>2</sub> (олефин) <sup>2-</sup>	-	PdCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pt(SaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Димеризация	-	-	-	-	RhCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-
Окисление	-	-	-	-	-	-	PdCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-

<sup>a</sup> [Copyright by the American Chemical Society]  
<sup>6</sup> Активная форма катализатора точно не известна.

Таблица 2.2. Промышленные процессы, катализируемые комплексами переходных металлов

Процесс	Реакция	Типичный катализатор	Примерная температура, °C	Примерное давление, атм
Вахера (окисление этилена в ацетальдегид)	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2/CuCl_2(aq)$	110	5
Синтез винилацетата	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 + CH_3CO_2H \rightarrow CH_3CO_2CH=CH_2 + H_2O$	$PdCl_2/CuCl_2(aq)$	130	30
Оксосинтез	$RCH=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$ $RCH=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH=CH-CHO$	$HSO(CO)_4$ в органическом растворителе или $R_3H(CO)(PPH_3)_2$ в органическом растворителе	150	250
Карбонилирование метанола	$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3CO_2H$	$R_3H(CO)(PPH_3)_2$ с промотором $CH_3I$ в органическом растворителе или в воде	100	15
Полимеризация Циглера - Натта	$C_3H_6 \rightarrow \frac{1}{n}(C_2H_4)_n$ $C_3H_6 \rightarrow \frac{1}{n}(C_3H_6)_n$	$\alpha-TiCl_3(тв.) + Al(C_2H_5)_2Cl$ , суспензия в органическом растворителе	70 100	5 10

тов для очистки, регенерации и возвращения катализатора в повторный цикл.

Отдельные процессы подробно обсуждаются в следующих разделах этой главы, которая заканчивается рассмотрением методов проектирования процессов и примером количественного расчета работы газожидкостного реактора. Кратко изложены альтернативные варианты проведения каталитических процессов, иллюстрирующие возможности применения методов химии гомогенного катализа к реактору, в котором катализатор представляет собой самостоятельную фазу, отдельную от фазы реагентов.

Катализ комплексами переходных металлов объединяет общие черты не только технологических схем процессов, но и механизмов реакций, в частности структуры комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лигандов связанные молекулы реагентов, а также общий механизм  $\pi$ -с-внедрения. Поэтому, прежде чем рассматривать детали отдельных процессов, включающие кинетику и механизм реакций и технологические решения, мы кратко опишем химическую связь в комплексах переходных металлов, структуры этих комплексов и механизмы реакций.

## 2-1.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Химия комплексов переходных металлов достаточно полно рассмотрена в обзорах многих авторов, в том числе Коттона и Уилкинсона [2], и здесь этот вопрос изложен кратко, лишь в качестве введения к рассмотрению комплексов, имеющих важное значение в катализе.

В металлоорганических соединениях, используемых в качестве катализаторов, атомы или ионы переходных металлов связаны с атомами или группами атомов, называемых *лигандами*. Лиганды в комплексе окружают металл и образуют полиэдр, в центре которого и находится металл. Наиболее часто встречающиеся пространственные конфигурации представлены на рис. 2-1; это правильное пространственное расположение шести лигандов (октаэдрическая конфигурация), два типа расположения пяти (плоская квадратная, пирамидальная и тригональная бипирамидальная конфигурация) и два типа расположения четырех (тетраэдрическая и плоская квадратная конфигурация) лигандов.

В образовании связи металла с лигандами в комплексе участвуют частично заполненные *d*-орбитали и следующие более высокие *s*- и *p*-орбитали. Связи могут быть образованы путем комбинации орбиталей металла с орбиталью лиганда, на каждой из которых находится один электрон. Возможна также комбинация не-

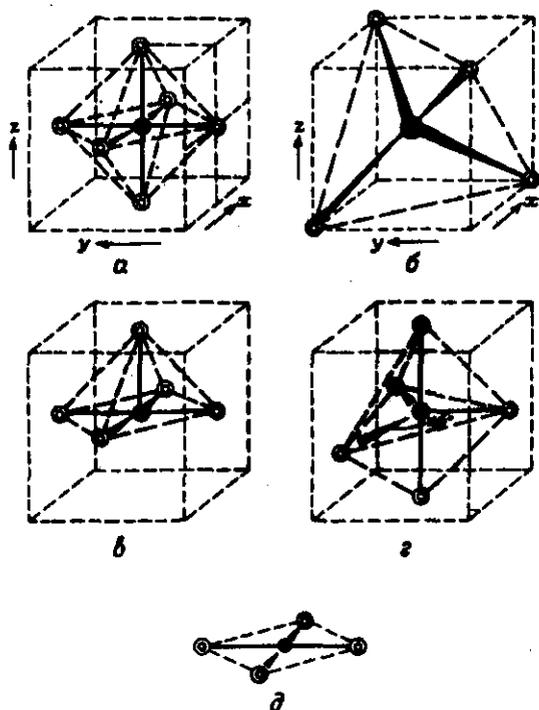


Рис. 2-1. Пространственные конфигурации лигандов в металлоорганических соединениях. Предполагается, что полиэдры содержат лиганды одного типа. Аналогичные конфигурации возникают при наличии более одного типа лигандов, однако тогда симметрия, как правило, ниже, хотя и является производной от представленных здесь идеальных конфигураций. а — октаэдрическая; б — тетраэдрическая; в — пирамидальная; г — тригональная бипирамидальная; д — плоская квадратная.

заполненной орбитали металла (кислота Льюиса) с заполненной орбиталью лиганда (основание Льюиса) или противоположная комбинация. Поскольку атомы и ионы переходных металлов имеют как заполненные, так и вакантные орбитали, лиганд, также имеющий заполненные и незаполненные орбитали, может образовать двойную связь.

Чтобы понять природу химической связи в металлоорганических комплексах, и в особенности каталитическую активность этих комплексов, которая обычно бывает результатом взаимодействия лигандов в координационной сфере металла, полезно сделать краткий обзор лигандов и типов их связей с металлом.

### 2-1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИГАНДОВ

1. Лиганды, включающие  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые имеют только заполненную орбиталь (неподеленную пару электронов), способную к взаимодействию с металлом. Они образуют связь посредством комбинации с вакантными  $d$ -,  $s$ - или  $p$ -орбиталями металла, т.е. являются основаниями Льюиса, а металл является кислотой Льюиса. Образовавшаяся связь обладает вращательной симметрией относительно оси металл — лиганд и обозначается поэтому как  $\sigma$ -связь.

2. Лиганды (такие, как  $\text{H}$  и алкилы), имеющие одну орбиталь с одним электроном на ней. Они также взаимодействуют с металлом посредством  $\sigma$ -связи, но для образования двухэлектронной связи требуется наполовину заполненная орбиталь металла. Поэтому образование связи сопровождается переносом электрона металла с несвязывающей на связывающую орбиталь, т.е. окислением металла.

3. Лиганды, включающие  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{OH}^-$ , с двумя или более заполненными орбиталями, которые могут взаимодействовать с двумя вакантными орбиталями металла, как это показано на рис. 2-2. Одна из орбиталей лиганда ( $p_x$ ) образует  $\sigma$ -связь, в то время как другая ( $p_y$ ), которая обязательно перпендикулярна оси металл — лиганд, может образовать только не имеющую вращательной симметрии связь, называемую поэтому  $\pi$ -связью. Как для  $\sigma$ -, так и для  $\pi$ -связи электроны подставляются лигандом. Для

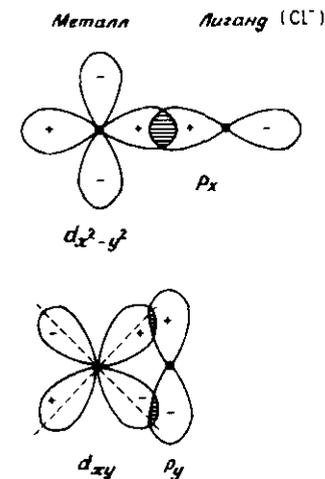


Рис. 2-2. Двойная связь, образуемая при участии двух заполненных орбиталей лиганда и двух вакантных орбиталей металла (донорная  $\pi$ -связь). Лигандами могут быть  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  или  $\text{OH}^-$ .

того чтобы отличить эти лиганды от входящих в следующую группу и подчеркнуть донорную функцию образующих  $\pi$ -связь орбиталей, данные лиганды называют  $\pi$ -донорными.

4. Большая группа лигандов, таких, как CO, олефины и фосфины, имеющие наряду с заполненными вакантные орбитали. Разнообразие этих лигандов и их значение для металлоорганического катализа оправдывают их более подробное обсуждение. На рис. 2-3 показано взаимодействие лиганда CO с металлом. Углеродный атом CO имеет неподеленную пару, которая является заполненной орбиталью, и незанятую разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь. При комбинации неподеленной пары и вакантной  $d$ -орбитали образуется заполненная связывающая молекулярная орбиталь ( $\sigma$ -связь), а комбинация незаполненной разрыхляющей  $\pi^*$ -орбитали с заполненной  $d$ -орбиталью дает другую заполненную молекулярную орбиталь для  $\pi$ -связи. Соответствующий пример для лиганда  $C_2H_4$  представлен на рис. 2-4. В этом случае заполненной орбиталью  $C_2H_4$  является связывающая  $\pi$ -орбиталь, а вакантной орбиталью — разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь. Подобная двойная связь может образоваться лишь тогда, когда C—C-ось олефина перпендикулярна оси металл — лиганд.

В каждом из этих примеров образование связи между вакантной  $d$ -орбиталью металла и заполненной орбиталью лиганда приводит к частичному переносу электронов от лиганда к металлу. Одновре-

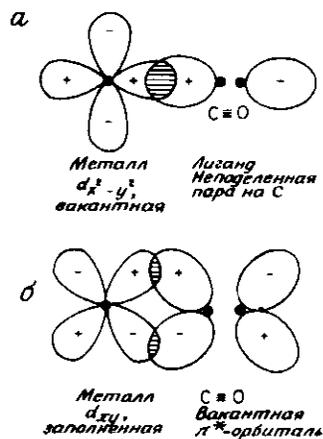


Рис. 2-3. Двойная связь переходного металла и лиганда CO. Атомы металла, углерода и кислорода расположены линейно. а —  $\sigma$ -связь образуется путем перекрывания вакантной  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали металла и неподеленной пары с-атома лиганда CO; б —  $\pi$ -связь образуется между заполненной  $d_{xy}$ -орбиталью металла и вакантной разрыхляющей  $\pi$ -орбиталью ( $\pi^*$ ) лиганда CO.

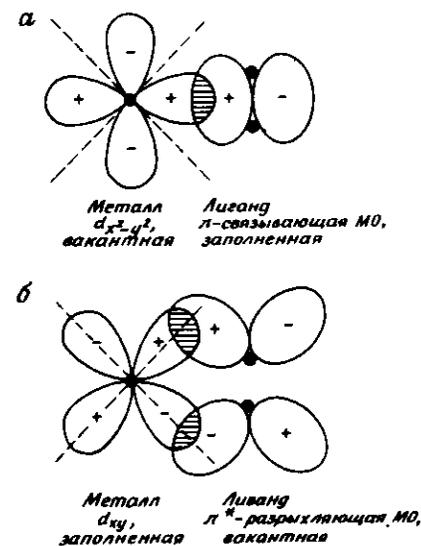


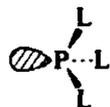
Рис. 2-4. Двойная связь переходного металла и лиганда  $C_2H_4$ . Ось C—C перпендикулярна связи металл — лиганд. Точечная группа симметрии  $O_h$ . а — связь образована перекрыванием вакантной  $d$ -орбитали ( $d_{x^2-y^2}$ ) металла и заполненной  $\pi$ -связывающей орбитали  $C_2H_4$  (MO — молекулярная орбиталь); б — связь образована между заполненной  $d$ -орбиталью ( $d_{xy}$ ) металла и  $\pi^*$ -разрыхляющей орбиталью  $C_2H_4$ .

менно с этим образование связи между заполненной орбиталью металла и вакантной орбиталью лиганда влечет за собой частичный перенос электронов от металла к лиганду. Этот второй тип взаимодействия обозначается как *связь с обратным переносом электронов* или *акцепторная  $\pi$ -связь*. Результирующий перенос электрического заряда мал. Перенос электронов к лиганду ведет, однако, к ослаблению двойной связи в лиганде. В результате межатомные расстояния, такие, как C—O или C—C, при связывании лиганда по данным рентгеноструктурного анализа увеличиваются. Ослабление связи фиксируется также по уменьшению силовых констант валентных колебаний, на что указывают сдвиги полос в спектрах ИК и КР.

Причинами ослабления двойной связи являются внедрение электронов на разрыхляющие орбитали  $\pi$ -связи и одновременный сдвиг электронов со связывающей орбитали. Электроны, следовательно, переносятся металлом со связывающей на разрыхляющую орбиталь. Разрыхляющая орбиталь направлена от углеродных атомов к другим лигандам; образование двойной акцепторной связи является необходимой начальной стадией реакций внедрения, которые обсуждаются ниже.

Молекулярные орбитали таких лигандов, как бутadiен или ароматические соединения, являются резонансными структурами, построенными из  $p$ -орбиталей. Их симметрия относится к симметрии  $\pi$ -связей, и они могут вступать в роли лигандов, образующих связь с обратным переносом электронов. Особый случай представляют ненасыщенные радикалы, такие, как аллил и циклопентадиенил. Они могут образовывать связь либо как другие радикалы посредством  $\sigma$ -связей, либо как резонансные полиены, посредством акцепторных  $\pi$ -связей. По-видимому, некоторые из них быстро переходят из одной формы связи в другую и называются поэтому *флуктуирующими лигандами*.

Фосфины принадлежат к наиболее распространенным лигандам, входящим в состав каталитически активных комплексов. Образующая  $\sigma$ -связь заполненная орбиталь фосфинов легко идентифицируется как  $sp^3$ -неподеленная пара атома фосфора:



Обычно считают, что вакантные  $d$ -орбитали атома P ответственны за образование  $\pi$ -связи с обратным переносом электронов.

#### 2-1.4. КООРДИНАЦИЯ МЕТАЛЛА ЛИГАНДАМИ

В предшествующем обсуждении принималось, что образование связи между орбиталями металла и лиганда происходит в том случае, если они имеют отличное от нуля перекрывание (заштрихованные области на рис. 2-2 – 2-4). Было принято также, что общее число электронов, участвующих в каждом взаимодействии, не превосходит 2. Эти допущения требуют некоторого пояснения. Перекрывание определяется пространственным интегралом произведения  $\Phi_M \cdot \Phi_L$ , где  $\Phi_M$  и  $\Phi_L$  – орбитали металла и лиганда соответственно. Ненулевое перекрывание имеют только орбитали со сходной симметрией, причем в расчет должно приниматься их взаимное расположение в пространстве. Например, две  $d$ -орбитали на рис. 2-2 – 2-4 имеют одинаковую симметрию и взаимодействуют с двумя орбиталями лиганда, которые различаются по симметрии. Наличие  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали приводит, как было обнаружено, к перекрыванию с неподеленными парами CO или связывающей  $\pi$ -орбиталью oleфина при условии, что лиганды соответствующим образом ориентированы относительно координатных осей системы.  $d_{xy}$ -Орбиталь в таком случае могла перекрываться с  $\pi$ -разрыхляющими орбиталями лиганда. Однако тогда перекрывание  $d_{xy}$ -орбитали с ранее упомянутыми орбиталями лиганда и перекрывание  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с последними нулевое. Следовательно, только некоторые из  $d$ -орбиталей могут быть использованы для образования  $\sigma$ -связей,

а другие – для образования  $\pi$ -связей. Выбор одной из двух возможных координатных систем был сделан таким образом, чтобы оси были направлены к лигандам, а начало координат совпадало с центральным атомом металла. Для правильного выбора орбиталей, участвующих в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, требуются данные о положении лигандов относительно атома металла; другими словами, нужно знать симметрию окружения, т.е. точечную группу симметрии.

Математический аппарат, устанавливающий связь между симметрией орбиталей и точечной группой симметрии, называется *теорией групп*. Для конфигураций лигандов, представленных на рис. 2-1, теория групп дает следующее:

Пространственная конфигурация и точечная группа симметрии	Орбитали, участвующие в образовании $\sigma$ -связей	Тип гибридизации
Октаэдрическая $O_h$	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$d^2sp^3$
Тетраэдрическая $T_d$	$s, p_x, p_y, p_z$ $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$	$d^3s$ $sp^3$
Тригональная бипирамидальная $D_{3h}$	$s, p_x, p_y, p_z$ $d_{z^2}$	$dsp^3$
Квадратная пирамидальная $D_{4d}$	$s, p_x, p_y, p_z$ $d_{x^2-y^2}$	$dsp^3$
Плоская квадратная $D_{4h}$	$s, p_x, p_y, p_z$ $d_{x^2-y^2}$	$dsp^2$

Эти результаты становятся особенно важными с учетом второго, ранее упомянутого допущения, поскольку оно требует, чтобы орбитали металла, участвующие в образовании  $\sigma$ -связей, были вакантны. Следовательно, при октаэдрической пространственной конфигурации максимально возможное заполнение электронами –  $d^6$  при условии, что орбитали лиганда несут по два электрона; электронная конфигурация  $d^6$  соответствует либо плоской квадратной, либо квадратной пирамидальной, либо тригональной бипирамидальной пространственным конфигурациям;  $d^{10}$  – электронная конфигурация может иметь только тетраэдрическую пространственную конфигурацию. Таким образом, легко понять следующий ряд пространственной конфигурации комплексов (поскольку в каждом комплексе число электронов, участвующих в образовании связи, равно 18, что соответствует стабильной электронной конфигурации инертного газа – аргона):

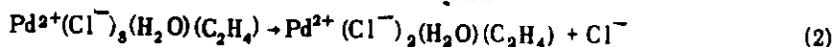
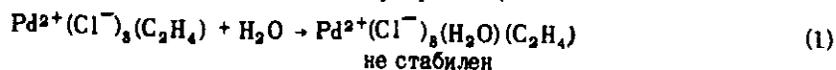
$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	← Число $d$ -электронов атома металла
Cr(CO) <sub>6</sub> Октаэдр		Fe(CO) <sub>5</sub> Тригональная бипирамида		Ni(CO) <sub>4</sub> Тетраэдр	

Аналогично можно понять образование связи с одноэлектронными лигандами, такими, как Н. При образовании связи с атомом или радикалом (см. разд. 2-1.3, случай 2) к общему числу электронов добавляется только один электрон, и из правила 18-электронной конфигурации следует, что число электронов металла должно быть нечетным. В таком случае пространственная конфигурация NiCo(CO)<sub>4</sub> должна соответствовать пяти лигандам, т.е. либо квадратной пирамидальной, либо тригональной бипирамидальной конфигурации, но его тригональная пирамида должна быть искажена из-за наличия двух типов лигандов. Аналогичные рассуждения приводят к предположению об искаженной октаэдрической конфигурации карбонилгидрида марганца:



Допущение двухэлектронной связи не является твердым правилом, поскольку электроны могут локализоваться и на разрыхляющих орбиталях при условии, что их разрыхляющий характер не является ярко выраженным, т.е. при условии, что связь слаба. Конфигурация с шестью лигандами все же может быть достигнута при участии более чем 18 электронов, что доказывается существованием таких координационных комплексов, как Ni<sup>2+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Тем не менее важно понять, что для такого имеющего плоскую конфигурацию  $d^8$ -комплекса, как Pt<sup>2+</sup>(Cl<sup>-</sup>)<sub>4</sub>, утверждение о наличии двух вакантных координационных мест следует толковать с большой долей осторожности, поскольку заполнение этих мест лигандами влечет за собой большой проигрыш в энергии.

В следующем разделе обсуждаются реакции обмена лигандами, которые могут протекать путем заполнения вакантных координационных мест новым лигандом и удаления одного из ранее связанных. Например, следующие реакции имеют место при окислении этилена в ацетальдегид (вакер-процесс):



По непонятным причинам эти процессы протекают быстро в случае комплексов Pd<sup>2+</sup> и медленно в случае аналогичных комплексов Pt<sup>2+</sup>. Вследствие этого комплексы Pd<sup>2+</sup> являются катализаторами вакер-реакции, а комплексы Pt<sup>2+</sup> — нет.

## 2-1.5. ТЕОРИЯ ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Симметрия определяет, может или не может образовываться связь, прочность же связи определяется такой характеристикой, как относительное расположение энергетических уровней взаимодействующих орбиталей (рис. 2-5). Если  $E_A = E_B$ , энергия связывающей орбитали составляет  $E_B - \beta$ , где  $\beta$  — обменный интеграл  $\int \varphi_A H_0 \varphi_B d\tau$ . Если энергетические уровни  $E_A$  и  $E_B$  различаются на величину  $E_A - E_B$ , энергетический уровень связывающей орбитали понижается по отношению к низшему "изолированному атому" (здесь  $B$ ) на величину, примерно равную  $\beta / (E_A - E_B)$ . Следовательно, прочность связи быстро уменьшается с увеличением разности энергетических уровней изолированных атомов.

При образовании двойной связи взаимодействуют четыре орбитали; в случае акцепторной  $\pi$ -связи две из них вакантны (возбужденные состояния, см. рис. 2-6). Одновременно осуществляются два взаимодействия, в каждое из которых вовлекается заполненная орбиталь (высшая заполненная молекулярная орбиталь, или ВЗМО) и вакантная орбиталь (низшая вакантная молекулярная орбиталь, или НВМО). Разность энергий этих двух орбиталей зависит от положения энергетических уровней, лежащих между ВЗМО и НВМО, — от уровня Ферми. Значение этих уровней впервые оценил Фукуи [3], назвав-

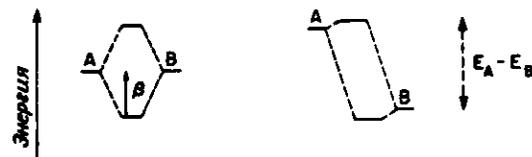


Рис. 2-5. Взаимодействие двух орбиталей  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ . Если  $E_A = E_B$ , связывающая орбиталь лежит ниже уровня  $E_A = E_B$  на расстоянии  $\beta$ , равном пространственному интегралу  $\int \varphi_A H_0 \varphi_B$ , где  $H_0$  — гамильтониан. Если энергетические уровни различаются на величину  $E_A - E_B$ , связывающая орбиталь лежит ниже уровня  $B$  примерно на  $\beta / (E_A - E_B)$ .

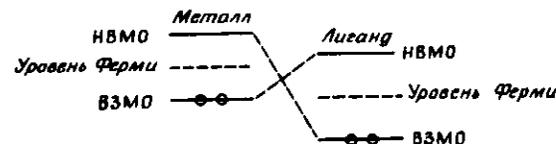


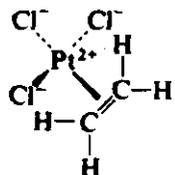
Рис. 2-6. Образование двойной связи в случае акцепторной  $\pi$ -связи с участием четырех орбиталей, две из которых вакантны (НВМО) и две другие заполнены (ВЗМО). Степень взаимодействия зависит от относительного расположения уровней Ферми, которые находятся между ВЗМО и НВМО.

ший ВЗМО и НВМО *граничными орбиталями*. Теория была впоследствии усовершенствована Салемом и Райтом [5] и Пирсоном [6], которые вслед за ранней работой Бэдера [4] ввели в рассмотрение соображения симметрии.

Если на рис. 2-6 относительные положения энергетических уровней изменить так, чтобы ВЗМО металла сблизились с НВМО лиганда (орбитали, участвующие в образовании  $\pi$ -связи), то  $\pi$ -связь станет прочнее, но в то же время  $\sigma$ -связь станет слабее. Такое изменение может быть вызвано либо повышением энергетического уровня металла, либо понижением энергетического уровня лиганда. Изменение положения энергетического уровня металла может достигаться либо путем замены одного металла на другой, либо путем варьирования электронной плотности при изменении степени окисления данного металла.

Положение энергетического уровня определенной комбинации металл-лиганд можно также изменить, варьируя дополнительные лиганды. Каждая орбиталь металла обязательно связана более чем с одним лигандом. Согласно теории кристаллического поля лигандов, взаимодействие металл-лиганд можно оценить, составив приведенную по симметрии линейную комбинацию (ПСЛК) орбиталей лигандов. На рис. 2-7, а представлена ПСЛК  $d_{xy}$ -орбитали и четырех разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей четырех молекул CO; на рис. 2-7, б показана другая ПСЛК - для трех молекул CO и одной  $C_2H_4$ . Значение ПСЛК в том, что она указывает на делокализацию электронов по различным орбиталям лиганда. Если лиганды различны, средняя электронная плотность на орбиталях лиганда также различна, и на  $\pi$ -связь  $C_2H_4$  с обратным переносом электронов можно влиять, выбирая дополнительные лиганды типа CO или фосфинов. Качественная теория кристаллического поля лигандов не дает достаточной информации о степени делокализации. Для выяснения этого вопроса необходим количественный метод.

Недавние расчеты Джонсона и сотр. [7] дали количественное подтверждение влияния дополнительных лигандов. Соль Цейзе  $K^+(Pt^{2+}Cl_3^-C_2H_4)$  содержит анион:



Анализ расположения орбиталей с учетом  $\pi$ -взаимодействия вдоль линии  $Cl^- - Pt^{2+} - C_2H_4$  показывает, что ПСЛК должна быть линейной комбинацией  $p$ -орбитали  $Cl^-$  (заполненной) и вакантной орбитали  $C_2H_4$  ( $\pi^*$ -разрыхляющей), как это показано на рис. 2-8.

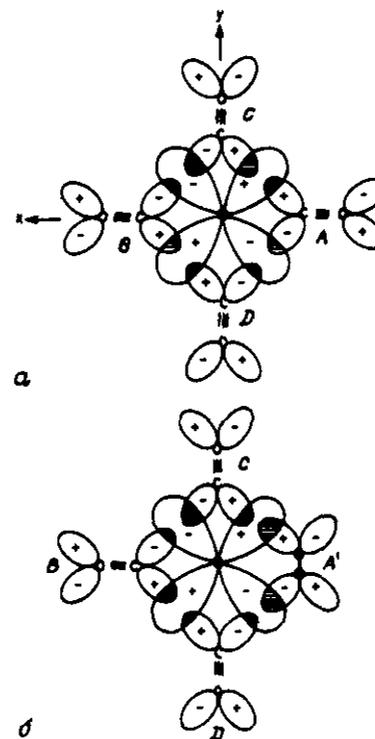


Рис. 2-7. Пример приведенной по симметрии линейной комбинации (ПСЛК) орбиталей: а)  $d_{xy}$ , ПСЛК одинаковых лигандов,  $\psi = \varphi_A + \varphi_B - \varphi_C - \varphi_D$ ; б)  $d_{xy}$ , ПСЛК трех CO и одного  $C_2H_4$ -лигандов,  $\psi = \alpha\varphi_{A'} + \beta\varphi_B - \gamma(\varphi_C + \varphi_D)$ .

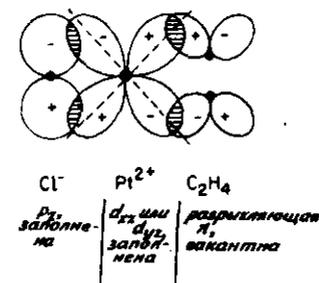


Рис. 2-8. Линейное расположение иона  $Pt^{2+}$  и лигандов  $Cl^-$  и  $C_2H_4$ .

Если бы вклад  $\pi$ -связи между  $\text{Cl}^-$  и заполненным уровнем  $\text{Pt}^{2+}$  был значительным, связывающая молекулярная орбиталь была бы сдвинута к середине интервала  $\text{Cl} - \text{Pt}$ , т.е. от иона  $\text{Cl}^-$ . Следовательно, наблюдался бы перенос электронов от  $\text{Cl}$  к  $\text{Pt}$ , однако, поскольку орбиталь  $\text{Pt}$  уже заполнена, можно ожидать усиления переноса электрона на вакантный уровень  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Джонсон и сотр. [7] использовали один из вариантов метода самосогласованного поля —  $X_\alpha$ -метод рассеянных волн. Результат, представленный на рис. 2-9, показывает, что плотность орбитали вблизи иона  $\text{Pt}^{2+}$  уменьшается. Упрощая, можно сказать, что  $\text{Cl}^-$  посылает электрон к иону  $\text{Pt}^{2+}$  и повышает его энергетический уровень; вследствие этого  $\pi$ -связь с  $\text{C}_2\text{H}_4$  становится прочнее.

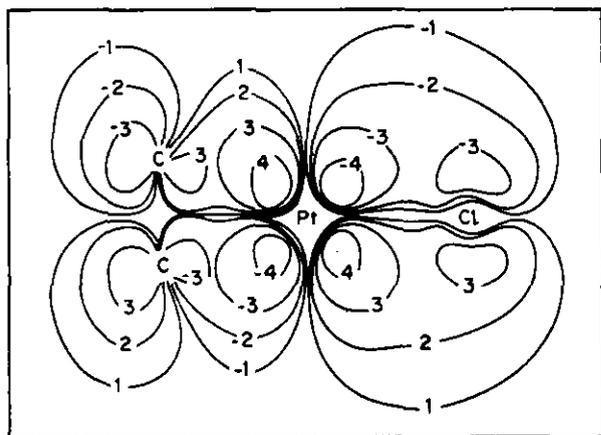


Рис. 2-9. Контуры аниона Цейзе. Волновая функция  $2b_2$   $\pi$ -связывающей орбитали иона  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$  нанесена в плоскости, образованной центральным атомом  $\text{Pt}$ , транс- $\text{Cl}$ -лигандом и  $\text{C}_2\text{H}_4$ -лигандом. Атомы  $\text{H}$  лежат вне этой плоскости, и их вклад в химическую связь не показан. Значения контуров даны в единицах Ридберга, а их знак определяет знак волновой функции. Внутренние узловые плоскости волновых функций вблизи каждого атома для ясности опущены [7]. [Copyright by the American Chemical Society.]

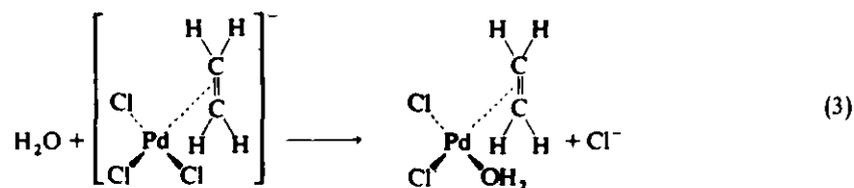
Основным выводом, сделанным на основе результатов каталитических исследований, является необходимость возможно большего повышения энергетического уровня путем резкого уменьшения степени окисления металла. Это легко понять: чтобы олефины или  $\text{CO}$  стали реакционноспособными, электроны должны быть перенесены на их разрыхляющие  $\pi$ -уровни. Очевидно, что существует нежелательный предел — осаждение нуль-валентного металла. Чтобы предотвратить образование металла, нужны занимающие координацион-

ные места лиганды, потенциально способные образовывать связь с металлом, но сами не участвующие в реакциях в координационной сфере металла. Наиболее подходящими будут лиганды с сильно выраженными  $\sigma$ -донорными и слабо выраженными  $\pi$ -акцепторными свойствами. Возможно, именно этим объясняется тот факт, что фосфины входят в качестве лигандов в состав лучших металлоорганических катализаторов, например в катализатор гидрогенизации олефинов  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , открытый Уилкинсоном [8], которому была присуждена Нобелевская премия за работы в области металлоорганических соединений.

### 2-1.6. СТРУКТУРА КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

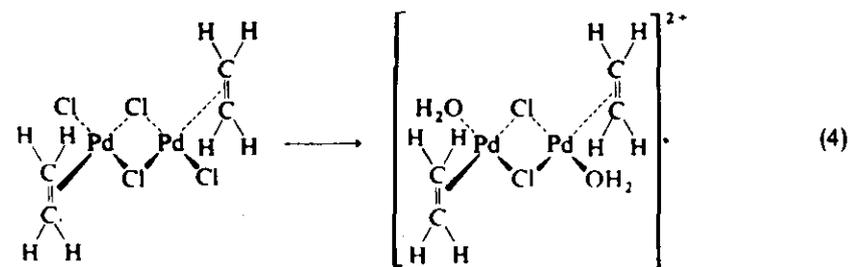
Определение структуры металлоорганического комплекса, используемого в качестве катализатора, до некоторой степени условно, потому что лиганды обычно обмениваются в ходе элементарных стадий каталитической реакции. И все же желательно выбрать некую исходную структуру, начав с которой, можно объяснить механизм реакции. Подчас такая структура остается не более чем просто удобной схемой.

Вакер-реакция включает стадию взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , входящих в состав содержащего ионы  $\text{Cl}^-$  комплекса палладия. Полагают, что этот комплекс, рассматриваемый в качестве исходной структуры, аналогичен обсуждавшейся ранее соли Цейзе.



Эта реакция представляет собой обмен одного лиганда ( $\text{Cl}^-$ ) на другой ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Известен димер  $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . Предполагая аналогичный обмен  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  для  $\text{Pd}$ , получим

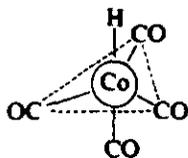


Ионы  $\text{Cl}^-$  между катионами  $\text{Pd}$  являются мостиковыми, подобно существующим в  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ; связи между катионами  $\text{Pd}$  нет.

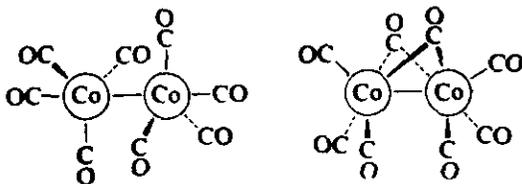
Отметим, что  $\text{Ni}^{2+}$  также может координировать  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , предпочитая октаэдрическую конфигурацию и быстро обменивая  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако не известно ни одного комплекса  $\text{Ni}^{2+}$  с  $\text{C}_2\text{H}_4$ , существующего в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cl}^-$ , и комплексы  $\text{Ni}^{2+}$  не являются катализаторами вакер-процесса. Соль Цейзе, в состав которой входит ион  $\text{Pt}^{2+}$ , стабильна, но обмен  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  идет чрезвычайно медленно. Учитывая промежуточное между  $\text{Ni}$  и  $\text{Pt}$  положение  $\text{Pd}$  в периодической таблице, на основании этих результатов можно предположить, что переходная октаэдрическая конфигурация облегчает обмен  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  и обеспечивает протекание вакер-процесса.

Исходная структура комплексов в реакции оксосинтеза, в которой участвуют  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и олефины, установлена менее определенно, поскольку, как известно, существуют два карбонила и один карбонилгидрид:

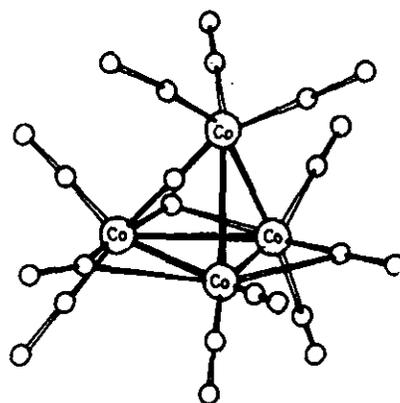
1.  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , имеющий деформированную тригональную бипирамидальную структуру



2.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , соединение, имеющее две формы. Обе формы имеют связи  $\text{Co}-\text{Co}$ ; одна из них содержит два "кетоноподобных" мостиковых лиганда  $\text{CO}$ .



3.  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , соединение, в состав которого входит кластер из четырех атомов  $\text{Co}$  в тетраэдрическом окружении; имеются как мостиковые, так и концевые направленные наружу  $\text{CO}$ -группы.



Карбонилгидрид кобальта образуется из димерного соединения по следующей быстрой реакции:



а распад кластера идет медленнее:



Кластерное карбонильное соединение напоминает металлический кластер из четырех атомов  $\text{Co}$ , на внешней поверхности которого адсорбированы молекулы  $\text{CO}$ . При наличии высокого парциального давления  $\text{CO}$  [уравнение (6)] связи металл-металл расщепляются, электроны на связывающих орбиталях становятся несвязывающими, в то время как одновременно электроны переносятся на разрыхляющие орбитали лигандов. Очевидно, что  $\text{CO}$  не только является реагентом в реакции гидроформилирования, но и препятствует участию электронов металла в нежелательных побочных реакциях. Несвязывающие электроны могут связать водород, и для того, чтобы произошла реакция гидроформилирования, олефин должен занять место, аналогичное занятому  $\text{CO}$ . Следовательно,  $\text{CO}$  играет комплексную роль, предотвращая образование связи металл-металл, способствуя образованию связи  $\text{Co}-\text{H}$  и в то же время предоставляя олефину возможность стать лигандом.

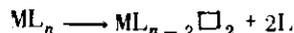
Когда вместо  $\text{Co}$  в катализаторе гидроформилирования используется  $\text{Rh}$ , вторую роль, приписываемую  $\text{CO}$ , а именно предотвращение образования металлического кластера, берет на себя фосфиновый лиганд. Его способность к образованию акцепторной связи, по-ви-

димому, более точно, чем в случае CO, соответствует этой цели: лиганд препятствует образованию металлического кластера, но легче вытесняется олефином. Он даже может входить в состав пятикоординационного комплекса (как и CO), от которого легко отщепляется. Существует множество фосфиновых лигандов, образующих связи, со свойствами, изменяющимися в широких пределах. Это позволяет, химически варьируя лиганды, достаточно тонко управлять окружением катализатора.

### 2-1.7. РЕАКЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

#### 2-1.7.1. Обмен лигандов

Рассмотрим в общем виде реакцию молекулы А с другой молекулой В, катализируемую металлоорганическим комплексом  $ML_n$ , где L представляет собой лиганд. Катализ начинается, когда А и В координируются на металле рядом друг с другом, что требует наличия двух вакантных координационных мест на металле. Они могут образоваться при отщеплении двух лигандов L:

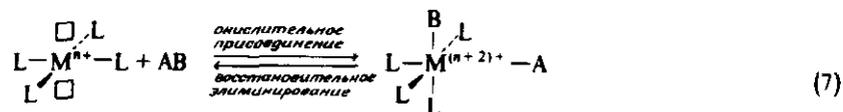


здесь  $\square$  — вакантное координационное место. Далее полученная молекула может реагировать с А и В с образованием  $ML_{n-2}AB$ . Отщепление двух лигандов L, обычно активируется термически, и прочность связи M-L, не должна быть слишком велика, в противном случае это помешает образованию двух вакантных мест. При этом прочность связей M-A и M-B, которая может быть аналогична прочности связи M-L, не должна быть слишком малой, так как тогда А и В не будут связаны в достаточных концентрациях. Эти рассуждения указывают на необходимость оптимальной прочности связи. Аналогичные соображения применимы и к обсуждаемому в гл. 3 гетерогенному катализу; их справедливость подтверждается кривыми Баландина, имеющими максимум.

#### 2-1.7.2. Окислительное присоединение

Присоединение нейтральных молекул, таких, как CO или  $C_2H_4$ , не меняет сколько-нибудь заметно электронную плотность на металле, т.е. не меняет степени его окисления. Если же связываются такие молекулы, как  $H_2$ , металл должен предоставить два электрона для акцептирования лигандов — атомов водорода, образующихся при разрыве связи H-H. Следовательно, металл повышает степень окисления. Этот тип реакций известен как *окислительное присоединение*, а обратный процесс — как *восстановительное элиминирование*.

рование:



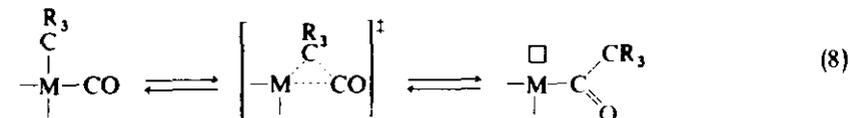
Поскольку ион металла должен отдать два электрона, окислительное присоединение предполагает наличие двух вакантных мест и металла, склонного, как, например, Rh, находиться в степенях окисления, отличающихся на 2 единицы. Многие молекулы, такие, как  $H_2$ , HI и  $CH_3I$ , участвуют в реакциях окислительного присоединения к комплексам металлов. Некоторые из них играют важную роль в каталитических реакциях, перечисленных в табл. 2-2.

#### 2-1.7.3. Реакция внедрения

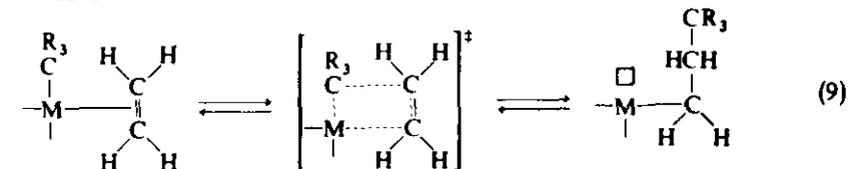
Важнейшей реакцией, протекающей в координационной сфере иона переходного металла, является реакция внедрения — основная реакция всех каталитических процессов, обсуждаемых в этой главе. Впервые она была постулирована Косси для объяснения полимеризации Циглера — Натта, о чем подробно рассказано ниже. Как выяснилось впоследствии, она является одной из стадий многих других реакций.

Реакция внедрения — это такая реакция, при которой атом или группа атомов внедряются между двумя ранее связанными друг с другом атомами. В этой главе под редакцией внедрения понимается реакция, происходящая в координационной сфере переходного атома или иона, в результате которой один лиганд внедряется между металлом и другим лигандом.

Реакцию внедрения можно упрощенно описать на основе двух различных переходных состояний. Трехцентровым переходным состоянием объясняется часто наблюдаемое внедрение CO:



Четырехцентровым переходным состоянием объясняются такие реакции, как, например, протекающая в ходе полимеризации Циглера — Натта:



Эти реакции называют реакциями  $\pi$ -с-внедрения, поскольку связанные в координационной сфере реагенты примыкают друг к другу. В четырехцентровой реакции ясно видно, что атака радикала и металла на два С-атома, образующих двойную связь, идет в  $\pi$ -положении. Движение реагентов происходит в плоскости, образованной  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывающими орбиталями, и поэтому ограничено и в пространстве, и по информации. Хотя и достаточно хорошо описанные, реакции  $\pi$ -с-внедрения объяснены не полностью. Косси предположил, что в ходе стадии (9) алкильная группа передвигается к одному из углеродных атомов лиганда для внедрения путем перехода с одной  $d$ -орбитали ( $e_g$ ) металла на другую ( $t_{2g}$ ) при постоянном ненулевом перекрытии [9].

## 2-2. ПРОЦЕССЫ

### 2-2.1. ВАКЕР-ПРОЦЕСС: ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В АЦЕТАЛЬДЕГИД

#### 2-2.1.1. Реакции и катализаторы

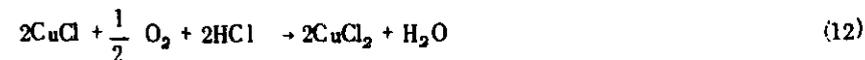
Среди первых, кто оценил практическую ценность комплексов переходных металлов для катализа, были Шмидт, Хафнер и сотрудники из *Sovietium für elektrochemische Industrie*, описавшие в 1959 г. коммерческий вакер-процесс одностадийного окисления этилена в ацетальдегид [10]. Последовательность вакер-реакций включает окисление этилена до ацетальдегида в водном растворе, сопровождаемое восстановлением растворенного  $PdCl_2$  до металлического палладия:



Если реакционный раствор содержит окислитель  $CuCl_2$ , палладий вновь окисляется:



а  $CuCl$  снова окисляется кислородом:



Когда три реакции протекают в одном реакторе, соли палладия и меди нужны только в малых количествах и суммарная стехиометрия отражает окисление этилена:



$PdCl_2$  и  $CuCl_2$  рассматриваются как катализаторы, а последовательность реакций — как каталитическая в широком смысле, хотя

здесь нет ни одной каталитической реакции в традиционном понимании.

Единственным металлом, активным в вакер-реакции, является палладий, в присутствии которого многие олефины вступают в реакцию с образованием как кетонов, так и альдегидов.

В промышленном вакер-процессе этилен и кислород подаются в реактор, который содержит разбавленный водный раствор, содержащий помимо других ионы  $H_3O^+$ ,  $PdCl_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Cl^-$ . Реагенты поглощаются жидкой фазой, в которой протекают реакции (10) — (12).

#### 2-2.1.2. Кинетика реакции

Результаты изучения кинетики реакции изложены в работах нескольких исследователей, которые объемным методом измеряли поглощение этилена водными растворами  $PdCl_2$  [11, 11а, 12]. Сравнительно недавние исследования кинетики окисления олефинов водными растворами хлорида палладия, выполненные Моисеевым и Варгафтиком с сотр. (см. [13] и цитируемые там работы), основаны на потенциометрическом измерении реакционных смесей. Ранние кинетические данные не вполне надежны, так как при высоких скоростях реакции, по-видимому, сказывается влияние массопереноса. В [13] предложено уравнение

$$r = \frac{k_1 [PdCl_4^{2-}] [C_2H_4]}{[Cl^-]^2 [H_3O^+]} + \frac{k_2 [PdCl_4^{2-}]^2 [C_2H_4]}{[Cl^-]^3 [H_3O^+]} \quad (14)$$

При концентрации  $PdCl_4^{2-}$  меньше  $\sim 0,04$  М второй член в правой части уравнения обычно незначителен. Уравнение справедливо в широких пределах концентраций и значений ионной силы реакционных смесей. Это видно из результатов, представленных на рис. 2-10 для температур 15 и 40°C [13]. Линейный характер зависимостей свидетельствует о согласии с уравнением (14), которое может быть преобразовано к виду:

$$\frac{r [Cl^-]^2 [H_3O^+]}{[PdCl_4^{2-}] [C_2H_4]} = k_1 + \frac{k_2 [PdCl_4^{2-}]}{[Cl^-]} \quad (15)$$

Результаты свидетельствуют о зависимости  $k_1$  и  $k_2$  от ионной силы и температуры, что подтверждают рис. 2-11 и 2-12.

Поскольку реакция регенерации (11) идет быстро по сравнению с образованием ацетальдегида (10), добавление небольших количеств  $CuCl_2$  к раствору существенно не меняет скорость образования ацетальдегида. На практике образование металлического палладия предотвращается избытком  $CuCl_2$ , и поэтому кинетику вакер-

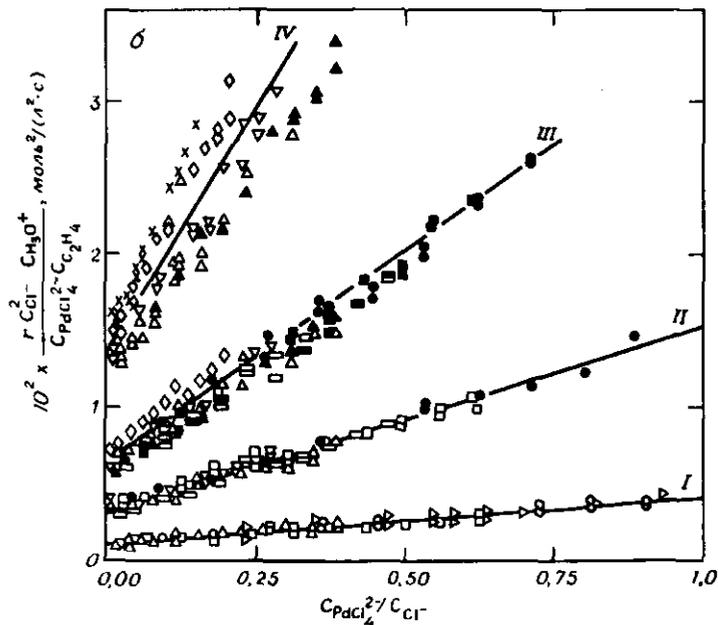
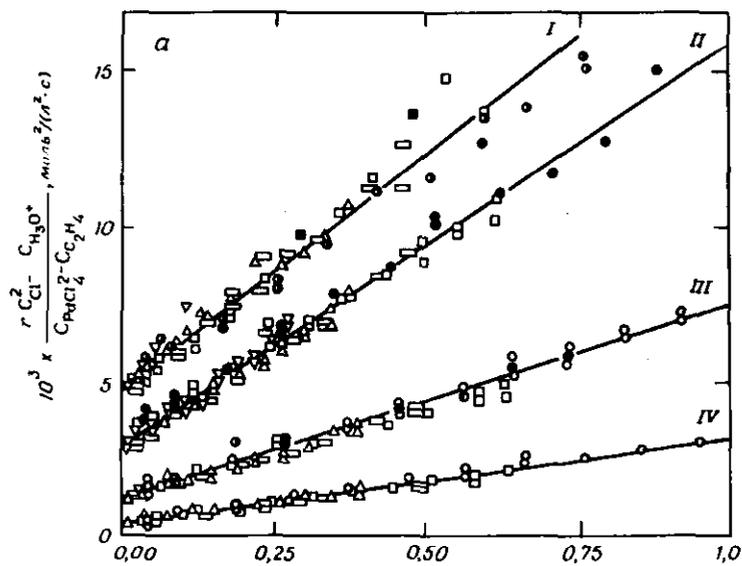


Рис. 2-10. Кинетика окисления этилена водными растворами  $\text{PdCl}_4^{2-}$  при различной ионной силе (а) и различных температурах (б). Концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  (моль/л):  $\circ$  0,2;  $\square$  0,3;  $\square$  0,4;  $\Delta$  0,5;  $\nabla$  0,7;  $\diamond$  1,0;  $\times$  1,4. Все светлые кружочки относятся к  $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,2 \text{ M}$ ; все темные кружочки относятся к  $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,5 \text{ M}$ ;  $\bullet$   $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,1 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ M}$ ;  $\bullet$   $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,8 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ M}$ ;  $\bullet$   $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ M}$ ;  $\bullet$   $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,5 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ M}$  [13]. [Copyright by the American Chemical Society.]

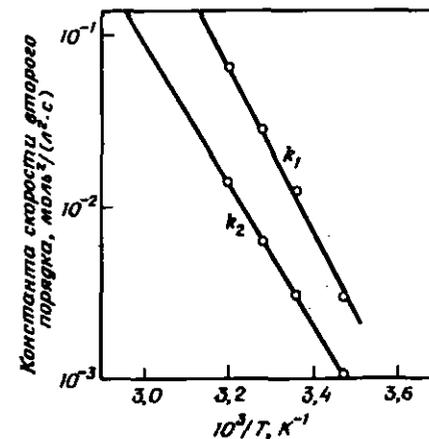


Рис. 2-11. Зависимость констант скорости окисления этилена водными растворами  $\text{PdCl}_4^{2-}$  от температуры; данные см. на рис. 2-10. Ионная сила равна 2M.

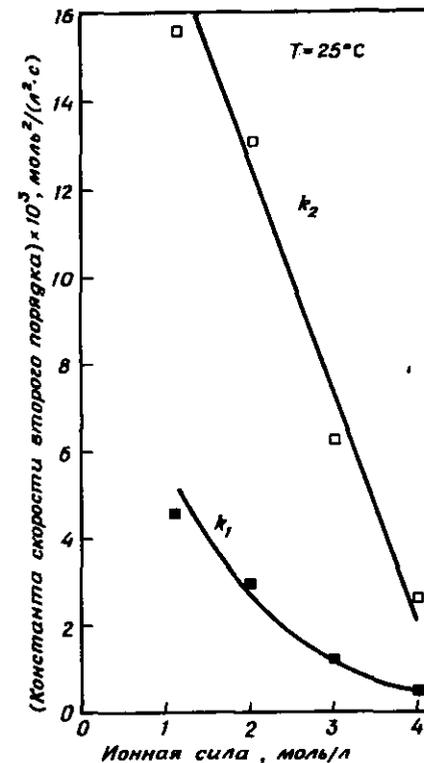


Рис. 2-12. Зависимость констант скорости окисления этилена водными растворами  $\text{PdCl}_4^{2-}$  от ионной силы; данные см. на рис. 2-10.

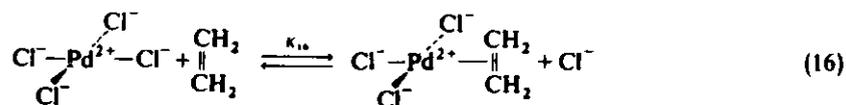
процесса можно приближенно рассчитать по уравнению (14) с учетом влияния  $\text{CuCl}_2$  на концентрацию  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ; осложнения могут быть вызваны взаимодействием  $\text{Cu(II)}$  с комплексом  $\text{Pd(II)}$  [11].

### 2-2.1.3. Распределение продуктов

Выходы ацетальдегида из этилена в процессе составляют около 95%. Побочные продукты включают уксусную кислоту (~2%), диоксид углерода (~1%) и продукты хлорирования (~1%), в том числе метилхлорид, этилхлорид и хлоруксусный альдегид [14]. При использовании в качестве сырья других олефинов выходы существенно различаются (табл. 2-3).

### 2-2.1.4. Механизм реакции

Соль Цейзе, анион которой представлен на рис. 2-8, может подвергаться гидролизу с образованием ацетальдегида. Существует достаточно доказательств [11, 11а, 15, 16] тому, что  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в присутствии этилена образует  $\pi$ -комплекс  $\text{Pd(II)}$  - олефин, аналогичный по структуре соли Цейзе:



Этот комплекс претерпевает превращения по следующим элементарным стадиям, давая в результате ацетальдегид:

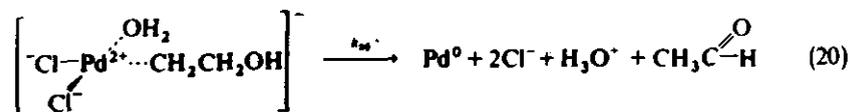
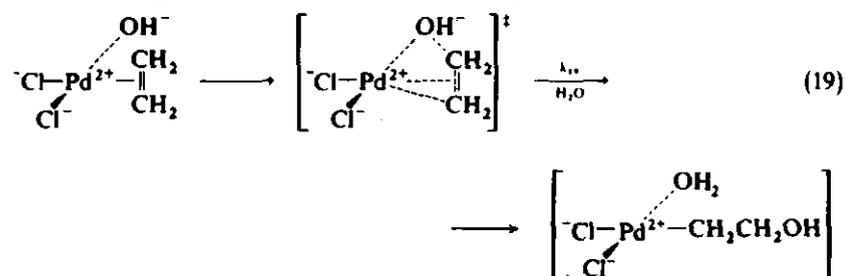
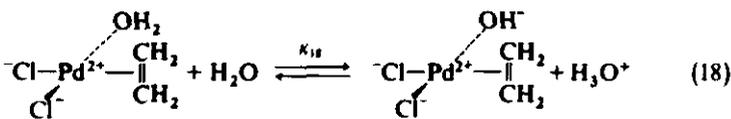
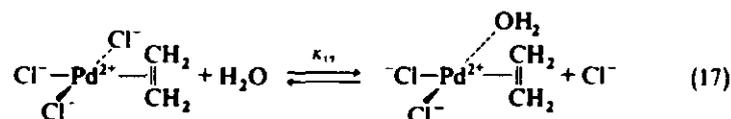


таблица 2-3. Реакции моноолефинов с  $\text{Pd(II)}$  в водном растворе [11]

Олефин	Условия реакции				
	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Продукт	Выход, %
Этилен	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	20	5	Ацетальдегид	85
Пропилен	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	20	5	Ацетон	90
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	70		Пропионовый альдегид	15, 3
	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	70		Ацетон	92 - 94
				Пропионовый альдегид	0,5 - 1,5
Бутен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	20	10	Метилэтилкетон	80
	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$			Метилэтилкетон	85 - 80
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	70		Масляный альдегид	2 - 4
				Масляный альдегид	8, 9
Пентен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	20	20	Пентанон-2	81
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	70		Пентаналь-1	20
Гексен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	30	30	Гексанон-2	75
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	70		Гексаналь-1	3,8
3,3-Диметилбутен-1		20	15	3,3-Диметилбутанон-2	66
Гептен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	50	30	Гептанон-2	65
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	70		Гептаналь-1	5
Октен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	50	30	Октанон-2	42
Нонен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	70	45	Нонанон-2	35
Децен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	70	60	Деканон-2	34
Додецен-1	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	60 - 70		Додеканон-2	78 - 85
Циклопентен	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	30	30	Циклопентанон	61
Циклогексен	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	30	30	Циклогексанон	66
Стирол	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	50	180	Ацетофенон	57
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	70		Фенилацетальдегид	75
Аллилбензол	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	40	30	Метилбензилкетон	76
n-Пропилбензол	$\text{PdCl}_2$	100	60	Метилбензилкетон	61
2-Фенилбутен-2	$\text{PdCl}_2$	100	60	2-Фенилбутанон-3	14, 5
Стильбен	$\text{PdCl}_2$			Бензилфенилкетон	30

Надежно установлено, что элементарные стадии (16) – (18) представляют собой реакции обмена лигандов, которые, как было показано, протекают быстро [16]. Скорость реакции определяется стадией (19), являющейся *цис*-внедрением. Детали этой стадии выяснены не полностью, но твердо установлено, что  $\text{Pd}^{2+}$  является неким организующим центром. Два соседних лиганда  $\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (находящиеся в *цис*-положении по отношению друг к другу) реагируют, образуя  $\sigma$ -связь между центральным ионом и углеродным атомом и связь между  $\text{OH}$ -группой и другим углеродным атомом. Одновременно двойная  $\text{C}=\text{C}$ -связь становится одинарной связью, которая более не взаимодействует с  $d$ -электронами иона металла. Суммарный результат представляет собой превращение  $\pi$ -комплекса олефина в  $\sigma$ -комплекс с внедрением  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -фрагмента между ионом металла и  $\text{OH}$ -группой.

Если стадия (19) определяет скорость реакции, то (при условии, что вода находится в большом избытке)

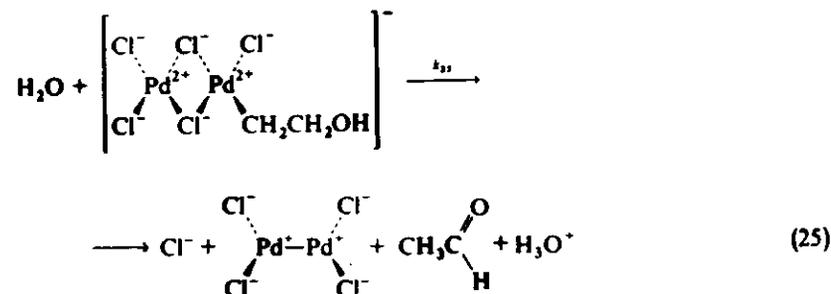
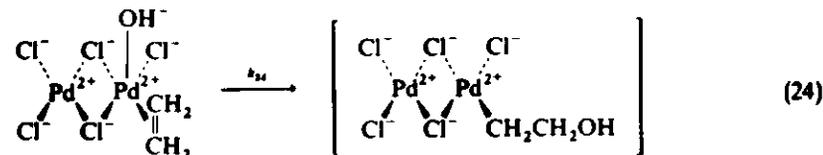
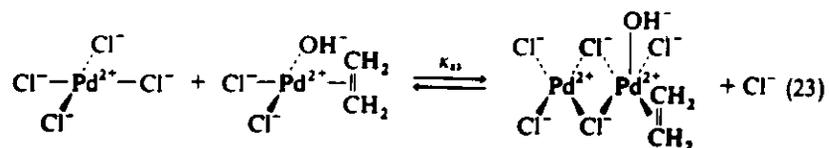
$$r = k_{19} [\text{цис-}\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})^-] \quad (21)$$

Допущение, что эта стадия определяет скорость реакции, подразумевает, что предыдущие стадии в этой последовательности фактически равновесны, так что концентрация комплекса в уравнении (19) может быть прямо вычислена из концентрации реагентов через соответствующие константы равновесия. Следовательно, уравнение скорости принимает следующий вид (где концентрация воды включена соответствующим образом в константы равновесия):

$$r = \frac{k_{19} K_{18} K_{17} K_{16} [\text{PdCl}_4^{2-}] [\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (22)$$

Уравнение (22) имеет вид, отвечающий наблюдаемой кинетике – уравнению (14), когда второй член в правой части пренебрежимо мал; это обычно имеет место, когда концентрация  $\text{PdCl}_4^{2-}$  меньше 0,04 М.

При более высоких концентрациях  $\text{PdCl}_4^{2-}$  число определяющих кинетику элементарных стадий реакций превышает то, что представлено стадиями (16) – (19). Моисеевым постулированы [13, 16] следующие дополнительные стадии, в которых участвуют мостиковые структуры:



В этой последовательности элементарных стадий, если предположить, что *цис*-внедрение (24) является скоростью определяющей стадией, кинетическое уравнение также может быть прямо выведено; для последовательности элементарных стадий (16) – (19), вслед за которыми протекают стадии (23) – (24), уравнение скорости реакции имеет вид

$$r = \frac{k_{24} K_{16} K_{17} K_{18} [\text{PdCl}_4^{2-}]^2 [\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^3 [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (26)$$

Когда обе последовательности реакций протекают одновременно, скорость определяется как сумма уравнений (22) и (26). Этот результат согласуется с наблюдаемой кинетикой [уравнение (14)]

#### 2-2.1.5. Технология процесса

Шмидт и сотр. [10, 17] описали три технологические схемы вакер-процесса. По схеме, представленной на рис. 2-13, образование ацетальдегида и окисление металлического палладия идет в одном реакторе, а  $\text{Cu}^+$  окисляется в другом реакторе. Этилен и водный раствор солей палладия и меди подают параллельно как две фазы в трубчатый реактор, который содержит инертный наполнитель для лучшего смешивания газа и жидкости. Этилен поглощается раствором, в котором реагирует почти количественно, образуя ацетальдегид и небольшие количества уже упоминавшихся побочных продуктов. Температура реакции составляет примерно

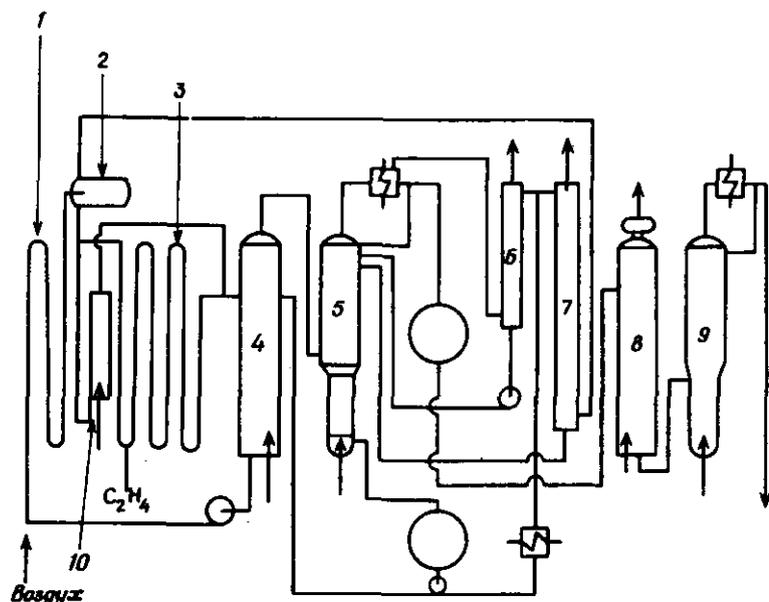


Рис. 2-13. Двухреакторная схема вакуер-процесса. Регенератор используется для разложения побочного продукта — оксалата меди [14]. 1 — трубчатый реактор для повторного окисления  $\text{Cu}^+$ ; 2 — фазовый сепаратор; 3 — трубчатый реактор образования альдегида; 4 — испарительная колонна; 5, 9 — перегонка; 6, 7 — скрубберы; 8 — обезгаживание; 10 — регенератор. [Copyright by the American Chemical Society.]

100 – 110°C, давление – около 10 атм. Смесь, вытекающая из реактора, подвергается перегонке; тепло, выделяющееся в реакции (52 ккал на 1 моль ацетальдегида) [14], идет на обогрев колонны. Верхний погон (органический) подвергается дальнейшей очистке путем перегонки для отделения побочных органических продуктов от альдегида. Кубовый остаток (водный) непрерывно подается во второй реактор для возвращения в цикл. В этот поток вводят воздух, который также попадает во второй реактор; кислород переносится в жидкую фазу, где протекает реакция (12), в ходе которой медь повторно окисляется. Конверсия кислорода столь высока, что выходящие газы могут использоваться в качестве инертных.

Главной заботой технологов является коррозионная активность хлоридов палладия и меди. Первоначальный проект системы рециркуляции катализатора предусматривал использование дорогостоящих титановых сплавов для насоса и магистралей [17]. Капиталовложения в эти материалы составляли, по-видимому, значительную часть стоимости всего производства.

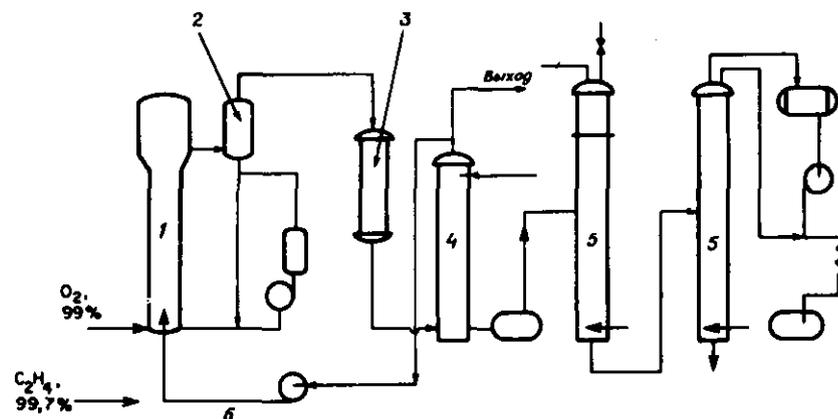


Рис. 2-14. Однореакторная схема вакуер-процесса. 1 — реактор; 2 — фазовый сепаратор; 3 — конденсатор; 4 — скруббер; 5 — перегонка; 6 — газ повторного цикла. [Copyright by the American Chemical Society.]

Альтернативная схема процесса, предложенная Шмидтом [10, 14], представлена на рис. 2-14. Она отличается от предыдущей тем, что вместо двух имеется один реактор и используется рециркуляция газа, но отсутствует рециркуляция жидкости. Подача воздуха заменена подачей 99%-ного кислорода. Все три последовательные реакции протекают в одном реакторе, в пределах которого и находятся палладий и медь. Испаряющуюся воду удаляют из верхней части реактора, она несет с собой значительную часть энергии, высвобождаемой в реакции; свежую воду добавляют в реактор. Газообразные продукты поглощаются водой в скрубберах, образующийся раствор ацетальдегида очищают перегонкой. Непрореагировавший этилен удаляют из рециркулирующего газа и непрерывно направляют в отдельный реактор для дальнейшей конверсии. Реактор работает при температурах 120 – 130°C и давления 3 атм [14].

Согласно Шмидту и сопр. [18], концентрация палладия в реакционной смеси составляет всего лишь 0,02 – 0,2 М; медь обычно присутствует в большом избытке (100 молей на 1 моль палладия). Значения pH могут быть в пределах от 0 до 2.

Применение как одно-, так и двухстадийной схемы проведения процесса, очевидно, было успешным. В одностадийном процессе преимущества использования одного реактора и исключения коррозионно-устойчивых материалов из конструкции (кроме реактора) сводятся на нет необходимостью иметь петлю рециркуляции газа и использовать чистый кислород вместо воздуха; существует опасность образования взрывчатых газовых смесей, особенно при ис-

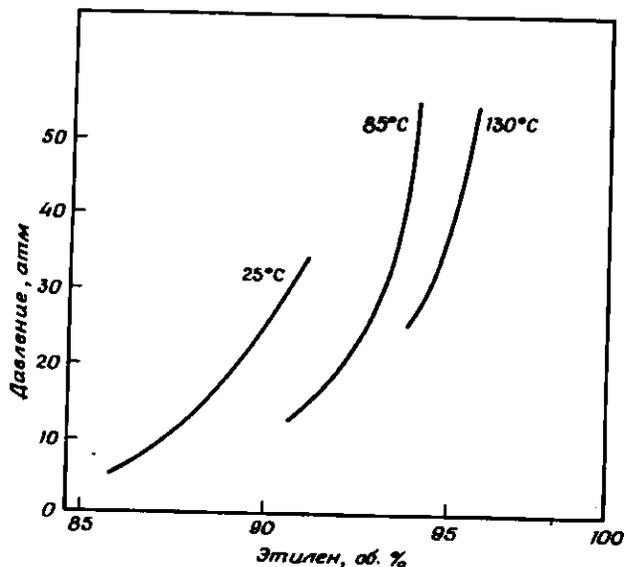


Рис. 2-15. Пределы взрываемости этилен-кислородных смесей [19].

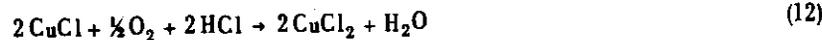
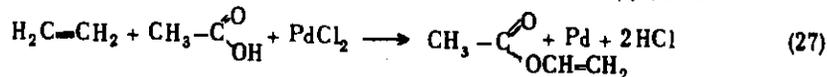
пользовании чистого кислорода. Отношение кислорода к этилену в подаваемой в реактор смеси должно лежать вне пределов взрываемости, показанных на рис. 2-15.

Шмидт и сотр. [10] кратко описали процесс с неподвижным слоем, в котором насыщенную водным паром этилен-кислородную смесь пропускают над неподвижным слоем частиц, удерживающих в порах каталитически активный раствор, содержащий палладий и медь. Ивнин и сотр. [20] описали содержащий  $\text{Pd}^{2+}$  твердый катализатор на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Этот катализатор, чрезвычайно активный в окислении этилена в ацетальдегид, обсуждается в гл. 4.

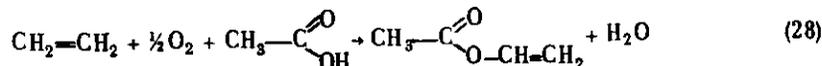
## 2-2.2. СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА

### 2-2.2.1. Реакции и катализаторы

К вакер-процессу близок новейший промышленный процесс синтеза винилацетата, используемого в больших масштабах для получения поливинилацетата и продукта его реакции с водой или метанолом - поливинилового спирта. Образование винилацетата из этилена и уксусной кислоты происходит в результате следующего цикла реакций, впервые описанного Моисеевым и сотр. [21]:



По суммарной реакции получаются винилацетат и вода:



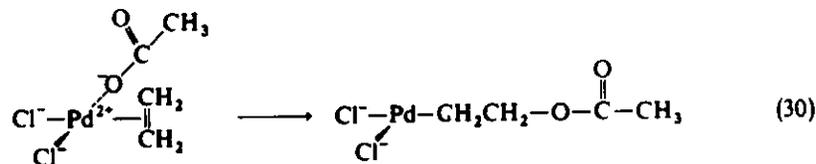
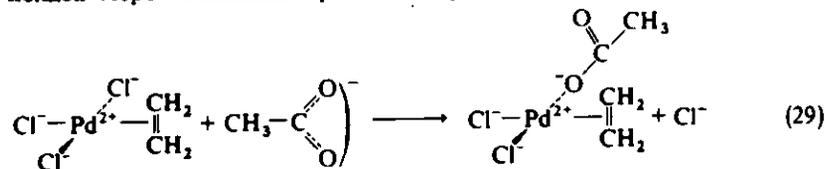
Поскольку продуктом реакции является вода, идет также вакер-реакция (10), дающая в качестве основного побочного продукта ацетальдегид; гидролиз винилацетата в конечном счете также ведет к образованию ацетальдегида [19]. Среди других побочных продуктов образуются также диацетат этилидена  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  и побочные продукты вакер-процесса.

### 2-2.2.2. Кинетика реакции

Кинетика реакции изучена недостаточно из-за обилия продуктов и различия в их распределении в зависимости от условий реакции [11, 15]. Реакция приблизительно первого порядка по этилену и второго по уксусной кислоте [11, 22], хотя последний результат сомнителен [11]. Скорость реакции сложным образом зависит от концентрации ацетат- и  $\text{Cl}^-$ -ионов [23]. В промышленном процессе скорость реакции увеличивается примерно в 1,5 раза при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  [19].

### 2-2.2.3. Механизм реакции

Детали механизма синтеза винилацетата изучены недостаточно, однако есть основание полагать, что реакция аналогична вакеровской. Считается, что обе они протекают путем образования олефином  $\pi$ -комплекса, включения нуклеофила в комплекс, перегруппировки  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс (внестр. внедрение) и разложения комплекса с образованием продуктов [11]. Следующие элементарные стадии в полной мере объясняют протекание реакции:



Непонятно, действительно ли имеет место нуклеофильная атака ацетат-иона на комплекс с образованием продукта стадии (29); альтернативным вариантом может быть атака уксусной кислоты с образованием комплекса, который, потеряв протон, превращается в указанный комплекс. Существование  $\sigma$ -комплекса, образующегося на стадии (30), не было доказано, и механизм его предполагаемого разложения до винилацетата и других продуктов реакции неизвестен [11].

#### 2-2.2.4. Технология процесса

Технологические схемы процесса сходны с рассматривавшимися для вакуер-процесса. Например, в опореакторной схеме рис. 2-16 кислород, этилен и уксусную кислоту подают в барботажно-колончатый реактор, содержащий соли палладия и меди. Температура реактора примерно 100 – 130°C, а давление порядка 30 атм [19], хотя могут использоваться и низкие, до атмосферного, давления. Газ постоянно с высокой скоростью циркулирует через реактор; это сделано для поддержания эффективного контакта с жидкостью; постоянный отвод продуктов препятствует образованию газообразных примесей. Поток газообразных продуктов, выходящих из верхней части реактора, обогащен винилацетатом и ацетальдегидом и

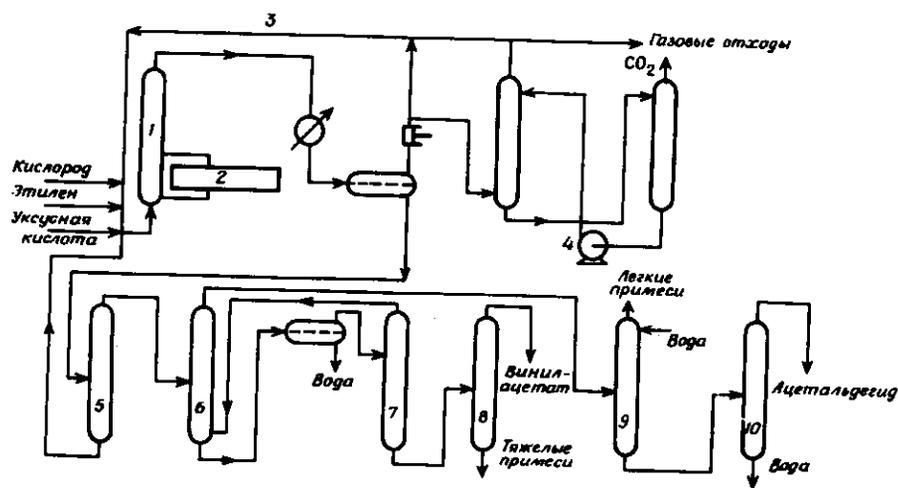


Рис. 2-16. Принципиальная технологическая схема синтеза винилацетата [19]. 1 – реактор; 2 – регенерация; 3 – рециркуляция; 4 – отделение  $\text{CO}_2$ ; 5 – регенерация уксусной кислоты; 6 – отделение ацетальдегида; 7 – отделение воды; 8 – дистилляция винилацетата; 9 – поглощение ацетальдегида; 10 – дистилляция ацетальдегида.

содержит также уксусную кислоту, воду и другие компоненты. Эта смесь подвергается нескольким ступеням очистки. Тяжелые компоненты, включая воду, уксусную кислоту и растворенные соли, возвращают в реактор. Очищенный ацетальдегид может быть отдельно окислен до уксусной кислоты и возвращен в реактор; процесс можно вести экономично, с получением всей уксусной кислоты в ходе самого процесса из этилена.

Водный раствор в реакторе содержит около  $3 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Pd}^{2+}$  и около 0,08 M  $\text{Cu}^{2+}$ , т.е. концентрации много меньше, чем используемые в вакуер-процессе. Более высоких концентраций палладия избегают, поскольку в таком случае вклад побочной реакции образования бутена становится значительным [19]. Концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  поддерживается на уровне, необходимом для сохранения эффективности катализатора, т.е., по-видимому, для того, чтобы палладий находился в форме растворимых хлоридов. В состав реакционной смеси может быть включен ацетат натрия, поскольку при малых концентрациях ацетат-ион увеличивает скорость образования винилацетата [11]. Концентрацию воды поддерживают на оптимальном уровне, так как избыток воды ведет к большим скоростям образования ацетальдегида, а при низких концентрациях воды соли палладия и меди достаточно растворимы.

Согласно Крекелеру и Кренигу [19], выход винилацетата с ацетальдегидом в промышленном процессе составляет 90% от стехиометрического по этилену и по крайней мере 95% по уксусной кислоте. Конверсия уксусной кислоты за проход может быть 30%, при этом конверсия этилена определяется пределами взрываемости этилен-кислородных смесей. Например, при 130°C и 30 атм верхний предел взрываемости соответствует отношению этилена к кислороду 94,5 : 5,5 (рис. 2-15). Следовательно, при конверсии кислорода 50% и исходной смеси, содержащей 5% кислорода в этилене, инверсия этилена составляет всего 5%.

Из доступных данных можно получить только очень неопределенные сведения о скоростях реакции в условиях промышленного процесса. При указанных условиях среднее время оборота жидкости порядка часа, а среднее время оборота газа порядка нескольких секунд.

Проблемы коррозии в случае винилацетатного синтеза те же, что и в случае вакуер-процесса, и оборудование, контактирующее с раствором солей палладия и меди, может быть выполнено из титана. Технологические различия одно- и двухреакторных схем аналогичны для винилацетатного синтеза и вакуер-процесса.

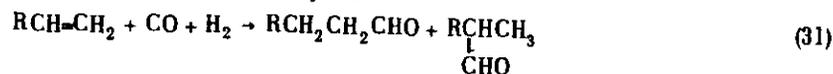
В настоящее время в производстве винилацетата преимущественно используется процесс с неподвижным слоем, в котором в качестве катализатора используется нанесенный металлический палладий [19]. Поскольку скорость образования ацетальдегида очень

мала, этот процесс предпочтительнее в тех случаях, когда экономически доступна уксусная кислота, получаемая отдельно, например путем гидролиза поливинилацетата с образованием поливинилового спирта и уксусной кислоты.

## 2-2.3. ОКСОСИНТЕЗ: ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

### 2-2.3.1. Реакции и катализаторы

В 1938 г. Рёлен в Германии (фирма Ruhrchemie AG) открыл реакции гидроформилирования, или оксосинтеза. Эти реакции, катализируемые комплексами переходных металлов, являются основой громадного химического производства. Гидроформилирование (оксосинтез) ведет к образованию из олефинов альдегидов неразветвленного и разветвленного строения, которые затем могут быть прогидрированы с образованием оксоспиртов:



Спирты используют в качестве растворителей, а также в производстве пластификаторов; спирты неразветвленного строения, особенно состава  $\text{C}_{12}-\text{C}_{15}$ , в больших количествах сульфатируют для получения детергентов.

Реакцию оксосинтеза проводят в жидкой органической фазе, содержащей катализатор, реагенты и продукты; если реагирующий олефин имеет низкую молекулярную массу, например пропилен, то применяется инертный разбавитель. Наиболее широко в качестве промышленного катализатора используют карбонил кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , структуры которого представлены в разд. 2-1.6; во время реакции катализатор в основном находится в виде карбонилгидрида  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Новые катализаторы содержат фосфиновые лиганды, как, например, катализатор, разработанный фирмой Shell,  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PvB}_3$ . Комплексы родия, так же как  $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ , нашли применение в новейших процессах гидроформилирования пропилена.

### 2-2.3.2. Кинетика реакции

Кинетические данные, полученные по измерению поглощения реагирующего диизобутилена в растворах карбонильного комплекса кобальта  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , описываются следующим уравнением [24]:

$$r = \frac{k C_C C_R \text{RCH}=\text{CH}_2 P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} + K P_{\text{H}_2}} \quad (32)$$

Второй член в знаменателе при обычно применяемых давлениях

пренебрежимо мал [25], а это значит, что в отсутствие влияния массопереноса при отношении  $\text{H}_2/\text{CO}$ , равном 1:1, скорость практически не зависит от давления. Уравнение (32) основывается на данных для реакции диизобутилена при  $150^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 20 - 150$  атм и  $P_{\text{H}_2} = 50 - 275$  атм [24]; однако не вполне ясно, не влияет ли на полученные данные массоперенос.

Хотя скорость реакции практически не зависит от давления, в оксосинтезе применяют высокие давления, так как высокая концентрация CO в жидкой фазе необходима для предотвращения разложения карбонильного комплекса кобальта до неактивных соединений типа  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  или, возможно, до металлического кобальта. Критическая концентрация CO определяется равновесным парциальным давлением, которое представлено как функция температуры на рис. 2-17.

Новые катализаторы, такие, как катализатор фирмы Shell и особенно комплексы родия, устойчивы к декарбонилированию при значительно меньших парциальных давлениях CO, и поэтому эти катализаторы применяются при меньших давлениях. Так, процесс фирмы Shell может проводиться при 100 атм, процесс с использованием родиевого катализатора — всего лишь при 15 атм, в то время как для процесса фирмы Ruhrchemie AG, в котором в качест-

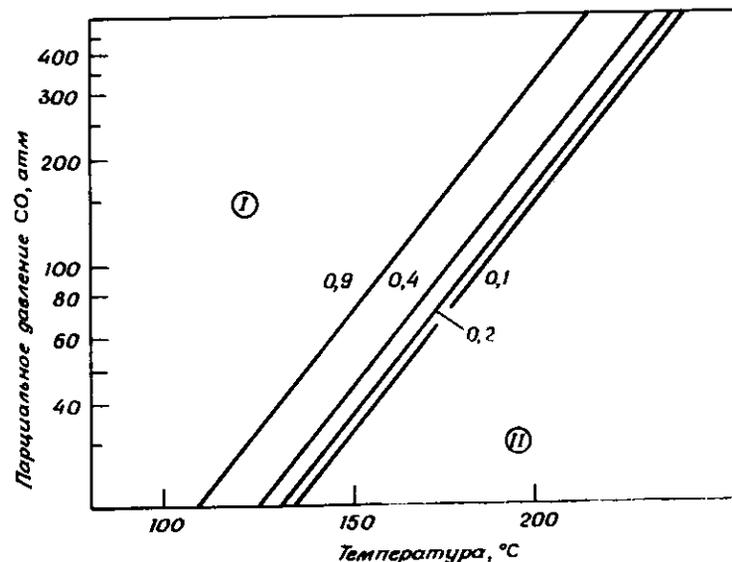


Рис. 2-17. Стабильность кобальтового катализатора  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{HCo}(\text{CO})_4]$  как функции температуры и равновесного парциального давления монооксида углерода [25]. I — стабильная область; II — нестабильная область (осаждение кобальта). 0,1, 0,2, 0,4, 0,9 — концентрация кобальта (масс. %).

Таблица 2-4. Гидроформилирование олефинов при 110°С [29]<sup>a</sup>

Олефин	(Константа скорости реакции)·10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup> б
<i>Неразветвленного строения</i>	
С концевой двойной связью	
Пентен-1	114
Гексен-1	110
Гептен-1	111
Октен-1	109
Децен-1	107
Тетрадецен-1	105
С неконцевой двойной связью	
Пентен-2	35,5
Гексен-2	30,2
Гептен-2	32,2
Гептен-3	33,3
Октен-2	31,3
<i>Разветвленного строения</i>	
С концевой двойной связью	
4-Метилпентен-1	107
2-Метилпентен-1	12,2
2, 4, 4-Триметилпентен-1	7,98
2, 3-Диметилбутен-1	7,10
Камфен	3,7 б
С неконцевой двойной связью	
4-Метилпентен-2	27,0
2-Метилпентен-2	8,12
2, 4, 4-Триметилпентен-2	3,82
2, 3-Диметилбутен-2	2,25
2, 6-Диметилгептен-3	10,4
<i>Циклические</i>	
Циклопентен	37,3
Циклогексен	9,70
Циклогептен	42,8
Циклооктен	18,0 б
4-Метилциклогексен-1	7,8

<sup>a</sup> Условия проведения реакции: 0,5 моля олефина; 65 мл растворителя — метилциклогексана; 2,8 г (8,2 ммоль) дико-бальтокарбонила; CO/H<sub>2</sub> = 1 : 1; начальное давление при комнатной температуре 233 атм. [Copyright by the American Chemical Society.]

<sup>б</sup> За исключением камфена и циклооктена, значения были определены дважды. Ошибка, определенная статистическим анализом 55 экспериментов, составила ± 1,5%.

ве катализатора используется NiCo(CO)<sub>4</sub>, требуются давления от 200 до 300 атм [25, 26].

Активность катализатора Shell составляет всего лишь 20 — 50% активности общепринятого катализатора; значительно более дорогие родиевые катализаторы, напротив, в 1000 раз активнее общепринятого катализатора [25, 27]. Кинетика гидроформилирования пропилена, катализируемого HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в присутствии избытка PPh<sub>3</sub>, описывается уравнением [28]

$$r = k C_C C_{CH_3CH=CH_2} P_{H_2} \quad (33)$$

Это уравнение основано на данных, полученных в интервале температур 79 — 107°С и интервале давлений 6 — 12 атм. Отсутствие зависимости скорости от парциального давления CO не является общей закономерностью, и экстраполировать эти данные следует с осторожностью.

В окислительных вступают олефины любого строения, их относительная реакционная способность и распределение продуктов обсуждаются в книге Фальба [25]. Табл. 2-4 представляет собой сводку реакционной способности различных олефинов в присутствии NiCo(CO)<sub>4</sub>. Из этих данных видно, что реакционная способность олефины неразветвленного строения, имеющие концевую двойную связь. Менее активны олефины, имеющие неконцевую двойную связь; разветвление структуры снижает реакционную способность олефина. Аналогичные закономерности в реакционной способности наблюдаются при использовании в качестве катализатора комплексов родия [25, 27]. Данные табл. 2-4 и уравнение (32) могут использоваться для предварительной оценки при проектировании реактора, как это разобрано в примере 2-2 (разд. 2-3.1)

### 2-2.3.3. Распределение продуктов

Распределение продуктов гидроформилирования регулируется температурой, давлением, полярностью растворителя, основностью лигандов катализатора и стерическими затруднениями, которые испытывают лиганды. При использовании кобальтового катализатора выход альдегида обычно составляет 80%. В смеси альдегидов, получающихся из неразветвленных олефинов с концевой двойной связью, отношение альдегидов неразветвленного строения к альдегидам разветвленного строения составляет примерно 3:1 или 4:1. Выход альдегидов неразветвленного строения — обычно желательных продуктов — увеличивается при понижении температуры и увеличении парциального давления CO [25]. Объемистые лиганды, такие,

как  $PR_3$ -группы в катализаторе, повышают селективность в отношении продуктов неразветвленного строения, по крайней мере частично вследствие стерических затруднений [30]. Например, отношение продуктов неразветвленного и разветвленного строения в процессе Shell может быть 88:12, в то время как в процессе Ruhrchemie 80:20 [25]. Это отношение может приближаться к 30:1, если используют катализаторы на основе комплекса родия в присутствии избытка  $PR_3$  [26].

Наряду с альдегидами образуется много других продуктов; альдегиды могут быть прямо прогидрированы в соответствующие оксоспирты, и при этом могут образовываться даже парафины. Гидрирующая активность кобальткарбонильного катализатора Shell в отличие от общепринятого столь высока, что спирты получают с высоким выходом в одностадийном синтезе. Родиевокарбонильные катализаторы, напротив, проявляют значительно меньшую активность в гидрировании, и с высоким выходом образуются альдегиды [27]. Побочными продуктами оксосинтеза являются карбоновые кислоты и кетоны. Продукты с более высокой молекулярной массой образуются в результате реакций этерификации и при конденсации спиртов и альдегидов. Происходит также миграция двойной связи, особенно при низких парциальных давлениях CO, что значительно увеличивает число продуктов. Данные о распределении продуктов собраны в обзорах Фальбе [25] и Паулика [27].

#### 2-2.3.4. Механизм реакции

Механизм реакции гидроформилирования, катализируемой комплексами родия, рассмотрен в обзорах Уилкинсона и сопр. [2, 31]. Их интерпретация механизма представлена на рис. 2-18. На рисунке показан ассоциативный механизм, включающий реакцию олефина с пятикоординатным комплексом, и диссоциативный механизм, включающий реакцию олефина с четырехкоординатным комплексом.

Вклад каждого из этих механизмов зависит от равновесия между соединениями XIII, IV и V, представленными на рис. 2-18. При избытке  $PR_3$  равновесие смещено в сторону увеличения концентрации комплекса IV и уменьшения концентрации комплекса V и преобладает ассоциативный механизм. Этот механизм ведет к высокой селективности в отношении образования альдегидов неразветвленного строения по сравнению с разветвленными из-за стерических затруднений, вызываемых  $PR_3$ -группами. По мере увеличения концентрации  $PR_3$  скорость реакции проходит через максимум [32], так как в смеси комплексов начинает преобладать комплекс XIII.

Комплексы, образованные присоединением олефина (VI и XI), бы-

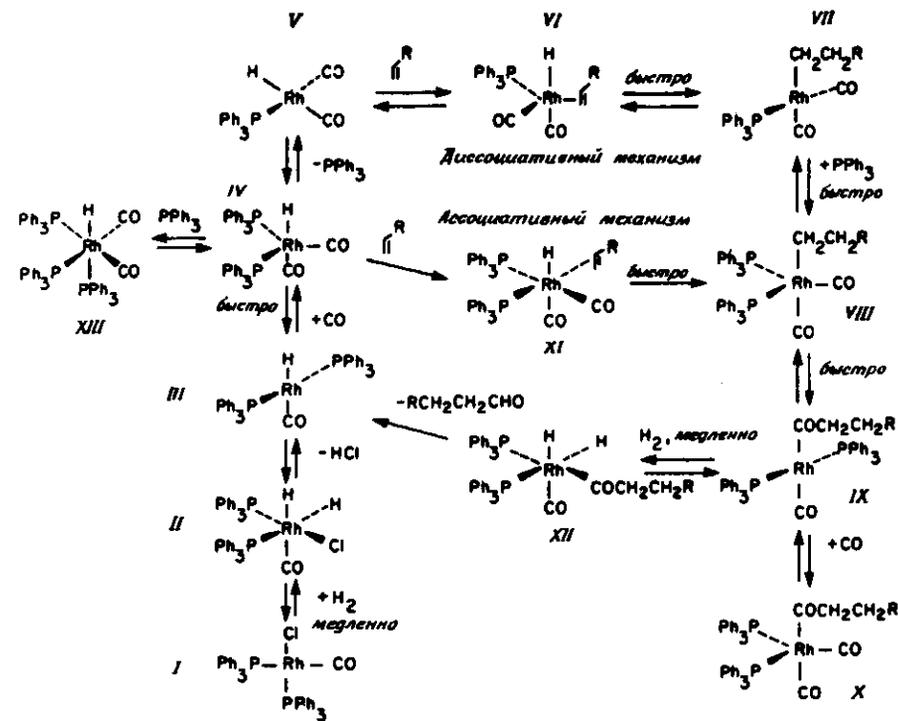


Рис. 2-18. Механизм реакции оксосинтеза, катализируемой фосфиновыми комплексами родия. Для простоты приводится только механизм, ведущий к образованию альдегида неразветвленного строения [2].

тро переходят в алкильные комплексы VII и VIII. Вслед за этим проходит стадия внедрения CO. Образовавшийся в результате этого плоский квадратный комплекс IX претерпевает окислительное присоединение  $H_2$ , причем образуется координационно-насыщенный комплекс  $Rh(III)$  – комплекс XII. Последними стадиями являются перенос еще одного H-атома к углеродному атому ацильной группы в XII и восстановительное элиминирование, ведущее к потере альдегида и регенерации плоского квадратного комплекса  $Rh(I)$  – комплекса III. Избыток CO по сравнению с  $H_2$ , возможно, ведет к образованию комплекса X, чем объясняется иногда наблюдаемое ингибирование оксидом углерода реакции гидроформилирования.

Механизм гидроформилирования, катализируемого карбонильными комплексами кобальта, выяснен в меньшей степени, чем с

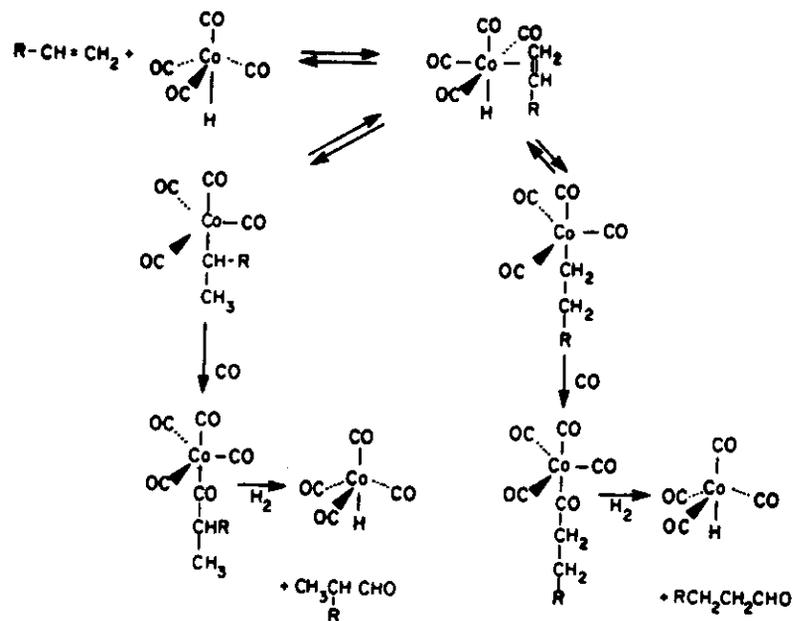


Рис. 2-19. Механизм оксосинтеза, катализируемого  $HCo(CO)_4$  [30].

участием родия, но очевидно, что механизмы для обоих металлов сходны. Литература по механизму гидроформилирования с участием кобальта собрана в обзоре Орчина и Рупиллуса [30], которые предложили механизм, изображенный на рис. 2-19. Этот механизм аналогичен механизму, впервые сформулированному Хокком и Бреслоу [33]. Хотя многие детали до сих пор не выяснены, важно то, что имеет место реакция внедрения CO и быстрое взаимное превращение  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексов.

### 2-2.3.5. Технология процесса

Лемке [34] обсудил несколько технологических схем оксосинтеза, в частности ту, которая представлена на рис. 2-20 и известна под названием *кульмановского* (Kuhlmann) процесса. Реакция идет в присутствии кобальтокарбонильного катализатора  $HCo(CO)_4$ , в единственном газо-жидкостном реакторе при температурах от 110 до 180°C и давлении от 200 до 250 атм; CO и  $H_2$  подаются в реактор в молярном отношении от 1:1 до 1:1,3 [25]. При времени удерживания жидкости в реакторе 1–2 ч концентрация катализатора может составлять 0,001–0,01 г кобальта на 1 г олефина. Наиболее часто встречающийся тип реактора – бак

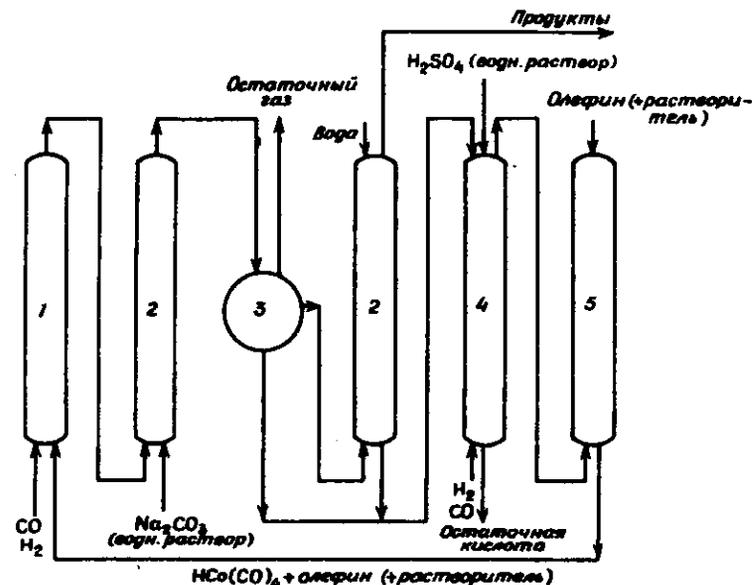
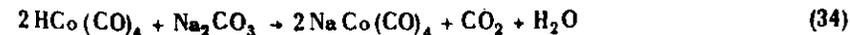


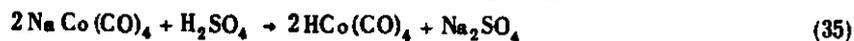
Рис. 2-20. Схема процесса оксосинтеза по Кульману [34]. 1 – реактор гидроформилирования; 2 – экстракционная колонна; 3 – фазовый сепаратор; 4 – регенератор-скруббер; 5 – поглотительная колонна.

с перемешиванием, выполненный из нержавеющей стали, но применяют также узкие трубчатые реакторы, рассчитанные на движение жидкости под давлением [25]. Реакции экзотермичны (от –28 до –35 ккал/моль в зависимости от структуры олефина), поэтому конструкция реактора предусматривает эффективный отвод тепла. Тепло может отводиться охлаждающей жидкостью во встроенных змеевиках или расходоваться на кипячение воды, окружающей реактор. Конструкция высокопроизводительного реактора предусматривает также хороший контакт между газом и жидкостью, поскольку в противном случае транспорт реагента из газовой фазы в жидкую может влиять на скорость реакции; массоперенос обсуждается в примере 2-2. Конверсия в реакторе может быть высока, например 90–95%. Выход альдегида также может составлять 85–90% от превращенного олефина.

В кульмановском процессе поток, содержащий продукты реакции, попадает в колонну, где каталитически активное соединение  $HCo(CO)_4$  экстрагируется из органической фазы водным раствором  $Na_2CO_3$ ; протекает следующая реакция:



В другой емкости системы – в фазовом сепараторе – удаляются остаточные газы. Оставшийся катализатор отделяется от органического продукта во второй поглотительной колонне, и водные растворы из двух поглотительных колонн подаются в еще одну колонку, где обрабатываются кислотой и отгоняются:



Каталитически активный карбонилгидрид кобальта, образующийся в этой реакции, летуч и умеренно растворим в водной кислоте. Он выносится в верхнюю часть током CO и H<sub>2</sub>, подается затем в адсорбционную колонку, где растворяется в токе олефина, который может быть смесен с разбавителем. Катализатор, теперь уже регенерированный и смешанный с реагентом, направляют на повторный цикл в реактор. Продукты, поступающие из второй поглотительной колонны, подвергают дальнейшим стадиям очистки.

Лемке [34] и Фальбе [25] обсудили несколько из множества других технологических схем процесса, основное отличие которых от кульмановского процесса заключается в способе отделения катализатора от продуктов. Преимуществом новых катализаторов является их стабильность при достаточно высоких температурах, что позволяет отделять их от продуктов путем перегонки. Некоторые ранее разработанные схемы включали стадию разложения карбонила кобальта до металлического кобальта. Недостатком такого способа было образование липких осадков; эти осадки серьезно влияют на отвод тепла от реактора и могут даже привести к нестабильности работы. (Эффекты нестабильности рассмотрены в гл. 4).

Процессы, основанные на катализе комплексами родия, рассмотрены в обзоре Корнелса и соотр. [35], которые пришли к выводу, что с экономической точки зрения эти процессы и общепринятые процессы с кобальтовыми катализаторами практически равнозначны.

## 2-2.4. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА

### 2-2.4.1. Реакция и катализатор

Процесс производства уксусной кислоты, дающий 135 млн. кг продукта при более чем 99%-ной селективности, описали Паулик и Рот с соотр. [36 – 36в]; пять заводов используют в настоящее время этот процесс. Реакция



протекает в растворе в присутствии промотора – CH<sub>3</sub>I (он может образовываться по реакции HI с метанолом) и катализируется комплексом родия, который образуется из любого из нескольких комплексов, в том числе из ранее упоминавшегося при рассмотре-

нии оксосинтеза – комплекса RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Процесс карбонилирования протекает в очень мягких условиях – при атмосферном давлении и температуре 150°C – однако в качестве промышленных условий было предложено применять давление 15 атм и температуру 175°C [37].

Родиевый катализатор имеет существенные преимущества по сравнению с ранее применявшимися растворимыми комплексами кобальта, для которых были необходимы давления 475 – 600 атм и температуры 210 – 250°C, причем выход метанола составлял всего около 85% [37].

### 2-2.4.2. Кинетика реакции

Согласно Роту и соотр. [366], кинетика реакции карбонилирования метанола описывается следующим уравнением:

$$r = k \text{C}_{\text{CH}_3\text{I}} \text{C}_{\text{Rh-комплекс}} \quad (37)$$

Константа скорости составляет  $3,5 \cdot 10^6 e^{-14,7/RT}$  л/(моль·с), где энергия активации выражена в ккал/моль [38].

### 2-2.4.3. Распределение продуктов

Согласно [36 – 36в], селективность процесса по метанолу превышает 99%. Побочные продукты включают диметилловый эфир (который в конечном счете превращается в метанол и затем в продукт реакции) и метилацетат; распределение продуктов определяется отношением кислота/эфир в реакционном растворе следующим образом [36]:

Молярное отношение спирт/эфир	Главный продукт
0 – 2	Уксусная кислота
2 – 10	Метилацетат
10 – ∞	
конверсия метанола < 90%	Метилацетат
конверсия метанола > 90%	Уксусная кислота

Содержание воды также определяет распределение продуктов, другими побочными продуктами являются метан, водород и CO<sub>2</sub>.

### 2-2.4.4. Механизм реакции

Механизм реакции, предложенный Ротом и соотр. и Фостером [366, 36в] (рис. 2-21), имеет много общих черт с механизмом гидроформилирования, показанным на рис. 2-18. Первой стадией в последовательности реакций является окислительное присоединение CH<sub>3</sub>I-промотора к каталитически активной форме комплекса Rh(I);

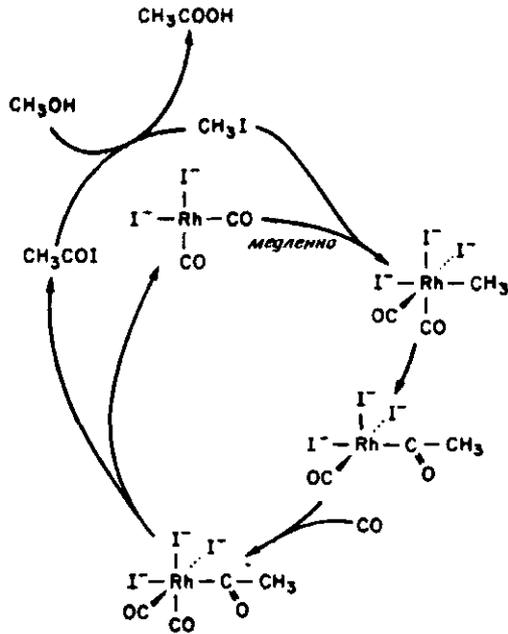


Рис. 2-21. Механизм карбонилирования метанола [36 в].

лигандами этого комплексного аниона служат CO и I<sup>-</sup> [36а]. Из кинетических данных следует, что окислительное присоединение является скоростьюопределяющей стадией. Следующие стадии включают связывание CO в *cis*-положении по отношению к метильной группе, уже знакомое внедрение карбонильной группы, недостаточно изученную стадию восстановительного элиминирования или ряд стадий, приводящих к образованию продукта и регенерации катализатора и просмотра. Каталитический цикл, представленный на рис. 2-21, обоснован надежнее, чем любой другой в этой книге, так как основные промежуточные продукты были идентифицированы спектроскопически [36в].

#### 2-2.4.5. Технология процесса

Технологическая схема процесса представлена на рис. 2-22. Газожидкостный реактор может быть емкостью с перемешиванием, барботажной колонной или колонной с орошаемым слоем. Детали системы очистки опускаются, однако коррозионная природа подсодержащего раствора катализатора и промотора и высокая стоимость родия позволяют предположить, что аппараты должны быть выполнены из дорогостоящих коррозионно-устойчивых материалов и обеспечивать высокую эффективность регенерации катализатора.

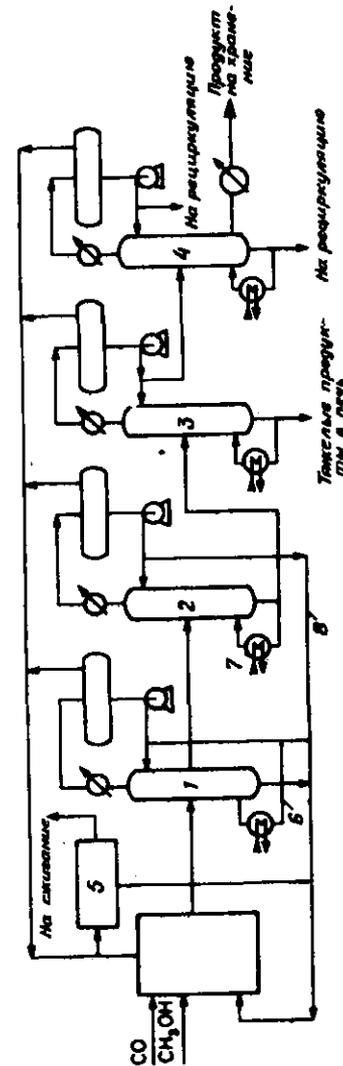


Рис. 2-22. Технологическая схема процесса карбонилирования метанола [36, 37].  
 1 — колонна легких продуктов; 2 — колонна осушки; 3 — колонна осушки; 4 — колонна осушки; 5 — скруббер; 6 — рециркуляция тяжелых продуктов; 7 — рециркуляция легких продуктов; 8 — рециркуляция водного раствора родия.

## 2-2.5. ПРОЦЕСС ЦИГЛЕРА – НАТТА: СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

### 2-2.5.1. Реакции и катализаторы

Среди наиболее выдающихся открытий в теории и практике катализа можно назвать открытие каталитической реакции  $\alpha$ -олефинов с образованием стереорегулярных полимеров. Циглер открыл катализаторы полимеризации, а Натта установил уникальную стереорегулярность этих полимеров. За эти основополагающие работы Циглер и Натта были удостоены Нобелевской премии по химии в 1963 г.

Полимеризация пропилена идет, например, в растворах, содержащих комплексы циркония [39]. Стереоспецифическая реакция идет на поверхности твердых соединений переходных металлов, и приведенное ниже обсуждение полимеризации сконцентрировано на промышленном использовании твердых катализаторов, приготовленных из  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> и алкилов металлов типа Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl.

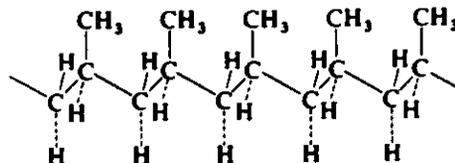
Ранняя технология полимеризации олефинов была основана на свободнорадикальной реакции при давлениях порядка 2000 атм. Эти реакции по существу обратны термическому крекингу, обсуждаемому в гл. 1. Они используются в широких масштабах для получения полиэтилена высокой плотности, твердого материала с молекулами сильно разветвленной структуры и с высокой степенью кристалличности. Полиэтилен высокой плотности, образующийся в присутствии катализаторов Циглера, характеризуется существенно меньшим разветвлением молекул и высокой степенью кристалличности; его температура плавления примерно на 20°C выше, чем у полиэтилена низкой плотности (табл. 2-5).

Натта обнаружил, что при полимеризации пропилена или  $\alpha$ -олефина более высокой молекулярной массы в присутствии катализатора Циглера температура плавления продукта необычайно высока.

Таблица 2-5. Типичные физические свойства полиэтилена

	Линейный полиэтилен Циглера – Натта	Полиэтилен разветвленного строения, полученный свободнорадикальной полимеризацией
Кристалличность, %	90	50 – 60
Температура плавления, °C	135	115
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,95 – 0,97	0,91 – 0,94
Модуль упругости, дин/см <sup>2</sup>	7 · 10 <sup>11</sup>	1,5 · 10 <sup>11</sup>

Дифракция рентгеновских лучей показала, что полипропилен в высокой степени кристалличен. Был сделан вывод, что он имеет следующую стереорегулярную структуру, известную как *изотактический полипропилен*:



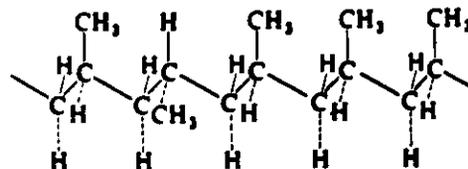
В действительности полимерная цепь имеет не линейную (вытянутую) форму, показанную выше, а представляет собой спираль, все CH<sub>3</sub>-группы которой направлены наружу. Спиральная структура изотактического полимера показана на рис. 2-23.

Полимеры с регулярной структурой обладают лучшими физическими свойствами, чем нерегулярной структурой. Например, изотактический полипропилен обладает большей механической прочностью и имеет более высокую температуру плавления (около 175°C по сравнению с 35°C), чем полимер со случайной ориента-



Рис. 2-23. Спиральная структура изотактической полипропиленовой цепи. Метильные группы образуют спираль, показанную в виде пенты.

цией боковых метильных групп – *атактический полипропилен*, получающийся в присутствии нестереоспецифических катализаторов. Вытянутая форма аморфного атактического полипропилена изображается следующей структурой:



Полимер, метильные группы которого поочередно направлены внутрь и наружу, называется *синдиотактическим*. Этот полимер был синтезирован, но не нашел практического применения.

Полимеризация не ограничивается только  $\alpha$ -олефинами; такие мономеры, как бутадиен и изопрен, полимеризуются с образованием каучукоподобных веществ; полиизопрен аналогичен натуральному каучуку, стереорегулярному  $\text{cis}$ -1,4-полимеру. Каучукоподобные вещества могут также быть получены сополимеризацией, например  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ , в присутствии катализаторов Циглера – Натта. Системы Циглера – Натта могут быть использованы для получения полимеров с широким диапазоном физических свойств.

### 2-2.5.2. Кинетика реакции

Процессы полимеризации Циглера – Натта проводят в газожидкостно-твердофазных реакторах, и скорость их зависит от многих параметров, которые рассмотрены в следующих разделах и проиллюстрированы в основном данными, полученными Бергером и сотр. [40, 41]. Для реактора периодического действия в литературе проводятся противоречивые данные о кинетике [42]. Цитируемые здесь результаты кажутся наиболее непротиворечивыми. Вероятность их неверной интерпретации из-за влияния массопереноса также, по-видимому, невелика.

Влияние концентрации алкила алюминия в форме  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  показано на рис. 2-24. Было найдено, что скорость полимеризации этилена с увеличением концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  увеличивается, достигая максимума, а затем остается постоянной. Очевидно, что 1 моль катализатора  $\text{TiCl}_3$  насыщается примерно 0,2 моля алкила алюминия. Избыток последнего обычно используется для связывания таких ядов, как вода.

Скорости полимеризации чувствительны не только к количеству, но и к природе алкила металла. Данные рис. 2-25 показывают различную стабильность катализаторов, приготовленных добавлением двух различных алкильных соединений алюминия. Влияние этих добавок еще не вполне понятно, но их выбор является важным моментом в производстве; зачастую используется комбинация нескольких алкилов металлов. При правильно выбранных условиях активность катализатора сохраняется, и реактор периодического действия может работать до тех пор, пока дальнейшее увеличение вязкости не будет препятствовать адекватному перемешиванию.

Данные рис. 2-26 показывают, что скорость полимеризации этилена практически постоянна до тех пор, пока не образуется 17% азвеси. Более типичным, однако, является уменьшение скорости [43]. Очевидно, что поверхность катализатора остается доступной реагенту даже несмотря на то, что частица катализатора покрыта растущими цепями закрепленного полимера. Пористая частица катализатора ломается под действием сил расширяющейся полимерной массы,

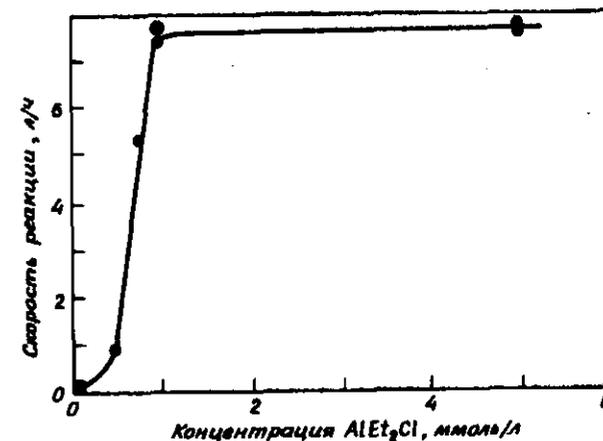


Рис. 2-24. Влияние концентрации алкилалюминия на скорость полимеризации этилена [41].  $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $P = 760$  мм рт. ст.;  $[\text{TiCl}_3] = 8$  ммоль/л.

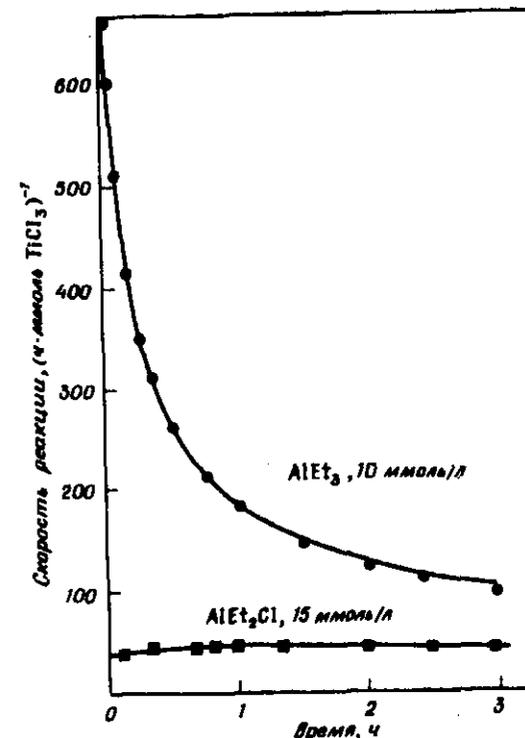


Рис. 2-25. Влияние состава алкилалюминия на стабильность катализатора. Условия:  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiCl}_3$  в удюккане, без  $\text{H}_2$ . Предполагают, что мономер – это этилен [40]. [Copyright by Academic Press.]

и растущая частица полимера содержит островки катализатора, окруженные океаном полимера [44, 45] (рис. 2-27). Сопротивление, оказываемое диффузии массой растущих полимерных цепей, значительно влияет на скорость полимеризации, особенно в условиях высокого выхода полимера (возможно, превосходящего 250 кг полимера на  $TiCl_3$ ); скорость может уменьшиться по величине на несколько порядков уже в первые минуты полимеризации и затем уменьшается медленно [45, 46]. Распределение по молекулярной массе также значительно меняется по мере полимеризации, поскольку сопротивле-

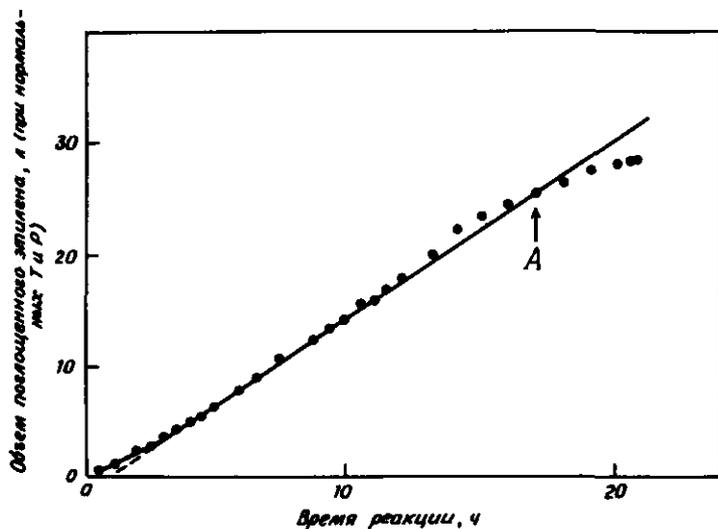


Рис. 2-26. Полимеризация этилена в реакторе периодического действия [41]. Условия:  $T = 40^\circ C$ , 200 мл циклогексана, 0,525 ммоль/л  $\gamma-TiCl_3$ , 5,25 ммоль/л  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $P_{этилен} = 643$  мм рт. ст. Точка А соответствует 17% взвеси; выход составляет 2020 г полиэтилена на 1 г  $TiCl_3$ .

ние диффузии возрастает, а число каталитически-активных мест уменьшается. Полимер с высокой молекулярной массой образуется вначале, затем — материал с меньшей молекулярной массой, и в конце — промежуточный продукт [46].

В условиях медленной реакции, когда процессы массопереноса в диспергирующей фазе не влияют на скорость, реакция имеет первый порядок по количеству катализатора (рис. 2-28).



Рис. 2-27. Электронно-микроскопический снимок полипропилена через 6 мин после начала реакции. Частицы  $TiCl_3$  с размерами от 100 до 1000 Å распределены в массе полимера [45].

Было обнаружено, что при таких условиях реакция имеет также первый порядок по парциальному давлению олефина (рис. 2-29). При допущении, что в этом интервале давлений применим закон Генри, такой результат свидетельствует о первом порядке по концентрации растворенного мономера.

Температурная зависимость скорости полимеризации этилена представлена на рис. 2-30. Как следует из этих данных, в области температур, меньших  $\sim 50^\circ C$ , выполняется аррениусовская зависимость, кажущаяся энергия активации составляет 13,5 ккал/моль [41]. При более высоких температурах либо растворимость этилена в растворителе столь низка, что скорость определяется массопереносом из газа в жидкость, либо катализатор нестабилен и данные свидетельствуют о его дезактивации. В реакторе с перемешиванием, с правильно спланированным оборудованием, обеспечивающим хороший контакт газа с жидкостью, влияния массопереноса, возможно, удается избежать даже при более высоких температурах промышлен-

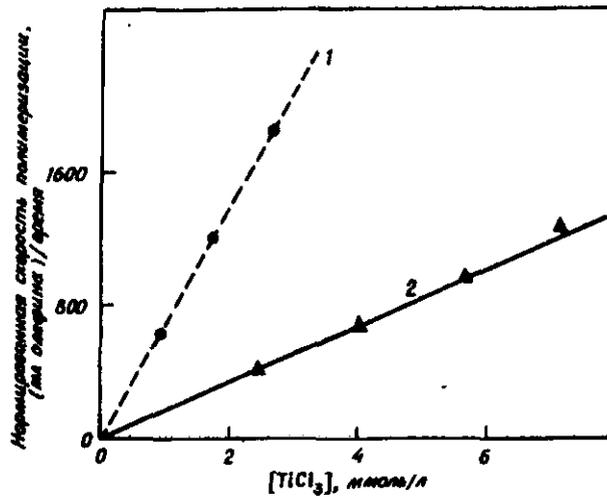


Рис. 2-28. Пропорциональность скорости полимеризации количеству катализатора [40]. 1 – этилен,  $50^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 400$  мм рт. ст.,  $\text{Al/Ti} = 8,5$ , 110 мл синароля; 2 – пропилен,  $56^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 300$  мм рт. ст.,  $\text{Al/Ti} = 0,9$ , 100 мл синароля. [Copyright by Academic Press.]

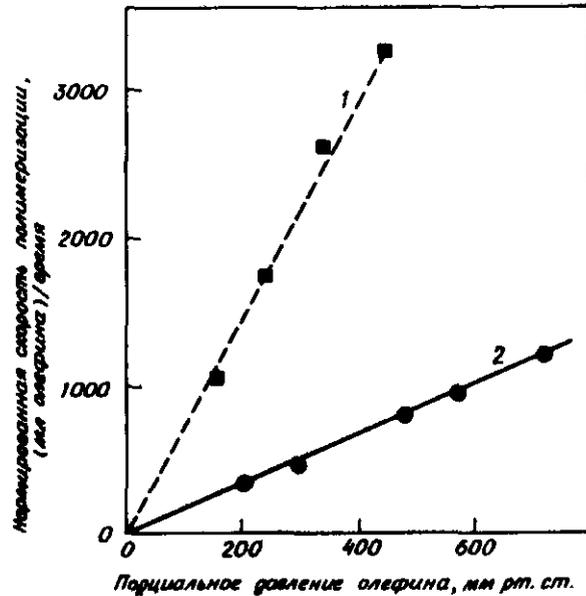


Рис. 2-29. Зависимость скорости полимеризации от парциального давления олефина [40]. 1 – этилен,  $50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{TiCl}_3] = 1,27$  ммоль/л,  $[\text{AlEt}_3] = 9,8$  ммоль/л, 110 мл синароля; 2 – пропилен,  $56^\circ\text{C}$ ,  $[\text{TiCl}_3] = 14$  ммоль/л,  $[\text{AlEt}_3] = 81$  ммоль/л, 100 мл синароля. [Copyright by Academic Press.]

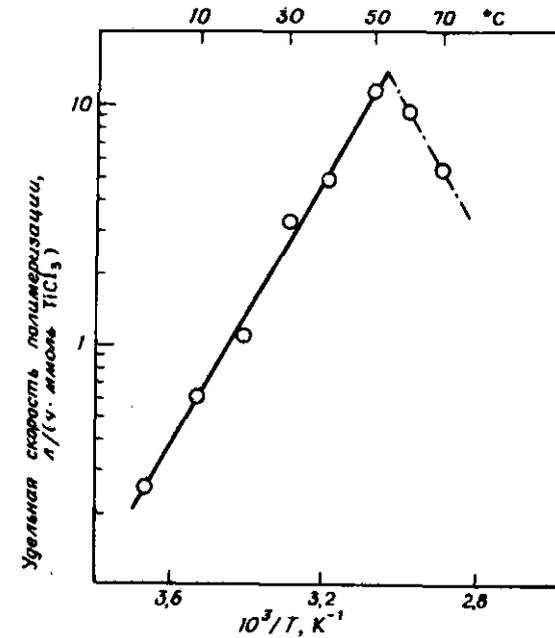


Рис. 2-30. Температурная зависимость скорости полимеризации этилена. При температурах выше  $50^\circ\text{C}$  сказывается влияние газожидкостного массопереноса или дезактивации катализатора [41].  $[\text{TiCl}_3] = 5,25$  ммоль/л,  $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5,25$  ммоль/л, общее давление 1 атм.

ной реакции. Расчет влияния массопереноса проиллюстрирован примером 2-1 (см. разд. 2-3.1).

Средние значения молекулярных масс полиэтилена представлены на рис. 2-31. Средние значения молекулярных масс  $10^6$  достигаются за время порядка 20 мин. Из данных рис. 2-31 видно, как влияет введение водорода на уменьшение средней молекулярной массы образующегося полиэтилена. Водород конкурирует с мономером за каталитически активные центры и реагирует с привитыми цепями полимера, как это будет обсуждено ниже. В качестве агентов, ведущих реакции переноса цепи, могут также использоваться алкилы металлов, галогеноводороды и насыщенные углеводороды [47].

### 2-2.5.3. Распределение продуктов

Единственный заметный побочный продукт процесса Циглера – Натта – атактические полимеры, образующиеся в количествах 5 – 10%.

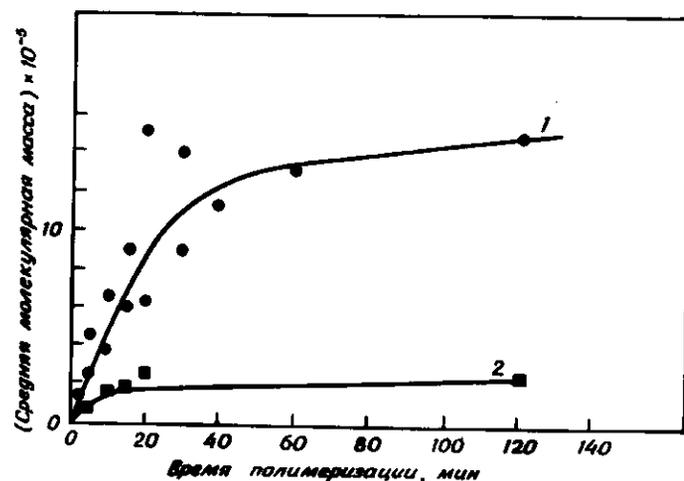


Рис. 2-31. Влияние продолжительности проведения реакции и парциального давления водорода на среднюю молекулярную массу полиэтилена [40]. Условия:  $40^{\circ}\text{C}$ , 760 мм рт. ст.,  $[\gamma\text{-TiCl}_3] = [\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5,25$  ммоль/л. 1 — 100% этилена; 2 — 50% этилена, 50% водорода. [Copyright by Academic Press.]

Селективность в отношении образования изотактического полипропилена зависит от состава катализатора, который на практике определяется как оптимальный в отношении каталитической активности, селективности и стабильности. Поскольку атактический полипропилен (в отличие от изотактического) растворим в углеводородах, он легко отделяется от необходимого продукта. Следует учитывать, что высокий выход атактического полимера способствует накоплению его в растворе в реакторе, затрудняет перемешивание и уменьшает скорость тепло- и массопереноса.

Распределение полимера по молекулярной массе в случае катализа растворимыми комплексами переходных металлов бывает узким. Можно ожидать узкого распределения, если на реакцию идущую на поверхности твердого катализатора, не влияет диффузия внутрь зерен и каталитические центры имеют одинаковую активность. Широкое распределение обычно служит доказательством различия каталитических центров по активности и по доступности.

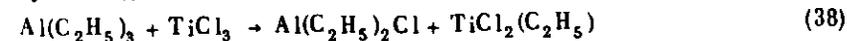
#### 2-2.5.4. Механизм реакции

Сами структуры изотактического и синдиотактического полимеров служат убедительным обоснованием механизма реакции Циглера — Натта, поскольку они, безусловно, указывают на протекание стереоспецифических реакций. Полимеры имеют асимметрические C-атомы, и при использовании определенных мономеров образуют-

ся оптически активные полимеры. Катализаторами образования полиолефинов могут быть только соединения титана или их комбинация с алкилами алюминия; другие ионы переходных металлов и алкилы металлов и различные их комбинации обладают аналогичной активностью. Образование кристаллических полимеров, и особенно стереорегулярных полимеров, более ограничено: стереоспецифичность катализатора связана с особенностями его кристаллической структуры. Например, в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\gamma\text{-TiCl}_3$  образуется полипропилен с высокой степенью стереорегулярности, а в присутствии  $\beta\text{-TiCl}_3$ , также активного катализатора полимеризации, хотя образующийся полимер и обладает высокой степенью кристалличности, изотактичность его выражена слабее. Способность катализатора к образованию кристаллических полимеров (цепей неразветвленного строения), очевидно, не тождественна способности образовывать изотактические полимеры. Практическим примером подобного различия служит катализатор совершенно другого состава —  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  фирмы Phillips. Этилен в присутствии этого катализатора полимеризуется в высокочастотный кристаллический полиэтилен, а пропилен образует относительно низкомолекулярный полимер, представляющий собой липкую полутвердую массу.

Наиболее часто используемые каталитические системы представляют собой взвесь порошка  $\text{TiCl}_3$  в растворе, например  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  либо димера  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  в  $n$ -гексане или аналогичном растворителе, либо в жидком мономере. Недавно разработанные промышленные катализаторы наносят на пористые твердые носители, например приготовленные из  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  [48]. По сравнению с нанесенными катализаторами новые катализаторы обладают большей (возможно, в 100 раз) активностью и дают значительно большие выходы полимера, до 250 кг на 1 г катализатора. Необходимость удалять малые количества катализатора из полимерного продукта часто отпадает.

Взаимодействие твердого  $\text{TiCl}_3$  и алкилалюминия ведет к обмену лигандами



Этот обмен не является стехиометрическим процессом, и только часть ионов хлора, которые находятся на поверхности твердого  $\text{TiCl}_3$ , обмениваются на алкильную группу. Это утверждение доказали Натта и Паскон [50]\*, которые исследовали реакцию радиоактивного  $\text{Al}({}^{14}\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Когда раствор этого соединения контактировал с  $\text{TiCl}_3$ , последний становился радиоактивным и содержал  ${}^{14}\text{C}$  даже после многократного промывания растворителем. Коли-

\* Избранные работы Натта и сотр. имеются на английском языке [49]; изложение [50] дается в последующих абзацах.

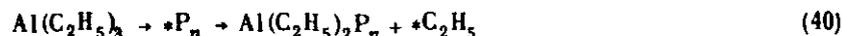
чество  $C_2H_5$ -групп, обнаруженных на  $TiCl_3$ , было на несколько порядков меньше, чем количество, соответствующее стехиометрическому обмену с объемом твердого  $TiCl_3$ . Соответствующие результаты были получены, когда твердый  $TiCl_3$  был приготовлен из радиоактивного хлора.

Натта и Паскон использовали содержащий  $^{14}C_2H_5$  радиоактивный  $TiCl_3$  в полимеризации пропилена. Они обнаружили, что каждая полимерная молекула содержала одну  $^{14}C_2H_5$ -группу. Это наблюдение ведет к следующим важным выводам:

1. Поскольку  $^{14}C_2H_5$ -группа находится на поверхности, центром полимеризации является поверхностный центр, содержащий одну  $C_2H_5$ -группу.

2. Коль скоро  $C_2H_5$ -группа включается в состав полимера, она уже более не связана непосредственно с поверхностью, однако полимер связан с ней. Следовательно, молекулы мономера должны внедряться между поверхностным центром и  $C_2H_5$ -группой. Таким образом, реакция полимеризации является реакцией внедрения.

Другой существенной стадией механизма является реакция обрыва цепи, т.е. реакция, останавливающая рост полимера. В случае гомогенной свободнорадикальной полимеризации в реакции обрыва обычно участвуют две свободнорадикальные цепи, однако реакция обрыва стереоспецифической полимеризации, как показали Натта и Паскон, имеет другую природу. Один процесс включает реакцию переноса цепи:



где  $*P_n$  — полимерная цепь, связанная с поверхностью, а  $*C_2H_5$  — алкильная группа, связанная с поверхностью. Эта реакция обмена алкильных групп аналогична реакции обмена  $Cl^- - C_2H_5$ . Следствием этого процесса обрыва цепи (который объясняет использование алкилов металлов в промышленности для контроля молекулярной массы полимеров) является то, что увеличение концентрации алкила металла ведет к уменьшению величины средней степени полимеризации (среднего числа мономерных звеньев на образующуюся молекулу полимера). Доказательством того, что процесс передачи цепи включает диссоциацию димерного алкила алюминия, служит тот экспериментальный факт, что средняя степень полимеризации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации алкила алюминия в растворе [50].

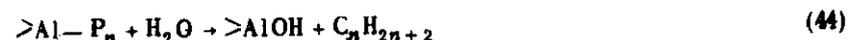
При низких концентрациях алкилалюминия преобладает другая реакция обрыва цепи:



Аналогичное действие оказывает  $H_2$ , чем объясняется его использование в промышленном процессе:

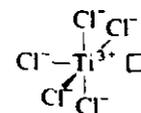


В результате первого и третьего типов переноса цепи могут в конечном счете образоваться насыщенные полимеры, так как в дальнейшей переработке с целью получения конечных продуктов (если выходы их низки или они должны быть высокой чистоты) алкил алюминия может быть удален с поверхности действием спирта или воды:

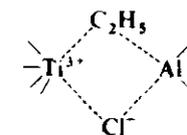


В результате второй реакции обрыва цепи образуются полимеры, содержащие двойную связь, что подтверждается методом инфракрасной спектроскопии, показавшим присутствие концевых двойных связей. Кроме того, когда применяются высокие концентрации алкила алюминия, т.е. обрыв цепи идет по реакциям (39) и (40), очевидно, что если в алкиле металла содержатся радиоактивные  $^{14}C_2H_5$ -группы, то продукт должен содержать  $Al-C_nH_{2n+1}-^{14}C_2H_5$ . Экспериментально было найдено [50], что число атомов алюминия, приходящихся на одну радиоактивную  $^{14}C_2H_5$ -группу соответствует ожидаемому.

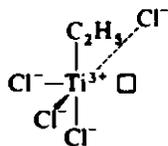
Изложенные выше результаты послужили Косси основанием для интерпретации стереоспецифической полимеризации как реакции внедрения, идущей на поверхностных центрах  $TiCl_3$ , образовавшихся из  $Al(C_2H_5)_3$  [51]. Косси начал с указания на то, что ионы  $Ti^{3+}$  в  $TiCl_3$  находятся в октаэдрическом окружении ионов  $Cl^-$ . Поскольку каталитический центр находится на поверхности, он является координационно-ненасыщенным. Косси представил его как пятикоординационный:



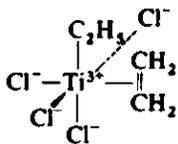
Обмен лигандами с  $Al(C_2H_5)_3$  может протекать через промежуточную мостиковую структуру:



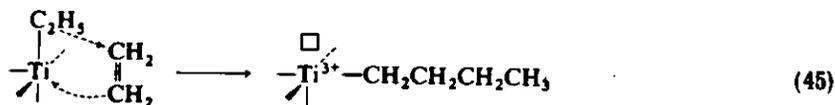
которая разрушается с образованием координационно-ненасыщенного поверхностного центра:



Косси предположил, что этот поверхностный центр каталитически активен\* и способен присоединять лиганд  $\text{C}_2\text{H}_4$  так, как это обсуждалось выше:

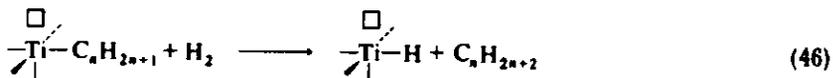


Далее  $\pi$ -с-внедрение ведет к образованию  $\sigma$ -связанного алкила, включающего звено мономера:



Вновь центр содержит алкильную группу по соседству с вакантным местом. Реакция, следовательно, может повторяться до бесконечности с образованием все более и более длинной полимерной цепи, связанной с поверхностным центром.

Влияние водорода на распределение по молекулярной массе указывает на протекание следующей реакции, которая обуславливает обрыв цепи:

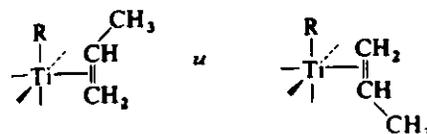


Модель Косси объясняет, таким образом, большинство деталей механизма полимеризации Циглера - Натта. Тем не менее остается ряд трудностей:

1. Возможны два положения метильной группы пропилена, свя-

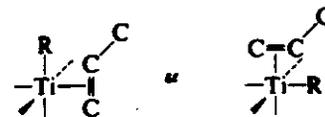
\* Существуют веские, но окончательно не доказанные основания полагать, что каталитический центр содержит алюминий. Эти соображения рассмотрены Буром [42]. Механизм реакции не требует значительного пересмотра для того, чтобы удовлетворить новому каталитическому центру.

занного с поверхностным центром:



Если бы эти две структуры были эквивалентны, положение метильных групп в образующемся полипропилене должно было бы быть случайным, т.е. полимер был бы атактическим, а не изотактическим.

2. Если бы могла образоваться только одна из этих структур, полипропилен был бы стереорегулярным, но не изотактическим, а синдиотактическим, поскольку две структуры, которые могут обеспечить протекание реакции внедрения:



ведут к чередованию внутренних и внешних положений метильных групп.

3. Теория не объясняет различия в селективности разных кристаллических форм  $\text{TiCl}_3$ , хотя все они содержат  $\text{Ti}^{3+}$  в октаэдрическом окружении.

Указанные затруднения были разрешены Арльманом и Косси [52], которые разработали модели поверхностных центров, объясняющих тонкие особенности в структуре различных форм  $\text{TiCl}_3$ . Эти различия находят отражение в различной симметрии поверхностного центра.

В основе всех структур твердого  $\text{TiCl}_3$  лежит плотная упаковка  $\text{Cl}^-$ -ионов. Они отличаются размещением катионов и иногда типом плотной упаковки, которая может быть кубической или гексагональной. Плотная упаковка ионов  $\text{Cl}^-$  содержит по одной октаэдрической пустоте на каждый ион  $\text{Cl}^-$ ; поскольку на каждые три иона  $\text{Cl}^-$  может приходиться лишь один ион  $\text{Ti}^{3+}$ , только одна из каждых трех октаэдрических пустот занята.

Как видно из рис. 2-32, структура  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  является слоистой. Каждый из слоев  $\text{Cl}^-$ -ионов плотно упакован. Октаэдрические пустоты заняты в такой последовательности: заполненная - пустая - заполненная - пустая и т.д. Следовательно, два слоя  $\text{Cl}^-$ -ионов удерживаются положительными ионами, но в пустотах между следующими слоями катионов нет. В каждом из заполненных слоев одна из трех октаэдрических пустот остается свободной. На рис. 2-32 представлена сэндвичевая структура, образованная двумя слоями

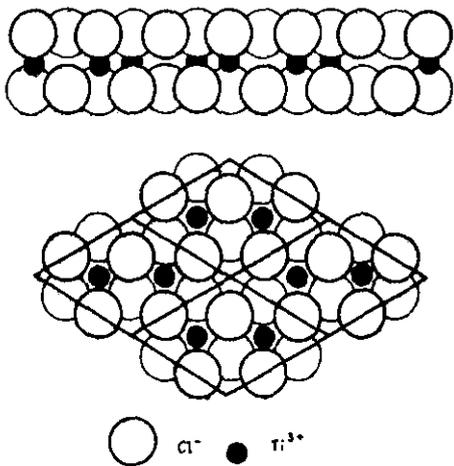


Рис. 2-32. Расположение ионов в слоистой структуре  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .

анионов, в которой две трети октаэдрических мест заполнены ионами  $\text{Ti}^{3+}$ . Кристаллическая структура  $\alpha\text{-TiCl}_3$  представляет собой упаковку слоев, в которой сохраняется плотная гексагональная структура.

В родственной структуре  $\gamma\text{-TiCl}_3$  в результате упаковки слоев образуется плотная кубическая структура. Различие между этими двумя типами упаковки подробно обсуждается в гл. 3 на примере оксида алюминия. Оси симметрии октаэдров  $c_3$  ориентированы под определенным углом по отношению к слоям, как это показано на рис. 2-33.

Для сохранения стехиометрии поверхность кристаллов должна иметь незаполненные анионные места (вакансии). Арльман и Косси [52], используя кулоновское приближение для оценки энергии, необходимой для удаления иона  $\text{Cl}^-$  из различных кристаллографических позиций, показали, что анионные вакансии располагаются исключительно на гранях слоев. На рис. 2-34 представлена возможная структура кристалла  $\alpha\text{-TiCl}_3$  (вид на грань). Каждый ион  $\text{Ti}^{3+}$  в поверхностном слое, в соответствии с предположением Косси, всего лишь пятикоординатен; три иона  $\text{Cl}^-$  расположены внутри кристалла, а два других примыкают к одному или двум ионам  $\text{Ti}^{3+}$ .

Если центры на такой поверхности должны быть каталитически активными, геометрия их должна быть такова, чтобы алкильная группа (растущая полимерная цепь) могла заместить один из ионов  $\text{Cl}^-$ . Из рис. 2-35 видно, что геометрическое требование удовлетворяется и, более того, что алкильная группа и мономерный лиганд могут занимать положения, столь близкие друг к другу, что

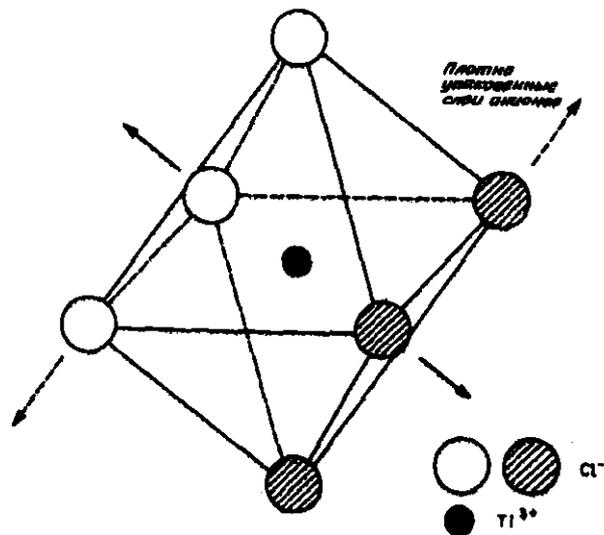


Рис. 2-33. Октаэдрические положения в слоях; сплошными стрелками показаны направления осей симметрии  $c_3$ , перпендикулярных слоям. По отношению к этому направлению оси  $c_4$  ориентированы под определенным углом.

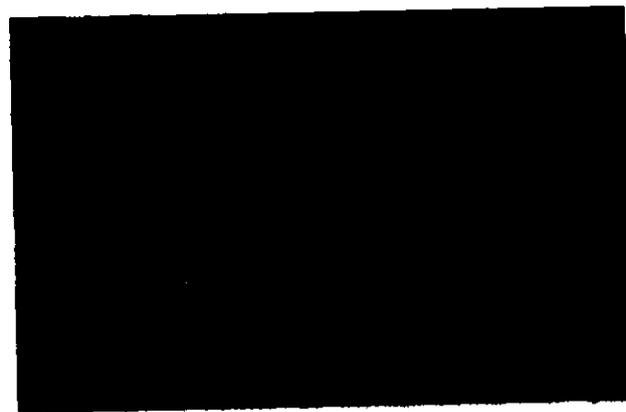


Рис. 2-34. Одна из четырех возможных структур грани  $(10\bar{1}0)\alpha\text{-TiCl}_3[0]$ . Ионы  $\text{Ti}^{3+}$  показаны темными шариками, ионы  $\text{Cl}^-$  — белыми.

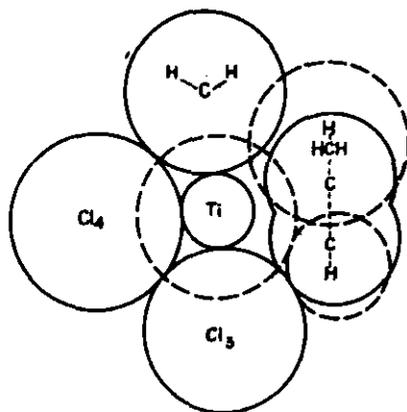


Рис. 2-35. Структура комплекса  $C_3H_6$  с активным центром [9]. Радиусы приведены в масштабе:  $r_{CH_2} = 2,0 \text{ \AA}$ ;  $r_{Cl^-} = 1,8 \text{ \AA}$ ;  $r_{Ti^{3+}} = 0,8 \text{ \AA}$ ;  $r_C (\text{в } C_2H_4) = 1,7 \text{ \AA}$ .

реакция внедрения, по-видимому, возможна. Симметрия каталитически-активного центра на грани кристаллического слоя показана на рис. 2-36. Предполагается, что два координационных места (I и II) в октаэдрическом окружении или вакантны, или заняты алкильной группой. Согласно модели Косси - Арльмана, в силу различия в стерических ограничениях одно из этих мест имеет большее сродство к алкильной группе, чем другое. Если эта группа переносится из мест II в I, например в результате реакции внедрения, она стремится быстро возвратиться в положение II,

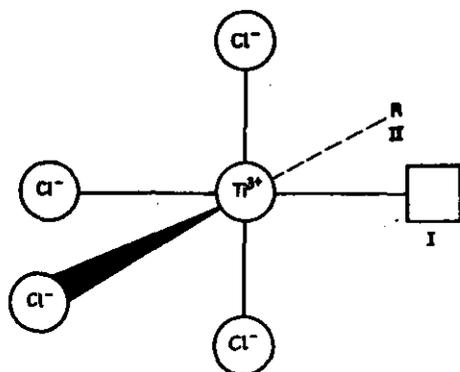


Рис. 2-36. Центр на грани слоя  $\alpha\text{-TiCl}_3$  по Косси и Арльману. R — алкильная группа (растущая полимерная цепь); □ — незаполненное координационное место.

прежде, чем пройдет новое внедрение. Более полная картина различия этих двух позиций видна на рис. 2-37.

Следующим шагом в развитии модели Косси - Арльмана является допущение о том, что пропилен может единственным образом занять место I — единственное доступное место, так как алкильная группа быстро переходит в место II. Допущение заключается в том, что  $CH_2$ -группа пропилена направлена вниз, а  $CH_3$ -группа — в сторону иона  $Cl^-$  (на рис. 2-37 помеченного цифрой 1).

Включив это допущение, модель тем самым описывает единственно возможный шаблон для построения "оснований" растущей полимерной цепи и успешно разрешает два первых затруднения, упомянутых выше. Подчеркнем, что эта сложная модель основывается на незавершенности октаэдрического окружения центрального иона и на наклонном положении оси симметрии октаэдра четвертого порядка по отношению к направлению слоя и, следовательно, к грани слоя (рис. 2-33).

Механизм образования изотактического полимера может, таким образом, быть представлен в следующем виде:

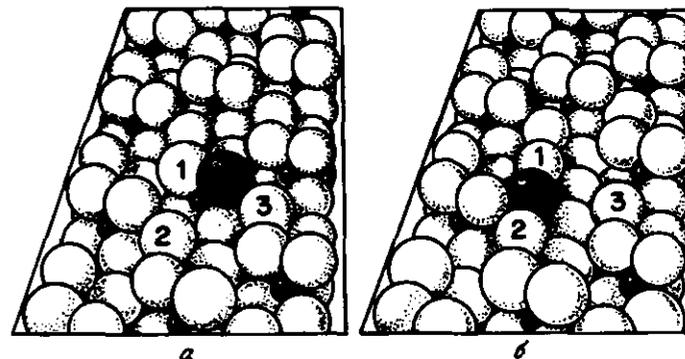
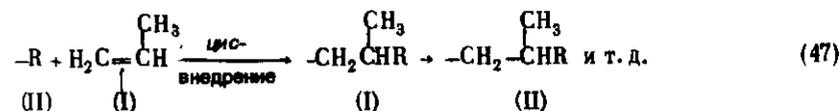
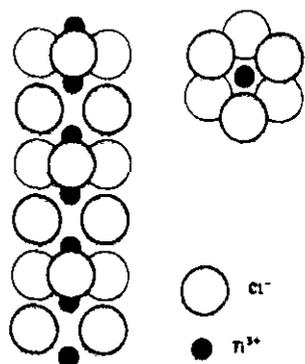


Рис. 2-37. Структура по Косси и Арльману активного центра (а) и центра, в котором вакансия и алкильная группа поменялись местами (б). Маленькие черные шарики — ионы  $Ti^{3+}$ , большие черные шарики — алкильные группы, белые шарики — ионы  $Cl^-$ . Структура б переходит в структуру а путем миграции алкильной группы. Причиной миграции является большая стерическая затрудненность алкильной группы в б. Комплексообразование пропилена по типу а возможно только в единственной стерически предпочтительной конфигурации, при которой  $CH_2$ -группа направлена вниз, а  $CH_3$ -группа — в сторону иона  $Cl^-$  (1) [9].

Рис. 2-38. Расположение ионов в  $\beta\text{-TiCl}_3$ .Рис. 2-39. Грань  $(\bar{3}\bar{1}\bar{2})$   $\beta\text{-TiCl}_3$  [9]. Ионы  $\text{Cl}^-$ , связанные с одним ионом  $\text{Ti}^{3+}$ , показаны в виде черных шаров.

Структура  $\beta\text{-TiCl}_3$  отличается от структуры  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , поскольку различно распределение катионов по октаэдрическим пустотам. Ионы  $\text{Ti}^{3+}$  образуют ряды, параллельно которым идут ряды, свободные от катионов. Структура  $\beta\text{-TiCl}_3$  может быть представлена в виде цепочек  $\text{Ti}^{3+}(\text{Cl}^-)_3$ , образующих волокна (рис. 2-38). Для сохранения стехиометрии концы цепей, т.е. поверхностные центры, должны быть ионами  $\text{Ti}^{3+}$ , имеющими или одно, или два вакантных координационных места. Эти места строго эквивалентны, так что нет причин для изменения положения алкильной группы. Симметрия центров сложна (рис. 2-39), и, хотя возможность стереоспецифической полимеризации, по-видимому, не следует безоговорочно исключать, различия в симметрии центров достаточно велики, чтобы

Рис. 2-40. Электронно-микроскопический снимок гексагонального кристалла  $\alpha\text{-TiCl}_3$ . Полагают, что точки представляют собой полипропиленовые цепи, растущие на центрах, которые локализованы вдоль спирали роста кристалла [53].

предположить, что полимеризация будет идти по закону случая, что согласуется с экспериментальными результатами.

Родригес и Габан [53] убедительно продемонстрировали правильность гипотезы о том, что рост полимера происходит на центрах, локализованных на границах слоев  $\alpha\text{-TiCl}_3$ . На электронно-микроскопическом снимке (рис. 2-40) видны полимерные цепи, которые выглядят как точки, локализованные вдоль спирали, идентифицированной как спираль роста кристалла  $\alpha\text{-TiCl}_3$ . Соответственно вряд ли остаются сомнения и в том, что модель Косси - Арльмана в основном правильна, хотя она может быть ошибочной в некоторых деталях, например в том, включает ли каталитически активный центр Al.

### 2-2.5.5. Технология процесса

Компостелла [54] и Валлассори и сотр. [47] опубликовали обзоры по проведению процессов стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов:

1. *Полимеризация в суспензии* — наиболее часто применяемый процесс (будет подробно рассмотрен в следующих разделах).

2. *Полимеризация в объеме* проводится гомогенно в жидком мономере, из которого осаждается нерастворимый полимер. Проведение процесса может потребовать высоких давлений для поддержания мономера в жидком состоянии.

3. *Полимеризация в растворе* аналогична полимеризации в объеме. Отличие заключается в применении растворителя. Процесс не нашел широкого применения, поскольку в больших количествах образуется атактический полимер.

4. *Полимеризация в псевдооживленном слое* идет по мере того, как газообразный олефин (мономер) продувается через слой псевдооживленных частиц катализатора. Катализатор может быть удален, отделен от частиц полимера и возвращен в реактор или может оставаться включенным в полимер. Процесс непрерывен и позволяет легко поддерживать нужный температурный режим, поскольку содержимое слоя хорошо перемешивается. Реагенты эффективно переносятся к катализатору, так как нет жидкой фазы, которая препятствовала бы этому; затраты на регенерацию растворителя, неизбежные в других вариантах процесса, отпадают. Полимеризация в псевдооживленном слое применяется в промышленных масштабах в производстве полиэтилена, причем предпочтительнее не с катализаторами Циглера, а с хромосодержащими катализаторами [55].

Катализаторы Циглера применяются в промышленности в производстве полиэтилена и полипропилена. Недавно они были использованы в производстве поли(бутена-1) [56] и поли(4-метилпентена-1) [54, 57].

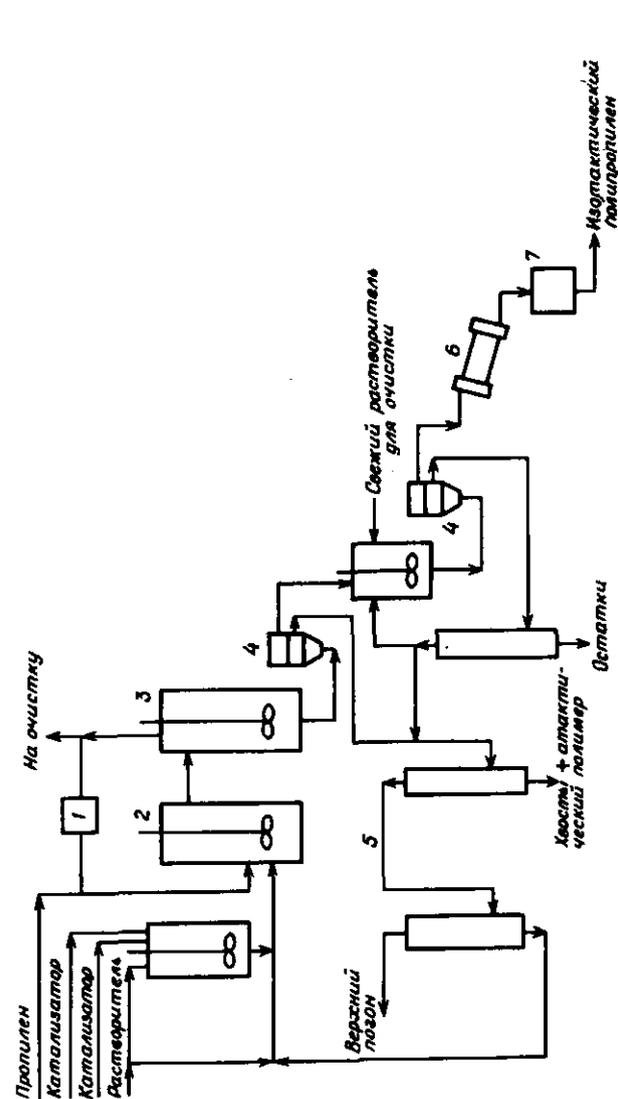
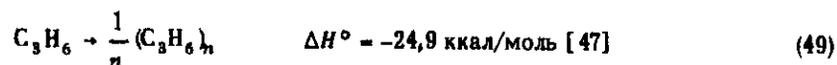
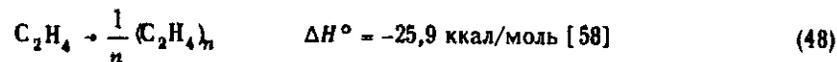


Рис. 2-41. Схема процесса полимеризации пропилена по Циглеру - Натта [47]. 1 — компрессор; 2 — реактор; 3 — промыватель; 4 — центрифуга; 5 — отгонка растворителя; 6 — осушитель; 7 — отделка целевого продукта. [Copyright by Ernest Borel Limited.]

На рис. 2-41 представлена технологическая схема производства полипропилена полимеризацией в суспензии. Процесс можно вести непрерывно в одном реакторе или в серии реакторов с перемешиванием или периодически в отдельных реакторах. Этилен полимеризуется при температурах 50 – 80°C и давлениях 1 – 10 атм. Пропилен полимеризуется при температурах 75 – 125°C и давлениях порядка 10 атм. В реакторе с перемешиванием находятся жидкий мономер и иногда растворитель, например гексан, суспендированные полимер и катализатор, например  $\alpha\text{-TiCl}_3$  в комбинации с алкилалюминием, таким, как  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Очищенный мономер может подаваться в реактор в жидком или газообразном виде. Обычно присутствует водород, позволяющий регулировать молекулярную массу полимера. Кислородсодержащие соединения, такие, как вода и диоксид углерода, тщательно удаляются, так как отравляют катализатор, соединяясь с ним и контактируя с реагентами.

Реакции полимеризации сильно экзотермичны:



и нужную температуру поддерживают, регулируя скорость отвода тепла охлаждающей водой, циркулирующей в рубашке реактора. Дополнительный теплоперенос может происходить в результате испарения мономера или растворителя, которые конденсируются и возвращаются в реактор. Требования по теплопереносу предсказать трудно, так как вязкость реагентов меняется, а на поверхностях осаждается полимер.

## 2.3. РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ И МНОГОФАЗНЫЕ РЕАКТОРЫ

### 2.3.1. ВЛИЯНИЕ МАССОПЕРЕНОСА

Влияние массопереноса на скорость реакций, протекающих в газожидкостных реакторах, обсуждается на примерах, приводимых ниже. Цель этих примеров, с одной стороны, кратко рассмотреть методы расчета реакторов, а с другой – направить читателя к обширной литературе по этому вопросу. Считается, что количественные оценки характерны для производства, однако к ним следует относиться с осторожностью из-за недостатка данных, на которых они основаны.

Рассмотрение влияния массопереноса удобно начать на примере полимеризации этилена по Циглеру – Натта.

Пример 2-1: Расчет реактора полимеризации в суспензии для производства полиэтилена. Дать предварительный расчет реактора периодического действия с производительностью 1000 кг полиэтилена за цикл.

РЕШЕНИЕ. Предварительный расчет основан на кинетических данных, приведенных в этой главе, и на оценке массопереноса. Для простоты требованиями теплопереноса можно пренебречь. Для температуры и давления выберем значения, характерные для промышленных процессов: 80°C и 8 атм. Полагая на основании данных рис. 2-26, что содержание полимера в суспензии не должно превышать 20 масс.%, и принимая сравнительно низкий выход 1 кг полимера на 1 г катализатора, рассчитываем количество катализатора, загружаемого в реактор:

$$\begin{aligned} \text{Количество катализатора} &= \frac{10^6 \text{ г полимера}}{10^3 \text{ г полимера/г катализатора}} = \\ &= 6400 \text{ ммоль TiCl}_3 \end{aligned}$$

$$\text{Объем продукта} = \frac{10^6 \text{ г}}{10^6 \text{ г/м}^3} = 1 \text{ м}^3$$

Если в качестве растворителя в реакторе полимеризации в суспензии выбран циклогексан (плотность = 0,8), тогда (обозначив объем раствора через  $V_s$ )

$$\frac{20 \text{ г продукта}}{80 \text{ г раствора}} = \frac{10^6 \text{ г продукта}}{[8 \cdot 10^5 (\text{г раствора})/(\text{м}^3 \text{ раствора})](V_s \text{ м}^3 \text{ раствора})}$$

$$\text{или } V_s \approx 5 \text{ м}^3$$

Загрузка катализатора составляет, следовательно 6400 ммоль /  $(5 \times 10^3 \text{ л}) = 1,3 \text{ ммоль/л}$ .

Реактора объемом 8 м<sup>3</sup> будет достаточно, чтобы вместить раствор, продукт и газ. Таким образом, в качестве реактора следует выбрать цилиндрическую емкость с внутренним радиусом 1 м и высотой 2,5 м. Конструкция реактора должна предусматривать перемешивание.

Теперь, основываясь на кинетических данных, следует оценить время реакции. Примем сначала, что сопротивление массопереносу, оказываемое жидкостью, пренебрежимо мало (далее это допущение следует проверить). Скорость, которая может оставаться практически постоянной во время проведения процесса, оценивается экстраполяцией аррениусовской зависимости рис. 2-30. При 80°C и пар-

циальном давлении этилена 1 атм скорость составляет:

$$r = 3,6 \cdot 10^5 \text{ л } C_2H_4/4 \approx 1,7 \cdot 10^3 \text{ моль } C_2H_4/ч$$

Поскольку скорость пропорциональна парциальному давлению этилена и в случае современных нанесенных катализаторов в 100 раз превышает скорость реакции на ненанесенных катализаторах,

$$r = 6 \cdot 17 \cdot 10^2 = 1,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч}$$

(полагая парциальное давление этилена равным 6 атм). Так как общая конверсия составляет  $(10^6 \text{ г})/(28 \text{ г/моль}) = 3,6 \cdot 10^4 \text{ моль}$  этилена, время реакции за один цикл составит примерно

$$\frac{3,6 \cdot 10^4 \text{ моль}}{1,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч}} = 3,6 \text{ ч}$$

Теперь следует проверить допущение о том, что сопротивление жидкой фазы массопереносу пренебрежимо мало. Для расчета сопротивления массопереносу необходимо охарактеризовать гидродинамику реакционной смеси. Положим, что в реактор подают этилен-водородную смесь с мольным отношением 3 : 1 и объемная скорость подачи этилена в 3 раза превышает скорость расхода этилена в реакции:

$$q_{C_2H_4} = 3,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч}, \quad q_{H_2} = 1,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч}$$

$$q_{\text{общ}} = 4,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч} = 146 \text{ м}^3/\text{ч}$$

(полагая, что газ идеален при 8 атм и 80°C).

При грубой оценке принимается, что межфазная поверхность  $a_g$  составляет 1 см<sup>2</sup> на 1 см<sup>3</sup> взвеси, что типично для газа, хорошо диспергированного в перемешиваемой жидкости [59]. Поскольку, за исключением случаев очень быстрых реакций, сопротивлением массопереносу газовой фазы можно пренебречь, остается проблема оценки коэффициента массопереноса в жидкой фазе  $k_L$ . На значение  $k_L$  может влиять химическая реакция в жидкости, и в соответствии с методикой, предложенной Астарита [60, 61],  $k_L$  оценивается для подходящего режима реакции, который определяется следующими временными параметрами.

Время, необходимое для реакции ( $t_R$ ), составляет  $C_{C_2H_4}^*/r$ , где  $C_{C_2H_4}^*$  — концентрация этилена в растворе, находящемся в равновесии с газовой фазой, приблизительно равная  $5 \cdot 10^2 \text{ моль/м}^3$  [62]:

$$t_R = \frac{5 \cdot 10^2 \text{ моль/м}^3}{(1,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч})/(5 \text{ м}^3)} = 0,25 \text{ ч} = 900 \text{ с}$$

Характеристическое время диффузии ( $t_D$ ) рассчитывается по теории проницаемости как  $D/(k_L^0)^2$ , где  $k_L^0$  — коэффициент физической адсорбции, т.е. коэффициент массопереноса в жидкой фазе, когда химическая реакция отсутствует. Значение  $k_L^0$  можно оценить по следующему соотношению [61, 63]:

$$k_L^0 \frac{d_B}{D} = 2 + a [Re^{0,484} Sc^{0,339} \left(\frac{d_B g^{1/2}}{D^{3/2}}\right)^{0,072}]^b \quad (50)$$

В случае массы пузырьков  $a = 0,0187$  и  $b = 1,61$  [62]. Приближенные значения  $D$  и  $d_B$  соответственно составляют  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $0,2 \text{ см}$  [64]. Число Рейнольдса приблизительно вычисляется как

$$Re = \frac{d_B u_s \rho}{\mu} = \frac{(0,2)(40)(0,8)}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^3$$

где  $u_s$ , скорость движения пузырьков газа относительно жидкости, вычисляется из линейной скорости объемной доли газа в реакторе:

$$u_s = \frac{146 \text{ м}^3/\text{ч}}{\pi \text{ м}^2} = 46 \text{ м/ч} = 1,3 \text{ см/с}$$

$$H = \frac{a_g d_B}{b} = \frac{(1)(0,2)}{6} = 0,03 \text{ (см}^3 \text{ газа)/(см}^3 \text{ взвеси)}$$

$$u_s = \frac{1,3 \text{ см/с}}{0,03 \text{ см}^3/\text{см}^3} = 40 \text{ см/с}$$

Число Шмидта  $Sc$  составляет

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-5}} = 500$$

Оставшееся безразмерное выражение составляет

$$\frac{d_B g^{1/2}}{D^{3/2}} = \frac{0,2 \cdot 980^{1/2}}{(10^{-5})^{3/2}} = 4,3 \cdot 10^3$$

Таким образом,

$$k_L^0 \frac{d_B}{D} = 2 + 0,0187 (5351,61) = 463, \quad k_L^0 = \frac{10^{-5}}{0,2} (463) = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$$

Характеристическое время диффузии составляет

$$t_D = \frac{10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}}{(2,3 \cdot 10^{-2})^2 \text{ см}^2/\text{с}^2} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}$$

Поскольку  $t_D \ll t_R$ , преобладают режим медленной реакции [60, 61]. Если в рамках этого режима реакция идет достаточно медленно, то имеет место кинетический подрежим и влиянием массопереноса можно пренебречь. Критерий этого подрежима следующий:

$$\frac{1}{a_g} r \ll k_L^0 C_A^* C_{2H_4}$$

Левая часть этого неравенства приближенно составляет

$$\frac{1}{1 \text{ см}^{-1}} \left[ \frac{1,0 \cdot 10^4 \text{ моль/ч}}{5 \text{ м}^3} \cdot \frac{1}{(3,6 \cdot 10^3 \text{ с/ч})(10^6 \text{ см}^3/\text{м}^3)} \right] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$$

Правая часть неравенства приближенно составляет

$$(2,3 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}) [(5 \cdot 10^2 \text{ моль/м}^3)(10^{-6} \text{ м}^3/\text{см}^3)] = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$$

Следовательно, неравенство выполняется и реакция идет в кинетическом подрежиме; этот вывод подтверждает сделанные ранее допущения о том, что массоперенос не влияет на скорость реакции.

Полный технологический расчет должен также включать оценку теплопереноса. Требования к теплопереносу могут в первую очередь определять выбор температуры реакции.

Результаты данного примера позволяют предположить, что в промышленном производстве массоперенос (за исключением диффузии внутри частиц) не влияет на скорость полимеризации по Циглеру – Натта, так как растворимость олефинов с большей молекулярной массой, чем у этилена, выше, а скорости их полимеризации ниже. Этот вывод отличается от данных, полученных на лабораторных реакторах. Последние позволяют предположить, что массоперенос в жидкой фазе существенно замедляет реакцию (рис. 2–30).

Тот факт, что массоперенос действительно влияет на кинетику, может быть доказан увеличением скорости реакции с возрастанием скорости перемешивания и обратной зависимостью скорости от загрузки катализатора, которая описывается следующим выведенным Саттерфильдом [65] уравнением:

$$\frac{C^*}{r} = \frac{d_B}{6k_L H} + \frac{\rho_p d_p}{6m} \left( \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \quad (51)$$

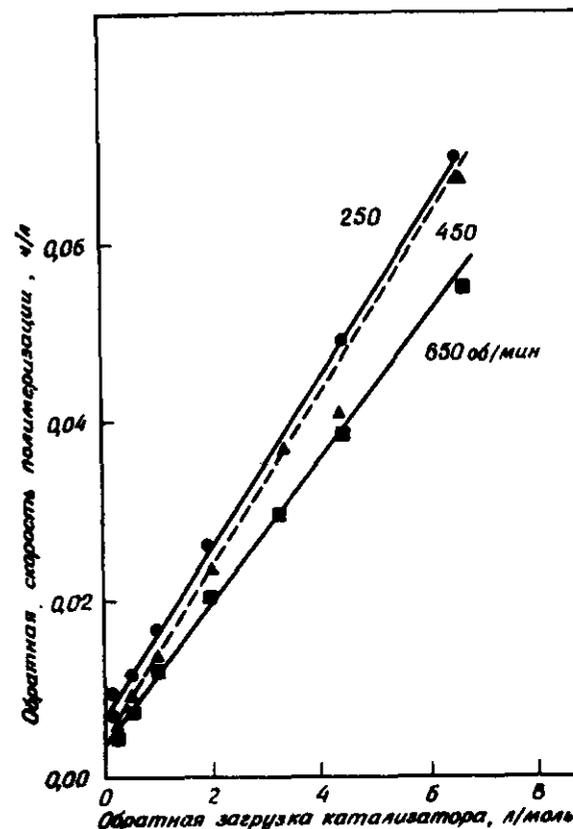


Рис. 2-42. Влияние массопереноса на скорость полимеризации этилена в реакторе с перемешиванием [40], условия:  $AlEt_2Cl$ —50 ммоль/л, количество  $\gamma-TiCl_3$  увеличивали скачкообразно и соответственно каждый раз измеряли скорость; 250, 450, 650 об/мин — скорость перемешивания. [Copyright by Academic Press.]

Данные лабораторных исследований Бергера и сотр. [40] (рис. 2–42) подтверждают это уравнение.

**Пример 2–2. Расчет реактора оксисинтеза.** Дать предварительный расчет реактора гидроформилирования производительностью  $5 \cdot 10^6$  кг в год по диизобутилену.

**РЕШЕНИЕ.** Расчет основан на кинетических данных Мартина [уравнение (32)], критерии минимального парциального давления  $CO$ , обеспечивающего стабильность катализатора — гидрида карбонила кобальта (рис. 2–17), и на оценке влияния массопереноса.

В качестве реактора выбрана емкость с перемешиванием, мо-

лярное отношение CO к H<sub>2</sub> в сырье равно стехиометрическому значению 1. Температура 150°C, давление 200 атм. Как температура, так и давление имеют типичные значения, для которых опубликованы кинетические данные [24]. Концентрация кобальта выбрана равной 0,5 масс. %.

Минимальное, представляющееся безопасным парциальное давление CO, определенное из рис. 2-17, составляет 50 атм. Это значение меньше, чем запланированное значение 100 атм. Тем не менее, если массоперенос в жидкой фазе затруднен, концентрация растворенной CO может быть ниже критического значения, что приведет к осаждению кобальта. Эта ситуация может реализоваться только в том случае, если реакция идет очень быстро или конверсия CO очень велика. Такая возможность должна быть проанализирована с помощью методов, использованных в примере 2-1.

Уравнение скорости реакции, данное Мартином, сводится к следующему простому виду:

$$r = 0,19 C_{\text{Co-комплекс}} \cdot C_{\text{C}_8\text{H}_{16}}$$

где концентрации даны в молях на литр, а скорость имеет размерность моль/(л·с).

Из этого уравнения следует, что скорость не зависит от парциальных давлений CO и H<sub>2</sub> и, следовательно, не зависит от концентрации этих реагентов в жидкой фазе. Таким образом при условии выполнимости этого уравнения, т.е. при условии достаточного для поддержания стабильности катализатора содержания CO в растворе, массоперенос не влияет на скорость реакции.

Если принять, что конверсия диизобутилена 90%, стационарное значение скорости реакции составляет

$$r = (0,019)(0,075)(0,6) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·с)}$$

Поскольку можно принять, что содержимое в реакторе с хорошим перемешиванием практически однородно, концентрации жидкости на выходе и в любой точке реактора равны. Уравнение сохранения массы диизобутилена при условии, что изменением плотности жидкости за счет реакции можно пренебречь, записывается в следующем виде (уравнение позволяет определить  $V_S$  - объем раствора в реакторе):

$$q(C_{\text{C}_8\text{H}_{16}})_{\text{вход}} - q(C_{\text{C}_8\text{H}_{16}})_{\text{выход}} - rV_S = 0$$

Скорость подачи диизобутилена равна  $5 \cdot 10^6$  кг/год = 1,1 моль/с. Если плотность жидкости оценивается в 0,7 г/мл,  $q$  составляет 0,18 л/с.

$$0,18(6,2 - 0,62) = 9 \cdot 10^{-4} V_S \text{ или } V_S = 1,1 \cdot 10^3 \text{ л} = 1,1 \text{ м}^3$$

Реактор объемом 1,3 м<sup>3</sup> легко вместит и жидкость, и газ. Таким образом, в качестве реактора выбирают аппарат высокого давления радиусом 0,5 м и высотой 1,7 м.

Среднее время пребывания жидкости в реакторе составляет

$$\frac{1,1 \cdot 10^3 \text{ л}}{0,18 \text{ л/с}} = 6,1 \cdot 10^3 \text{ с} = 1,7 \text{ ч}$$

Теперь следует сделать грубые оценки влияния массопереноса, чтобы определить, стабилен ли катализатор. Поскольку методы оценки похожи на те, что использовались в примере 2-1, вычисления мы опускаем и используем только грубые оценки.

Характерные значения важных параметров, как следует из вычислений, сделанных в примере 2-1, составляют  $k_L^0 = 0,02$  см/с и  $t_D = 0,01$  с [61]. Поскольку реакция имеет нулевой порядок по CO,

$$t_R = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{C}_8\text{H}_{16}}}{r} = \frac{0,31}{9 \cdot 10^{-4}} = 10^2 \text{ с}$$

Теперь нужно провести оценку, которая показала бы, близка ли концентрация CO в объеме жидкости к концентрации CO при насыщении. Эта оценка основана на следующем уравнении баланса массы CO, где величина  $k_L$  полагается равной  $k_L^0$ , поскольку превалирует режим медленной реакции:

$$k_L^0 (C_{\text{CO}}^* - C_{\text{CO}}) a_g V_S = r V_S$$

$$0,02(C_{\text{CO}}^* - C_{\text{CO}})(1) = 9 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{\text{CO}}^* - C_{\text{CO}} = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,05 \text{ M}$$

Значение  $C_{\text{CO}}^*$  можно определить, исходя из константы Генри, которая известна; величина  $C_{\text{CO}}^*$  имеет порядок нескольких десятых моля на литр. Это показывает, что концентрация CO в объеме жидкости близка к значению при насыщении, и, следовательно, можно ожидать, что катализатор будет стабилен.

Полученный результат указывает на корректность расчета и позволяет представить, что предпочтительными окажутся давления порядка 100 атм. Тем не менее очевидно, что если бы конверсия CO была близка к 100%, межфазная поверхность была бы мала и ограничения, вносимые массопереносом, могли бы быть значительными. Далее, такие oleфины, как пропилен, очевидно, требуют более высоких давлений по сравнению с диизобутиленом, так как они более реакционноспособны (табл. 2-4) и, обладая большей

упругостью паров, хуже растворяются в жидкости, находящейся в реакторе. (Эта жидкость в основном состоит из продукта реакции.)

Расчет трубчатого газожидкостного проточного реактора (аналогично применяемому в вакер-процессе и оксосинтезе) осложняется зависимостью работы реактора не только от кинетики реакции, но и от сложной гидродинамики, которая влияет на скорость переноса реагентов и продуктов реакции между двумя фазами. Для некоторых режимов потока существуют расчетные методы, но они являются приближенными. Сравнение полученных данных с экспериментом в достаточно полном объеме не проводилось. Для расчета в первую очередь необходимо определить режим газожидкостного потока, который может, например, представлять собой пузырьки газа в объеме жидкости, отдельные объемы жидкости, разделенные газовыми промежуточками, чередование слоев газа и жидкости, капли жидкости, переносимые газом, и т.д. Затем определяется модель распределения каждой фазы в потоке. Расчеты основываются на скоростях межфазного массопереноса и на кинетике жидкофазной реакции.

Рассел и сотр. [66, 67] предложили пригодные для многих случаев уравнения баланса масс, т.е. расчетные уравнения, и указали возможные способы оценки параметров. Расчеты при проектировании зачастую очень сложны, и промышленные реакторы могли быть рассчитаны методами, более примитивными, чем те, которые здесь упоминались, например путем построения реакторов возрастающих объемов и производительности.

### 2-3.2. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Широкое применение в каталитических процессах нашли жидкофазные реакции — реакции, катализируемые комплексами переходных металлов, реакции кислотно-основного катализа и ферментативные реакции. На основании изложенного в этой главе можно кратко сформулировать практические преимущества гомогенного катализа:

1. По сравнению с гетерогенными катализаторами растворимые катализаторы легче охарактеризовать, например, спектральными методами. Понимание механизма реакции позволяет предсказать поведение целых классов катализаторов и реагентов.
2. Эффективность использования высокодисперсных растворенных катализаторов высока, поскольку обычно все молекулы доступны для реагентов.

Вместе с тем основываясь на рассмотренных примерах технологических процессов, мало сформулировать и основные недостатки гомогенного катализа:

1. Отделение катализаторов от продуктов реакции трудно и дорого.
2. Рециркуляция катализатора часто приводит к коррозии и потерям катализатора.
3. Контакт газообразных реагентов с катализатором может быть достаточно эффективным вследствие затрудненного массопереноса в жидкой фазе.

### 2-3.3. МНОГОФАЗНЫЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Большинство каталитических процессов идет на поверхности твердых тел. Большим преимуществом этих процессов является простота отделения жидких продуктов от катализаторов. Однако твердые катализаторы неэффективны, поскольку лишь незначительная часть их атомов находится на доступной поверхности. Поверхность трудно исследовать, и поэтому создание новых катализаторов происходит большей частью не путем научного предсказания, а эмпирическим методом проб и ошибок. Эти недостатки типичных твердых катализаторов обусловили интерес к методам создания катализаторов, которые позволяют выделить катализаторы в отдельную иммобилизованную фазу в реакторе и в то же время обойти недостатки гетерогенных катализаторов, обеспечив близкий к гомогенному катализу механизм реакций. Эти методы кратко рассмотрены в следующих разделах.

#### 2-3.3.1. Растворы катализаторов в порах твердых тел

Есть ряд примеров приготовления катализаторов из растворов кислот и комплексов переходных металлов, содержащихся в порах неорганических твердых тел. Фосфорная кислота, нанесенная на кизельгур, применяется в промышленности как катализатор алкилирования ароматических соединений и полимеризации олефинов. Сообщалось, что комплексы переходных металлов в пористых твердых телах катализируют гидроформилирование пропилена в масляный альдегид [68, 69]. Раствор катализатора в хлороформе находился в узких порах оксида алюминия или активированного угля, где давление паров растворителя существенно ниже. 1 г комплекса родия  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  содержался в 8 г активированного угля. Активность катализатора в реакторе с неподвижным слоем сохранялась в течение более чем 300 ч работы. Сообщалось, что катализатор стабилен при температурах до 335°C.

Есть еще примеры катализа растворами, нанесенными на твердые поверхности. Считается, что окисление  $\text{SO}_2$  катализируется жидкой пленкой на поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$  [70]: ранее применявшиеся катализаторы оксосинтеза представляли собой металлический

поверхности неорганических твердых тел. Одним из очевидных указаний на возможность создания таких катализаторов является катализатор вакер-процесса, о котором сообщили Ивнин, Рабо и Касаи [20]. Катализатор вакер-процесса должен был содержать связанный с поверхностью комплекс  $Pd^{2+}$ , поскольку именно этот металл исключительно подходит для данной реакции. Необходима была комбинация Pd с твердым телом, которое, так же как  $Cu^{2+}$  в растворе, способно быстро окислять  $Pd^0$  в  $Pd^{2+}$ . Был выбран нанесенный  $V_2O_5$ , который способен вновь быстро окисляться кислородом путем электронного переноса вблизи палладиевого центра. Получившийся катализатор оказался столь активным в окислении этилена, что скорость реакции была, очевидно, обусловлена скоростью газофазного массопереноса к поверхности катализатора. Более подробное объяснение действия катализатора дается в гл. 4, в которой рассматриваются реакции неполного окисления, катализируемые твердыми оксидами.

#### 2.4. ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a_g$	- величина межфазной поверхности газ - жидкость в единице объема реактора, (длина) <sup>-1</sup>
$C$	- концентрация, катализатор
$C^*$	- концентрация в жидкости при насыщении, моль/(длина) <sup>3</sup>
$D$	- коэффициент диффузии, (длина) <sup>2</sup> /(время)
$d_B$	- средний диаметр пузырька, ед.длины
$d_p$	- средний диаметр частицы, ед.длины
$E$	- энергия
$g$	- стандартное ускорение силы тяжести, (длина)/(время) <sup>2</sup>
$H$	- объемная доля газа в реакторе
$H_0$	- оператор Гамильтона
$K$	- концентрационная константа равновесия, размерность различна
$k$	- константа скорости реакции, размерность различна
$k_c$	- коэффициент массопереноса (от жидкости к твердому телу), (длина)/(время)
$k_L$	- коэффициент массопереноса (от газа к жидкости), (длина)/(время)
$k_L^0$	- коэффициент массопереноса (от газа к жидкости) в отсутствие реакции, (длина)/(время)
$m$	- загрузка катализатора, (масса)/(масса)
$P$	- давление или парциальное давление, (сила)/(длина) <sup>2</sup>
$q$	- скорость потока, (длина) <sup>3</sup> /(время) или моль/(время)
$r$	- скорость реакции, моль/[(длина) <sup>3</sup> ·(время)]
$T$	- температура, °C или K
$t_D$	- характеристическое время диффузии, ед. времени
$t_R$	- характеристическое время реакции, ед. времени
$u_s$	- скорость движения пузырьков относительно жидкости, (длина)/(время)

$V_s$	- объем раствора, (длина) <sup>3</sup>
$u_s$	- объемная скорость потока, отнесенная к единице поперечного сечения реактора, (длина)/(время)

#### Безразмерные критерии

$Re$	- число Рейнольдса
$Sc$	- число Шмидта

#### Греческая символика

$\beta$	- объемный интеграл
$\Delta H^0$	- изменение стандартной энтальпии в ходе реакции, (энергия)/моль
$\mu$	- вязкость, (масса)/[(длина)·(время)] конная сила, (моль)/(длина) <sup>3</sup>
$\rho$	- плотность жидкости, (масса)/(длина) <sup>3</sup>
$\rho_p$	- плотность частиц, (масса)/(длина) <sup>3</sup>
$\phi_L$	- орбиталь лиганда
$\phi_M$	- орбиталь металла
$\int_{dT}$	- интеграл по всему пространству

#### 2-5. ЛИТЕРАТУРА

1. Halpern J., Adv. Chem. Sec., **70**, 1 (1968).
2. Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1972.
3. Fukui K., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 498 (1968); Fukui K., Fujimoto H., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1989 (1968).
4. Bader R.F.W., Can. J. Chem., **40**, 1164 (1962).
5. Salem L., Wright J.S., J. Am. Chem. Soc., **91**, 5947 (1969).
6. Pearson R.G., Theor. Chim. Acta, **16**, 107 (1970); Acct. Chem. Rev., **4**, 152 (1971).
7. Rösch N., Messmer R.P., Johnson K.H., J. Am. Chem. Soc., **96**, 3855 (1974).
8. O'Connor C., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **A1968**, 2665.
9. Cossee P., in: A.D. Ketley (ed.), The Stereochemistry of Macromolecules, v. 1, p. 145 - 175, Marcel Dekker, New York, 1967.
10. Smid J., Hafner W., Jira R., Sedlmeier J., Seiber R., Kojer H., Angew. Chem., **71**, 176 (1959).
11. Stern E.W., Catal. Rev., **1**, 73 (1967).
- 11a. Jira R., Freiesleben W., in: E.I. Becker, M. Tsutsui (eds.), Organometallic Reactions, v. 3, pp. 1 - 190, Wiley-Interscience, New York, 1972.
12. Henry P.M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3246 (1964).
13. Moiseev I.I., Levanda O.G., Vargaftik M.N., J. Am. Chem. Soc., **96**, 1003 (1974).
14. Szonyi G., Adv. Chem. Soc., **70**, 53 (1968).

15. Hartley F.R., Chem. Rev., **69**, 799 (1969).
16. Moiseev I.I., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr., **14**, B49 (1969).
17. Smidt J., Chem. Ind. (Lond.), **54**, July 13, 1962.
18. Smidt J., Hafner W., Jira R., Canadian Patent 625435 (1961).
19. Krekeler H., Krönig W., 7th World Pet. Cong. Proc., v. 5, pp. 41 – 48, Elsevier, Barking, Essex, England, 1967.
20. Evin A.B., Rabo J.A., Kasai P.H., J. Catal., **30**, 109 (1973).
21. Моисеев И.И., Варлафтик М.И., Сыркин Я.К. – ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 801; т. 133, с. 377.
22. Zachry J.B. Ann.N.Y.Acad.Sci., **125**, 154 (1965).
23. Stern E.W., in: G.N. Schrauzer (ed), Transition Metals in Homogeneous Catalysis, pp. 93 – 146, Marcel Dekker, New York, 1971.
24. Martin A.R., Chem.Ind.(Lond.), Dec.11, 1954, p. 1536.
25. Falbe J., Carbon Monoxide in Organic Synthesis (trans. C.R. Adams), ch. 1, Springer-Verlag, New York, 1970.
26. Pruett R.L., Smith J.A., U.S. Patent 3527809 (1970).
27. Paulik F.E., Catal.Rev., **6**, 49 (1972).
28. Olivier K.L., Booth F.B., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Gen. Pap., **14** (3), A7 (1969).
29. Wender I., Metlin S., Ergun S., Sternberg H.W., Greenfield H., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5401, (1956).
30. Orchin M., Rupilius W., Catal. Rev., **6**, 85 (1972).
31. Evans D., Osborn J.A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **A1968**, 3133.
32. Olivier K.L., Booth F.B., Hydrocarbon Process., **49**(4), 112 (1970).
33. Heck R.F., Breslow D.S., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4023 (1961).
34. Lemke H., Hydrocarbon Process., **45**(2), 148 (1966).
35. Cornils B., Payer R., Traenckner K.C., Hydrocarbon Process., **54**(6), 83 (1975).
36. Paulik F.E., Hershman A., Knox W.R., Roth J.F., U.S. Patent 3759329 (1973).
- 36a. Paulik F.E., Roth J.F., Chem. Commun., **1968**, 1578.
- 36b. Roth J.F., Craddock J.H., Hershman A., Paulik F.E., Chemtech., October 1971, p. 600.
- 36b. Forster D., J. Am. Chem. Soc., **98**, 846 (1976).
37. Lowry R.P., Aguilo A., Hydrocarbon Process., **53**(11), 103 (1974).
38. Hjortkjaer J., Jensen V.W., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **15**, 46 (1976).
39. Ballard D.G.H. Adv. Catal., **23**, 263 (1973).
40. Berger M.N., Boocock G., Haward R.N., Adv. Catal., **19**, 211 (1969).
41. Berger M.N., Grieverson B.M., Makromol. Chem., **83**, 80 (1965).
42. Boor J., Jr., Macromol. Rev., **2**, 115 (1967).
43. Buls V.W., Higgins T.L., J. Polym. Sci. Polym. Chem., **11**, 925 (1973).
44. Hock C.W., J. Polym. Sci. Part A-1, **4**, 3055 (1966).
45. Buls V.W., Higgins T.L., J. Polym. Sci. Part. A-1, **8**, 1037 (1970).
46. Crabtree J.R., Grimsby F.N., Nummelin A.J., Sketchley J.M., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 959 (1973).
47. Valvassori A., Longi P., Parrini P., in: E.G. Hancock (ed.), Propylene and Its Industrial Derivatives, pp. 155 – 213, Wiley, New York, 1973.
48. Chien J.C.W., Hsieh J.T.T., J. Polym. Sci. Polym. Chem., **14**, 1915 (1976).
49. Natta G., Danusso F., Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations, v. 1, 2, Pergamon, Oxford, 1967.
50. Natta G., Pasquon I., Adv. Catal., **11**, 1 (1959).
51. Cossee P., J. Catal., **3**, 80 (1964).
52. Arlman E.J., Cossee P., J. Catal., **3**, 99 (1964).
53. Rodriguez L.A.M., Gaban J.A., J. Polym. Sci., Part C (4), 125 (1963).
54. Compostella M., in: A.D Ketley (ed.), The Stereochemistry of Macromolecules, v. 1, pp. 309 – 387, Marcel Dekker, New York, 1967.
55. Rasmussen D.M., Chem. Eng., Sept. 18, 1972, p. 104.
56. Hydrocarbon Process., **52**(10), 129 (1973).
57. Boor J., Jr., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **9**, 437 (1970).
58. Parks G.S., Mosher H.P., J. Polym. Sci. Part A, **1**, 1979 (1963).
59. Calderbank P.H., in: V.W.Uhl, J.B. Gray (eds.), Mixing: Theory and Practice, v. 2, pp. 2 – 114, Academic, New York, 1967.
60. Astarita G., Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, Amsterdam, 1967.
61. Schaftlein R.W., Russell T.W.F., Ind. Eng. Chem., **60** (5), 13 (1968).
62. Goldman K., in: S.A. Miller, Ethylene and Its Industrial Derivatives, p. 218, Ernest Benn, London, 1969.
63. Hughmark G.A., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **6** (2), 218 (1967).
64. Calderbank P.H., Trans. Inst. Chem. Eng., **36**, 443 (1958).
65. Satterfield C.N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge, Mass., 1970.
66. Cichy P.T., Ulman J.S., Russell T.W.F., Ind. Eng. Chem., **61** (8), 6 (1969).
67. Cichy P.T., Russell T.W.F., Ind. Eng. Chem., **61** (8), 15 (1969).
68. Robinson K.K., Paulik F.E., Hershman A., Roth J.F., J. Catal., **15**, 245 (1969).
69. Rony P.R., J. Catal., **14**, 142 (1969).
70. Mars P., Maessen J.G.H., J. Catal., **10**, 1 (1968).
71. Robinson K.K., Hershman A., Craddock J.H., Roth J.F., J. Catal., **27**, 389 (1972).
72. Bailar J.C., Jr., Catal. Rev. Sci. Eng., **10**, 17 (1974).
73. Ragg P.L., German Patent 1937225; 1937232; 2000829 (1970).
74. Haag W.O., Whitehurst D.D., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 465, North-Holland, Amsterdam, 1973.
75. Jarrell M.S., B.C. Gates, J. Catal., **40**, 255 (1975).
76. Haag W.O., D.D. Whitehurst, paper at Meet. Catal. Soc., Houston, Tex., 1971; Belgian Patent 721686 (1969).
77. Allum K.G., Hancock R.D., McKenzie S., Pitkethly R.C., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 477, North-Holland, Amsterdam, 1973.
78. Burwell R.L., Chemtech., June 1974, p. 370; Murrell L.L., in: J.J. Burton, R.L. Garten (eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic, New York, 1977.

## 2-5. ЗАДАЧИ

**2-1.** Рассчитайте однореакторную схему вакуер-процесса. Используйте кинетические данные Моисеева и оцените подходящие коэффициенты массо- и теплопереноса. Примите температуру реакции равной  $100^{\circ}\text{C}$  и давление – около 3 атм. Ранее предполагалось, что тепловыделение и температуру реакции можно контролировать путем изменения давления, при котором испаряется вода. Рассмотрите это предположение в расчете. Дайте подробные расчеты для реактора, но не для остальных позиций процесса.

**2-2.** Рассчитайте грубчатый проточный реактор окисления этилена в ацетальдегид с неподвижным слоем катализатора. Оценку основывайте на результатах Иванова и соотр. [20], указывающих на то, что лимитирующей стадией является массоперенос из газовой фазы к твердому телу. При расчете скоростей массопереноса обращайтесь к работе Саттерфилда [65]. Примите температуру сырья равной  $140^{\circ}\text{C}$  и давление – 1 атм.

**2-3.** Рассчитайте реактор оксосинтеза так, как это сделано в примере 2-2, но вместо диизобутилена в качестве сырья используйте пропилен.

**2-4.** Рассчитайте реактор карбонилирования метанола с обратным смещением, работающий при  $175^{\circ}\text{C}$  и 15 атм, производительностью 13,5 млн кг уксусной кислоты в год. Для низких значений концентрации катализатора при этих условиях массоперенос существенно влияет на скорость?

**2-5.** Рассчитайте реактор полимеризации в суспензии для производства полиэтилена. Используйте подходящие оценки из примера 2-1, но считайте, что применяется усовершенствованный катализатор, дающий в 100 раз больший выход, чем это было в примере. Проведите расчет для случая, когда применяются три последовательных реактора с обратным смещением.

**2-6.** В оксосинтезе подобная реакция альдольной конденсации обычно нежелательна. Однако в так называемом альдокс-процессе эта реакция входит в последовательность, по которой пропилен, CO и  $\text{H}_2$  превращаются в 2-этилгексанол – важный пластификатор.

а) Проведите всю последовательность реакций альдокс-процесса и укажите побочные реакции.

б) В промышленном процессе эта реакция гомогенно-каталитическая; подберите катализатор.

в) Предложите твердый полимерный катализатор для всей последовательности реакций альдокс-процесса.

**2-7.** Рот и соотр. [366] обнаружили, что карбонилирование метанола в сравнимых условиях идет с одинаковой скоростью в присутствии промотора метилиодида и следующих соединений Rh:  $\text{RhCl}_3$ ,

$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ph}_4\text{AsRh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ph}_4\text{AsRh}(\text{CO})_2\text{I}_2$  и  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ . Объясните этот результат.

**2-8.** Гидрогенизация олефинов катализируется комплексами родия. Используйте материал этой главы, предложите механизм реакции и сравните его с интерпретацией Уилкинсона [2, гл. 24].

**2-9.** Комплексы родия активны также в катализе изомеризации олефинов. Предложите механизм и сравните его с механизмом, предложенным Уилкинсоном [2, гл. 24].

**2-10.** Какие продукты можно ожидать, если в качестве катализатора карбонилирования этанола используется комплекс родия?

**2-11.** Предложите механизм образования кетона, если в вакуер-процессе вместо этилена используется пропилен.

**2-12.** Используйте данные лабораторных исследований (рис. 2-42) и подходящие прогностические методы, предложенные Саттерфилдом [65] для оценки значений параметров в уравнении (51). Какие значения параметров особенно сильно отличаются от тех, что получаются в подробном расчете?

**2-13.** Проверьте гипотезу о значительном градиенте температуры в зерне полимерного катализатора карбонилирования метанола, содержащего группы комплекса родия. В качестве основы для оценки используйте данные [75].

**2-14.** В современной патентной литературе предполагается, что такие кластеры карбонила родия, как  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ , являются активными катализаторами конверсии синтез-газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) в этиленгликоль и метанол. Обратитесь к современной литературе и рассмотрите механизм реакции и возможные процессы.

**2-15.** Такие соединения, как пентахлортрифенол, известные как *исседоалоксиды*, действуют в качестве промоторов при карбонилировании метанола в присутствии комплексов родия. Предложите механизм промотирующего действия пентахлортрифенола. Какие преимущества он может иметь по сравнению с гидридом водорода?

**2-16.** Одним из побочных продуктов в промышленном процессе карбонилирования метанола является  $\text{CO}_2$ . Предложите механизм образования этого продукта.

**2-17.** Рассмотрите полимерный катализатор карбонилирования метанола, описанный в статье [75], в свете последних данных о механизме, приведенных в работе [36в]. Можно ли ожидать, что полимерный катализатор будет стабильным? Какие причины могут обусловить его дезактивацию?

**2-18.** Когда  $(\text{RuCl}_4)^{3-}$  вступает в контакт с ацетиленом и водой, в результате каталитического цикла ацетилен гидратируется с образованием ацетальдегида. Предложите схему каталитического цикла.

**2-19.** Катализаторы Циглера {твердый  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , промотирован-

ный соединением типа  $Al(C_2H_5)_3$ ] селективны в производстве изотактического полипропилена, но с выходом около 5% дают атактический полипропилен. Некоторые соединения, называемые *стереорегуляторами*, такие, как циклические триолефины и диамины, модифицируют катализаторы Циглера и увеличивают долю изотактического полипропилена в продукте. Они также уменьшают активность катализатора, т.е. скорость образования изотактического полипропилена. Предложите механизм действия стереорегуляторов, используя детальные химические структуры.

**2-20.** Реакция гомологизации метанола, катализируемая комплексами Co и Rh, может оказаться полезной в превращении CO и водорода (синтез-газ) в химические продукты. Какие продукты могут получаться? Обратитесь к современной литературе и кратко сформулируйте, что известно о механизме катализа и о возможных процессах.

**2-21.** Обратитесь к задаче 2-15 и предложите форму твердого катализатора карбонилирования метанола, который содержал бы и промотор, и каталитически-активные группы.

**2-22.** Выполненные методом молекулярных орбиталей расчеты предполагаемого промежуточного соединения вакер-реакции привели к предположению, что механизм, представленный в данной главе, не вполне правилен [Armstrong D.R., Fortune R., Perkins P.G., J. Catal., 45, 339 (1976)]. Обратитесь к этой работе и кратко сформулируйте новые доказательства и механизм, предложенный авторами.

**2-23.** Раш и Джонсон [Rösch, Johnson, J. Mol. Catal., 1, 410 (1976)] использовали метод самосогласованного поля в варианте метода  $X_\alpha$ -рассеянных волн для описания связи в модельной структуре, представляющей поверхностный комплекс этилена с катализатором Циглера. Обратитесь к этой работе и подготовьте краткое изложение ее результатов. Сравните связь этилена в комплексе Ti и в соли Цейзе (рис. 2-9).

**2-24.** Органические комплексы циркония в растворах часто являются плохими катализаторами полимеризации, так как в ходе каталитического цикла они образуют промежуточные соединения, которые вступают в реакции олигомеризации металлических центров и таким образом теряются. Такие реакции можно предотвратить, если закрепить комплексы Zr на поверхности силикагеля, что удержит их на расстоянии друг от друга. Активные стабильные катализаторы, приготовленные путем закрепления комплексов Zr на поверхности, нашли промышленное применение. Обратитесь к работе Баллара [39] как к первоисточнику и кратко объясните данные по механизму катализа и созданию твердых катализаторов полимеризации.

## РЕФОРМИНГ

### 3-1. ВВЕДЕНИЕ

Каталитический реформинг — один из основных процессов нефтепереработки, производительность которого в США составляет более 3 млн. баррелей продуктов в сутки [1 баррель нефтяной (США) = 158,988 дм<sup>3</sup>. — *Ред.*] В процессе реформинга молекулы бензиновой фракции, включая и те, которые образуются при крекинге более крупных молекул углеводородов, подвергаются перестройке (реформируются) без изменения числа углеродных атомов в молекуле [1 — 5]. Реакции, включающие изомеризацию, гидрогенизацию, дегидроциклизацию и дегидрогенизацию, приводят помимо прочего к заметному улучшению качества топлива, измеряемого октановым числом. Катализаторами реформинга являются небольшие кристаллы (кристаллиты) платины или платиновых сплавов, нанесенные на пористый промотированный оксид алюминия; эти катализаторы считаются бифункциональными, поскольку как металлический, так и оксидный компоненты играют активную роль.

В этой главе в качестве введения дается общее описание реакций реформинга, катализаторов и промышленных процессов и затем детально рассматриваются каталитическая химия и технология процессов. Химизм процессов обсуждается на основе теории катализа металлами, которая излагается достаточно подробно.

#### 3-1.1. РЕАКЦИИ

Низкооктановое сырье, подвергающееся реформингу, содержит большое количество неразветвленных парафинов и относительно малое количество разветвленных парафинов, нафтенов, олефинов и ароматических углеводородов. В табл. 3-1 приведены октановые числа индивидуальных углеводородов и указаны типы углеводородов, предпочтительных для получения высокооктанового бензина. Для повышения октанового числа используются следующие реакции.

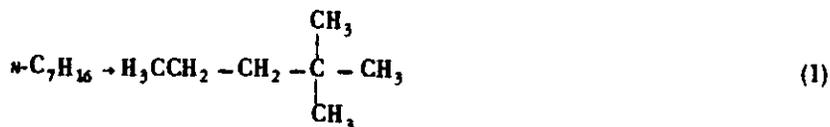
**Парафины.** Типичная сырая бензино-дигроинная фракция и сырье для реформинга содержат 15 — 75% парафинов нормального строения, для которых характерно октановое число меньше 50. Эти па-

Таблица 3.1. Октановые числа углеводородов [1]\*

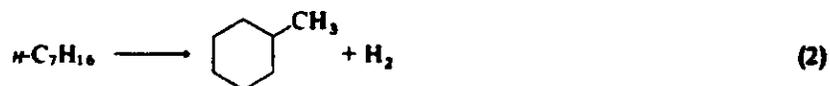
Углеводород	Экстраполрованное октановое число (чистое)
<i>Парафины</i>	
n-Бутан	113
n-Пентан	62
n-Гексан	19
n-Гептан	0
n-Октан	19
2-Метилгексан	41
2,2-Диметилпентан	89
2,2,3-Триметилбутан	113
<i>Нафены (циклопарафины)</i>	
Метилциклопентан	107
1,1-Диметилциклопентан	96
Циклогексан	110
Метилциклогексан	104
Этилциклогексан	43
<i>Ароматические углеводороды</i>	
Бензол	99
Толуол	124
1,3-Диметилбензол	145
Изопропилбензол	132
1,3,5-Триметилбензол	171

\* [Copyright 1958 by Litton Educational Publishing Company.]

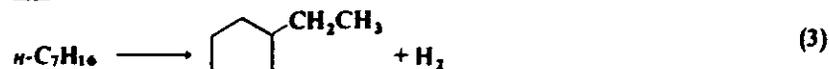
рафины могут быть изомеризованы в разветвленные молекулы, например



Они могут также подвергаться дегидроциклизации, давая циклопарафины:



или

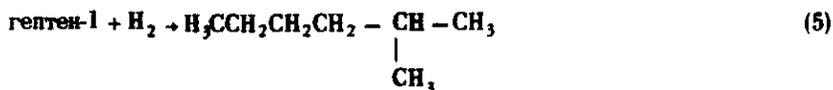


Кроме того, может протекать гидрокрекинг парафинов:



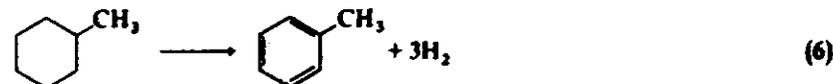
*Олефины.* Олефины, как правило, отсутствуют в прямогонных фракциях нефти, но могут присутствовать в других продуктах нефтепереработки.

Олефины в высоких концентрациях нежелательны, и их обычно гидрируют. Кроме того, они могут быть гидроизомеризованы в изопарафины:

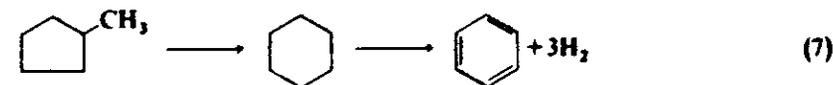


Возможна также их циклизация.

*Нафены.* Типичное сырье для реформинга содержит 18 - 50% нафенов в виде циклопентанов и циклогексанов. Часто циклопентаны преобладают над циклогексанами. Циклогексаны могут быть дегидрогенизованы с образованием ароматических углеводородов, например



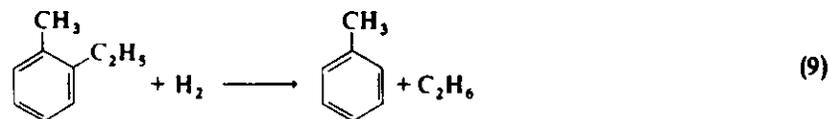
Циклопентаны можно гидроизомеризовать в циклогексаны с последующей дегидрогенизацией в ароматические углеводороды:



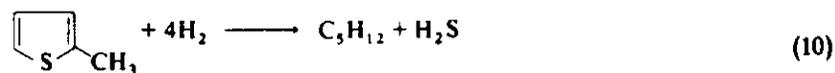
*Ненасыщенные циклические углеводороды.* Некоторые из них присутствуют в исходном сырье, часть образуется в реакторе. Замещенные ароматические углеводороды могут вступать в реакцию следующим образом:



Они могут также претерпевать гидродеалкилирование:



Азот- и серосодержащие соединения могут подвергаться гидродеазотированию соответственно (см. гл. 5):



### 3-1.2. ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамические параметры типичных реакций реформинга при 500°C даны в табл. 3-2. Равновесие при низких парциальных давлениях водорода в значительной степени смещено в сторону образования ароматических углеводородов из циклогексанов. Циклопентаны существенно преобладают над циклогексанами. В равновесии с парафинами могут существовать лишь чрезвычайно малые концентрации олефинов. Основные реакции реформинга эндотермичны.

Пример равновесия между циклогексаном, бензолом и водородом как функции температуры и давления представлен на рис. 3-1, где показано, как температура и давление влияют на степень превращения в ароматические углеводороды. В обычных условиях переработки, т.е. в интервале температур 455 – 510°C при давлении

Таблица 3-2. Термодинамические величины типичных реакций реформинга [3]<sup>a</sup>

Реакция	$K_p$ (при 500°C и $P_i$ в атм) <sup>b</sup>	$\Delta H_r$ , реакция углеводорода, ккал/моль
Циклогексан $\rightleftharpoons$ бензол + 3 H <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^5$	52,8
Метилциклопентан $\rightleftharpoons$ циклогексан	0,086	- 3,8
n-Гексан $\rightleftharpoons$ бензол + 4 H <sub>2</sub>	$0,78 \cdot 10^5$	63,6
n-Гексан $\rightleftharpoons$ 2-метилпентан	1,1	- 1,4
n-Гексан $\rightleftharpoons$ гексен-1 + H <sub>2</sub>	0,037	31,0

<sup>a</sup> [Copyright by Academic Press.]  
<sup>b</sup> Для реакции  $(\text{HC})_1 \rightleftharpoons (\text{HC})_2 + n \text{H}_2$  константа равновесия определена как  $K_p = P(\text{HC})_2 \cdot P_{\text{H}_2}^n / P(\text{HC})_1$ .

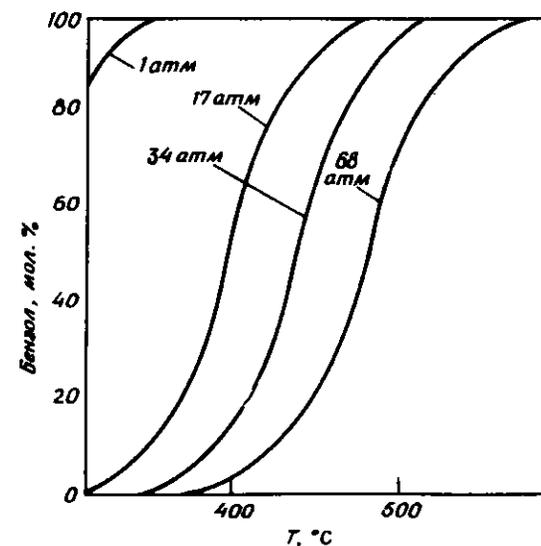


Рис. 3-1. Равновесные распределения циклогексана, бензола и водорода [1]. Молярное отношение H<sub>2</sub>/HC равно 10. [Copyright 1958 by Litton Educational Publishing Company.]

ни 6,5 – 50 атм, достигается лишь частичное превращение в ароматические углеводороды, поэтому в настоящее время работают на верхнем пределе указанного интервала температур, используя низкое давление (10 атм) [4]. В этих условиях при равновесии достигается почти полное превращение нафтенных углеводородов в ароматические углеводороды.

На рис. 3-2 показано увеличение октанового числа типичного сырья в различных реакциях. При этом принималось, что сырье состоит из эквимольных количеств парафинов C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub> и нафтенных, каждый из которых содержит характерное для данного сырья распределение изомеров при объемном содержании парафинов 49%, нафтенных 44%, ароматических углеводородов 7%. Октановое число сырья: 31. Как равновесная изомеризация парафинов, так и равновесная дегидрогенизация нафтенных при средних значениях давлений, применяемых в процессах реформинга, ведут к существенному повышению октанового числа. Максимального же увеличения октанового числа можно достичь лишь в результате дегидроциклизации парафинов и в меньшей степени гидрокрекингом. Катализаторы реформинга разрабатываются в основном для осуществления двух последних реакций.

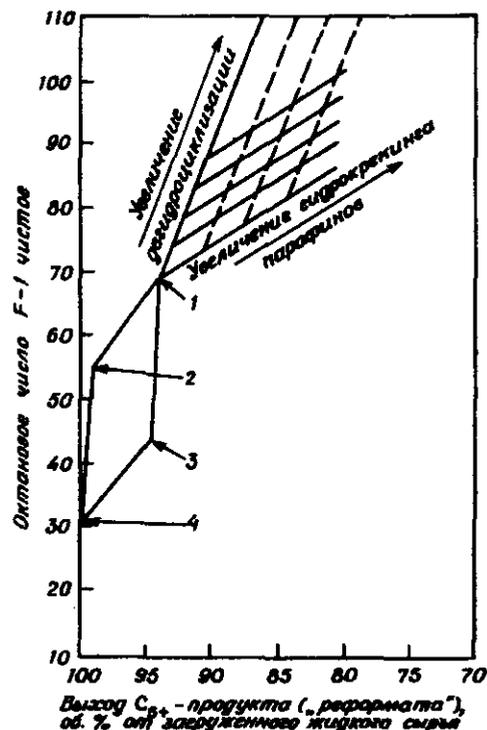


Рис. 3-2. Влияние различных реакций реформинга на октановое число продукта для типичного сырья [5]. 1 — изомеризация (равновесие) и дегидрогенизация (равновесие) нафтенов; 2 — изомеризация парафинов до равновесной концентрации, дегидрогенизации нет; 3 — дегидрогенизация нафтенов до равновесного состояния; 4 — загрузка. [Copyright by the American Chemical Society.]

### 3-1.3. КИНЕТИКА

Чтобы иметь правильное представление о режиме работы реакторов реформинга, нужно знать кинетику реакций и влияние тепловых эффектов. В табл. 3-3 приведены обобщенные данные по скоростям важнейших классов реакций, протекающих на современном бифункциональном катализаторе с указанием тепловых эффектов. Эта информация в значительной степени определяет требования к разработке реакторов. Реакции дегидрогенизации нафтенов и парафинов столь быстры, что по существу достигается равновесие, и нет необходимости детально рассматривать их скорость. Точно так же обычно легко достигается равновесие между *n*-парафинами и изопарафинами. Скорости циклизации и гидрокрекинга, наоборот,

Таблица 3-3. Скорости и тепловые эффекты важнейших реакций реформинга<sup>а</sup>

Реакция	Относительная скорость <sup>б</sup>	Влияние повышения общего давления	Тепловой эффект
Гидрокрекинг	Самая медленная	Скорость увеличивается	Довольно экзотермична
Дегидроциклизация	Медленная	От отсутствия влияния до незначительного уменьшения скорости	Эндотермична
Изомеризация парафинов	Быстрая	Скорость уменьшается	Слабо экзотермична
Изомеризация нафтенов	"	То же	То же
Дегидрогенизация парафинов	Довольно быстрая	Конверсия уменьшается	Эндотермична
Дегидрогенизация нафтенов	Очень быстрая	То же	Очень эндотермична

<sup>а</sup> Частично по данным работы [а].

<sup>б</sup> Относительные скорости приводятся для современных бифункциональных катализаторов.

обычно низки и требуют детального рассмотрения. Важной переменной является парциальное давление водорода, так как от него в значительной степени зависят превращения различных углеводородов в ароматические и скорость гидрокрекинга. Поскольку реакции реформинга, идущие с выделением водорода (особенно ароматизация), преобладают над реакциями, в которых водород поглощается, процесс выгоден с точки зрения получения водорода.

### 3-1.4. КАТАЛИЗАТОРЫ

Для реакций реформинга характерно протекание через ряд элементарных стадий. Например, когда парафин нормального строения превращается в изопарафин, то сначала образуется олефин, который изомеризуется в изоолефин, и из него уже получается изопарафин. В соответствии с этим катализатор осуществляет обе функции — гидрогенизацию — дегидрогенизацию в превращениях парафин — олефин и изомеризацию, которая, как было показано в гл. 1, связана с кислотностью катализатора. До начала 1950-х годов в качестве катализаторов использовали нанесенные на оксид алюминия оксиды хрома или молибдена. При этом на поверхности оксида металла реализовались обе каталитические функции. Разработанные

позже катализаторы реформинга содержат кристаллиты металлов, таких, как Pt, на кислотном носителе, например оксиде алюминия, и две функции реализуются на отдельных фазах. Металл (Pt, Pt - Re или трехкомпонентные металлические сплавы благородных металлов) служит катализатором в реакциях гидрогенизации - дегидрогенизации, а промотированный кислотный оксид алюминия - катализатором изомеризации. Активность нанесенного металла в гидрогенизации - дегидрогенизации и активность оксида алюминия в реакции изомеризации много больше, чем активность ранее применявшихся оксидов металлов в каждой из этих реакций.

Деактивация катализатора при закоксовывании затрагивает как металл, так и носитель, причем носитель в первую очередь. Причина закоксовывания - вторичные реакции углеводородов, особенно олефинов. Деактивация катализатора происходит быстро, если мало парциальное давление водорода и высока температура. Регенерация дезактивированного катализатора осуществляется путем медленного выжигания кокса.

### 3-1.5. УСЛОВИЯ ПЕРЕРАБОТКИ

Если процессы проводятся при относительно высоких давлениях - от 34 до 50 атм, то высокое парциальное давление водорода приводит к большим скоростям гидрокрекинга, умеренным степеням превращения в ароматические углеводороды (табл. 3-3), низким скоростям дезактивации катализатора и малым выходам водорода. Проведение процессов при низких давлениях (от 8,5 до 20,5 атм), напротив, приводит к высоким степеням превращения в реакции гидрокрекинга и высокому выходу водорода; однако в этих условиях катализатор быстро дезактивируется в результате закоксовывания.

Выбор температуры процесса определяется (с учетом преимуществ и недостатков повышения температуры) увеличением каталитической активности, с одной стороны, и увеличением скорости дезактивации катализатора - с другой. Значения температур колеблются от 460 до 525°C и обычно лежат в интервале 482 - 500°C. Если процесс ведется при низких давлениях, то приходится немного повышать температуру по сравнению с другими параметрами. Это делается для оптимизации выхода высокооктановых продуктов. По мере потери активности катализатора приходится постепенно повышать температуру для поддержания постоянного октанового числа продукта.

Объемная скорость лежит в интервале от 0,9 до 5 (чаще всего от 1 до 2) ед. объема жидкости сырья на 1 ед. объема катализатора в час. Выбор таких скоростей является оптимальным по допустимому гидрокрекингу и желаемой дегидроциклизации. Ско-

рость подачи сырья не влияет на выход продуктов реакций ароматизации и изомеризации, поскольку он близок к равновесному даже при высоких объемных скоростях подачи.

Молярное отношение водорода к углеводородам в реакционной смеси лежит в пределах 3 - 10, предпочтительны значения 5 - 8. Высокое молярное отношение водород/углеводороды препятствует ароматизации, увеличивает гидрокрекинг и уменьшает скорость дезактивации катализатора. Высокое значение отношения водород/углеводороды не выгодно, его поддерживают на нижнем пределе, который определяется необходимой степенью гидрокрекинга и максимально допустимой дезактивацией катализатора. Высокие значения этого отношения требуют высокой скорости рециркуляции водорода и соответственно ведут к повышению стоимости процесса.

Продукты прямой перегонки нефти обычно составляют основную часть сырья для реформинга. Сырье со значительной концентрацией непредельных углеводородов следует подвергнуть гидрогенизации перед реформингом, чтобы предотвратить излишнее потребление водорода и чрезмерную дезактивацию катализатора. Содержание примесей, являющихся каталитическими ядами, должно строго контролироваться. Сера отравляет металлический компонент катализатора, ее содержание в сырье, перерабатываемом на новейших катализаторах, не должно превышать  $10^{-4}\%$ . Сырье с более высоким содержанием серы перед реформингом должно быть подвергнуто каталитическому гидрообессериванию (гл. 5). Органические азотсодержащие соединения превращаются в аммиак и отравляют кислотную функцию катализатора реформинга. Их концентрация также должна поддерживаться на уровне ниже  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . Азотсодержащие соединения обычно удаляются на стадии каталитического гидрирования, которое одновременно ведет к гидросульфуриванию. Соединения, содержащие воду и хлор, являются нежелательными компонентами, так как они влияют на кислотность носителя, нарушая таким образом равновесие между протекающими реакциями. Поскольку удалить эти соединения нелегко, их концентрация тщательно контролируется для поддержания необходимой кислотности катализатора. Концентрацию таких металлов, как As, Pb и Cu, следует поддерживать на чрезвычайно низком уровне, поскольку они образуют сплавы с Pt или иным образом дезактивируют его. Сильное отравление катализатора мышьяком наблюдалось при содержании его в сырье в количестве  $3 \cdot 10^{-6}\%$  [5].

### 3-1.6. РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ

Важным требованием при проектировании реакторов реформинга является возможность осуществления контроля и поддержания нужной температуры. Процесс реформинга в целом эндотермичен, а это значит, что температура в реакторе с неподвижным слоем по-

нижается в направлении потока. Понижение температуры ведет к уменьшению скорости реакций, а в случае ароматизации — еще и к уменьшению равновесных степеней превращения. Более того, дегидрогенизация нафтенов, наиболее эндотермическая реакция (табл. 3-3), протекает очень быстро. Следовательно, к реакционной смеси нужно подводить большие количества энергии для поддержания температуры, и делать это нужно вблизи входа в реактор. Поскольку подвод большого количества энергии к большому реактору с плотным слоем катализатора является сложной инженерной проблемой, увеличивают число реакторов, разделяя между ними массу катализатора. Нагрев смеси осуществляется при этом перед каждым из реакторов (рис. 3-3).

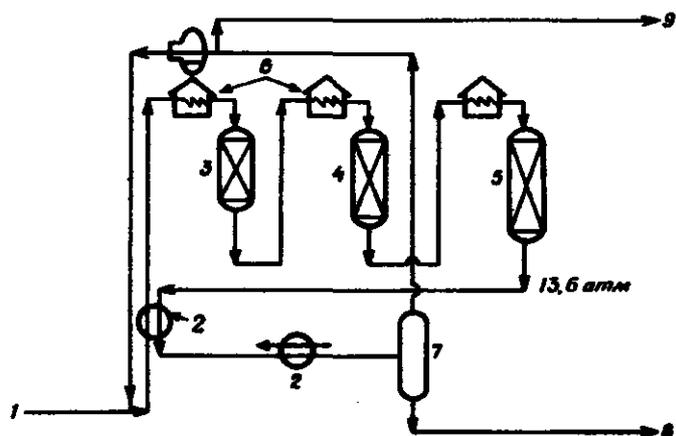


Рис. 3-3. Схема установки для реформинга с тремя реакторами. 1 — нефтя (25000 баррелей в день); 2 — теплообменник; 3, 4, 5 — реакторы; 6 — подогрев сырья; 7 — разделение продуктов (10,2 атм); 8 — на отгонку легких фракций; 9 — инертные газы.

В табл. 3-4 приводятся типичные условия проведения процесса для системы с тремя реакторами. Поскольку реакционная смесь быстро охлаждается вследствие эндотермичности реакции дегидрогенизации, время пребывания смеси и количество катализатора в первом реакторе гораздо меньше, чем в каждом из остальных реакторов (табл. 3-4). Энергетический баланс в значительной мере определяет конструкцию первого реактора. Количество катализатора в этом реакторе обычно составляет 15 — 20% общего количества (табл. 3-4).

Повышение октанового числа в первом реакторе наибольшее из-за образования ароматических углеводородов и изомеризации парафинов. Конструкция третьего реактора предусматривает опти-

Таблица 3-4. Условия для проведения реформинга по схеме с тремя реакторами<sup>а</sup>

	Реактор		
	1	2	3
Температура на входе, °C	502	502	502
Температура на выходе, °C	433	471	496
Падение температуры, °C	69	31	6
Октановое число (F-1) <sup>б</sup>	65,5	79,5	90,0
Прирост октанового числа	27,0	14,0	10,5
Основные реакции	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация, гидрокрекинг, дегидроароматизация	Гидрокрекинг, дегидроароматизация
Объемная скорость подачи сырья (LHSV), ч <sup>-1</sup> на реактор	5,5	2,4	1,7
Количество катализатора от общей его загрузки, %	15	35	50

<sup>а</sup> Таблица составлена по опубликованным данным.

<sup>б</sup> Октановое число сырья — 38,5.

мизацию конверсии, в том числе в медленных реакциях, особенно в реакции дегидроароматизации, и зачастую содержит до половины общего количества катализатора. Изменение температуры в этом реакторе незначительно, поскольку имеет место экзотермический гидрокрекинг. Контролируемый вклад реакции гидрокрекинга необходим для повышения октанового числа за счет крекинга парафинов с длинной цепью и дезалкилирования ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями. Гидрокрекинг, однако, дорог, поскольку он протекает с поглощением водорода. Длительность работы такого типа установки между регенерациями катализатора составляет от 6 до 12 месяцев.

Разработанные за последнее время значительно более стабильные катализаторы (нанесенные платино-режневые и трехкомпонентные сплавы благородных металлов) привлекли внимание к возмож-

нести реформинга при низких давлениях (от 6,8 до 20,5 атм). На рис. 3-4 представлена схема типичной циклической установки реформинга при низком давлении с регенерацией катализатора. Она состоит из трех или четырех реакторов с неподвижным слоем и дополнительного реактора для замены одного из основных, когда катализатор в нем подвергается регенерации. Такая схема позволяет проводить процесс в непрерывном режиме без остановки для регенерации катализатора. Реактор, проработавший дольше других с момента предыдущей регенерации, часто используется в качестве первого, а реактор со свежерегенерированным катализатором — в

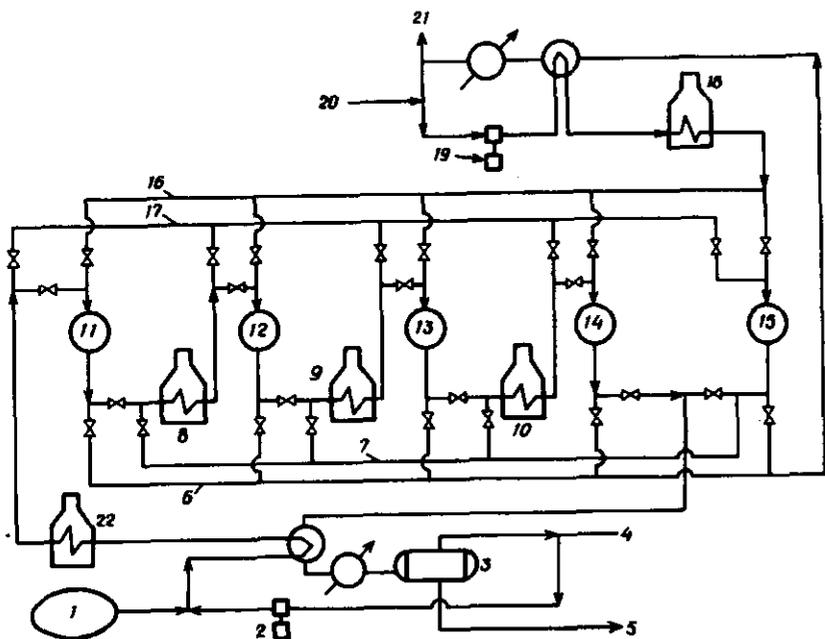


Рис. 3-4. Схема циклической установки для реформинга с регенерацией. Верхний и нижний коллекторы реакторов имеют несколько выводов, так что каждый из реакторов может быть поставлен на регенерацию, в то время как остальные объединены в единую установку, работающую в оптимальном режиме. 1 — сырье; 2 — компрессор рециркулирующего газа; 3 — сепараторный барабан; 4 —  $H_2$  высокой очистки; 5 — реформат к стабилизатору; 6 — нижний коллектор регенерации; 7 — нижний реакционный коллектор; 8 — первый повторный подогрев; 9 — второй повторный подогрев, 10 — третий повторный подогрев, 11 — 14 — реактор; 15 — качающийся реактор; 16 — верхний коллектор регенерации; 17 — верхний реакционный коллектор; 18 — предварительный подогрев топливного газа; 19 — компрессор рециркулирующего топливного газа; 20 — воздух или топочный газ; 21 — избыточный газ; 22 — печь предварительного подогрева.

качестве последнего. В соответствии с этим смесь с наименьшей концентрацией непрореагировавших компонентов контактирует с наиболее активным катализатором. Такая схема приспособлена к работе в жестких условиях при низком давлении, когда катализатор быстро дезактивируется. Регенерация катализатора может проводиться достаточно часто — от одного раза в день до одного раза в неделю.

Регенерация катализатора обычно заключается в выжигании кокса в тщательно контролируемых условиях, для чего используется газовая смесь, содержащая от 0,5 до 1%  $O_2$ . Максимальная температура слоя катализатора при этом не превышает  $450^\circ C$ . Столь тщательное соблюдение условий необходимо для того, чтобы избежать потери активности катализатора, особенно за счет спекания и уменьшения поверхности Pt-компонента.

## 3-2. ХИМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 3-2.1. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

#### 3-2.1.1. Введение

Металлы являются катализаторами большого количества реакций, важнейшими примерами которых служат гидрирование и дегидрирование. Теория катализа металлами должна объяснить ряд основных результатов и ответить на следующие вопросы:

1. Многие твердые тела, не являющиеся металлами, обладают каталитической активностью, однако немногие из них могут быть активными катализаторами в реакциях, катализируемых металлами. Какие свойства металлического состояния обеспечивают уникальное поведение металлических катализаторов?

2. Почти все металлические катализаторы являются переходными металлами. Стало почти аксиоматичным утверждение, что свойства металлических катализаторов связаны с наличием  $d$ -орбиталей. Почему это так?

3. Если переходные металлы расположить в ряд по их каталитической активности, то обычно для каждой реакции будет свой ряд. Общего ряда каталитической активности металлов для всех реакций нет. Что определяет последовательность расположения металлов в этих рядах?

4. Различные металлы часто обладают существенно различной специфичностью в реакциях одного и того же класса реагентов. Почему?

5. Удельная каталитическая активность на единицу поверхности в некоторых реакциях зависит от кристаллографической грани, от размера кристаллита металла (если он нанесен на подложку), от носителя, от методики приготовления. Почему возникают эти различия в активности и почему они зависят от типа реакции?

6. Когда два металла образуют сплав, каталитические свойства последнего могут быть весьма различны и в значительной степени зависеть от состава и от типа реакции. В чем причина этих эффектов?

В следующих разделах предпринята попытка кратко изложить теорию катализа металлами, основанную на простейшей теории металлического состояния и на опытных данных по взаимодействию на металлических поверхностях и по их каталитическим свойствам. Эти теории развиты в значительно большей мере, чем модели, разработанные для неметаллических катализаторов; можно надеяться, что на их основе будет разработан количественный подход к пониманию катализа металлами, хотя они далеки еще от того, чтобы обладать предсказательными возможностями. Наши познания в области катализа металлами быстро развиваются благодаря последним достижениям электронной теории металлов и теории химической связи, усовершенствованию достаточно хорошо развитых экспериментальных методов исследования поверхности металлов.

### 3-2.1.2. Связь в металлах

Для того чтобы понять природу каталитических свойств поверхности металла, необходимо сначала рассмотреть объемные свойства металла и особенно характер связи в кристаллах металла. Можно надеяться, что удовлетворительная модель связи в объеме могла бы послужить основой для описания связи атомов на поверхности металла с такими атомами, как H, C, N и O, взаимодействующими с поверхностью металла в процессе катализа. Поскольку поверхностные атомы металла связаны с его кристаллической решеткой, они часто рассматривались как обладающие свойствами объемных атомов, и взаимодействие с адсорбатами рассматривалось как вторичный эффект.

Однако такого предположения недостаточно, чтобы учесть отличие поверхностных атомов от объемных, поскольку их окружение является промежуточным между окружением свободного атома и атома в объеме кристаллической решетки. Поверхностный атом имеет меньше ближайших соседей, чем атом внутри объема, но больше, чем свободный атом, и поэтому должен отличаться от них электронными свойствами и характером взаимодействия с молекулами адсорбата. Поскольку многие катализаторы содержат очень мелкие кристаллиты или кластеры атомов металла на изолированном металлооксидном носителе, то большая часть атомов металла принадлежит поверхности и тогда объем в обычном понимании этого слова не существует.

Связь в органических соединениях может быть рассчитана количественно, так как число атомов в молекуле обычно невелико,

а каждому атому соответствуют только четыре атомные орбитали: одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали. В случае переходных металлов ситуация более сложная, поскольку в образовании связи могут принимать участие девять атомных орбиталей: одна  $s$ -, три  $p$ - и пять  $d$ -орбиталей, а кристаллы металлов содержат, как правило, большое число атомов. Трактовка этой сложной проблемы возможна с помощью зонной теории, которая адекватно объясняет многие важные объемные свойства металлов.

Рассмотрим набор из  $N$  атомов, отделенных друг от друга расстояниями в несколько сотен ангстрем. Каждый атом может быть описан как дискретная частица со своим собственным набором хорошо образованных атомных орбиталей, описываемым уравнением Шредингера квантовой механики. Если эти атомы приводятся в соприкосновение, образуя кристалл, их атомные орбитали перекрываются и взаимодействуют, и в этом случае должно быть решено уравнение Шредингера для многоатомной системы. Тем не менее, если  $N$  мало и атомы, объединяясь, образуют небольшую молекулу, то для нахождения решения может быть использована теория молекулярных орбиталей. В случае переходных металлов, если  $N$  очень мало, может образоваться небольшой кластер и решение также может быть получено с помощью теории молекулярных орбиталей. Когда  $N$  велико, задача становится неразрешимой, однако можно ее упростить, если не принимать во внимание поверхностные свойства и рассматривать кристалл как регулярную кристаллическую решетку атомов.

Как показывает решение упрощенной задачи, все  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбитали обладают энергией, которая находится в определенных соответствующих областях, и эти энергетические области составляют около нескольких электронвольт. Каждая орбиталь имеет свой собственный энергетический уровень в пределах этой области, и, так как всего имеется  $N$  орбиталей, где  $N$  очень велико, энергетические уровни так близко примыкают друг к другу, что образуют почти непрерывную зону. Этот результат представлен на рис. 3-5 для случая, когда  $N$  орбиталей образуют так называемую энергетическую зону. Заполнение энергетических уровней обычно рассматривают начиная с самого нижнего, причем спаренные по спину электроны "добавляют" до тех пор, пока не будут учтены все электроны. Уровень Ферми определяют как высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) или энергетический уровень, ниже которого все электронные энергетические уровни заполнены и выше которого все энергетические уровни свободны.

Согласно модели энергетической зоны, все электроны в кристалле полностью делокализованы. Тот факт, что различие в энергии между ВЗМО и низшей вакантной молекулярной орбиталью (НВМО) очень мало, означает, что может легко осуществляться

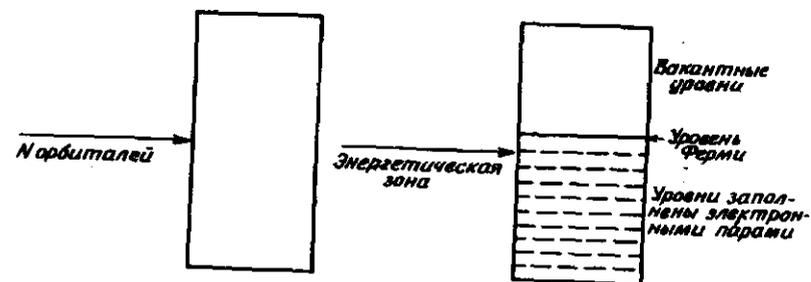


Рис. 3-5. Образование энергетической зоны при сочетании орбиталей и размещение в этой зоне электронных пар.

переход электронов с заполненного уровня, лежащего ниже уровня Ферми, на незаполненный уровень, лежащий выше уровня Ферми, благодаря чему даже в слабых электрических полях обнаруживается хорошая электропроводность. Модель энергетической зоны объясняет многие физические свойства металлов, однако предположение о полной делокализации электронов приводит к ряду затруднений, которые обсуждаются ниже.

Взаимодействие между  $s$ -орбиталями является относительно сильным, и ширина  $s$ -зоны обычно довольно велика,  $\sim 20$  эВ. Взаимодействие между  $p$ -орбиталями и между  $d$ -орбиталями, как правило, слабее, и эти полосы обычно более узкие,  $\sim 4$  эВ. Поскольку  $s$ -зоне соответствует сравнительно мало электронов, энергетические уровни в ней распределены с более широкими интервалами, чем в  $d$ -зоне, где большое число электронов заключено в узкой полосе. Значительная ширина  $s$ -зоны подразумевает, что она часто перекрывает  $d$ -зону.

В периодической системе элементов энергия ионизации в ряду увеличивается слева направо, что указывает на понижение уровня Ферми в этом направлении. Изменяется также относительное положение  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -зон. У элемента с левого края  $s$ -зона самая низкая, а  $d$ -зона наиболее высокая. У крайнего правого элемента  $d$ -зона низка и перекрывается с  $s$ -зоной, а  $p$ -зона наиболее высока. На рис. 3-6 показано положение  $d$ - и  $p$ -зон относительно  $s$ -зоны для трех положений элементов в ряду периодической системы.

На рис. 3-7 показана плотность энергетических уровней (плотность состояний)  $s$ - и  $d$ -зон для таких металлов, как Ni и Cu.  $d$ -Зона перекрывается с  $s$ -зоной; она узкая имеет более высокую плотность состояний, чем  $s$ -зона. На рис. 3-7, а некоторые энергетические уровни  $d$ -зоны остаются незаполненными. Эти пустые уровни относят к так называемым дыркам в  $d$ -зоне. На рис. 3-7, б  $d$ -зона полностью заполнена и самые высокие заня-

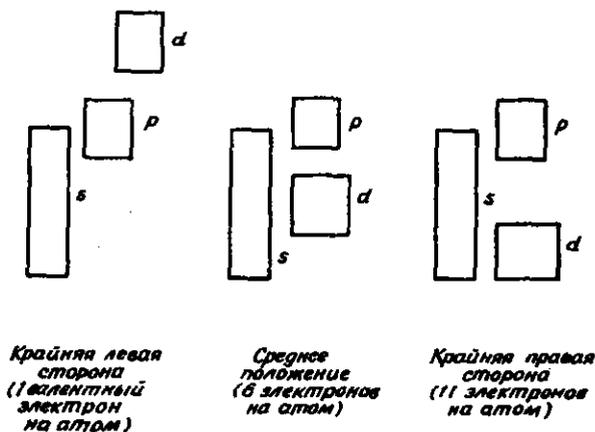


Рис. 3-6. Относительное положение  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -зон в периоде периодической таблицы.

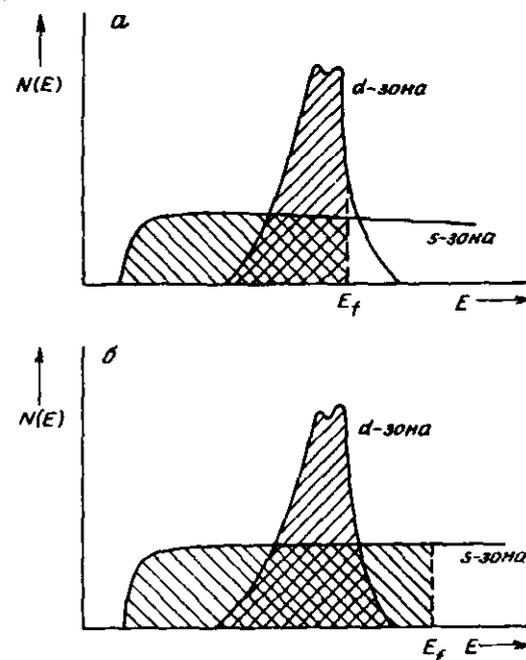


Рис. 3-7. Изображение  $s$ - и  $d$ -зон, показывающие две различные степени заполнения, а — картина, типичная для Ni; б — для Cu.

тые уровни энергии относятся к  $s$ -типу. Современное аналитическое оборудование позволяет измерить плотность состояний  $N(E)$ , так что влияние изменений в системе на электронные свойства может быть измерено.

В периодической системе степень заселенности зон электронами изменяется в ряду в соответствии с изменением общего числа электронов и относительного положения зон. Анализируя данный ряд элементов слева направо, можно обнаружить, что электроны заполняют орбитали в энергетических зонах, начиная с самой нижней. Например, зоны могут быть заполнены следующим образом: электроны размещаются на орбиталях по одному на каждой до тех пор, пока все орбитали не будут заполнены, причем все спины параллельны; затем добавляются оставшиеся электроны, каждый со спином, антипараллельным спину того электрона, который уже присутствует. Альтернативой этому может быть такое заполнение орбиталей, при котором электронные пары занимают самую низкую из свободных орбиталей, причем спины каждой пары антипараллельны. Если электроны размещаются вторым способом, то порядок заполнения трех полос одного, шести и одиннадцати электронов такой, как представлено на рис. 3-6. В этом случае у элементов, стоящих в левой стороне ряда периодической системы, заполняется только  $s$ -зона, у элементов, расположенных в середине ряда, частично заполняются  $s$ - и  $d$ -зоны, а у стоящих справа элементов  $d$ -зона заполняется полностью и  $s$ -зона — частично.

Когда какая-либо зона, например  $d$ , полностью заполнена, она не может давать вклад в образование связи. Следовательно, максимальное связывание осуществлялось бы в том случае, если бы на атом приходилось шесть электронов, из которых один занимал одну  $s$ -зону, а пять других — связывающие  $d$ -орбитали. Если добавлено больше электронов, то орбитали оказываются занятыми спин-спаренными электронами и не участвуют в образовании связи. Следовательно, максимальная энергия связи в решетке и максимальная теплота сублимации ожидаются в том случае, когда на один атом приходится шесть электронов. Это предположение подтверждается данными, приведенными на рис. 3-8; характер зависимости наиболее близко следует предполагаемому для последнего ряда переходных металлов. В первом ряду имеется минимум, который указывает на изменение порядка заполнения орбиталей. Появление для двух рядов вторичного максимума происходит, вероятно, вследствие перекрытия  $s$ - и  $p$ -зон (рис. 3-6), приводящего к увеличению числа связей.

В металлической фазе атомы плотно упакованы; они образуют кубическую гексагональную плотную или объемноцентрированную упаковку. Каждый атом металла имеет 12 ближайших соседей.

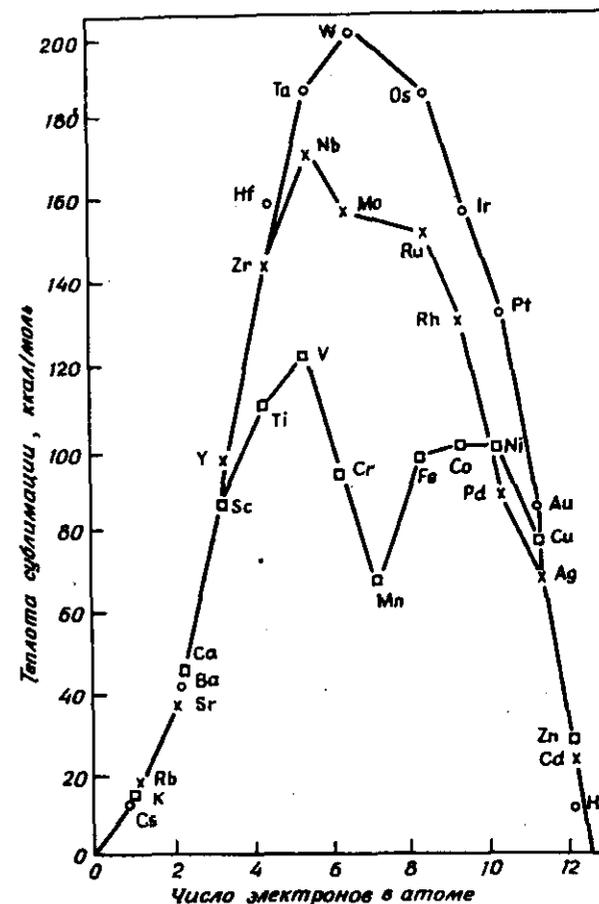


Рис. 3-8. Корреляция силы связи с числом электронов в атоме металла.

Исключение составляет объемноцентрированная решетка, в случае которой невозможно иметь фиксированный комплект обычных ковалентных связей между всеми соседними парами атомов металла, поскольку для этого не имеется ни достаточного количества атомных орбиталей, ни достаточного числа электронов. Согласно зонной теории, все валентные электроны в пределах решетки распределены равномерно в зоне; были также предприняты попытки привлечь концепцию резонансного связывания электронными парами (теория валентных связей) всех пар атомов включительно. Например, в случае вольфрама предполагается резонансное взаимодействие шести связей, приходящихся на атом, с 12 ближайшими

соседями, т.е. на каждую пару приходится половина связи. Следовательно, в вольфраме, имеющем высокую теплоту сублимации, энергия каждой связи составляет только 32 ккал/моль; это примерно половина энергии С—С-связи в алмазе, где каждый атом углерода имеет только четыре ближайших соседа.

Полинг [7] попытался объяснить перекрывание полос на основе резонанса между системами с различной гибридизацией, предусматривая для каждого атома металла  $dsp$ -гибридизованные орбитали, которые перекрываются с образованием металлических связей. На основании приведенных выше аргументов следует предположить, что медь, имеющая электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^1$ , должна иметь только один  $s$ -электрон, участвующий в образовании связи. Однако энергия сублимации  $Cu$  более чем в 4 раза превышает энергию сублимации цезия и рубидия, каждый из которых имеет только по одному связывающему электрону (рис. 3-8). Эмпирическая корреляция [7] между числом электронов, участвующих в образовании связи, и длиной связи указывает на то, что из  $5d$ -электронов  $Cu$  2,44 вовлечено в образование связи. Если в образовании связи вносят свой вклад возбужденные состояния, такие, как  $(d^6)dd\ s\ pp$  или  $(d^4)ddd\ s\ ppp$  (в скобки заключены символы электронов  $d$ -орбиталей, остающиеся на несвязывающих атомных орбиталях), то число электронов на орбиталях, связывающих металл — металл, становится больше, а связи прочнее. Если возможна гибридизация между возбужденными состояниями, то, например, для  $Cu$ , где гибридизация соответствует промежуточному случаю, это дополнительное связывание могло бы объяснить наблюдаемую прочность связи.

Поскольку одна структура вносит больший вклад  $d$ -орбиталей в  $dsp$ -гибридизацию, чем другая, фактическая резонансная связь может быть представлена вкладом  $d$ -орбиталей или процентом  $d$ -характера в  $dsp$ -гибридизацию. Полинг дал значения этого процента для каждого переходного элемента, оценив их на основании прочности связей металл — металл. Концепция Полинга важна для последующего обсуждения, поскольку она дает один из параметров, который используется в корреляции каталитической активности с физическими свойствами переходных металлов.

Относительный вклад  $d$ - и  $s$ -орбиталей изменяется при переходе слева направо в ряду периодической таблицы; он вначале увеличивается, затем уменьшается. Теории резонанса, зонная теория и концепция процента  $d$ -характера по Полингу представляют различные способы объяснения этого общего явления.

Оказывается, что в  $10$ -электронных системах ( $Ni$ ,  $Pd$  и  $Pt$ )  $d$ -зоны полностью заполнены. Однако так как электрон смещается из  $d$ - к  $s$ -зоне (рис. 3-9), то  $d$ -зона заполнена не полностью. Поэтому ссылаются на дырки в  $d$ -зоне, т.е. предполагают, что

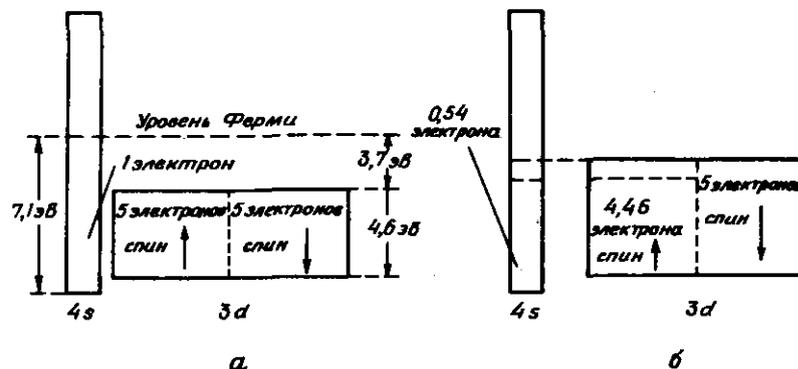


Рис. 3-9. Схематическое изображение электронных структур  $Cu$  (а) и  $Ni$  (б).

все же на каждый атом приходится дефицит электронов в  $d$ -зоне атома. Для ферромагнитных металлов число дырок в  $d$ -зоне можно измерить количественно.  $Fe$ ,  $Co$  и  $Ni$  обладают постоянным магнитным моментом, характеризующим их структуру. Каждый атом имеет магнитный момент, равный векторной сумме спинов его электронов. Векторная сумма этих магнитных моментов кристалла равна ферромагнитному моменту кристалла, т.е. магнитный момент равен числу атомов в кристалле, умноженному на векторную сумму спинов электрона в атоме. Магнитный момент измеряется намагниченностью, приходящейся на единицу объема твердого тела.

Обычно предполагают, что, поскольку  $s$ -зона имеет большую ширину и меньшее число электронов, энергетические уровни размещены на расстоянии, достаточном для спаривания спинов электронов. Благодаря сближению энергетических уровней в  $d$ -зоне электроны могут оставаться неспаренными, и обуславливают возникновение магнитного момента, как показано на рис. 3-9 для  $Cu$  и  $Ni$ . В случае  $Cu$   $d$ -зона расположена достаточно низко, для того чтобы быть заполненной полностью, и медь не обнаруживает магнитного момента. Измеряемый магнитный момент  $Ni$  составляет 0,6 на атом. Эта величина (с учетом поправки на вклад орбитального движения электронов в магнитный момент) указывает на дефицит 0,54 электрона на атом в  $3d$ -зоне. Для того чтобы получить формально число электронов в случае  $Ni$ , мы можем "удалить" один электрон меди. Но тогда мы имеем "протекание" в среднем 0,54 электрона из  $3d$ -зоны в  $4s$ -зону, в результате чего общий магнитный момент составит около 0,6. Совпадение между наблюдаемой на опыте величиной и рассчитанной по перераспределению электронов подтверждает зонную модель.

Изменения в электронных свойствах, наблюдаемые в периодической системе при переходе от одного элемента к другому, отно-

сительно велики. Однако зонная модель предполагает, что электронные свойства данного металла можно изменять непрерывно путем образования сплавов, так как при изменении состава сплава дополнительные электроны могут вводиться в зонную структуру металла постепенно. Например, добавление меди к никелю должно постепенно повышать среднее число электронов на атом никеля, при этом вакансии в  $d$ -зоне должны постепенно заполняться. Подтверждением такого изменения могло бы служить постепенное изменение ферромагнитных свойств, что указывало бы на заполнение дырок в  $d$ -зоне. В действительности при образовании сплавов дело обстоит сложнее, чем описано выше, однако факт заключается в том, что при образовании сплавов Ni с Cu не наблюдается никакой потери в числе дырок  $d$ -зоны. Подробнее это будет рассмотрено позже.

Этим заканчивается наше обсуждение простой зонной модели применительно к объему металлов. Далее мы рассмотрим поверхности, взаимодействие с которыми существенно для катализа. Поверхность обладает граничными свойствами, что не учитывалось в рассмотренных выше моделях твердых тел. В центре внимания последующего обсуждения будут находиться явления хемосорбции и образования связи между атомами поверхности и адсорбата.

Поверхностные атомы служат границей объемной структуры, каждый из них имеет меньшее число ближайших соседей и находится в асимметричном окружении. Наличие поверхности приводит к возмущению периодического потенциала, существующего в бесконечном объеме твердого тела, что приводит к решениям волнового уравнения, которые не существуют для бесконечной периодической решетки [8]. Использование соответствующих граничных условий приводит к решениям, которые предсказывают электронные состояния, локализованные на поверхности и имеющие энергетические уровни, несколько более высокие, чем в объеме. Согласно этой схеме, возникает диполь с положительным зарядом, находящимся на поверхности металла.

Гримли [9] предположил, что поверхностные орбитали локализованы в верхней части энергетических зон. Тогда заполнение зон сопровождается заполнением поверхностных орбиталей, но так как их энергетические уровни относительно высоки, то поверхностные орбитали заполняются после того, как заполняется зона. Начиная с момента, при котором поверхностные орбитали начинают принимать по одному электрону, и до момента, когда они содержат электронные пары, они подобны "свободным валентностям" и должны быть весьма реакционноспособными. Когда поверхностные орбитали заняты электронными парами при высоких степенях заполнения зоны, они снова должны стать менее реакционноспособными. Энергия взаимодействия отдельной занятой поверхностной орбитали

с молекулярной орбиталью приближающейся частицы зависит от относительного положения энергетических уровней поверхностной и молекулярной орбиталей. На основе этой модели нельзя сделать количественных предсказаний, хотя такая модель предполагает, что должен существовать максимум в прочности связи между поверхностными атомами и данным адсорбатом и что в каждом ряду периодической таблицы слева направо характер взаимодействия должен быть аналогичным. Количественное квантовомеханическое приближение к этим идеям рассмотрено в следующем разделе.

### 3.2.1.3. Образование связи с поверхностью металлов

Энергии связей с поверхностью были определены по теплотам адсорбции газов на поверхности металлов. Однако при интерпретации этих данных возникли затруднения, связанные с тем, что теплота адсорбции обычно понижается с увеличением количества адсорбированного газа. Изменение теплоты адсорбции объясняют как свидетельство неоднородности поверхности и соответственно различия в прочности связей с адсорбционными центрами разного типа. Предполагают также, что взаимное отталкивание адсорбированных частиц понижает наблюдаемую теплоту адсорбции по мере увеличения степени заполнения. Альтернативным этому является предположение, что адсорбция на одном центре действует на объем таким образом, что теплота адсорбции на соседних центрах понижается. Недавно в случае монокристаллов было показано, что на каждой грани кристалла имеется несколько различных центров адсорбции и эти типы центров заполняются один за другим в порядке понижения теплоты адсорбции, причем теплота адсорбции не зависит от степени заполнения центров определенного типа [10]. Отсюда следует, что наиболее вероятным объяснением понижения теплоты адсорбции с увеличением степени заполнения является неоднородность поверхности.

Если прочность связи с поверхностью оценивать по теплотам адсорбции при низких степенях заполнения, то значения теплот адсорбции понижаются вдоль рядов периодической таблицы слева направо. Это обобщение справедливо для широкого набора газов, адсорбированных на переходных металлах всех трех рядов (см. рис. 3-10) [11, 12].

Если прочность связи с поверхностью, определенная по теплотам адсорбции при низких степенях заполнения, сравнить с прочностью связи в объеме соединений, образованных из металла и адсорбата, то наблюдается линейная корреляция. Такая корреляция показана на рис. 3-11 для  $O_2$ , адсорбированного на переходных металлах. Корреляционным параметром служит теплота образования "самого стабильного" оксида металла на 1 моль кислорода

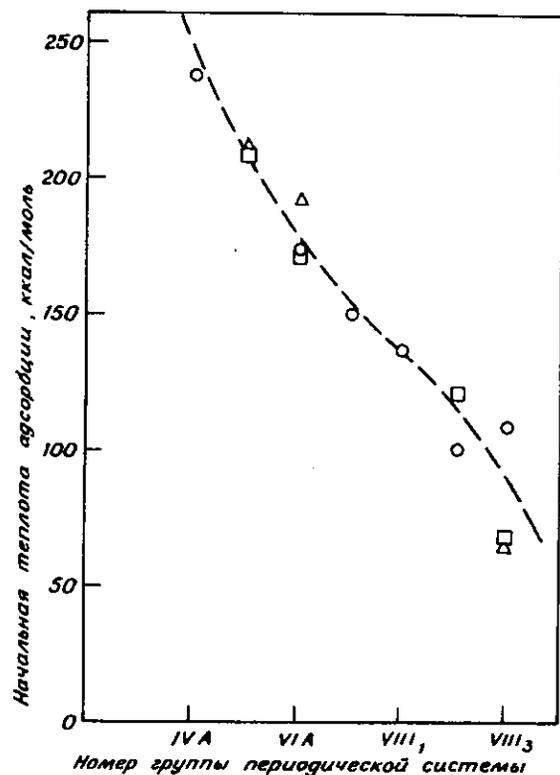


Рис. 3-10. Периодическое изменение начальной теплоты адсорбции кислорода на напыленных металлических пленках [11]. O элементы первого переходного периода; □ элементы второго переходного периода; Δ элементы третьего переходного периода.

[11]. Корреляция такого типа предложена Захтлером и сотр. [13]; она известна как корреляция Захтлера - Фаренфорта.

Танака и Тамару [14] применили несколько отличную корреляцию, строя зависимость теплоты адсорбции, приходящейся на 1 моль адсорбированного  $O_2$ , от теплоты образования высшего оксида, приходящейся на атом металла в оксиде, где "высший" означает наиболее высокое валентное состояние иона переходного металла. Верхняя кривая на рис. 3-12 показывает, что данная корреляция, по-видимому, лучше по сравнению с корреляцией Захтлера - Фаренфорта. Обе эти корреляции приводят к выводу, что когда кислород адсорбируется на поверхности металла, то образуется связь, аналогичная связи, образующейся в объеме оксида, т.е. предполагается образование *поверхностного соединения*, а именно поверхностного оксида металла.

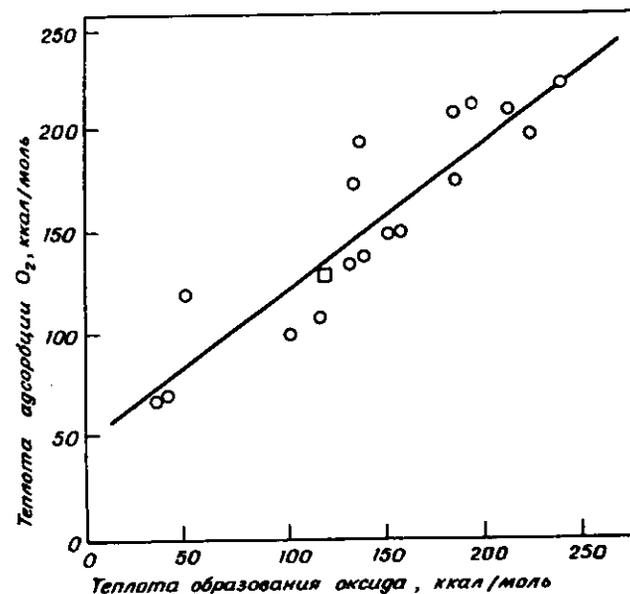


Рис. 3-11. Корреляция между начальной теплотой адсорбции кислорода на напыленных металлических пленках и теплотой образования наиболее устойчивых оксидов при 25°C [11]. Квадратные точки для азот-танталовой системы.

Как видно из рис. 3-12, теплоты адсорбции  $C_2H_4$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  и  $H_2$  изменяются аналогичным образом. Этот результат можно понять по аналогии с данными, согласно которым теплоты образования соединений  $M_nL_m$  (где L - лиганд), например нитридов (рис. 3-13), обычно линейно коррелируют с теплотами образования соответствующих оксидов. Таким образом, если теплота адсорбции газа на металле коррелирует с теплотой образования его соединения, как это обычно наблюдается, то теплота адсорбции этого газа на ряде металлов коррелирует с теплотой образования оксидов металлов (рис. 3-12).

Из этих результатов следует, что связи, образующиеся в результате адсорбции газа на поверхности металла, часто подобны связям, образующимся между металлом и молекулами газа при образовании трехмерного "объемного" соединения, включающего эти две частицы; адсорбцию можно представить как процесс, включающий образование двумерного "поверхностного" соединения. Идея о "поверхностном" соединении оказалась особенно полезной для понимания каталитической активности; она нашла подтверждение при сравнении поверхности металлов с комплексами, содержащими один атом металла (подобных тем, что обсуждались в гл. 2).

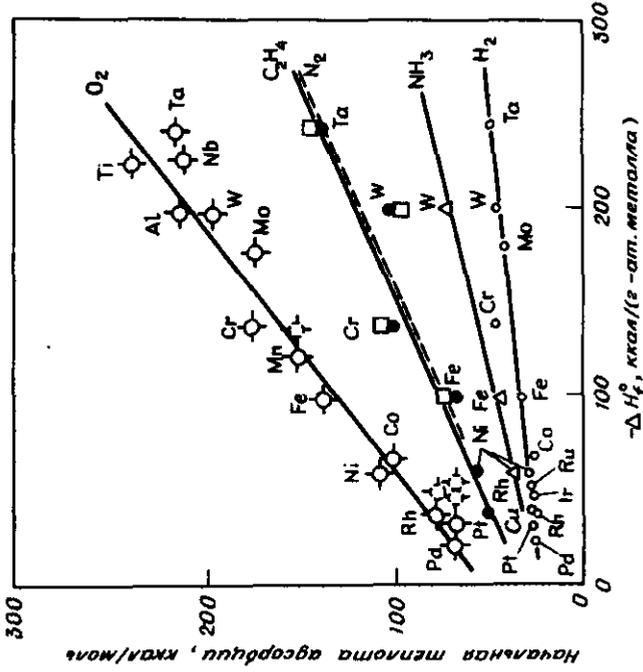


Рис. 3-12. Корреляция между теплотой адсорбции  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $NH_3$  и  $H_2$  на соответствующем восстановленном металле (когда степень покрытия приближается к нулю) и теплотой образования высшего оксида металла в расчете на 1 атом металла [14]. [Copyright by Academic Press.]

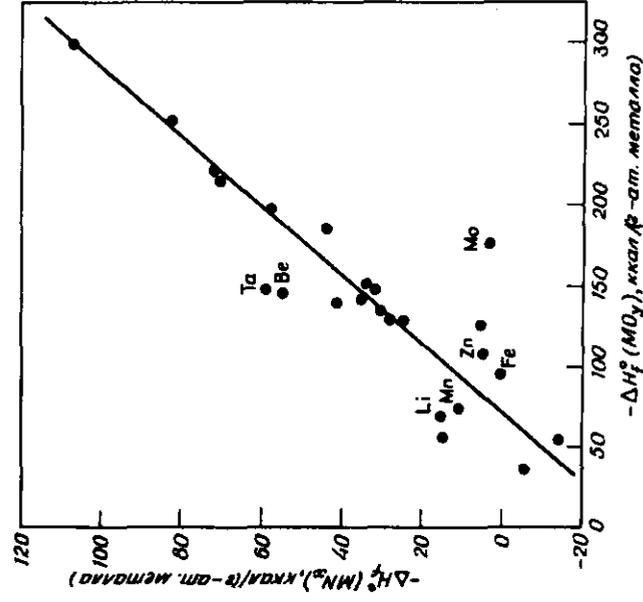
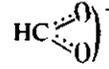


Рис. 3-13. Корреляция между теплотой образования высшего стабильного нитрида и высшего стабильного оксида.

Энергии связи металл – водород, полученные из данных по адсорбции на чистой металлической поверхности или по присоединению водорода к комплексу металла, близки и лишь незначительно зависят от *d*-электронных свойств металла [15]: энергия связи металл – водород составляет около 65 ккал/моль для Ir, Rh, Ru, Pt и Pd, 63,6 ккал/моль для Co и 67 ккал/моль для Ni. Она составляет 63 – 64 ккал/моль для некоторых комплексов Ir и около 57 ккал/моль для некоторых комплексов Co. Соответственно частота колебаний связи металл – водород почти не зависит от того, находится ли атом металла на поверхности или входит в состав комплекса с одним атомом металла [15]. Изучение взаимодействия CO с металлами подтвердило предыдущую идею, но в то же время указало на некоторые различия, которые обсуждаются ниже [16].

Поверхностные формы, образующиеся при взаимодействии газа с поверхностью металла, часто дают спектры, аналогичные спектрам соответствующих "объемных" соединений [17, 18]. Например адсорбция муравьиной кислоты на металлах приводит к образованию структур, ИК-спектры которых подобны спектрам соответствующих формиатов металла [19]; обе связи между C и O эквивалентны, как в



Считают даже, что поверхностные атомы Ni покидают свои обычные места, чтобы образовать поверхностные двумерные фазы [20].

Измерение магнитной восприимчивости нанесенного Ni, имеющего размеры кристаллитов меньше 40 Å (так что достаточно большая часть атомов Ni находится на поверхности кристаллитов), показало уменьшение ферромагнетизма при адсорбции газа. Это уменьшение непосредственно связано с количеством адсорбированного газа [21]. Полученные результаты показывают, что адсорбция газа на поверхностном атоме металла полностью выводит его из кооперативного ферромагнитного взаимодействия с объемом. На этом основании предполагают, что адсорбция отделяет поверхностный атом металла, по крайней мере частично, от зонной структуры объема металла. Это предположение подтверждается тем, что проводимость тонких ( $\sim 10^3$  Å) пленок металла заметно понижается при хемосорбции газов. Это снижение совпадает с тем, которое можно предсказать, если предположить, что хемосорбция препятствует участию поверхностного слоя атомов металла в объемной электропроводности [20].

Эмиссионная спектроскопия вторичных ионов (в которой поверхностные атомы или поверхностные комплексы из нескольких атомов выбиваются бомбардировкой поверхности ионами аргона высо-

кой энергии) также показывает, что поверхностные атомы металла при хемосорбции газа в значительной степени отделяются от металлической решетки. Скорости эмиссии вторичных ионов (ионов металла) довольно низки в случае чистой поверхности металла, но увеличиваются на несколько порядков при хемосорбции газа на поверхности. Из этого следует, что хемосорбция приводит к значительному понижению прочности связи поверхностных атомов металла с металлической решеткой. Анализ поверхностей, например, методами дифракции медленных электронов и полевой эмиссии позволил предположить, что во многих случаях хемосорбция вызывает полную перестройку поверхностного слоя (коррозионная хемосорбция) с образованием поверхностного соединения [20, 22].

Совокупность этих результатов указывает на то, что хемосорбция может часто рассматриваться как образование поверхностного соединения. Необходимыми условиями образования поверхностного соединения являются уменьшение прочности связи атомов металла с соседними атомами металла и уменьшение вклада электронов поверхностного атома металла в зонную структуру объема металла, т.е. частичная релокализация электронов на связывающих орбиталях поверхностного атома металла. Прочность связывания в поверхностном соединении определяется, вероятно, степенью релокализации электронов на поверхностном атоме металла. В случае прочного связывания, например при коррозионной хемосорбции, имеет место почти полная локализация электронов на поверхностном атоме металла, и, по-видимому, вклад поверхностного атома металла в зонную структуру объема металла весьма невелик, т.е. все электроны локализованы на орбиталях, связывающих с атомом (атомами) адсорбата, участвующего в образовании поверхностного соединения, и с соседними атомами металла, непосредственно связанными с данным.

### 3-2.1.4. Реакции хемосорбированных частиц

Рассмотрим такую простую реакцию, как разложение муравьиной кислоты, катализируемую различными металлами [19]:



Муравьиная кислота быстро адсорбируется на поверхности большинства металлов, и, как упоминалось выше, данные инфракрасной спектроскопии показали, что муравьиная кислота в адсорбированном состоянии напоминает поверхностный формиат металла. Суммарная реакция включает поэтому образование поверхностного интермедиата и его последующее разложение на металл,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Поскольку эти частицы подобны формиату металла, который разлагается, то можно ожидать, что каталитическая активность будет связана со стабильностью формиата металла. Если формиат

металла малоустойчив, как, например, в случае формиатов серебра и золота, когда поверхностный формиат металла даже не может образоваться в заметной концентрации, то соответственно и каталитическая активность будет низкой. С другой стороны, если стабильность поверхностного формиата металла слишком высока, можно ожидать, что разложение будет медленным и будет низкой каталитическая активность данного металла; поверхность может быть практически заблокирована слоем устойчивого формиата металла. Отсюда следует, что наиболее активными катализаторами должны быть те, которые имеют оптимально связанные поверхностные частицы, а следовательно, промежуточную теплоту образования или устойчивость формиата металла.

Вышеприведенный аргумент является по существу изложением известного с 1911 г. принципа Сабатье [23, 23а], о котором уже упоминалось в несколько иной форме в гл. 2. Чтобы проверить принцип Сабатье, построена зависимость каталитической активности металлов в разложении муравьиной кислоты как функция теплоты образования соответствующих формиатов металлов (рис. 3-14). Максимум на кривой (называемой вулканообразной кривой Баландина) подтверждает этот принцип.

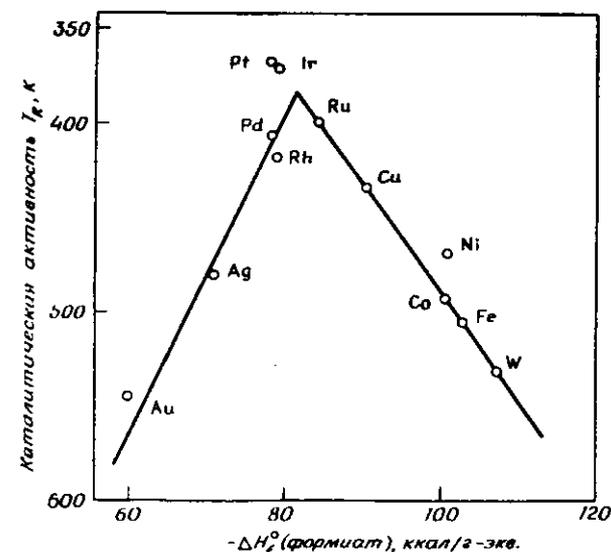


Рис. 3-14. Зависимость каталитической активности металлов в разложении муравьиной кислоты от теплоты образования формиата металла.  $T_R$  — активность, данная как температура, которая требуется для достижения 50% конверсии при прочих равных условиях.

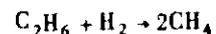
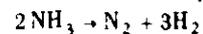
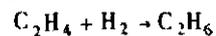
Если данные рис. 3-14 сопоставить с теплотой образования высшего оксида, приходящейся на атом металла (кривая Танака – Тамару), то получится рис. 3-15, а, а если сопоставить их с теплотой образования наиболее устойчивого оксида, приходящейся на 1 моль кислорода (кривая Захтлера – Фаренфорта), то получится рис. 3-15, б. Оба рисунка похожи, и оба служат подтверждением принципа Сабатье для разложения муравьиной кислоты.

Представления, изложенные выше, мы поясняли на примере разложения муравьиной кислоты; такой же рациональный подход можно применить к более сложным реакциям, если предположить, что любая каталитическая реакция протекает на поверхности через ряд элементарных стадий:



где R – реагент(ы); R<sub>i</sub> – промежуточные соединения, образующиеся в ходе реакции на поверхности; P – продукты. Общая скорость реакции определяется скоростью превращения наиболее устойчивого поверхностного промежуточного соединения [24]. Состав таких интермедиатов обычно не известен, но можно постулировать, что устойчивость возможных интермедиатов линейно связана с теплотами образования соответствующих “объемных” оксидов металлов, которые известны для многих примеров. Если постулат справедлив, то следует ожидать (как предполагал Баландин [25, 26]), что для любой реакции должна быть вулканообразная кривая, полученная из кривых наблюдаемой относительной активности металлов, отнесенной к теплотам образования соответствующих оксидов металлов. Отсутствие точного знания природы наиболее устойчивого интермедиата препятствует предсказанию a priori положения вершины вулканообразной кривой.

Чтобы проверить справедливость предположения Баландина, ниже мы приводим данные для трех дополнительных реакций. Поскольку не ясно, какая из корреляций (Танака – Тамару или Захтлера – Фаренфорта) более подходяща, приведены обе. Относительные скорости трех реакций



представлены на рис. 3-16 согласно корреляции Танака – Тамару и на рис. 3-17 согласно Захтлеру – Фаренфорту. Корреляция Танака – Тамару более удовлетворительна, хотя она показывает

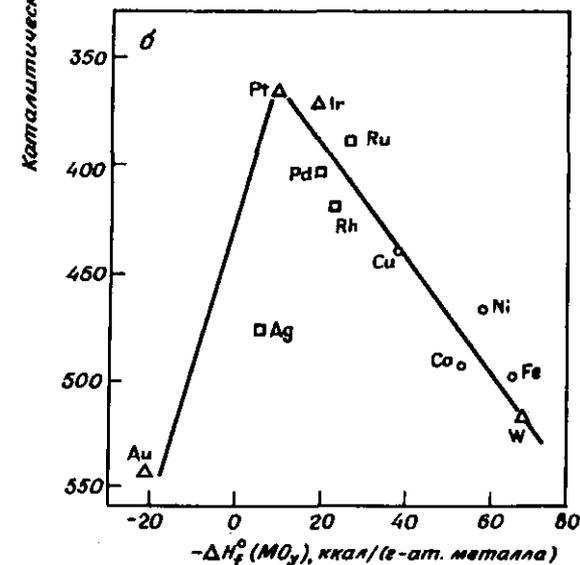
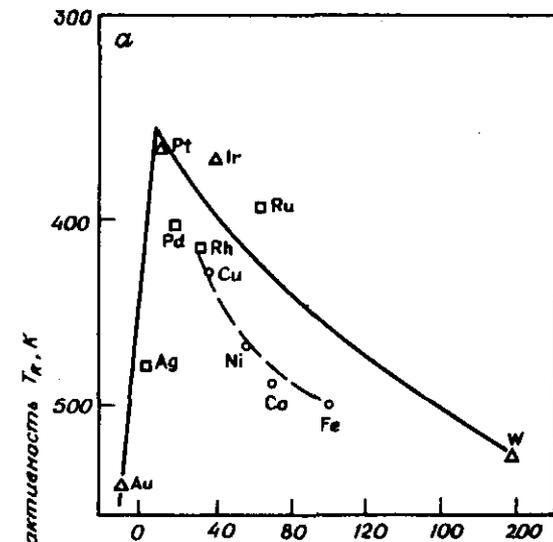


Рис. 3-15. Каталитическая активность металлов в разложении муравьиной кислоты по Танака – Тамару (а) и Захтлеру – Фаренфорту (б). Параметр Танака – Тамару определялся как теплота образования высшего устойчивого оксида на 1 моль металла. Параметр Захтлера – Фаренфорта определялся как теплота образования наиболее устойчивого оксида металла на 1 моль кислорода.

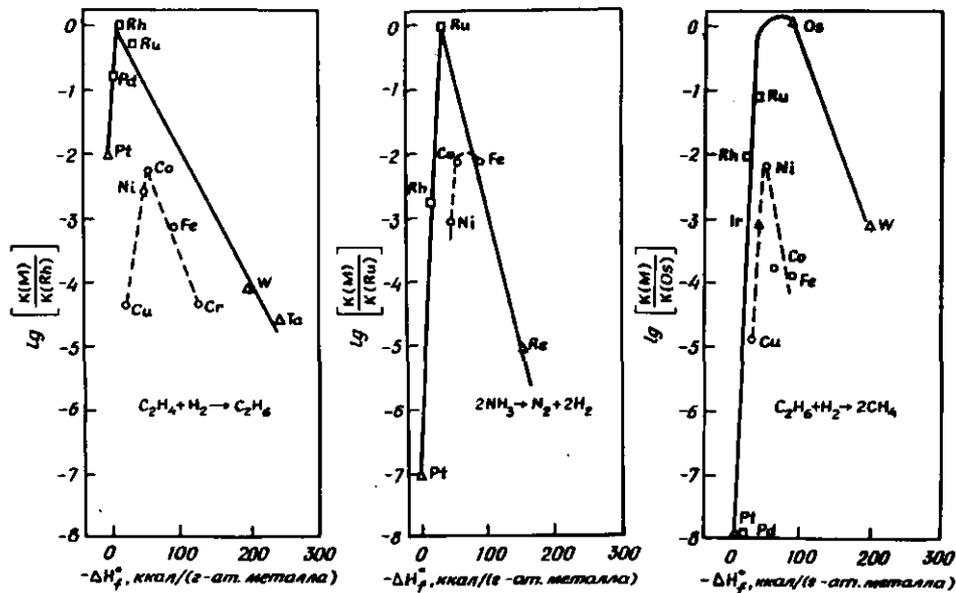


Рис. 3-16. Корреляция каталитической активности металлов согласно Танака – Тамару.

различие между первым, вторым и третьим рядами переходных металлов. Такое различие отсутствует в корреляции их теплот адсорбции кислорода. Однако переходные металлы первого ряда отличаются по теплотам сублимации (рис. 3-8) и обладают ферромагнетизмом, так что различие в каталитических свойствах, вероятно, не следует считать неожиданным; его можно объяснить, предположив, что 1) термодинамическая стабильность аналогична для всех рядов, но что 2) реакции, приводящие к образованию и дальнейшему превращению наиболее устойчивого интермедиата (включая стадии адсорбции и десорбции), являются более медленными (или что побочные реакции играют различную роль в случае первого переходного ряда). Кривые, соответствующие корреляции Захтлера – Фаренфорта, не дают различия между рядами периодической таблицы, но они показывают несколько худшее соответствие.

Эмпирические корреляции в общем удовлетворительны, но они затрагивают некоторые моменты, требующие дальнейшего рассмотрения. Во-первых, это связь между термодинамическими параметрами, такими, как теплоты адсорбции и теплоты образования; сами по себе они важны, но не являются необходимыми для установления кинетики, хотя соотношения Поляни между энергиями

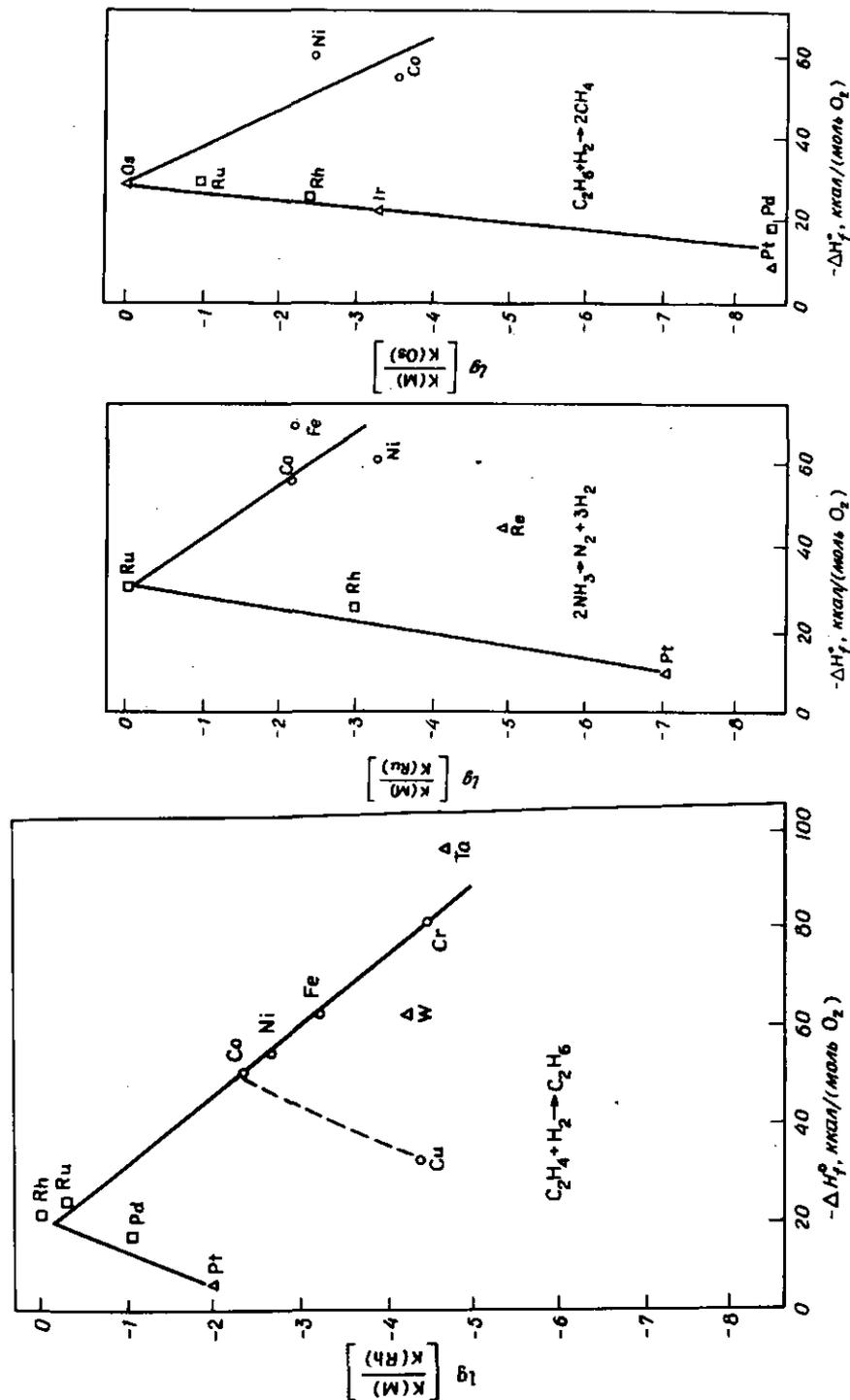


Рис. 3-17. Корреляция каталитической активности металлов согласно Захтлеру – Фаренфорту.

активации и теплотами реакции предполагают, что они могут быть важны [24]. Соотношения Поляни справедливы для некоторых гомогенных реакций в растворе, но они не применялись для энергий активации и скоростей реакций с участием переходных металлов. Во-вторых, при обсуждении разложения муравьиной кислоты предполагалось, что на правой ветви вулcanoобразной кривой скорость ниже, потому что поверхность покрывается соединением с повышенной устойчивостью и стадией, определяющей скорость, является разложение этого устойчивого поверхностного соединения. Это действительно так, что и показывает нижняя кривая на рис. 3-18: имеется низкая энергия активации, связанная со стадией адсорбции, но поверхностное соединение очень устойчиво; скорость его разложения определяет общую скорость реакции. На левой (возрастающей) ветви вулcanoобразной кривой, как было доказано, скорость ниже, потому что низка устойчивость поверхностного соединения. Это значит, что его количество на поверхности мало для разложения. Соотношение Поляни подразумевает, однако, что если теплота образования адсорбированного поверхностного соединения низкая, то активационный барьер его образования будет вы-

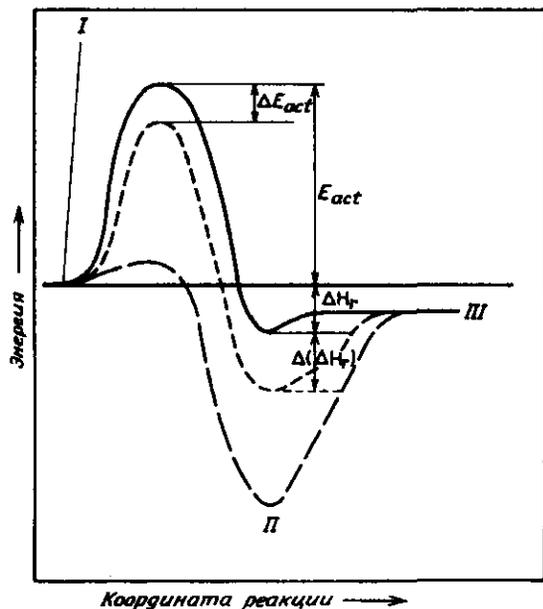


Рис. 3-18. Зависимость Поляни между теплотой реакции и энергетическим барьером реакции,  $E_{act} = -\alpha' \Delta(\Delta H_r)$ . I — неадсорбированный реагент; II — адсорбированное состояние; III — продукты.

сожим. Скорость образования поверхностного соединения является тогда стадией, определяющей скорость реакции, а низкая скорость образования поверхностного соединения объясняет как низкую поверхностную концентрацию его, так и низкую скорость реакции. Эта концепция иллюстрируется следующим образом. Лучшие катализаторы синтеза  $NH_3$  — это Ru и Fe, причем эти же металлы являются хорошими катализаторами разложения  $NH_3$  (рис. 3-16). Вольфрам не очень активен в разложении  $NH_3$ , потому что он связывает азот слишком прочно и образует устойчивую поверхностную фазу нитрида вольфрама. Платина также не является хорошим катализатором разложения аммиака, поскольку она не связывает азот и (или) не способна к диссоциативной адсорбции  $NH_3$  (рис. 3-13). Для синтеза  $NH_3$  необходимо разорвать прочную связь  $N \equiv N$  (226 ккал/моль). Вольфрам хемосорбирует азот и достаточно эффективен в отношении диссоциации связи  $N \equiv N$ . Однако он не является хорошим катализатором синтеза  $NH_3$ , так как образующийся нитрид вольфрама слишком устойчив и атомы азота гидрируются не так легко, как это требуется, чтобы образовался  $NH_3$ . Как Fe, так и Ru хемосорбируют азот с диссоциацией связи  $N \equiv N$ ; кроме того, они образуют малоустойчивые нитриды металлов (рис. 3-13). Эти металлы — хорошие катализаторы не только синтеза, но и разложения  $NH_3$ . Платина (крайняя слева на кривой) не хемосорбирует азот и не вызывает диссоциацию связи  $N \equiv N$ ; она не является хорошим катализатором синтеза  $NH_3$ , поскольку не способна к разрыву связи  $N \equiv N$ , что обусловлено низкой стабильностью нитрида платины.

Третий момент связан со сложностью некоторых поверхностных реакций, как это предполагалось на стадии реакции, дающей  $R_4$  и продукт  $P_1$  [см. уравнение (12)]. Такое протекание реакций может привести к дезактивации поверхности. При гидрировании этилена, например (рис. 3-16), обычно происходит некоторая его полимеризация с образованием высокомолекулярных углеводородов, которые остаются на поверхности [27] и удаляются только при высоких температурах и высоких парциальных давлениях водорода. Может также протекать дальнейшая дегидрогенизация, приводящая к ацетилену и отложению угля на поверхности. Эти отложения блокируют активные центры и могут изменить относительную активность металлов [28, 29]. Кускова и сотр. [30] нашли, что в гидрировании этилена наиболее активен Rh, поскольку он дезактивировался в меньшей степени отложением углеводородных остатков, чем другие, менее активные металлы, например Pt.

При изучении разложения муравьиной кислоты на Ni в ультра-высоковакуумной установке Мак-Карти и Мэдикс [31] наблюдали, что чистая поверхность монокристалла Ni очень активна в разложении адсорбированной муравьиной кислоты; при этом получались

почти эквимольные количества CO и CO<sub>2</sub>. В то же время предвзрительно зауглероженная поверхность монокристалла Ni гораздо менее активна и на ней получается преимущественно CO<sub>2</sub>. Уменьшение активности и изменение селективности в сторону образования CO<sub>2</sub> наблюдались также на свежесаженных пленках Ni [32] и Ni-проволоке [33]. Указывается, что на нанесенном никеле [19] возможны также побочные реакции, приводящие к зауглероживанию поверхности. Устойчивость карбидов может быть важным параметром на правой ветви вулканообразной кривой. Эти предположения приводят к обобщению, согласно которому реакции на металлах, включающие реагенты, которые способны к образованию устойчивых соединений с металлом, могут действительно включать реакции на поверхности металлосодержащих соединений, например,

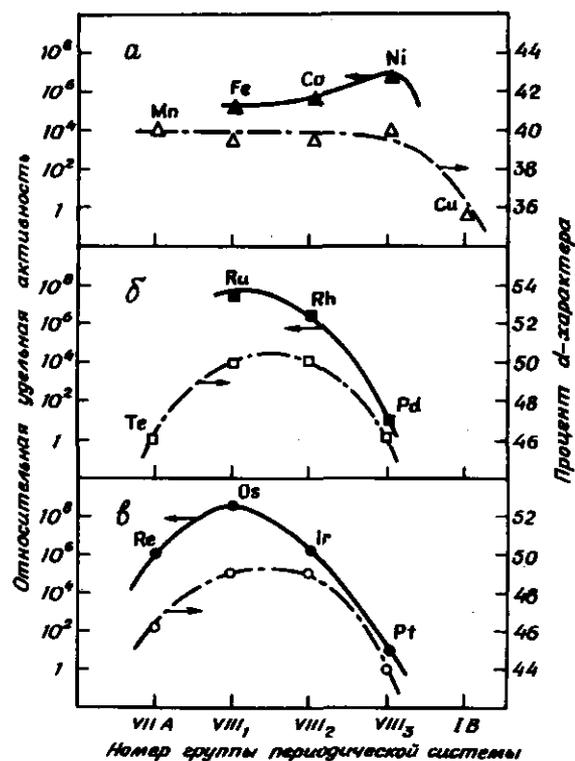


Рис. 3-19. Зависимость каталитической активности металлов в гидрогенолизе этана от  $d$ -характера металлической связи [34]. ●, ■, ▲ каталитическая активность при температуре 205°C и парциальном давлении этана и водорода 0,03 и 0,20 атм соответственно; ○, □, △ процент  $d$ -характера. а, б, в — элементы I, II и III переходных периодов соответственно. [Copyright by Academic Press.]

таких, как оксиды металлов, нитриды металлов и карбиды металлов. Такие поверхности, как правило, менее активны, чем металлическая поверхность.

Наряду с корреляцией между каталитической активностью и термодинамическими свойствами соединений, связанных с поверхностными интермедиами, иногда пользуются корреляцией между каталитической активностью и процентом  $d$ -характера связи металл — металл. Такая корреляция показана для гидрогенолиза этана на переходных металлах VII и VIII групп (рис. 3-19). В отличие от этих данных, результаты по разложению муравьиной кислоты плохо коррелируют с процентом  $d$ -характера.

Процент  $d$ -характера — это параметр, выбранный на основе теории валентных связей, полученный из длины связи в металле. Когда он позволяет получить хорошую корреляцию каталитической активности, то считают, что имеется связь между объемными свойствами металла и каталитической активностью; но процент  $d$ -характера — параметр, не всегда подходящий для корреляции. Поскольку каталитическая активность поверхности должна зависеть от образования поверхностных связей с реагентами, промежуточных соединений, продуктов реакции и так как каталитическая активность поверхности должна зависеть от скорости образования и разрыва этих связей, то фундаментальная корреляция каталитической активности должна включать прочность и реакционную способность этих связей. Обычно считают, что существует взаимосвязь между скоростью поверхностной химической реакции и устойчивостью поверхностного соединения или самого устойчивого интермедиа. Такая взаимосвязь позволяет получать наиболее надежные корреляции для каталитической активности.

### 3-2.1.5. Сплавы

Бинарные металлические системы изучали в течение нескольких десятилетий, чтобы лучше понять природу металлических катализаторов. Основной движущей силой этой работы было предположение зонной теории о том, что изменение состава сплавов приведет в известной мере к изменению электронных свойств поверхности и позволит определить влияние электронных свойств на каталитическую активность. Однако до последнего десятилетия прогресс был медленным как из-за недостаточного понимания термодинамики сплавов, так и из-за недостаточного внимания к некоторым другим существенным осложнениям. Наиболее серьезным препятствием на пути к успеху было отсутствие количественных данных при изучении состава поверхности. Только недавно удалось усовершенствовать технику анализа поверхности для того, чтобы определять количественный состав поверхности. В сочетании с

усовершенствованием аналитической техники также лишь недавно достигнут значительный прогресс в теоретическом описании сплавов, а затем быстрый и поразительный прогресс в понимании каталитических сплавов.

В следующем разделе рассмотрены общие свойства сплавов, наряду с их поверхностным составом и каталитическими свойствами. В качестве основного примера используется система Cu-Ni, потому что она хорошо охарактеризована количественно и является уникальной модельной системой. Медь имеет электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^1$  и в большинстве реакций обладает очень низкой каталитической активностью; металлическому Ni соответствует электронная конфигурация  $3d^9,4s^{0,6}$  ( $3d^{10}4s^0$  - атом в газовой фазе), и его активность во многих реакциях на несколько порядков выше, чем активность Cu. Если строго применить зонную модель, то следует ожидать, что сплавление Ni с Cu приведет к заполнению в *d*-зоне и существенным изменениям каталитической активности Ni. Как показано ниже, такое предположение реализуется не всегда.

**Фазовый состав.** Фазовый состав, объемные свойства сплавов рассматриваются в понятиях термодинамики, особенно в понятии энтальпии образования сплавов. Поведение сплавов можно также рассматривать с упрощенной точки зрения - прочности связи между атомами металла. Умеренно экзотермические сплавы, например Pd-Au, - это сплавы, для которых энтальпия образования из элементов  $\Delta H_f^0 < 0$  и  $|\Delta H_f^0|$  мала. Для пары атомов A и B энергия связи  $(E_{AA} + E_{BB})/2 = E_{AB}$ . В условиях равновесия существует однофазный раствор во всей области составов для всех температур. Тенденция к образованию кластера отсутствует, атомы A и B распределены статистически равномерно, однако поверхностный слой толщиной не более чем несколько атомов обогащен компонентом, имеющим более низкую поверхностную свободную энергию.

**Эндотермические сплавы** характеризуются величинами  $\Delta H_f^0 > 0$  и  $(E_{AA} + E_{BB})/2 > E_{AB}$ . При температурах  $T > \Delta H_f^0 / \Delta S_f^0$  в объеме равновесного сплава образуются кластеры, состоящие из атомов A, и кластеры из атомов B, поскольку связи A-A и B-B более прочные, чем связи A-B.

При температурах  $T < \Delta H_f^0 / \Delta S_f^0$  существует переходный промежуток, в котором находятся в равновесии две фазы различного состава. Фазовая диаграмма для эндотермического сплава Cu-Ni приведена на рис. 3-20. Для промежуточной области, которая находится в пределах от 2 до 80 ат. % Cu при 100°C, существуют две фазы, состав которых определяется пересечением горизонтальной линии, соответствующей температуре системы, с огибающей. Относительные количества фаз даются правилом ры-

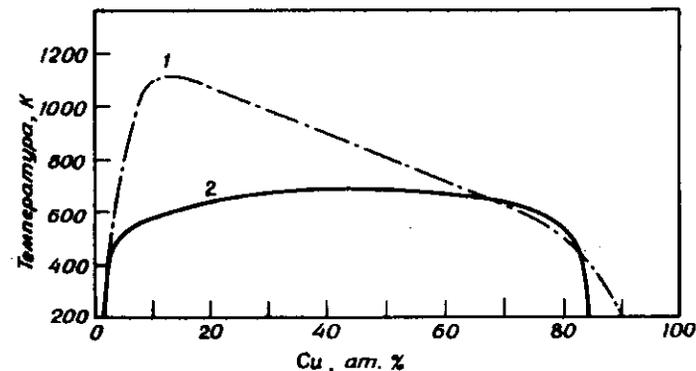


Рис. 3-20. Фазовая диаграмма для системы Cu-Ni, рассчитанная из термодинамических данных [35a] (1) и [35b] (2). [Copyright by Academic Press.]

чага. Для системы Cu-Ni критическая температура, выше которой может существовать только одна фаза, составляет около 320°C [35-35b], но точное положение и форма линии, огибающей промежуточную область, все еще сомнительны. Поскольку критическая температура для системы Cu-Ni низкая, то для полной уверенности в достижении равновесных условий требуется продолжительный, тщательный отжиг.

В двухфазной области фаза, богатая компонентом, который имеет более низкую поверхностную свободную энергию (или более низкую теплоту сублимации), должна образовать внешний слой вокруг каждого кристаллита, внутренняя часть которого имеет другой фазовый состав. Хорошо известно, что внутри кристаллита может иметь место разделение фаз. Однако нет методов, с помощью которых можно было бы предсказать, каким образом это происходит: имеет ли ядро один состав, а внешний слой - другой (модель вишни) или, наоборот, отдельные кристаллы отличаются по составу (модель мрамора). Пленки Cu-Ni толщиной около 200 Å, приготовленные испарением сначала меди, а затем никеля или наоборот, при температуре 200°C разделяются на периферийную фазу, обогащенную медью (80 ат. % Cu, 20 ат. % Ni), и внутреннюю фазу кристаллитов, подобных вишне, обогащенную никелем (2 ат. % Cu, 98 ат. % Ni) [13, 35]. Состав обогащенный Cu фазы оставался неизменным при изменении состава сплава в широком интервале. Аналогичная картина наблюдалась и для сплавов Ni-Au [36] и Pt-Au [37].

Однако в случае нанесенных сплавов, например катализаторов реформинга, размер кристаллитов металла, природа носителя, методика приготовления и условия восстановления играют решающую роль в том, будут ли фазы разделены и каким образом. Если

размер кристаллитов мал ( $< 100 \text{ \AA}$ ), то фазового разделения может и не быть, даже когда существует переходный промежуток в объеме системы [38, 39].

Высокотемпературные или упорядоченные сплавы характеризуются значениями  $\Delta H_f^0 \ll 0$  и  $(E_{AA} + E_{BB})/2 \ll E_{AB}$ . В этих системах отсутствует дисперсия по форме образования кластеров и (или) по разделению на фазы, но из-за значительного понижения свободной энергии при образовании связей А – В обычно происходит образование интерметаллических соединений. Например, в сплавах Pt – Sn существуют  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  и  $\text{Pt}_3\text{Sn}_2$ ; Ni – Al, Cu – Au, Cu – Pd, Cu – Pt и Pt – Zn также образуют интерметаллические соединения. Поверхностный состав сплава определяется соответствующей гранью кристалла.

**Состав поверхности.** Для большинства сплавов имеет место обогащение поверхности. Движущая сила этого процесса – минимизация общей свободной энергии. Если рассматривать идеальный твердый раствор, причем только внешний слой атомов на поверхности, то легко обнаружить, что при равновесии имеет место соотношение [40]

$$\frac{X_B^s}{X_A^s} = \frac{X_B^b}{X_A^b} \exp \frac{(\gamma_A - \gamma_B)a}{RT} \quad (13)$$

где  $X$  – доля атомов А и В в сплаве А – В на поверхности  $s$  и в объеме (индекс  $b$ );  $\gamma$  – удельная работа, необходимая для образования новой поверхности (или поверхностное натяжение либо поверхностная свободная энергия чистого элемента);  $a$  – удельная атомная поверхность. Как видно из уравнения (13), поверхностный слой обогащается компонентом, имеющим более низкую поверхностную свободную энергию (соответственно более низкую теплоту сублимации), и небольшое различие в поверхностной свободной энергии приводит к значительному обогащению поверхности.

Для истинного раствора правая сторона уравнения (13) преобразуется [40] в

$$\exp \left\{ \frac{\Omega(l+m)}{RT} [(X_A^b)^2 - (X_B^b)^2] + \frac{\Omega l}{RT} [(X_B^s)^2 - (X_A^s)^2] \right\} \quad (14)$$

где  $\Omega = \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2}$  – это теплота образования сплава [40],  $l$  – доля ближайших соседей в той же плоскости,  $m$  – доля ближайших соседей ниже плоскости.

Предсказанный состав поверхности (первого слоя) сплава Cu – Ni, образующего почти истинный раствор, показан на рис. 3–21. В присутствии водорода предполагается уменьшение относитель-

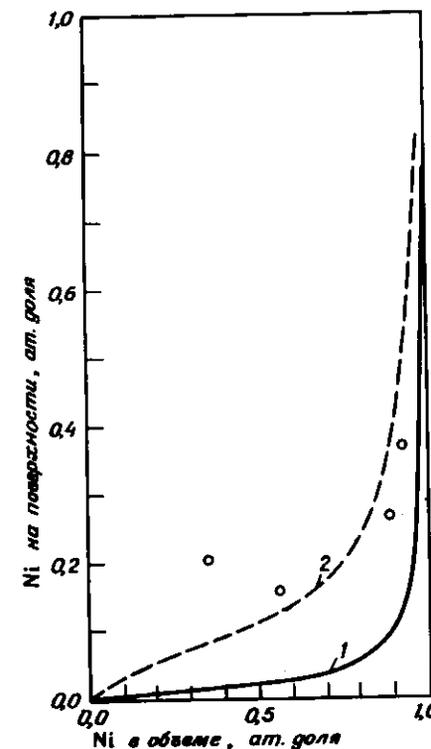


Рис. 3–21. Предположительный состав поверхности пленок из Cu – Ni; расчеты были сделаны для поверхности [111] гранцентрированной кубической решетки с использованием параметров взаимодействия металлов  $\Delta H_{\text{sub}} = 10 \text{ кТ}$  и  $\Omega = 0,1 \text{ кТ}$ . 1 – для свободной поверхности; 2 – для поверхности с адсорбированным на ней водородом, с  $\Delta H_{\text{ads}} = 5 \text{ кТ}$  и  $\Omega = 0,1 \text{ кТ}$  [40].  $\circ$  данные из [41].

го обогащения поверхности. Экспериментальные данные, определяющие долю прочно связанного водорода, получены Зинфельтом и сотр. [41]. Поскольку водород прочно хемосорбируется на Ni, но не хемосорбируется на Cu, доля поверхности, покрытой Ni, измеряется долей прочно адсорбированного водорода. Результаты показывают, что теория и эксперимент находятся в удовлетворительном согласии. На рис. 3–22 показано отклонение от идеальности как в составе поверхности, так и в составе более глубоких слоев.

Подводя итоги теоретического анализа, сделаем следующие выводы [40], важные для дальнейшего изложения:

1. В первом слое обогащение элементом с более низкой энергией, приходящейся на одну связь, определяется соотношением  $\Delta H_{\text{sub}}/RT$  (где  $\Delta H_{\text{sub}}$  – разность теплот сублимации двух чистых

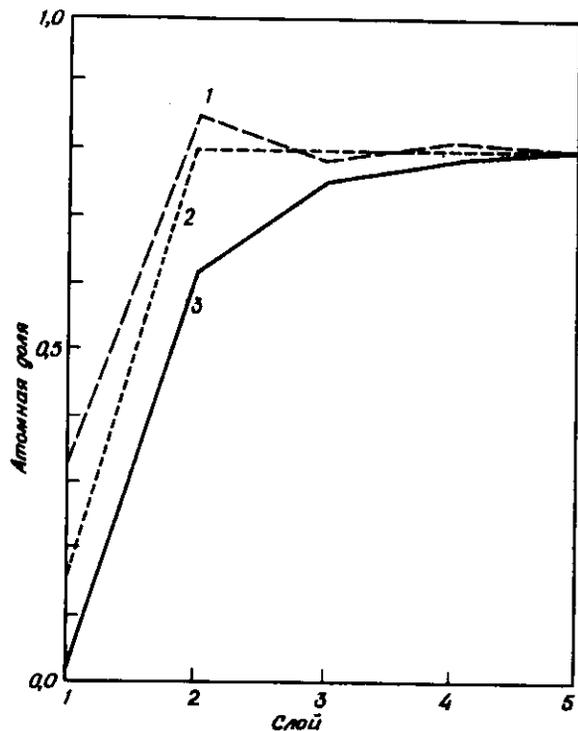


Рис. 3-22. Профили изменяющегося теоретического состава в процессе сегрегации на поверхности (111) г.-ц.к. решетки бинарного сплава. Разность теплот испарения составляет  $\Delta H_{\text{sub}} = 10 \text{ кТ}$ ; атомная доля в объеме — 0,8 [40]. 1)  $Q/kT = 0,1$ ; 2) идеальный состав; 3)  $Q/kT = 0,1$ .

металлов) и долей ближайших соседних атомов, находящихся атомам первого слоя.

2. Хемосорбция какого-либо вещества приводит к обогащению поверхности металлом, образующим с адсорбатом более прочную связь. Более агрессивные адсорбаты, т.е. те, которые образуют более прочную связь с металлом, приводят к более существенно-му обогащению поверхности компонентом, более прочно связывающимся с этим адсорбатом. В случае менее агрессивных адсорбатов этот эффект менее заметен.

3. Если благодаря поверхностной релаксации связи оказываются фактически более прочными на поверхности, чем в объеме, обогащение уменьшается. Изменения также происходят во втором слое.

4. Для истинного раствора параметр  $Q$  может сильно влиять

на обогащение первого слоя, увеличивая его в дальнейшем, если  $Q$  положителен.

5. Для истинных растворов с отрицательным значением  $Q$  большая стабильность связей А — В приводит к понижению обогащения компонентом А в первом слое и компонентом В (за счет убыли А) во втором слое.

6. Эти выводы следует модифицировать в случае малых частиц, поскольку сегрегация может изменить состав в объеме и поскольку для кристаллов существует набор различных ориентаций [42], часть которых может значительно отличаться по способности к сегрегации.

Теоретические предсказания относительно поверхностной сегрегации в сплавах были в основном подтверждены определением состава поверхности с помощью оже-электронной спектроскопии, измерением рабочих характеристик, исследованием селективной хемосорбции.

Электронные структуры. Строгая зонная модель предполагает, что при сплавлении Ni с Cu должны заполняться  $d$ -дырки, и так как  $d$ -электроны, по-видимому, важны, по крайней мере для некоторых каталитических реакций (рис. 3-19), то следует ожидать значительного изменения каталитической активности Ni при сплавлении. Однако недавние измерения показали, что в сплавах Cu — Ni, даже содержащих более 60 ат.% Cu, число  $d$ -дырок, приходящееся на атом никеля, остается постоянным и равным  $0,5 \pm 0,1$  [43 — 45]. Очевидно, электроны меди остаются локализованными в основном на атомах Cu, а  $d$ -дырки никеля — на атомах Ni. На рис. 3-23 сравниваются предсказанная плотность состояний для Cu, Ni и сплава 77% Cu — 23% Ni с результатами измерений плотности состояний для сплава Cu — Ni того же состава [46]. Эти результаты ясно показывают, что сплавление Ni и Cu не оказывает заметного влияния на электронные свойства, а следовательно, и на химические свойства никеля. Они приводят к выводу, что в противоположность первому предположению каталитические свойства атомов Ni не должны значительно измениться при сплавлении с медью. Этот вывод согласуется с тем фактом, что сплав Cu — Ni является эндотермическим, в котором возможно образование кластеров из атомов Ni и в котором электронное взаимодействие никеля с медью невелико.

Этот результат, однако, не является общим для всех сплавов. Так, в случае Pd — Ag  $d$ -зона заполняется полностью, если сплав содержит менее 35% Pd. Число дырок в  $d$ -зоне уменьшается от 0,4 до менее чем 0,15 на атом Pd [43 — 45]. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии убедительно показывают за-

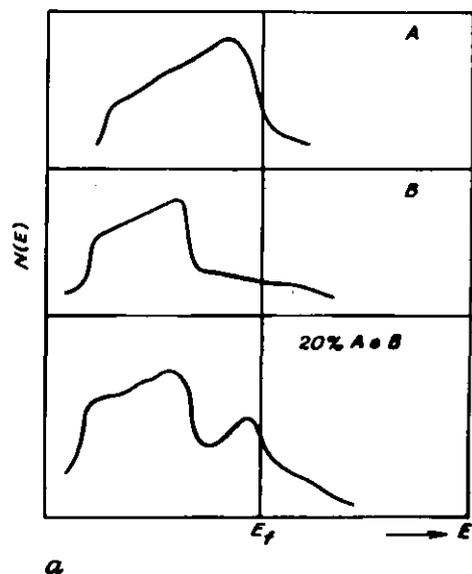
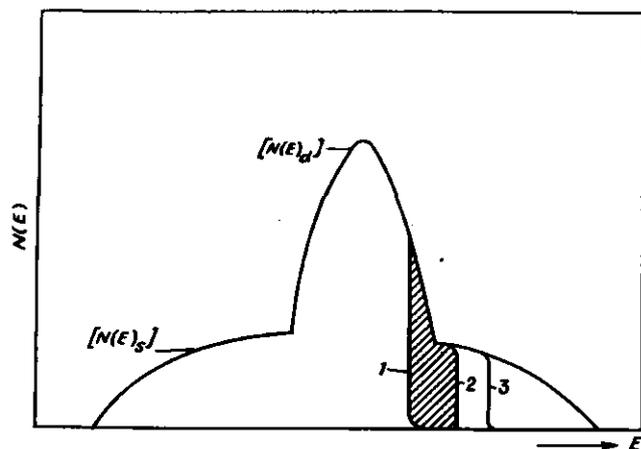


Рис. 3-23. (Продолжение рисунка см. на стр. 271.)

полнение  $d$ -зоны Pd при сплавлении с Ag [46] (рис. 3-24). Эти результаты согласуются с тем фактом, что Pd и Ag образуют экзотермические сплавы, и поэтому взаимодействие между двумя различными атомами сильнее, чем в случае Cu – Ni [ $E_{AB} > (E_{AA} + E_{BB})/2$ ]; следовательно, сплавление влияет на электронную структуру (и, по-видимому, на химические свойства) Pd.

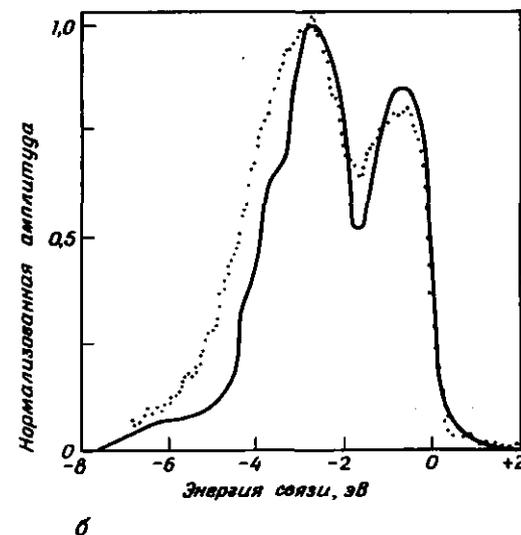


Рис. 3-23 (продолжение). а – сравнение предсказаний строгой зонной теории и теории когерентного потенциала с измеренной плотностью состояний Cu(0,6)–Ni(0,4) АВ-сплава [34]; б – данные [46] для сплава Cu – Ni.

**Каталитическая активность.** Перейдем к рассмотрению каталитической активности сплавов. Сделаем это не только потому, что катализаторы на основе сплавов имеют большое значение в промышленности таких процессов, как реформинг, но и потому что они позволяют глубже понять каталитическую активность неславных катализаторов. Как мы видели, могут быть созданы сплавы, например Cu – Ni, в которых электронная структура каталитически активного металла (Ni) не изменяется заметно при сплавлении. Однако в случае других сплавов, например Pd – Ag, наблюдаются явно выраженные изменения в электронной структуре каталитически активного металла (Pd). Следовательно, эти сплавы позволяют получить ответ на вопрос, который стоит на повестке дня вот уже несколько десятков лет, – об относительной важности геометрического и электронного факторов в катализе на металлах.

Мы начнем изложение с влияния сплавления на реакции гидрогенизации – дегидрогенизации и гидрогенолиза углеводородов, которые играют важную роль в реформинге. Реакции гидрогенизации – дегидрогенизации и H – D-обмена в углеводородах включают разрыв связи C – H и легко протекают при низких температурах. Гидрогенолиз включает разрыв связи C – Si является более затрудненной реакцией, протекающей только при относительно высоких температурах. Соответственно первые реакции имеют место

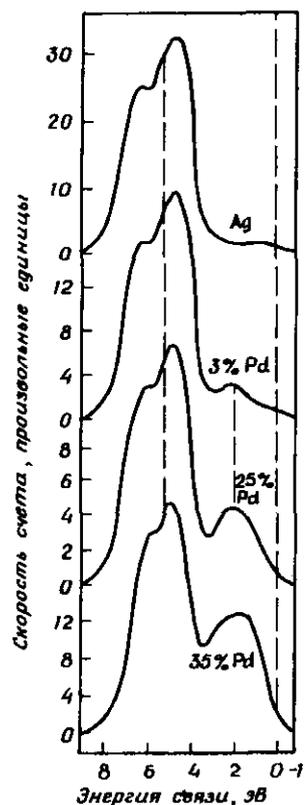


Рис. 3-24. Фотоэмиссионные спектры плотности состояний сплавов Pd – Ag [46].

в лигандной сфере мооядерных комплексов металла, но нет никаких данных о разрыве связей C – C в присутствии таких простых катализаторов. Аналогичное различие между реакциями, включающими разрыв связей C – H и C – C, проявляется вновь при обсуждении структурной чувствительности реакций на поверхности нанесенных металлов. Различия в этих двух реакциях позволяют использовать их в качестве реакций для наблюдения влияния сплавления.

Некоторые данные, показывающие характер адсорбции водорода на сплавах Cu – Ni, приведены на рис. 3-25 и 3-26. Изотермы адсорбции показывают, что небольшая добавка меди вызывает заметное понижение количества прочно адсорбированного водорода. Этот результат особенно отчетливо виден из рис. 3-26, на котором количество адсорбированного водорода представлено как функция площади поверхности, измеренной по физической адсорбции ксенона. Доля поверхности, адсорбирующей водород, резко снижается с добавлением первой порции меди, что означает обогащение

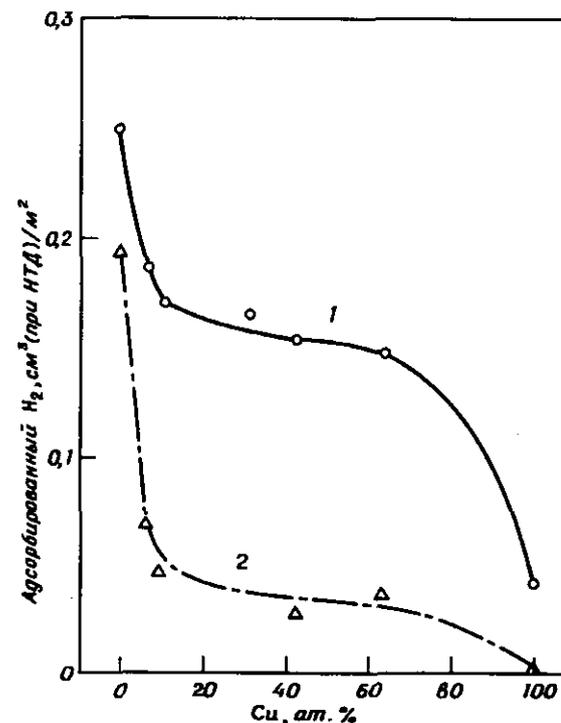


Рис. 3-25. Адсорбция водорода на Cu – Ni-сплавных катализаторах как функция содержания Cu. 1 – общее количество водорода, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 1 атм; 2 – количество прочно адсорбированного водорода, т.е. количество, не удаляемое при вакуумировании в течение 10 мин при комнатной температуре. Количество прочно адсорбированного водорода определяется разностью между начальной изотермой и последующей изотермой, полученной после вакуумирования в течение 10 мин [41, 47]. [Copyright by Academic Press.]

поверхности медью в области составов, характеризующейся единственной фазой и недостаточной долей Cu-обогащенной фазы для покрытия Ni-обогащенной фазы. При концентрации меди, превышающей 15%, должно происходить разделение фаз и полное инкапсулирование (обволакивание) фазы, обогащенной Ni (рис. 3-20). При этом состав внешней обогащенной медью фазы не должен меняться с добавлением меди; соответственно не должен изменяться состав поверхности. Хемосорбционные данные подтверждают эту картину.

Эта схема подтверждается данными по каталитической активности (рис. 3-27), показывающими воздействие сплавления Ni с Cu на реакции гидрогенолиза этана и дегидрирования циклогексана.

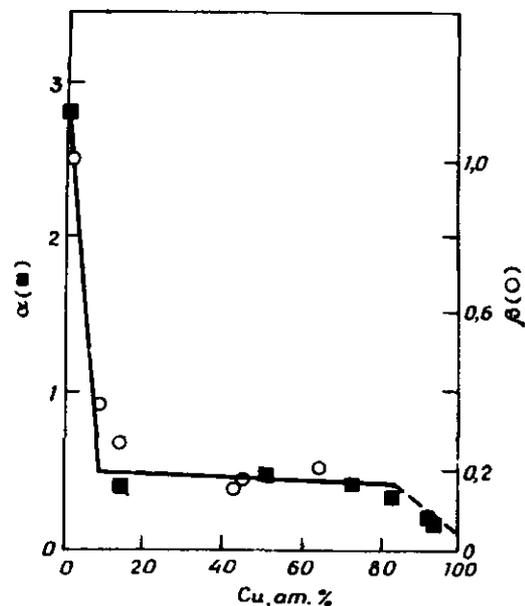


Рис. 3-26. Адсорбция водорода на сплавах Cu — Ni. α — число атомов водорода, адсорбированных при 293 К, на атом ксенона, адсорбированного при 78 К на пленках металла [48]; β — необратимая адсорбция водорода при 293 К на 1 см<sup>2</sup>, где β=1 для чистого металлического порошка Ni [41]. [Copyright by Academic Press.]

[47]. При добавлении к никелю 20% меди скорость гидрогенолиза этана понижается примерно на четыре порядка. В той же области составов сплава скорость дегидрогенизации циклогексана сначала несколько увеличивается, а затем не зависит от состава сплава до тех пор, пока не достигается предел, т.е. 100% Cu.

Та же тенденция наблюдалась для реакций циклопропана [49] (образуются пропан, а также метан + этан), катализируемых сплавами Cu — Ni (рис. 3-28). Поскольку связи C — C в циклопропане напряжены, раскрытие кольца считается более сходным с гидрогенолизом, чем с гидрированием двойной связи. Например, Pt легко катализирует гидрирование циклопропана, но гидрогенолиз образовавшегося пропана почти не идет (см. рис. 3-16 об относительной активности Pt и Ni в гидрогенолизе этана) [50, 51]. Поскольку реакция разрыва связей C — H протекает очень легко, сплавление не изменяет в заметной степени их скорости. Для дегидрирования циклогексана, как только добавляют медь к никелю, наблюдается небольшое увеличение скорости реакции. Предполагается, что это происходит благодаря увеличению скорости де-

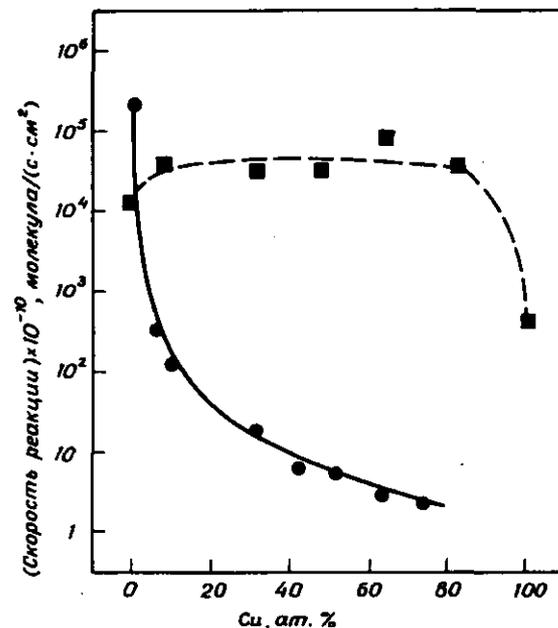


Рис. 3-27. Активность сплавных катализаторов Cu — Ni в гидрогенолизе этана до метана и дегидрогенизации циклогексана. Активность относится к скоростям реакции при 316°C. Активность в гидрогенолизе этана определяли при парциальных давлениях этана и водорода, равных 0,03 и 0,20 атм соответственно [47]. ■ дегидрогенизация циклогексана, ● гидрогенолиз этана. [Copyright by Academic Press.]

сорбции бензола вследствие понижения прочности π-связи бензола с никелем [47]. Можно было предположить, что это результат электронного эффекта, вызванного окружением атомов Ni на поверхности атомами Cu. Для реакции гидрирования ацетилена на Au — Pd и Cu — Ni [52], метилацетилена на Cu — Ni [52] и циклопропана на Au — Pd [52] скорость реакций не зависит от состава сплава вплоть до достаточно высоких концентраций металлов IB группы.

Такая же картина, как для сплава Cu — Ni, наблюдается для скорости гидрирования циклопропана на сплавах Au — Pd при низких концентрациях Au, но скорость начинает понижаться при концентрации Au от 40 до 50% и продолжает падать фактически до нуля. Эти результаты заставляют предположить, что каталитическую активность нельзя связать непосредственно с заполнением d-зоны палладия или с количеством дырок в d-зоне, однако этот параметр важен. Необходимы дальнейшие эксперименты для получения более количественной информации. Остается не ясным, почему не падает гидрирующая активность сплавов VIII и IB групп, несмотря

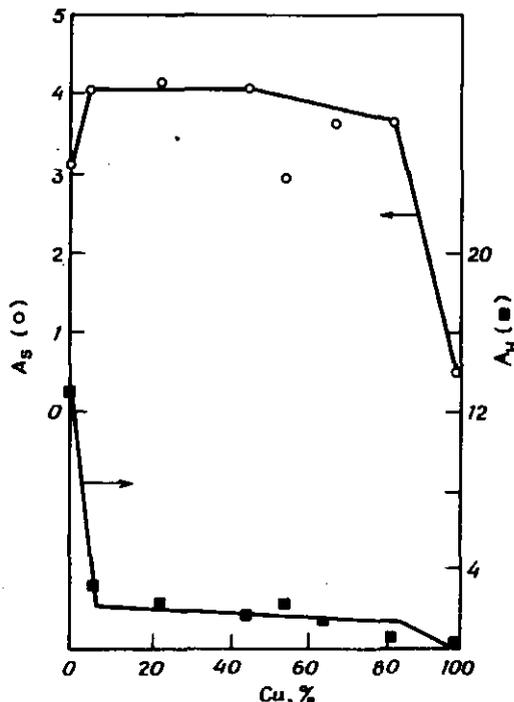


Рис. 3-28. Каталитическая активность сплавов Cu – Ni в гидрогенолизе циклопропана.  $A_S$  – активность (произвольные единицы) для общей конверсии циклопропана [49];  $A_H$  – активность для гидрогенолиза циклопропана. [Copyright by Academic Press.]

на быстрое обеднение поверхности металлом с более высокой активностью. Одно из возможных объяснений заключается в том, что олефин адсорбируется агрессивно и захватывает атомы активного металла на поверхности, куда они мигрируют в ходе реакции. Таким образом создается более высокая эффективная концентрация активного металла, чем предсказанная термодинамикой или измеренная по адсорбции водорода. Водород менее агрессивен в хемосорбции, чем олефин. Обогащение поверхности наблюдалось для Pt – Au [53]. На сплавах Pt – Au с поверхностью, значительно обогащенной золотом, хемосорбция CO приводит к заметному обогащению поверхности платиной, которая связывается с CO более прочно, чем золото. При удалении CO вакуумированием состав поверхности вновь становится обычным – обогащенным Au.

Для реакций разрыва связи C – C сплавление заметно понижает каталитическую активность (рис. 3-27). Чтобы произошел гидро-

генолиз, поверхность металла должна вызвать дегидрирование у двух атомов углерода; для этого необходима по крайней мере пара смежных атомов, способных образовать связи с двумя атомами углерода. Зинфельт и сотр. [41] предположили, что в случае гидрогенолиза этана дегидрирование может завершиться почти полностью до того, как произойдет разрыв связи C – C.

Когда Cu сплавляют с никелем, уменьшаются количество центров Ni (особенно парных) на поверхности и прочность адсорбции, на что указывает большое количество слабо-адсорбированного водорода, присутствующего на поверхности сплавов Cu – Ni (рис. 3-25 и 3-26). Уменьшение числа парных мест с добавлением меди – геометрический фактор, а снижение прочности адсорбции – электронный фактор. Оба фактора важны в катализе.

Доказательства важности геометрического фактора в катализе дают исследования сплавов Au – Pt [36, 54]. Pt катализирует дегидроциклизацию, изомеризацию и гидрогенолиз *n*-парафинов со средней длиной цепи. При низком содержании платины (1–12,5% Pt в Au) Pt растворяется в Au, что должно привести к однородной дисперсии по всему объему золота (с возможным присутствием кластеров); однако поверхность должна быть в значительной степени обогащена золотом, так как оно имеет более низкую поверхностную свободную энергию. Отсюда следует, что в области концентраций 1 – 4,8% Pt в Au поверхность должна содержать отдельные атомы платины или, возможно, простые ансамбли, состоящие самое большее из нескольких атомов Pt. Катализаторы, содержащие 1 – 4,8% Pt в Au, нанесенные на силикагель, приводят почти исключительно к продуктам изомеризации. Сплавы, содержащие примерно 10% Pt, дают продукты как изомеризации, так и дегидроциклизации (рис. 3-29). Чистая платина катализирует изомеризацию, дегидроциклизацию и гидрогенолиз. Наибольшие различия в активности соответствуют интервалу концентрации Pt от 0 до 10%, но не 10 – 100%, тогда как наибольшее различие в магнитной восприимчивости имеет место при наименьших концентрациях золота; в области максимального разбавления золотом магнитная восприимчивость меняется незначительно [54а, 55]. Программированная термодесорбция водорода со сплавов Pt – Au дает пики десорбции при тех же температурах, что и в случае чистой платины, но с заметно меньшей интенсивностью. Эти данные предполагают, что энергия связывания водорода с платиной в сплавах такая же, что и с чистой платиной [56]. Полученные результаты с определенностью указывают на важную роль поверхностного геометрического фактора в катализе, так как критическая с точки зрения каталитической активности (или селективности) область находится в пределах от 1 до 14% Pt и именно в этой области поверхностный состав (включая ансамбли и т.п.) изменяется наиболее заметно. Доказательств

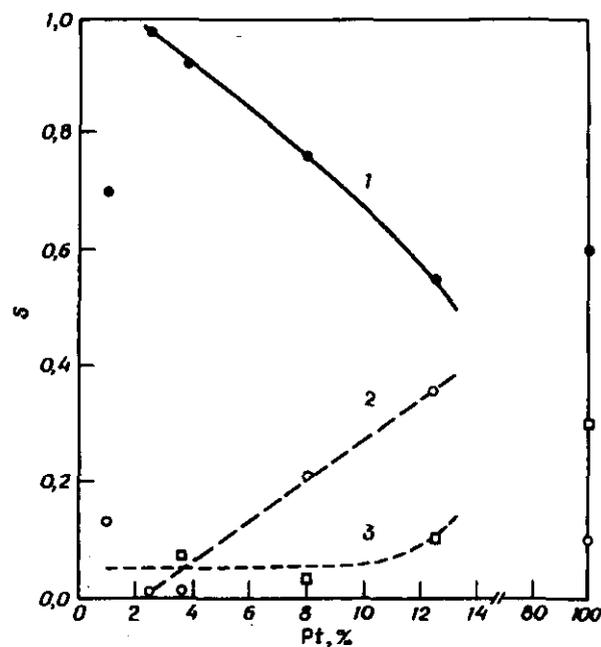


Рис. 3-29. Влияние состава сплава Pt — Au на селективность в реакциях *n*-гексана при 360°C. 1 — изомеризация; 2 — циклизация; 3 — крекинг (1, 2, 3 — доли общей конверсии до метилциклопентана, циклических продуктов и продуктов крекинга (гидрогенолиза соответственно) [54]. [Copyright by Academic Press.]

изменения в этой области электронных свойств очень мало. Действительно, если бы такие изменения имели место, они должны были бы проявиться в значении величины магнитной восприимчивости и энергии связи водорода с поверхностью платиновых сплавов.

Таким образом, можно заключить, что для гидрогенолиза необходимы большие ансамбли атомов платины, для дегидроциклизации — более мелкие ансамбли, а для изомеризации — наименьшие ансамбли. Если принять одноатомный механизм изомеризации, предложенный Мак-Керви и сотр. [57], то эти данные предполагают, что изомеризация происходит на одиночных "островах" — атомах платины, распределенных в "море" золота и в химическом отношении проявляющих себя так, как если бы они находились на поверхности чистой платины, тогда как дегидроциклизация, для которой необходимы по крайней мере два атома металла, невозможна. Гидрогенолиз в такой системе блокирован присутствием на поверхности металла неактивных атомов (Cu, Au), т.е. геометрическим фактором. Грей и сотр. [58] уже показали этот блокирующий эффект

в 1960 г., обнаружив, что отложение углерода на поверхности платины заметно подавляет гидрогенолиз.

Существенно, что сплавление может оказывать воздействие не только на основные, но и на побочные реакции. Влияние на побочные реакции — это, пожалуй, одна из основных причин, по которой сплавные катализаторы используются в реформинге. Например [59], сплав Cu — Ni состава, при котором не возникает осложнений, связанных с разделением фаз, в гидрировании бензола имел более низкую активность на единицу поверхности, чем чистый Ni, в температурном интервале 20 — 250°C. Однако при температурах выше 220°C сплав оказался более активным, чем Ni, поскольку побочные реакции образования CH<sub>4</sub> других нециклических углеводородов и отложения угля, имеющие место на Ni (но едва ли на сплавах), привели к дезактивации Ni-катализатора.

Таким образом, за последние десять лет достигнут значительный прогресс в наших представлениях о сплавных катализаторах. Эти представления уже привели к углублению понимания катализа индивидуальными металлами и, по-видимому, сыграли свою роль в создании современных катализаторов реформинга. Для дальнейшего развития этого направления необходимо углубление представлений в поверхностных и объемных свойствах сплавов. Вот некоторые вопросы, на которые ответ пока не получен:

1. Могут ли реально существовать атомы C и N, связанные с поверхностью двойной связью? Реально ли существование отдельных атомов C или N, связанных более чем с одним атомом металла? Как влияет сплавление на образование связей с поверхностью?

2. Если определенная молекула предпочитает адсорбционный центр, расположенный между несколькими атомами на поверхности чистого металла, будет ли такой же адсорбционный центр предпочтителен в случае сплавов? Какие адсорбционные центры на поверхности и какого размера и геометрии металлические ансамбли необходимы, чтобы активизировать молекулы для диссоциации связей C — H, C — C, C = O и т.д. и как на это влияет сплавление?

3. Во многих случаях роль металлов IB группы в сплавах с металлами VIII группы заключается, по-видимому, в предотвращении диссоциации связей C — H и C — C. Может ли спектроскопическое исследование адсорбированных частей прояснить эту роль?

4. Можно ли настолько усовершенствовать методы определения состава поверхности, чтобы определять состав поверхности сплавов до и после реакции (в вакууме) и во время реакции, происходящей под влиянием коррозионной хемосорбции реагентов?

5. Как можно определить наличие кластеров атомов в сплаве и установить их размеры?

6. Поскольку скорости некоторых реакций зависят от размера малых кристаллитов нанесенного металла, логично ожидать при сплавлении новых эффектов в тех случаях, когда частицы катализатора очень малы. Открывает ли сплавление в комбинации с различиями в размерах кристаллитов катализатора и взаимодействием с носителем новые пути контроля активности и селективности катализаторов?

### 3-2.1.6. Теоретическое обсуждение

Катализ в большей степени, чем остальная химия, является эмпирической наукой. Прогресс в этой области мог бы быть ускорен созданием более прочной базы теоретических представлений. Квантовохимические теории катализа металлами должны позволить оценить энергию адсорбции молекул на поверхности металлов и энергии активации адсорбции и реакций адсорбированных частиц. Хотя эти задачи еще далеки от реализации, на основе имеющихся результатов уже сейчас можно построить некоторые полезные представления; ниже приводится их обобщение.

Физика твердого тела дает существенную теоретическую информацию о связях в металлах, полученную упрощенным решением волнового уравнения с учетом периодичности решетки [60]. Аналогично предположению об идеальной периодичности теория рассматривает твердое тело бесконечной протяженности во всех направлениях. Объемные и поверхностные дефекты создают трудности, так как приводят к нарушению периодичности. В последние годы был достигнут некоторый прогресс благодаря использованию моделей, предполагающих бесконечную периодичность в двух направлениях, но только ограниченную периодичность в третьем направлении. Тогда чистый металл рассматривается как пластина, бесконечная в двух направлениях, но ограниченная в третьем направлении. При адсорбции на металле какого-либо соединения предполагается, что слой адсорбированных частиц обладает периодичностью относительного слоя твердого вещества в двух направлениях, причем имеется монослойное заполнение. Такая модель называется *моделью периодического поверхностного слоя* или *моделью твердого состояния*.

Многие катализаторы, используемые на практике, содержат небольшие кластеры атомов, для описания которых часто удобнее использовать расчетные методы, применяемые химиками для органических молекул. Эти методы включают 1) расчет энергетических уровней и прочности связей в небольших кластерах атомов металла и 2) добавление к внешним атомам других атомов металла с образованием адсорбционных связей. Этот метод называется *методом кластерной аппроксимации*.

Поверхности большой протяженности также могут рассматри-

ваться этим методом путем выделения небольшого кластера атомов металла и расчета для него энергетических уровней и прочности связей; к системе может быть добавлен также адсорбат. Тогда кластер находится в объеме металла и необходимо соответствие энергетических уровней.

В обоих методах полное решение уравнения Шредингера для многих электронов требует расчетных программ, содержащих некоторые приближения. Это программы, обычно известные химикам под названиями МО ЛКАО (метод молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей), ВС (метод валентных связей), метод Хюккаля, НДП (приближение нулевого дифференциального перекрытия) и метод Хартри - Фока. В ряду названных методов степень эмпиричности понижается и характер приближения становится менее определяющим. В методе Хартри - Фока приближения существенны *ab initio*; расчеты, однако, требуют больших затрат времени.

Повторяющаяся ячейка в бесконечном кристалле является элементарной ячейкой; при ее расчете сохраняются все те трудности, которые встречаются в методе кластеров, поскольку ячейка имеет даже больше атомов, орбиталей и электронов, чем кластеры. Здесь также требуется упрощение, например, как показал Андерсон [61], использование приближенных потенциалов. Расчеты, включающие *d*-орбитали, требуют значительно большего времени и большего приближения, чем расчеты для систем, включающих только *s*- и *p*-орбитали.

Метод самосогласованного поля  $X_\alpha$ -рассеянных волн (ССП- $X_\alpha$ ), описанный Слейтером и Джонсоном [62, 63] (см. гл. 2), особенно интересен. Приближение с использованием "усредненного" потенциала ( $X_\alpha$ ) оказалось чрезвычайно плодотворным по сравнению с предыдущими методами [63]. Для расчета этим методом необходимо значительно меньше машинное время, но все же гораздо меньшее, чем требуется при расчете методом Хартри - Фока. Уже было показано, что эта модель наиболее подходящая для объяснения дефектов в твердом теле. По-видимому, она является самой подходящей и для понимания гетерогенного катализа.

Слейтер и Джонсон [62]. Шриффер и Совен [64] опубликовали обзоры различных методов. Исчерпывающие обзоры написали Гадзук [65], Мессмер [66], Гримли [67, 68] и Фассэрт [69]. Ниже представлен краткий обзор результатов в хронологической последовательности.

Весьма эмпирическая модель разработана Вайнбергом, Динсом и Меррилом [70, 71]. Это модель кристаллического поля - поверхностной орбитали - энергии связи - порядка связи (ЭССО) объединяет особенности соотношений энергии связи и порядка связи, найденные в молекулярной спектроскопии, с основными по-

ложениями теории кристаллического поля. Модель основывается на предположении, что поверхностная связь — это локализованная ковалентная связь, включающая главным образом  $d$ -электроны твердого тела и направленные  $d$ -орбитали (выступающие связи), ориентация которых совпадает с их ориентацией в объеме. Предполагается, что энергия связи поверхность — адсорбат изменяется с изменением длины или порядка связи, как это предсказано на основании спектроскопических измерений модельных соединений. Значения энергий были получены из энергий связи "объемных" соединений. Модель предсказывает прочность связи и позволяет предсказать энергию активации поверхностных реакций и тем самым вероятность и невероятность направления реакции. Такая модель весьма эмпирична; она представляет собой количественный результат модели поверхностного соединения, данной выше.

Расчеты кластеров, выполненные рядом исследователей [69, 72 — 76] с помощью полуэмпирических методов (расширенного метода Хюккеля и НДП), дали некоторую полезную информацию о строении металлических кластеров. На рис. 3-30 показаны малые кластеры атомов Ni, используемых в качестве моделей в некоторых расчетах. Как видно из табл. 3-5, энергии связей, рассчитанные для модельных кластеров, ниже соответствующих энергий кристаллов в объеме металла. Такой результат обусловлен, вероятно, неадекватной параметризацией и частично меньшим числом

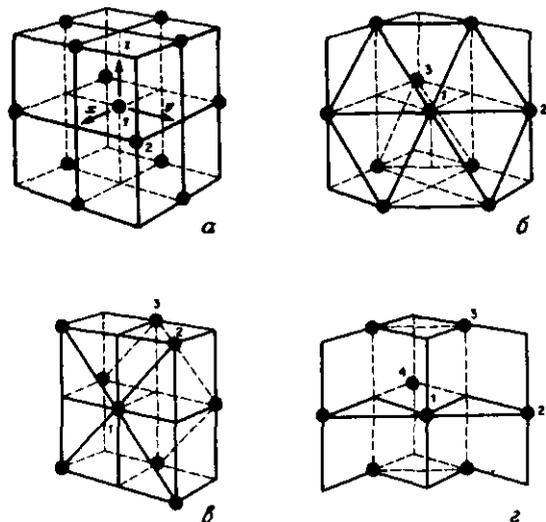


Рис. 3-30. Модели кластеров Ni, используемые в квантовомеханических расчетах кластера [75].

Таблица 3-5. Результаты квантовомеханических расчетов для Ni-кластеров<sup>а</sup> [75]

	Поверхность кластера			
	Объем кластера	(111)	(100)	(110)
$d$ (ширина зоны), эВ	1,81	1,67	1,63	1,59
Уровень Ферми, эВ	-7,64	-7,72	-7,66	-7,69
Дырки в $d$ -зоне	0,68	0,67	0,59	0,54
Общая энергия связи, эВ	22,7	17,1	15,0	13,3
"Реформализованная" энергия сцепления, эВ	3,8	4,3	4,5	4,7
Заряд атома $q(1)$	2,54	1,37	-0,12	-0,02
$q(1)$ поверхность - $q(1)$ объем				
$\Delta q(1)$	-	-1,17	-2,42	-2,52
$\Delta q(2)$	-	-0,01	-0,05	-0,04
$\Delta q(3)$	-	0,19	0,44	0,30
$\Delta q(4)$	-	-	-	0,35

<sup>а</sup> Нумерация атомов показана на рис. 3-30.

соседей, приходящимся на один атом в небольших кластерах. Рассчитанные орбитальные энергетические спектры в зонах снова оказываются слишком узкими, поскольку мало число атомов и атомных орбиталей. По той же причине уровни Ферми понижены по сравнению с положением ионизационных потенциалов. Расчеты для Ni подтверждают, что  $d$ -зоны являются узкими,  $s$ -зоны — широкими (табл. 3-5) и что  $s$ - и  $d$ -зоны перекрываются. Все эти результаты согласуются с экспериментом.

Впечатляющие результаты были получены Слейтером и Джонсоном [62] при использовании метода ССП- $X_\alpha$  для кластеров Cu и Ni, содержащих по 8 атомов каждый (рис. 3-31). В кластере Cu<sub>8</sub> так же, как и в Ni<sub>8</sub>, имеется определенное перекрывание  $s$ - и  $d$ -зон. В последнем случае два направления связей приводят к различным ориентациям зоны, поэтому кластер является парамагнитным. В Cu<sub>8</sub> низколежащие орбитали являются связывающими, а орбитали вблизи уровня Ферми — разрыхляющими с орбиталами, выступающими в пространство. Мессмер [66] получил аналогичные результаты для кластеров Cu<sub>8</sub>, Ni<sub>8</sub> и Pd<sub>13</sub>.

На основании этих результатов складывается общее впечатление, что связывание в таких металлах, как Cu, Ag и Au, осуществляется почти полностью благодаря  $s$ -связыванию (рис. 3-32).

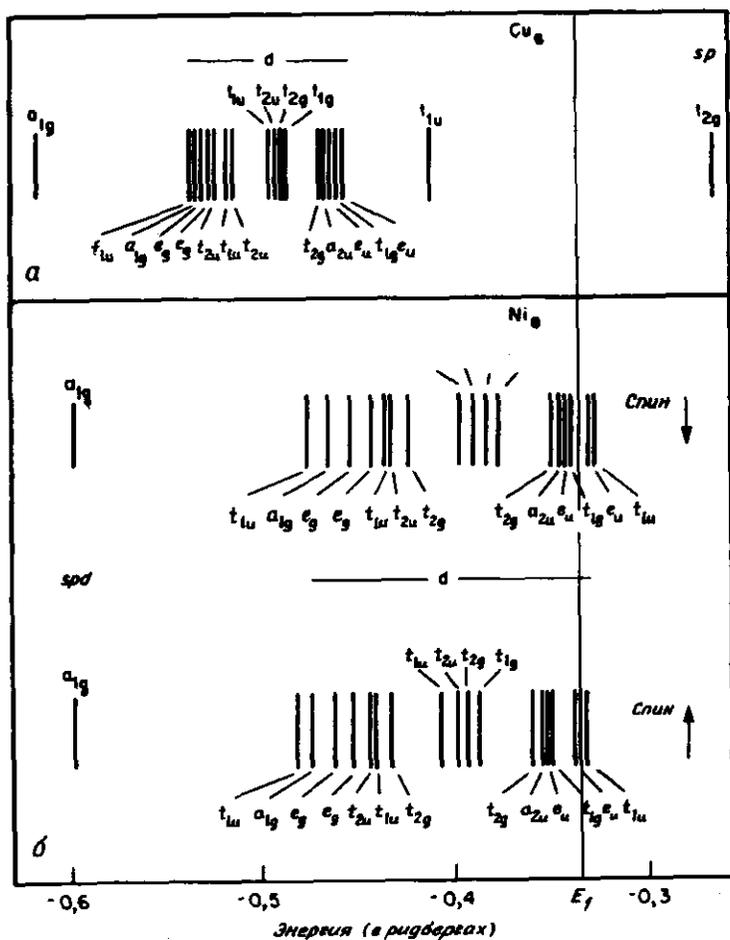


Рис. 3-31. Энергетические уровни кластеров Cu и Ni. а — электронные энергетические уровни на основе модели ССП-Х $\alpha$  для кубического кластера Cu<sub>8</sub>; б — спин-поляризованные энергетические уровни ССП-Х $\alpha$  кубического кластера Ni<sub>8</sub>. Для каждого кластера результаты показаны с учетом того, что межъядерное расстояние между ближайшими соседними атомами равно расстоянию в объеме кристалла [62]. [Copyright by the American Institute of Physics.]

Даже для никеля и палладия стабильность металла обеспечивается в основном *s*-орбитальными взаимодействиями. Поскольку расчеты для кластеров атомов металлов, имеющих электронную конфигурацию, отличающуюся от электронной конфигурации Cu (Ag, Au) или Ni (Pd), не приводили, то нет и расчетных данных по изменению прочности связи в зависимости от числа электронов на внешних оболочках.

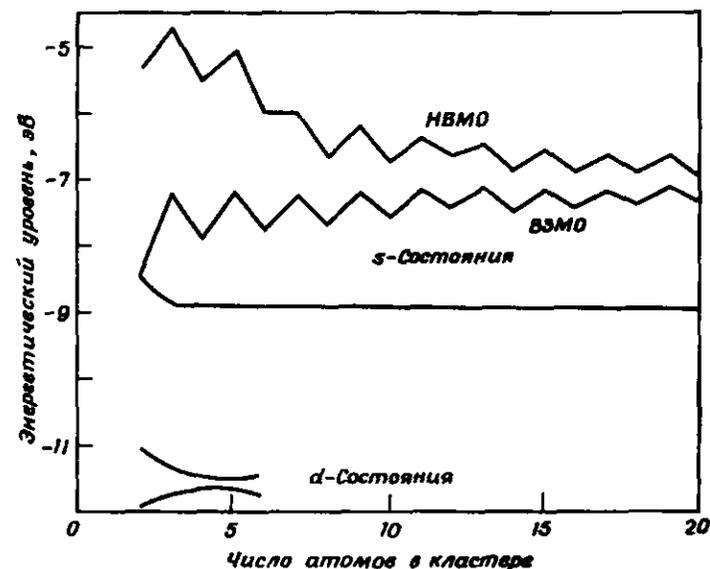


Рис. 3-32. Зонная структура кластеров Ag [73]. NBMO — низшая вакантная МО; VBMO — высшая занятая МО. [Copyright by Academic Press.]

Ван-дер-Авойрд и сотр. [69, 75 — 77] рассчитали прочность связей поверхность Ni — водород (рис. 3-33). Ширина зон в кластере в противоположность данным Бетцольда [73] оказалось близка к ширине зон в объеме металла. Прочность связи аналогична прочности связи в NiH<sub>2</sub>, хотя в меньшей степени зависит от числа ближайших соседей. Ni — H — связь на поверхности оказалась наиболее слабой на плоскости (111) (где каждый атом Ni окружен девятью соседями), сильнее на плоскости (100) (восемь соседей) и самой сильной на плоскости (110) (семь соседей). Рассчитанные прочности связей с учетом *s*-орбитальной и *d*-орбитальной связей почти равны.

Более детальное вычисление стадийного взаимодействия пары атомов Ni и пары атомов Cu с молекулой H<sub>2</sub> также было выполнено в предположении, что доступен только один электрон *s*- или *d*-орбитали атома металла [76, 77]. Энергия системы, рассчитанная как функция расстояния молекулы H<sub>2</sub> от пары атомов металла, показала высокий активационный энергетический барьер для образования связи в случае *s*-орбиталей (атомы Cu), однако в случае *d*-орбиталей такой барьер отсутствовал. Различие во взаимодействии Ni и Cu, например, с адсорбированной молекулой водорода, как оказалось, вызвано не разницей в прочности образующейся связи, т.е. не термодинамикой, а кинетикой.

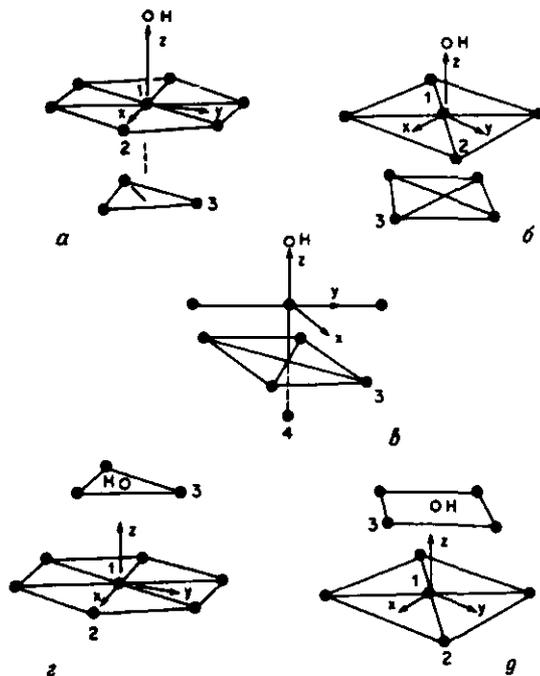


Рис. 3-33. Модель адсорбции водорода на Ni [75]. а — на поверхности грани (111); б — на (100); в — на (110); г — в дырке (111) и д — в дырке (100).

Эти результаты предполагают, что скорость хемосорбции  $H_2$  на Ni должна быть выше, поскольку активационный энергетический барьер отсутствует, тогда как хемосорбция  $H_2$  на Cu должна быть медленной из-за высокого активационного барьера, обусловленного взаимодействием  $H_2$  с  $s$ -связью металла. Этот метод согласуется с экспериментом: хемосорбция  $H_2$  на Ni протекает быстро при комнатной температуре, тогда как на Cu водород не хемосорбируется (исключение составляют очень высокие температуры или атомарное состояние). Исходя из аналогии между хемосорбцией и поверхностной миграцией в отношении образования и разрыва связей, следует ожидать, что миграция адсорбированного водорода будет быстрой на Ni и медленной на Cu.

Двумерный бесконечный кристалл с одной (или двумя) поверхностями и адсорбцию атомов H на такой поверхности обработали, используя специальные математические методы, такие, как метод интегральных уравнений с граничными условиями и функции Грина (расчетная техника). Тамм [78] и Шокли [79] уже нашли для одномерных моделей, что могут образоваться "поверхностные состояния",

представляющие локализованные на поверхности орбитали, быстро исчезающие по мере углубления в объем. На ранней стадии исследования Гримли [80] предположил, что адсорбция может приводить к локализованному связыванию, и эта идея начинает находить все большее число сторонников.

Количественное развитие этих ранних методов с трехмерной геометрией активно началось в последние десятилетия; опубликованы обширные данные, большая часть которых перегружена техническими деталями, что делает их малодоступными для большинства исследователей в области катализа. Можно приступить к разрешению различных теоретических проблем, формулируя метод ЛКАО с расширением одноэлектронных волновых функций локализованных базисных орбиталей или методы валентных связей с конструированием  $N$ -электронных состояний из этих локализованных орбиталей. Вводятся псевдопотенциалы, что приводит к решению либо этим методом, либо методом самосогласованного поля рассеянных волн. Гримли и соотр. использовали методы типа Хартри — Фока, а Шриффер и Совен [64] использовали приближения многих тел, основанные на теории валентных связей (индуцированной ковалентной связи). Для того чтобы понять результаты всей этой работы, полезно ввести концепцию *поверхностного соединения* [65]. Эта концепция была затем проиллюстрирована в работе Паульсона и Шриффера [81] на примере взаимодействия H-атома с  $s$ -орбиталью плоскости (100) поверхности кубического кристалла. Расчеты показали, что если взаимодействие между адсорбированным атомом и поверхностью слабое, то состояния, возникающие в зоне, приводят к ее значительному уширению. Эти состояния называются *виртуальными состояниями*. Если взаимодействие значительно, то наблюдается расщепление связывающего и разрыхляющего состояний, которые располагаются ниже и выше зоны (рис. 3-34). Такое взаимодействие подобно образованию поверхностного соединения, не являющегося составной частью твердого тела. Этим подтверждается предположение, высказанное ранее Гримли [67, 68, 82, 82а, 82б] на основании расчетов по методу Хартри — Фока. Полученные результаты свидетельствуют о справедливости приведенных выше предположений об образовании поверхностного соединения. Расчеты Шриффера и Сована [64] показывают также, что адсорбция на одном атоме не оказывает влияния на электронные свойства соседних атомов и что для атома водорода предпочтительнее расположиться на наиболее выступающем из поверхностных атомов металла, чем быть окруженным двумя или четырьмя атомами металлов.

Одна из трудностей расчета по приведенным выше схемам заключается в том, что эти схемы применимы только к одному электрону, приходящемуся на орбиталь, и только к  $s$ -орбитали.

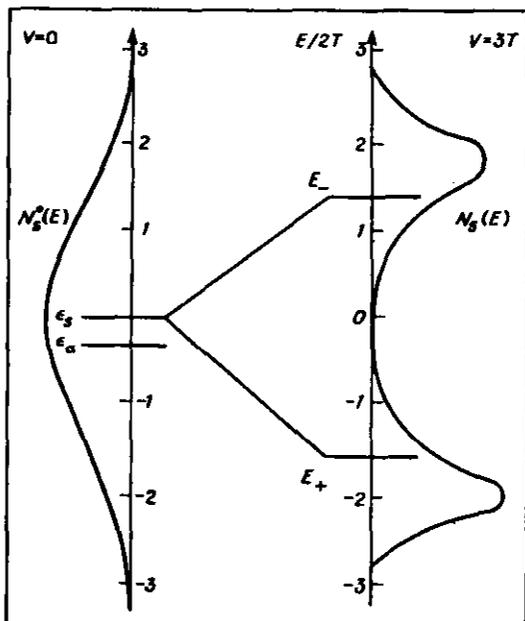


Рис. 3-34. Локальная плотность состояний  $N_s^0(E)$  поверхностной атомной  $s$ -орбитали в отсутствие взаимодействия ( $V = 0$ ) с адсорбированным уровнем  $a$  (слева), а также  $N_s^0(E)$  при взаимодействии  $V = 3T$  (справа), где  $T$  — условная единица энергии [64]. Когда  $V = 0$ , атомы  $s$  и  $a$  образуют изолированную двухатомную молекулу, так что обе орбитали  $a$  и  $s$  соответствуют четким уровням  $\epsilon_s = 0$  и  $\epsilon_a = -0,6T$ . Когда  $V \neq 0$ , эти орбитали гибридизуются с образованием связывающего ( $E_+$ ) и разрыхляющего ( $E_-$ ) уровней, приводя к расщеплению  $N_s(E)$ . Кривые — для  $s$ -атома в плоскости (100) простой  $s$ -зоны твердого тела с кубической упаковкой, имеющего плотность состояний  $N_s^0(E)$  при  $V = 0$ , где  $T$  — матричный элемент перехода между субстратом. Дважды расщепленные молекулярные уровни приводят к двум резонансным формам, несколько смещенным от  $E_+$  и  $E_-$ , тем самым иллюстрируя оба эффекта: локальный (химия) и непрерывный (твердое тело). [Copyright by the American Institute of physics.]

Фассерт, Вербик и Ван-дер-Авойрд [75, 69] несколько изменили параметризацию в расширенной схеме Хюккеля с устойчивыми связями и затем применили этот метод для пересчета прежних результатов и для исследования периодического заверщенного кристалла Ni, используя пять  $3d$ -, одну  $4s$ - и три  $4p$ -орбитали. Полученные результаты хорошо согласуются с расчетами плотности состояний в зонной структуре Ni в полубесконечных кристаллах и с экспериментальными данными по плотности состояний, полученными методами рентгеновской фотоэлектронной, ультрафиолетовой фотоэлектронной и электронно-нейтрализующей спектроскопии. Было сде-

лано заключение, что в образовании связей с хемосорбированным водородом принимают участие как  $3d$ -электроны, так и электроны проводимости. Стабильность адсорбции понижается в следующем порядке: (110) > (100) > (111) и верхний > мостиковый > центральный. Аналогичный расчет был проведен для кластера. Адсорбция является особенно прочной на ребрах ступенчатообразной поверхности.

Данные, полученные в результате теоретических исследований, хотя трудны для определения и поначалу не вполне очевидны и многообещающи, тем не менее очень важны. Эти работы уже внесли существенный вклад в наши представления о каталитических реакциях. Это, во-первых, понимание того, что адсорбция на поверхности металлов по большей части представляет собой строго локализованное явление (образуются локализованные химические связи); следовательно, различие в энергиях адсорбции обусловлено различием в непосредственном окружении, но не дальнедействующим индуктивным эффектом. Этот результат устраняет неопределенность, которая долгое время присутствовала в наших представлениях об адсорбции. Во-вторых, полученные результаты подтверждают гипотезу поверхностного соединения, которая до этого считалась сомнительной. Расчет адсорбции водорода ясно показывает, что лимитирующей стадией некоторых каталитических реакций является переход через активационно-энергетический барьер, связанный со стадией адсорбции. Этот результат подтверждает наше прежнее заключение о том, что адсорбция является скоростьюопределяющей стадией в левой части вулканообразных кривых Баландина (рис. 3-14).

В настоящее время теоретические результаты позволили понять роль  $d$ -орбиталей в катализе переходными металлами.  $s$ -Зона широка и имеет низкую плотность состояний в пределах нескольких электронвольт выше или ниже уровня Ферми; это условие не способствует взаимодействию с адсорбированной молекулой. Однако  $d$ -орбитали, будучи в значительной степени локализованными в энергетическом и пространственном отношении, легко приводят к значительному "смешиванию" соответствующих орбиталей поверхности металла и орбиталей адсорбированной молекулы. Прочность образующейся связи и понижение энергетических барьеров реакций зависят от положения энергетических уровней адсорбированных частиц относительно уровня Ферми. Для понижения энергии активации реакций необходимо, чтобы  $d$ -орбитали способствовали переходу электронов, например, принимая электроны с орбиталей, обладающих более высокой энергией, и отдавая электроны на орбитали с более низкой энергией. Результаты этого могут проявиться в протекании реакций, запрещенных по симметрии, поскольку высокая плотность состояний на поверхности металла может привести к образованию гибридизованных орбиталей с надлежащей симметрией, способствующей ускорению реакции.

## 3-2.1.7. Современные исследования

На многие вопросы катализа металлами пока нет ответа, однако проводятся активные исследования и можно надеяться, что в ближайшие годы будет достигнут значительный прогресс. Вот некоторые направления современных исследований:

1. До сих пор нет удовлетворительного описания того, как связаны небольшие группы атомов металла на поверхности. Некоторая информация о нанесенных металлических кластерах может быть получена при изучении хорошо известных кластерных соединений, подобных тем, что упоминались в гл. 2. Эти соединения могут быть также привязаны к поверхности, чтобы получить нанесенные катализаторы подобно тому, как это было описано в гл. 2. Можно ожидать, что эти новые катализаторы найдут важное применение в будущем.

2. Необходимо знать, где на поверхности металла расположены адсорбированные атомы, а также знать геометрию молекулярных фрагментов и промежуточных соединений, адсорбированных на поверхности металлов. Исключительно важно также знать, какие плоскости поверхности участвуют в катализе, поскольку геометрия определяет положения орбиталей, имеющих у каждого поверхностного атома, которые далее реагируют с орбиталями адсорбирующихся молекул. Она определяет также относительную ориентацию и расстояние в отношении любых других реагентов, участвующих в бимолекулярных поверхностных реакциях. В настоящее время обширные исследования направлены на выяснение связи, структуры и реакционной способности различных плоскостей поверхности хорошо определенного кристалла и дефектов, таких, как ступеньки, которые на нем отсутствуют.

3. Важно понять, что влияет на прочность поверхностных связей и вносит свой вклад в величину энергии активации при их образовании. Существенно энергетическое положение поверхностной  $d$ -орбитали относительно молекулярной орбитали адсорбируемой молекулы: близкие энергетические уровни благоприятствуют образованию связи. Важно также число электронов на поверхностной  $d$ -орбитали: наиболее желательно частичное заполнение. Последнее соображение объясняет низкую скорость и высокую энергию активации в случае хемосорбции  $H_2$  на  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$ . На прочность связей, образующихся между поверхностными атомами и  $H$  или другими адсорбированными атомами, влияет также число соседей (координационное число) атома в плоскости поверхности. Чем выше это число, тем слабее связь. Для понимания и количественной обработки реакций на поверхности необходимо описать образование связи, прочность связи и молекулярные орбитали, участвующие в образовании связи с поверхностью. Сочетание теоретических расчетов и детальных измерений с использованием наиболее современных аналитических методов служит гарантией усовершенствования наших представлений в этих направлениях.

Теперь мы подробнее остановимся на алюмоплатиновом ( $Pt/Al_2O_3$ ) катализаторе реформинга, причем сначала рассмотрим металлический компонент, а затем кислотный носитель. Побуждаемые главным образом промышленным значением реформинга исследователи в предшествующие два десятилетия достигли значительного прогресса в понимании действия этого катализатора.

## 3-2.2. КАТАЛИЗАТОРЫ РЕФОРМИНГА

Теперь мы подробнее остановимся на алюмоплатиновом ( $Pt/Al_2O_3$ ) катализаторе реформинга, причем сначала рассмотрим металлический компонент, а затем кислотный носитель. Побуждаемые главным образом промышленным значением реформинга исследователи в предшествующие два десятилетия достигли значительного прогресса в понимании действия этого катализатора.

## 3-2.2.1. Металл

Данные по дегидрирующей активности некоторых нанесенных металлов и оксидов металлов приведены в табл. 3-6. Хотя  $MoO_3 - Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3 - Al_2O_3$  принадлежат к числу наиболее активных оксидов, катализирующих реакцию дегидрогенизации, они все же гораздо менее активны, чем наиболее активный металл платина. Для  $Pt$  характерны высокая активность и уникальная селек-

Таблица 3-6. Активность металлических и оксидных катализаторов в дегидрогенизации циклогексана<sup>a</sup> [1]

Катализатор, масс %	Активность в дегидрогенизации <sup>a</sup> , ммоль $C_2H_6$ (г катализатора · с)
34% $Cr_2O_3$ , совместно затвердевшего с $Al_2O_3$	0,5
10% $MoO_3$ , совместно осажденного с $Al_2O_3$	3
5% $Ni$ на $Al_2O_3$ или $SiO_2 - Al_2O_3$	13
5% $Co$ на $Al_2O_3$	13
1% $Pd$ на $Al_2O_3$	200
5% $Ni$ на $SiO_2$	320
1% $Rb$ на $Al_2O_3$	890
0,5% $Pt$ на $Al_2O_3$ или $SiO_2 - Al_2O_3$	1400 - 4000

<sup>a</sup> Проточный дифференциальный реактор; температура  $427^\circ C$ , давление — 6,8 атм,  $H_2/HC = 6$  (мольное отношение), активность определяли через 30 мин в потоке; катализатор предварительно обрабатывали водородом в условиях реакции, объемную скорость (LHSV) изменяли так, чтобы соблюдался дифференциальный режим работы реактора [Copyright by 1958 Litton Educational Publishing Company.]

тивность, поэтому Pt длительное время использовалась в качестве катализатора реформинга. Поскольку Pt — дорогостоящий металл и так как ее селективность зависит от размера кристаллитов, целесообразно применять ее на оксиде алюминия в высокодисперсном состоянии, чтобы как можно большая часть атомов Pt была доступна для реагентов. Поэтому Pt используется в виде очень малых кристаллитов на пористом носителе.

**Методы приготовления.** Нанесенные металлические катализаторы обычно готовят пропиткой или ионным обменом (ионная адсорбция) на носителях, имеющих развитую поверхность, таких, как силикагель или оксид алюминия [83–86]. Здесь обсуждаются методы для Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но они также применимы для многих других катализаторов.

В первом методе пористый носитель (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) насыщают в растворе соли, такой, как H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Если требуется оболочка металла только на внешней поверхности частицы катализатора, как это бывает, когда диффузия в поры влияет на работу катализатора, то берут количество раствора, достаточное для покрытия только внешней поверхности пористых частиц. Частицы отфильтровывают, сушат [87, 88] и затем прокаливают на воздухе для превращения соли металла в оксид металла. Оксид восстанавливают водородом до металла. Метод ионного обмена, который применяется реже, заключается во введении металла в носитель путем обмена катионного комплекса, например, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> с протонными центрами на поверхности [84, 86, 89–93]. Носитель затем промывают дистиллированной водой для удаления всей свободной соли, а ионы металла остаются на поверхности в атомарно-диспергированном состоянии. Катализатор можно прокалить и восстановить.

**Дисперсность металлов в нанесенных катализаторах.** Катализаторы, приготовленные этими методами, содержат металл, диспергированный на поверхности носителя в виде небольших кристаллитов, диаметром обычно 8–100 Å в зависимости от условий приготовления. Они стабильны по сравнению с другими формами диспергированной платины (например, платиновой чернью) и высоко активны. Исследование влияния условий приготовления на размер кристаллитов позволило установить механизм диспергирования.

Если нет специфического химического взаимодействия между солью Pt и носителем, как, например, при пропитке SiO<sub>2</sub> раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, то размер кристаллитов определяется структурой носителя. На рис. 3–35 показана площадь поверхности Pt, измеренная по хемосорбции водорода (метод обсуждается ниже) для силикагеля с высокоразвитой поверхностью (270 м<sup>2</sup>/г); образцы пропитывали раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> различной концентрации. Была

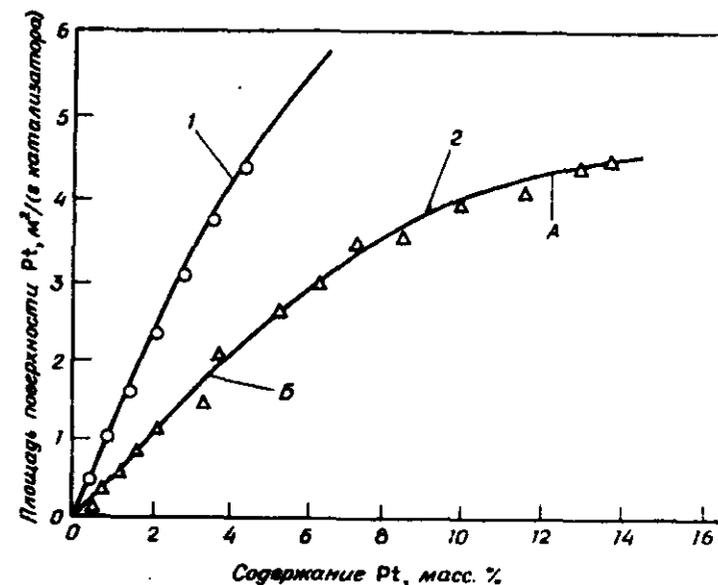


Рис. 3-35. Влияние содержания Pt и методики приготовления на размер кристаллита металла. Содержание металла изменяли путем изменения концентрации в растворе носителя. Катализатор высушивали при 120°C, затем восстанавливали [92]. 1 — катализатор получен ионным обменом, 15 Å; 2 — импрегнированный катализатор; А — область, в которой число кристаллитов постоянно, размер частиц увеличивается; Б — область, в которой размер частицы не меняется, 30 Å, число частиц увеличивается. [Copyright by Academic Press.]

получена серия образцов с различным содержанием Pt [92]. Площадь поверхности увеличивалась линейно с увеличением содержания Pt до ~5 масс.%, затем возрастала медленнее. В области линейного участка (рис. 3–35) средний размер кристаллитов Pt оставался постоянным, около 35 Å. Отсюда следует, что число кристаллитов увеличивалось, в то время как их размер оставался неизменным. В противоположность этому для более высоких концентраций Pt число кристаллитов оставалось постоянным, а их размер увеличивался. Максимальное число кристаллитов было примерно тем же, что и вычисленное количество пор. Если вместо SiO<sub>2</sub> использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с меньшей плотностью поверхности и соответственно с меньшим числом, но более крупных пор, то образующиеся кристаллиты Pt были больше. Эти результаты показывают, что при выпаривании растворитель удалялся из пор, пока раствор не становился насыщенным солью Pt. Затем происходило зародышеобразование и размер кристаллитов определялся количеством соли, присутствующей в поре, которое в свою очередь определялось

размером поры. Если для пропитки использовали более концентрированные растворы, то к моменту насыщения большее число пор заполнялось раствором и образовывалось большее количество кристаллитов.

Для катализаторов, приготовленных методом ионного обмена, площадь поверхности металла линейно зависит от содержания металла примерно до 7 масс.% Pt (рис. 3-35). При ионном обмене образуется большее число более мелких кристаллитов, чем в случае пропитки. Средний размер кристаллита составлял около 15 Å и не зависел от содержания Pt, площади поверхности и размера пор SiO<sub>2</sub>. В результате ионного обмена Pt равномерно распределялась по поверхности, а в процессе восстановления атомы металла, содержащиеся в определенном объеме, мигрировали друг к другу с образованием кристаллитов.

Как показано на рис. 3-36 на размер кристаллитов на носителе влияют также условия восстановления и прокаливания. Катализатор, приготовленный ионным обменом, оказался более стабильным, чем катализатор, приготовленный пропиткой. Увеличение размера кристаллита в катализаторе, полученном пропиткой, связано с образованием летучих хлоридов Pt, образующихся из хлорида, который содержится в соли металла, использованной для пропитки. Соли Pt, очевидно переносятся, через газовую фазу от

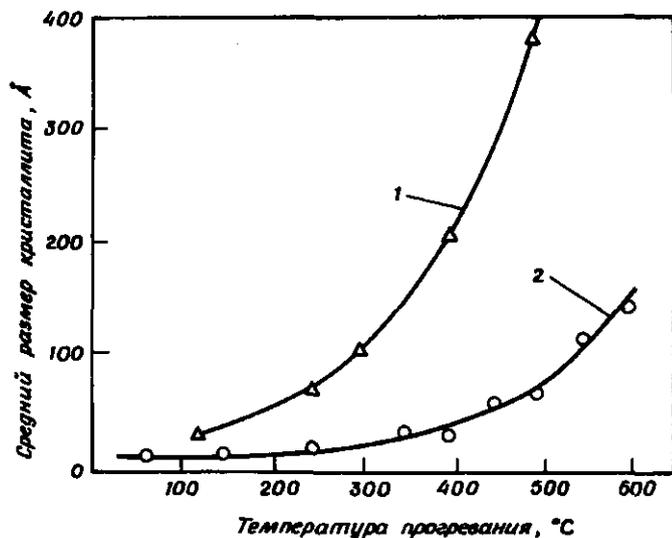


Рис. 3-36. Рост кристаллита Pt при прогревании катализатора на воздухе перед стадией восстановления [92]. 1 — катализатор приготовлен пропиткой; 2 — катализатор приготовлен ионным обменом. [Copyright by Academic Press.]

малых кристаллитов к большим [92]. Катализатор, приготовленный ионным обменом, не содержит хлоридов, и для него наблюдалось значительно меньшее увеличение размера кристаллитов. Восстановление водородом катализаторов, полученных пропиткой, без предварительного прокаливания дает лишь небольшое увеличение размера кристаллитов даже при температурах выше 500°C. При восстановлении водородом HCl удаляется, и последующее нагревание на воздухе приводит к малому росту размера кристаллитов [92, 94].

ИК-изучение [93] восстановления и прокаливания цеолита, содержащего ион  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ , введенный ионным обменом, показало, что комплекс в атмосфере водорода начинает разлагаться примерно при 125°C, что сопровождается миграцией металла (вероятно, в нуль-валентном состоянии) и потерей дисперсности. При прокаливании на воздухе комплекс устойчив до температуры около 250°C, и Pt не мигрирует, поскольку она остается связанной кулоновскими силами с ионообменным центром  $Pt^{2+}$ . Последующее восстановление приводит к более высокодисперсному катализатору (более мелкие кристаллиты Pt).

Нагревание в водороде или под вакуумом обычно дает малое увеличение размера кристаллитов даже при таких высоких температурах, как 900°C [90, 95], однако в присутствии кислорода кристаллиты спекаются [96].

Дисперсность металла на носителе можно определить различными методами, каждый из которых дает свою информацию. Адамс и сотр. [97] дали обзор следующих методов:

1. *Электронная микроскопия* — единственный метод непосредственного определения размеров и формы кристаллитов металлов. Он может быть использован для измерения кристаллитов размером от 7 Å до наблюдаемых в оптический микроскоп. Для достаточно точного определения статистического распределения частиц по размерам или среднего размера частиц часто бывает необходимо просчитать по крайней мере 1000 частиц. Из этих данных наряду с распределением по размеру можно определить площадь поверхности и объем частиц среднего диаметра [97, 98]. На рис. 3-37 представлены распределение частиц по числу и по площади поверхности для Pt/SiO<sub>2</sub> [98] и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [99], полученные с помощью электронной микроскопии. Как видно из рисунка, монодисперсные системы получить нелегко, но распределение частиц по размерам может сохраняться достаточно узким.

Образцы изготавливали измельчением частиц катализатора и диспергированием порошка на коллоидной пленке или путем внедрения частиц катализатора в смолу и приготовления тонких срезов с помощью микротомата. Главный недостаток электронной микроскопии состоит в том, что исследуемый объем образца чрезвычайно

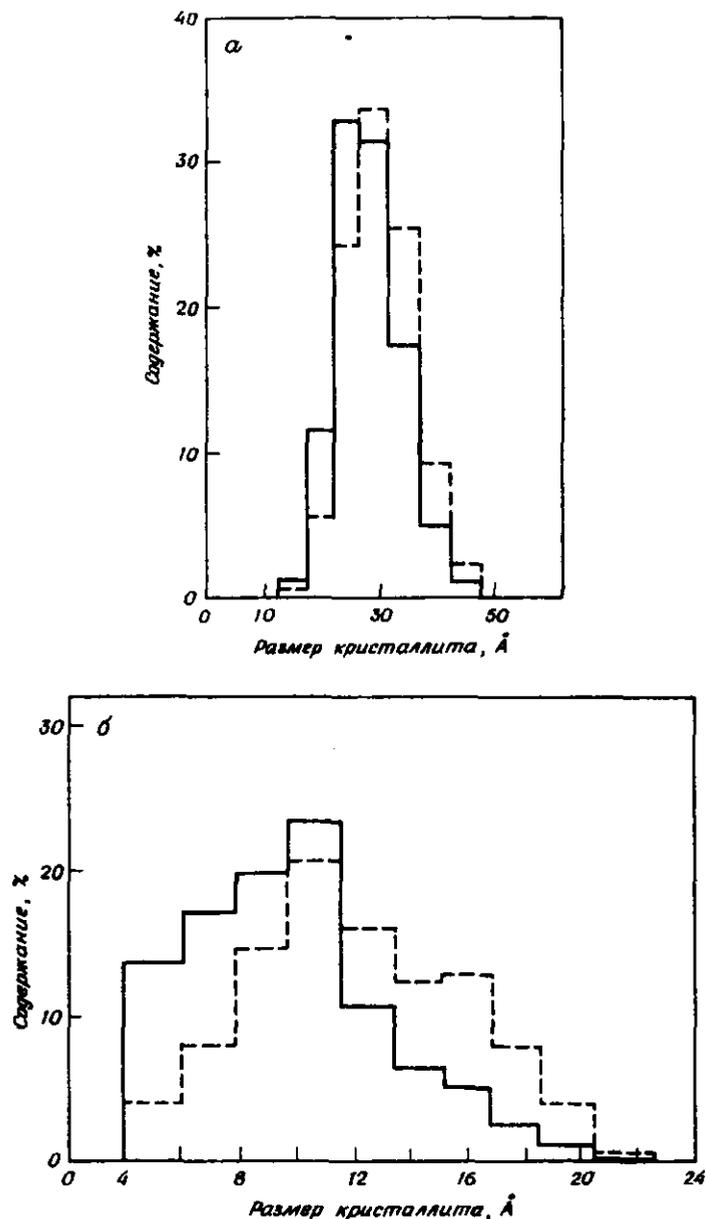


Рис. 3-37. Распределение кристаллитов Pt по размеру, определенное с помощью электронной микроскопии. а — 2,5 масс. % Pt на силикагеле [97]; б — 2,83 масс. % Pt на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [98]. Оба катализатора готовили путем пропитки платинахлористоводородной кислотой и восстановления водородом; сплошная линия относится к распределению по числу, штриховая линия — к распределению по площади поверхности. [а — Copyright Academic Press; б — Copyright by Johnson Matthey and Company Limited.]

мал, а методика обработки без всякой предосторожности не дает уверенности в том, что изучается именно соответствующий образец, вследствие чего результаты могут вводить в заблуждение. Обычно надежное изучение возможно при использовании для измерений всего лишь около 10<sup>-17</sup> г Pt [97]. Для катализаторов, содержащих менее 1 масс. % Pt, возникает проблема даже обнаружения металла.

2. Уширение рентгеновских дифракционных линий используется для определения размеров кристаллов на том основании, что ширина рентгеновского пика, превышающая инструментальную, обратно пропорциональна размеру кристаллита, вызывающего отражение рентгеновского луча [97, 100, 101]. Уширение линий полезно для определения кристаллитов размером 40 – 1000 Å. Метод дает объемно-усредненный размер кристалла для образца, примерно в 10<sup>15</sup> раз большего, чем образец, определяемый в электронной микроскопии, но он дает информации о распределении кристаллитов по размерам. С помощью метода уширения дифракционных линий можно измерить образец с содержанием Pt до 0,5 масс. %, но поскольку в катализаторах реформинга размер кристаллитов Pt очень мал, то они обычно вообще не дают рентгеновских пиков.

3. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей служит основой метода, в котором рентгеновские лучи рассеиваются небольшими частицами металла; оно позволяет измерить средний размер частиц и параметр распределения частиц по размерам [102, 103]. Метод наиболее эффективен для частиц размером 8 – 100 Å и тем самым дополняет метод уширения рентгеновских дифракционных линий. Тонкопористая структура большинства носителей вносит свой вклад в рассеяние. Эту помеху можно устранить путем адсорбции на носителе органического соединения с такой же электронной плотностью, как у носителя. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей использовалось не слишком широко для измерения размера кристаллитов, так как до недавнего времени не было необходимых экспериментальных методик [102]. Однако оно не является мощным инструментом для изучения катализаторов реформинга, поскольку степень дисперсности Pt в них весьма высока.

4. Хемосорбция газов служит основой ценного метода определения площади поверхности металлов на носителях. Поскольку площадь поверхности металла составляет обычно небольшую долю общей площади поверхности металла и носителя, то невозможно измерить площадь поверхности металла методами физической адсорбции, такими, как метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [104]. Селективная хемосорбция газа, который не хемосорбируется на носителе, но хемосорбируется на металле, позволяет измерять площадь поверхности металла, устранив влияние носителя.

ля. Знание площади поверхности металла необходимо для интерпретации кинетики каталитических реакций, так как в общем случае пользуются понятием скорости реакций, катализируемых металлами, относя ее к единице площади поверхности металла.

Скорость на единицу площади поверхности металла, обычно определяемой по хемосорбции водорода, называется *удельной скоростью* или *удельной каталитической активностью*. Удельная скорость может быть выражена также через число оборотов, число молекул, превращающихся на поверхности одного атома металла в секунду. Хемосорбция также позволяет выразить размер кристаллита металла через дисперсность, определяемую как

$$\text{дисперсность} = \frac{\text{адсорбированное количество } \gamma\text{-атомов } H_2}{\text{общее число } \gamma\text{-атомов Pt}}$$

Дисперсность 1,0 означает, что каждый атом металла находится на поверхности очень малых кристаллитов; дисперсность 0,1 означает, что 1 из каждых 10 атомов металла находится на поверхности кристаллитов, средний размер которых (диаметр) около 100 Å.

Измерением хемосорбции определяют объем адсорбированного газа. В предположении стехиометрического соотношения газ – поверхностный атом металла и некоторого усредненного расположения атомов металла на поверхности можно рассчитать площадь поверхности металла. Если, далее, предположить определенную геометрию частицы, например куба с пятью доступными гранями, можно подсчитать средний размер частиц. Наиболее подходящим для хемосорбции газом является водород. Используются также кислород и CO. Основные проблемы, возникающие при измерении хемосорбции, заключаются в приготовлении чистой поверхности металла, оценке вклада адсорбции на носителе и определении соответствующей стехиометрии адсорбции.

Достаточно чистую поверхность металлов можно получить восстановлением в водороде при температуре, превышающей примерно 400°C в течение нескольких часов. Возможно предварительное окисление с последующим удалением газов в высоком вакууме еще в течение нескольких часов.

Стехиометрия адсорбции на поверхности весьма сложна. Расчет площади поверхности платиновой черни по хемосорбции водорода в предположении стехиометрии (атом Pt на поверхности)/(атом водорода)=1:1 [96] дал такой же результат, как и определение по адсорбции аргона методом БЭТ. Такая же стехиометрия 1:1 наблюдалась и для ряда нанесенных Pt-катализаторов, содержавших кристаллиты со средним диаметром 42 – 143 Å [105]. Было показано, что для кристаллитов Pt размером 8 – 12 Å соотношение

H/Pt на поверхности, по-видимому, равно 1:1 и сохраняется таким с ростом размера кристаллитов при спекании или рекристаллизации при высоких температурах [91, 94, 99]. Стехиометрия Pt<sub>s</sub>/O изменяется от 2:1 для очень малых кристаллитов (8 – 14 Å) до 1:1 после спекания с образованием более крупных кристаллитов или после высокотемпературной обработки без заметного спекания [91, 94, 99, 106].

Коэффициент стехиометрии хемосорбции кислорода изменяется почти в 3 раза при температурной обработке в водороде. Такая обработка предотвращает спекание кристаллитов платины, но способствует достижению минимума свободной энергии, например, благодаря отжигу дефектов и рекристаллизации. Изменение стехиометрии свидетельствует об образовании более низкоиндексных граней [91, 94, 99] или об уменьшении числа поверхностных дефектов, однако причины изменения стехиометрии хемосорбции кислорода все еще не ясны.

Стехиометрия хемосорбции CO для высокодисперсной платины соответствует соотношению Pt<sub>s</sub>/CO = 1,15 : 1 [94, 96]. При спекании платины в кристаллиты более крупного размера стехиометрическое соотношение Pt<sub>s</sub>/CO увеличивается примерно до 2:1 [94, 107]. Значение отношения Pt<sub>s</sub>/CO > 1 и уменьшение его при термической обработке указывают на стерические затруднения, возникающие при адсорбции CO на определенных кристаллических плоскостях. Согласно данным электронной микроскопии, большие кристаллиты, образующиеся при спекании, являются кубооктаэдрами, ограниченными плоскостями (100) и (111) [94, 108 – 110]; расчеты показывают, что на плоскости (100) возможно отношение Pt<sub>s</sub>/CO примерно 1:1. На бесконечной плоскости (111) это соотношение ограничено стерическими затруднениями и должно составить 3:1 [111]. Эти соображения позволяют привести в соответствие прогнозы и экспериментальные данные.

Влияние размеров кристаллитов и природы носителя на каталитическую активность. Уже десятки лет нет точного определения каталитически-активных центров нанесенных металлов. Кобзев подошел к понятию каталитической активности металлов с точки зрения теории *активных ансамблей*. Тейлор [112] предложил концепцию *активных центров* металлов в 1925 г., и до недавнего времени к этой концепции мало что можно было добавить определенного. Исследование сплавов (обсуждавшееся выше) дало много информации о влиянии размера ансамблей и природы активных центров металлов на некоторые реакции углеводородов. В определенном смысле нанесенные металлы, отличающиеся размером кристаллитов, дают ключ для понимания требований, предъявляемых к активным каталитическим центрам. Если размер кристаллита влияет на скорость реакции и (или) ее селективность, то

этот факт может способствовать развитию наших представлений о:

1) природе активных центров, участвующих в реакции, так как, изменяя размер кристаллита, изменяют соотношение числа центров на поверхности кристаллитов;

2) влиянию носителя на каталитические свойства металла, так как если кристаллиты металла становятся малыми, то следует ожидать, что влияние носителя (если оно имеется) станет более существенным;

3) влиянию электронных факторов в катализе, поскольку, как показано выше, электронные свойства очень малых кристаллитов отличаются от электронных свойств металла в объеме.

Остается еще проблема оценки относительной важности этих трех факторов, в тех случаях когда наблюдается влияние размера кристаллитов; понять эти эффекты — одна из фундаментальных задач катализа металлами.

Будар [113] и Тейлор [112] предложили разделить реакции, катализируемые металлами, на две группы: *структурно-чувствительные* и *структурно-нечувствительные*. Структурно-чувствительные (затрудненные) реакции определяются как реакции, скорость которых чувствительна к деталям поверхности металла; следовательно, они могут зависеть от размера кристаллита. С другой стороны, на скорость структурно-нечувствительной (незатрудненной) реакции не влияют детали структуры, так что удельная каталитическая активность (скорость реакции на единицу площади поверхности металла или на поверхностный атом металла) не зависит от метода приготовления или предварительной обработки катализатора либо изменений размера кристаллита или носителя.

Структура небольших металлических кристаллитов (или кластеров), несвязанных с носителем, была теоретически исследована несколькими авторами [114–116]. Они установили, что наиболее устойчивы небольшие кристаллиты с икосаэдрической симметрией; эти кристаллиты более устойчивы, чем если бы они имели ту же кристаллографическую симметрию, что в объеме металла. Предполагается, что влияние носителя невелико [116], но все же известно [115, 117], что на таких носителях, как слюда, эпитаксиальный рост металлов имеет место. Бетцольд [72, 73] на основании молекулярно-орбитальных расчетов заключил, что длина связей металл — металл в небольших кластерах меньше, чем в объеме металла, и что длина этих связей зависит от носителя, с которым связан кластер. Экспериментальные данные для проверки такого вывода довольно скудны, но было найдено, что длины связи металл — металл малы для небольших кристаллитов, приближаясь к значениям, рассчитанным теоретически [118–120].

Правильно ограненный кристаллит без объемной симметрии и

без дополнительных атомов металла на его поверхности служит удобным примером влияния размера кристаллита на распределение поверхностных атомов и поверхностных центров. На рис. 3–38 представлен гранецентрированный кубический кристаллит  $P_1$  и показано, как атомы  $P_1$  появляются на гранях октаэдрического и кубооктаэдрического кристаллов [121, 122]. Вершинные атомы имеют координационное число 4, атомы на ребрах — 6 или 7, а атомы на гранях — 8 или 9.

В табл. 3–7 приведены доли общих атомов кристаллита, которые являются поверхностными атомами, общее число атомов в кристалле и среднее координационное число атомов для поверхности октаэдрического кристаллита по мере увеличения размера [122]. При увеличении размера кристаллитов от 5,5 до 50 Å среднее координационное число увеличивается от 4 до 8,64 (приближаясь в пределе к 9,0), причем наиболее заметное изменение происходит в области самого малого размера. Это область критического размера для каталитической активности, если активность зависит от усредненного свойства поверхности (координационное число) или доли поверхностных атомов, которые находятся на плоскостях. Однако если активность зависит от относительного числа атомов в вершинах и на ребрах, то активность (приходящаяся на единицу площади поверхности металла) может изменяться в более широкой области изменения размера кристаллита. Например, относительное число вершинных атомов непрерывно уменьшается по мере увеличения размера кристаллита; если активность зависит от этих атомов как центров активности, то удельная скорость непрерывно снижается в широком интервале размера кристаллита. Такой подход к влиянию размера кристаллита металла носит название *микроэдрического*.

Статистика типов поверхностных мест, определяемая как число ансамблей из двух, трех, четырех или пяти атомов в определенном геометрическом расположении, указывает, что соотношение таких мест (за исключением пятиатомных) по мере увеличения размера кристаллита мало изменяется. Пятиатомное место  $B_5$  представляет собой ансамбль терраса — грань, который отсутствует на совершенных кристаллитах, но присутствует, когда имеются незавершенные слои. Такое место не встречается на кристаллитах металла меньше 15 Å, а относительная поверхностная концентрация таких  $B_5$  — мест максимальна для кристаллитов размером 20–25 Å [123]. Поверхностная плотность этих пятиатомных мест коррелирует с физической адсорбцией молекулярного азота на Ni и с изменениями в инфракрасном спектре адсорбированного CO [124]. Места такого типа имеются также на ступенчатых поверхностях монокристаллов, а они, как было показано, обеспечивают высокую хемосорбционную способность и каталитическую активность [125].

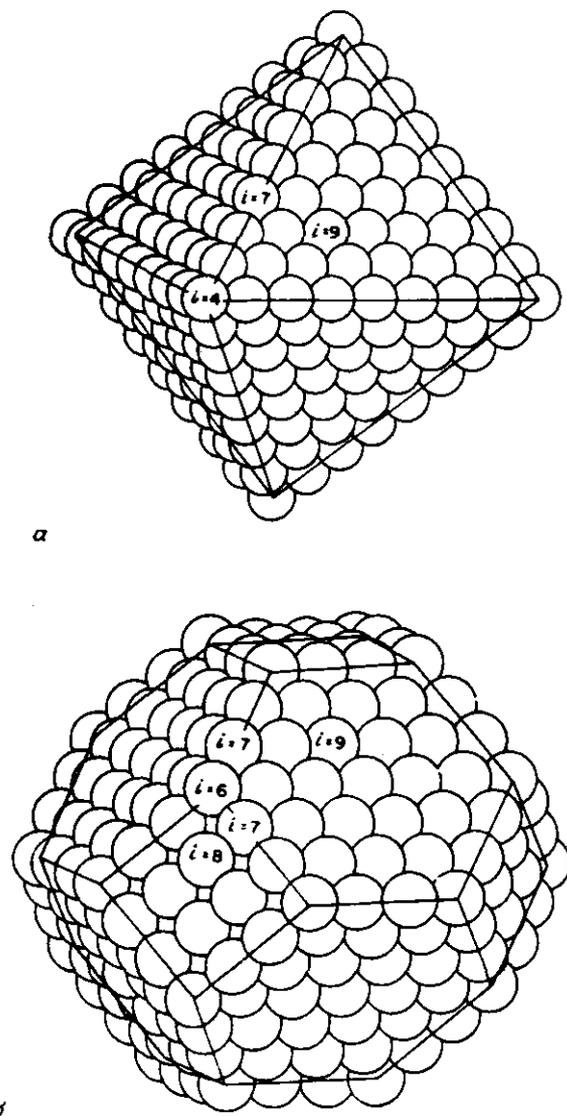


Рис. 3-38. Расположение поверхностных атомов в гранцентрированном кубическом кристаллите [121]. а — октаэдрическая конфигурация; б — кубооктаэдрическая конфигурация. Значения  $i$  определяют номер ближайших соседей.

Таблица 3-7. Свойства платиновых кристаллов различных размеров с регулярными гранями [122]

Ребро кристалла		Доля атомов на поверхности	Общее число атомов в кристалле	Среднее значение координационного числа поверхностных атомов
Число атомов	Длина, Å			
2	5,50	1	6	4,00
3	8,95	0,95	19	6,00
4	11,00	0,87	44	6,94
5	13,75	0,78	85	7,46
6	16,50	0,70	146	7,76
7	19,25	0,63	231	7,97
8	22,00	0,57	344	8,12
9	24,75	0,53	489	8,23
10	27,50	0,49	670	8,31
11	30,25	0,45	891	8,38
12	33,00	0,42	1156	8,44
13	35,75	0,39	1469	8,47
14	38,50	0,37	1834	8,53
15	41,25	0,35	2255	8,56
16	44,00	0,33	2736	8,59
17	46,75	0,31	3281	8,62
18	49,50	0,30	3894	8,64

Возможно также, что влияние размера кристаллитов определяется скорее энергетическим, чем геометрическим фактором. Поверхностные атомы с низким координационным числом адсорбируют атомы более прочно, чем атомы с более высоким координационным числом; малые кристаллиты ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), по-видимому, плавятся при температуре, равной половине температуры плавления металла [77]; атомы, расположенные на внешней поверхности очень малых кристаллитов, не могут располагаться относительно друг друга так же, как в объеме; они, вероятно, имеют большую амплитуду колебаний и несколько укороченный интервал между атомами [77].

Чрезвычайно малые кластеры платины, примерно по шесть атомов в каждом имеют каталитические свойства, подобные большим частицам иридия [93]; это указывает, что они электронодефицитны. Такое состояние согласуется с квантовомеханическими

расчетами, приведенными выше; альтернативно оно может быть индуцировано взаимодействием с носителем.

Оказалось, что реакции углеводородов, катализируемые Pt с участием связей C—H (гидрирование — дегидрирование), обычно структурно-нечувствительны [113]. Так, например, Будар и сотр. [126] установили, что удельная каталитическая активность гидрогенизации циклопропана в основном не зависит от степени дисперсности платины и природы носителя. Удельная каталитическая активность изменяется незначительно при переходе от высокодисперсного образца 0,6% (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дисперсность 0,73) к платиновой фольге (дисперсность 4·10<sup>-5</sup>). Аналогичные данные получены для гидрогенизации циклопропана Полтораком и сотр. [127]. Полтораком и Боронин [122] показали, что удельная каталитическая активность в гидрогенизации ряда соединений не зависит от размера кристаллитов Pt в интервале 10 — 70 Å. Неоднократно отмечалось, что удельная каталитическая активность в гидрировании бензола не зависит от размера кристаллитов металла [128 — 131], так же как удельная каталитическая активность дегидрогенизации циклогексана [132, 133] и метилциклопентана [134]. К структурно-нечувствительным реакциям следует отнести также изомеризацию *n*-гексана в метилпентаны, ароматизацию *n*-гексана с образованием бензола [135, 136] и изомеризацию неопентана [137].

Эта нечувствительность к размеру кристаллитов и структуре поверхности согласуется с наблюдением, что на реакции гидрирования — дегидрирования, включая гидрирование циклопропана, не оказывает влияния сплавление активного металла со значительно менее активным [36, 41]. Эти реакции нечувствительны как к структуре поверхности, так и к ее составу. Структурная нечувствительность реакций с участием водорода согласуется также с отсутствием зависимости стехиометрии водород/поверхностный атом Pt от структуры поверхности или размера кристаллита, но не обусловлена этим. Эта общая нечувствительность к структуре, однако, не может сохраняться для дисперсности, приближающейся к единичной, т.е. для металлов, которые достигают атомарной дисперсности. При гидрировании бензола на Ni наблюдался отчетливый слабый максимум удельной скорости реакции, если размер кристаллитов был около 12 Å; удельная скорость заметно снижалась для более мелких кристаллитов Ni [137a].

В противоположность реакциям с участием C—H-связей реакции с участием C—C-связи и некоторые другие реакции, например реакции окисления, являются структурно-чувствительными (затрудненными) [113]. Удельная каталитическая активность гидрогенолиза неопентана в изобутан и метан, который происходит параллельно с изомеризацией в изопентан, понижается на два порядка при увеличении размера кристаллитов и в результате термичес-

кой обработки катализатора при 900°C в атмосфере водорода для предотвращения спекания [95]. Аналогично удельная скорость гидрогенолиза этана заметно увеличивается с уменьшением размера кристаллитов [138, 139]. Оказалось, что удельная активность изомеризации метилциклопентана [140] и дегидроциклизации гептана [133] также зависит от размера кристаллитов металла. Полтораком и Боронин [122] используя те же серии Pt-катализаторов, что и при исследовании гидрогенизации, наблюдали, что удельная каталитическая активность в реакциях окисления заметно увеличивается, если увеличивается размер кристаллита, и что этот эффект полностью укладывается в критической области от 8 до 50 Å. Эти результаты находятся в согласии с тем, что стехиометрия кислород/поверхностный атом Pt для малых кристаллитов есть функция размера кристаллитов [91, 99, 106]. Аналогичное значительное увеличение каталитической активности с увеличением размера кристаллита наблюдалось для окисления аммиака на нанесенной Pt [106, 141].

На структурно-нечувствительные реакции природа носителя не оказывает влияния. Изменение носителя может оказывать существенное влияние на удельную каталитическую активность структурно-чувствительных реакций. Высокодисперсная Pt на SiO<sub>2</sub> в окислении аммиака была примерно в 10 раз более активна (на единицу площади поверхности металла), чем Pt той же дисперсности на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141]. Этот эффект может быть объяснен влиянием носителя на структуру поверхности кристаллита металла или электронным эффектом, влияющим на активность. Для таких металлов, как Ni, которые взаимодействуют химически со многими носителями, ситуация более сложна и здесь не обсуждается.

Таким образом, результаты исследования влияния размера частиц сплавов и монокристаллов согласуются между собой. Реакции гидрогенолиза чувствительны к сплавлению, их скорости заметно понижаются с понижением концентрации активного компонента на поверхности [36, 39, 41, 47, 48]. Исследование монокристалла платины показало различие в порядке величин между скоростями дегидроциклизации *n*-гептана на низкоиндексной и ступенчатой поверхностях [125, 141a]. Ступенчатые поверхности наиболее активны, и активность хорошо коррелирует с плотностью ступеней. Более мелкие кристаллиты металла обнаруживают повышенную плотность вершин и ребер, связанных со ступенями монокристаллов; соответственно с участием C—C-связи более мелкие кристаллиты проявляют более высокую удельную каталитическую активность.

Отравление катализатора. Отравление катализатора обычно происходит в результате прочной хемосорбции на поверхности металла. Адсорбированный яд либо препятствует адсорбции реа-

гантов, либо тормозит протекание желаемых реакций. Отравление катализатора наиболее удобно рассматривать с позиции поверхностного соединения, обсужденной выше.

Таким образом, те элементы, которые образуют очень устойчивые соединения с поверхностью металлов, обычно являются сильными ядами. Сера наиболее известная из них, потому что вследствие высокой устойчивости сульфидов металлов, равновесие реакции



для большинства металлов сдвинуто вправо. Большая часть молекул, содержащих элементы VB группы (N, P, As, Sb) и VIB группы (O, S, Se, Te) могут быть сильными каталитическими ядами, что зависит от электронной структуры соединений, содержащих эти элементы. Если элемент имеет неиспользованные связывающие орбитали, которые могут участвовать в образовании устойчивого соединения с атомами на поверхности, то данное вещество действует как яд. Если частицы, содержащие "подозрительный" атом, не могут образовать устойчивое поверхностное соединение, отравления не происходит. Например, сульфат-ион не отравляет некоторые металлы (V, Pt), поскольку их сульфаты неустойчивы; он является ядом для других металлов, например Fe и Cu;  $H_2S$  почти всегда яд, потому что все сульфиды металлов высокоустойчивы. В табл. 3-8 приведены сведения об отравляющем действии соединений вышеперечисленных элементов. Первые два элемента VB и VIB групп - азот и кислород - являются слабыми ядами [142]. Влияние размера кристаллита, наблюдавшееся в реакциях окисления [106, 122, 141], может служить указанием различной чувствительности кристаллитов металла разного размера к отравлению кислородом. Более тяжелые элементы VB и VIB групп намного опаснее для процесса каталитического реформинга, особенно это касается серы и мышьяка [5]. Дилк и сотр. [143] показали с помощью измерений магнитной восприимчивости, что электроны из сульфида металла вступают в  $d$ -зону металла, образуя при адсорбции прочную координационную связь. Процесс может сопровождаться заполнением частичного дефицита или дырок в  $d$ -зоне металла вследствие перекрытия с  $s$ -зоной, что приводит даже к более сильной дезактивации, чем просто блокирование центров. Количественных данных об этом нет, но исследования сплавов позволяют предположить, что отравление связано больше с геометрическим, чем с электронным эффектом [36].

Состояние элемента, вступающего в зону реакции, не так важно, как окружение на поверхности катализатора. Так, заметно дезактивирует Pt в условиях восстановления, но быстро превращается в  $SO_3$  в условиях окисления, не вызывая дезактивации.

Таблица 3-8. Отравление металлических катализаторов: влияние электронной структуры на характер отравления

Элемент	Соединения, которые являются ядами	Соединения, которые не являются ядами
S, Se, Te	$H:\ddot{S}:H$ $\left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O:\ddot{S}:O \\   \\ O \end{array} \right]^{2-}$ Сульфит	$\left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O:\ddot{S}:O \\   \\ O \end{array} \right]^{2-}$ Сульфат
	Также селенит, теллурид	Также селенат, теллурад
P, As, Sb	$RSH; R_2S$ $\begin{array}{c} H \\   \\ H:\ddot{P}:H \\   \\ \text{Фосфин} \end{array}$ Фосфин	$RSO_3H; R_2SO_2$ $\left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O:\ddot{P}:O \\   \\ O \end{array} \right]^{3-}$ Фосфат
	Также арсин, стибин	Также арсенат
N	$NH_3$ , пиридин, пиперидин	$NH_4^+$ , ион пиридиния, ион пиперидиния

Аналогично арсенат-ион не вызывает отравления Pt в условиях сильной окисляющей среды при разложении пероксида водорода. При менее жестких условиях окисления  $SO_2$  он сильно отравляет Pt, поскольку превращается в такую частицу, как арсенид, которая образует устойчивое соединение с поверхностными атомами Pt.

### 3-2.2.2. Оксид алюминия как носитель

**Приготовление.** Оксид алюминия получают осаждением из водных растворов, содержащих ионы  $Al^{3+}$ . Вначале осадок представляет собой гелеобразное вещество, дающее размытую рентгенограмму. Гелеобразный первичный осадок обычно подвергают старению в температурном интервале  $40 - 80^\circ C$ . Условия старения оказывают существенное влияние на свойства конечного продукта. После старения осадок фильтруют, промывают и высушивают. Конечная стадия приготовления состоит в нагревании при температурах до  $600^\circ C$ . Во время этой операции  $Al_2O_3$  проходит через

различные гидратированные состояния, среди которых можно различить несколько отдельных соединений:

$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , или  $Al(OH)_3$ , включает два различных соединения — байерит и гиббсит;

$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , или  $AlO(OH)$ , включает несколько различных фаз, из них важен только бемит;

$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , получают при нагревании  $AlO(OH)$ ,  $n$  уменьшается при более жестких условиях прокаливания. В составе различаются многие соединения с помощью рентгеновского анализа.

$\alpha-Al_2O_3$  получается при обжиге при  $1200 - 1300^\circ C$ , имеет низкую площадь поверхности.

На рис. 3-39 показаны условия взаимных переходов различных фаз. Первоначальное осаждение приводит к гелю, в котором находятся мельчайшие кристаллы бемита. Если этот гель фильтруют без достаточного его старения и затем прокаливают, то при прокаливании не образуется определенных промежуточных соединений с  $0 < n < 0,6$  (рис. 3-39). Материал остается аморфным до тех пор, пока не будет подвергнут обжигу при температурах выше  $1100^\circ C$ . При высоких температурах образуется  $\alpha-Al_2O_3$ . Если гель, соответствовавший первоначальному бемиту, подвергается старению при  $40^\circ C$ , то он превращается в байерит — модификацию  $Al(OH)_3$ .

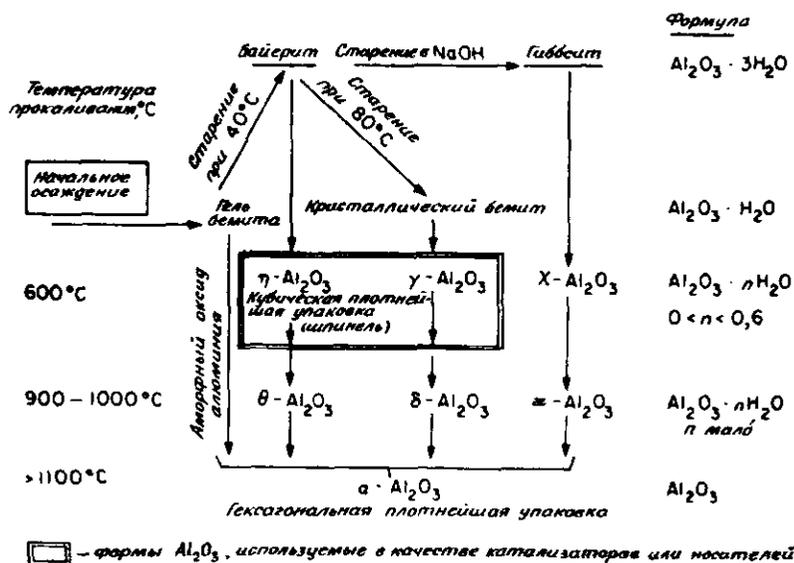


Рис. 3-39. Образование различных гидратированных форм  $Al_2O_3$  [144, 145].

Если данный продукт отфильтровывают, высушивают, а затем прокаливают, то образуется соединение, обозначаемое  $\eta-Al_2O_3$ . Прокаливание при еще более высоких температурах дает другое соединение  $\theta-Al_2O_3$ , которое при температурах выше  $1100^\circ C$  превращается в  $\alpha-Al_2O_3$ . Байерит при дальнейшем старении геля при более высоких температурах может также превращаться в другую форму, очевидно, гораздо лучше окристаллизованную форму бемита — так называемый кристаллический бемит. Когда этот осадок нагревают после отфильтровывания и прокаливания, он превращается в соединения другого типа,  $\gamma$ - и  $\delta-Al_2O_3$ , которые очень похожи на  $\eta$ - и  $\theta-Al_2O_3$ , но не идентичны им. При нагревании до температур выше  $1100^\circ C$   $\gamma-Al_2O_3$  превращается в  $\alpha-Al_2O_3$ .

Если байерит подвергается старению в растворах  $NaOH$ , то образуется гиббсит. Гиббсит превращается в  $\chi$ - и  $\kappa-Al_2O_3$  — его дегидратированные формы. Эти материалы менее важны для наших целей. Важными соединениями для реформинга являются  $\eta$ - и  $\gamma-Al_2O_3$ , особенно первое. Они представляют собой носители с большой площадью поверхности и высокой термостабильностью; их поверхностную кислотность можно контролировать. Одной из их важнейших структурных характеристик является кубическая плотная упаковка кислорода; эти соединения подобны шпинелям.

Структура оксидов с плотной кубической упаковкой. Показано, что многие оксидные структуры имеют плотную упаковку ионов кислорода; существуют два типа плотных упаковок: гексагональная и кубическая. На монослой из плотноупакованных сфер строятся структуры оксида алюминия. Этот слой имеет тригональную симметрию, причем каждый ион кислорода локализован в положениях, указанных на рис. 3-40 цифрой 1. Аналогичный слой располагается над первым, причем каждая сфера второго слоя находится как раз над углублением в первом слое, как показано на рисунке (положение 2). Для третьего слоя имеются две возможности:

1) гексагональная плотная упаковка — третий слой снова рас-

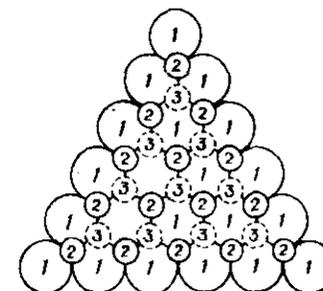


Рис. 3-40. Монослой плотноупакованных сфер (1); 2 и 3 — места дополнительных слоев.

полагается в положении первого слоя, а последовательность чередования — 1,2,1,2,1,2,...;

2) кубическая плотная упаковка — третий слой располагается над другим набором углублений в первом слое (положение 3). Этим исчерпываются все возможности, а четвертый слой вновь находится в положении 1. Последовательность такова 1, 2, 3, 1, 2, 3,... . Гексагональная плотная упаковка характерна для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; кубическая плотная упаковка — для  $\eta$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Положения ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^+$  в плотноупакованных анионных структурах. Катионы, в частности  $\text{Al}^{3+}$ , должны размещаться в промежутках между плотноупакованными слоями анионов. Ионы  $\text{Al}^{3+}$  располагаются в положениях между двумя слоями, так как эти положения являются единственными вакансиями, в которых они могут поместиться. Одна возможность состоит в размещении ионов  $\text{Al}^{3+}$  в местах как раз над триангулярно образованными дырками, как показано на рис. 3-40; второй слой кислорода в положении 2 располагается над ионом  $\text{Al}^{3+}$ . Ион  $\text{Al}^{3+}$  находится в таком случае в октаэдрическом положении, как показано на рис. 3-41.

Если продолжать упаковку этим методом:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в плотную гексагональную упаковку, как в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , то окажется, что сколько имеется мест для катионов в катионном слое, столько должно быть и для  $\text{O}^{2-}$  в слое анионов. Такое расположение не удовлетворяло бы требованию электронейтральности. Для удовлетворения этого требования необходимо, чтобы одно из трех катионных мест было вакантным. Вакансии приводят к различным возможностям в симметрии окружения ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Позиции, занятые в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , те же, что и для исходного соединения, т.е. для структур  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис. 3-42); ту же структуру имеет  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

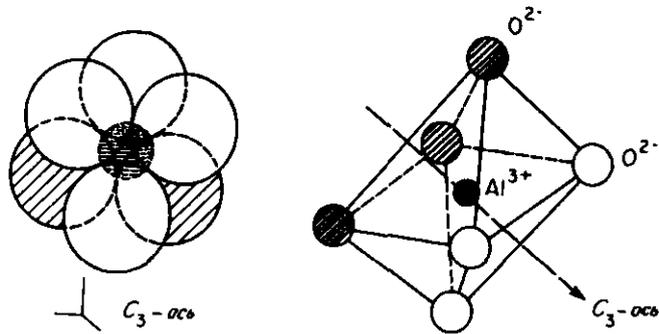


Рис. 3-41. Октаэдрическое положение иона  $\text{Al}^{3+}$ .

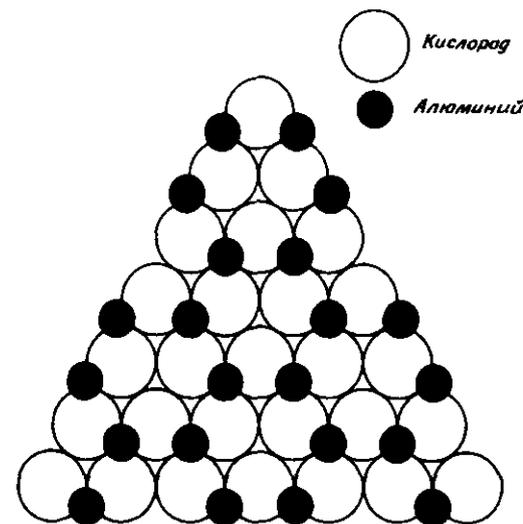


Рис. 3-42. Положение катионов в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и тригидроксида алюминия.

Таким образом, описание структуры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  завершено. Однако для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  следует еще определить положение протонов. Как видно из рис. 3-42, во-первых, два слоя кислорода расположены друг над другом, а ионы  $\text{Al}^{3+}$  заключены между ними. Первый слой заряжен отрицательно. Однако если с внешней стороны к каждому  $\text{O}^{2-}$  присоединяется протон, т.е. каждый  $\text{O}^{2-}$  заменяется на  $\text{OH}^-$ , то слой становится нейтральным и заверненным, как показано схематически на рис. 3-43. Это расположение является примером слоистой структуры. Такие структуры уже обсуждались в гл. 2, и они снова будут рассматриваться при обсуждении гидрообессеривания в гл. 5.

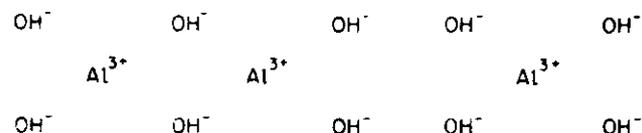
Эти два гидроксида различаются упаковкой последовательных слоев. Если принять за основу  $\text{O}^{2-}$ , то возможны два расположения:

1, 2, 2, 1, 1, 2, ... и 1, 2, 1, 2, 1, 2, ...  
гиббсит байерит

Преобразование гидроксида в оксид при дегидратации может быть представлено как



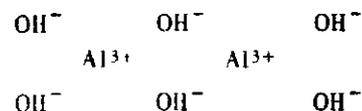
где  $\square$  — анионная вакансия. Если оба взаимодействующих гидроксида расположены на одной и той же грани поверхности, то вакансия остается на поверхности. Если взаимодействуют гидроксида, принадлежащие двум различным граням поверхности, то  $\text{O}^{2-}$

Рис. 3-43. Слон  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

одной грани и анионная вакансия другой соединяются и  $\text{O}^{2-}$  становится частью объемной структуры, образуя более крупную единицу. В результате реакции из вещества удаляется вода.

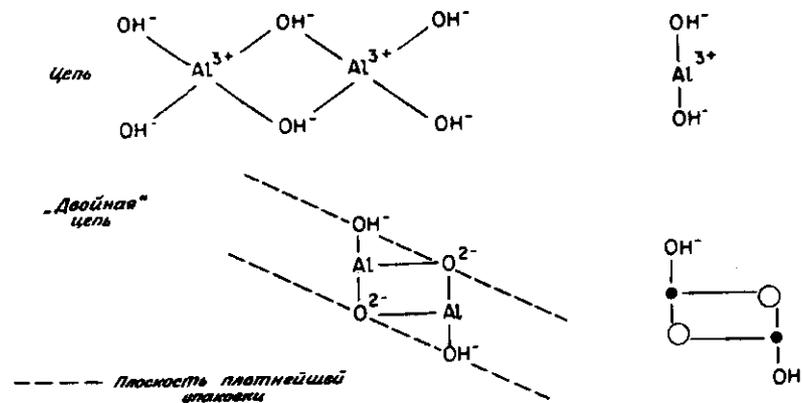
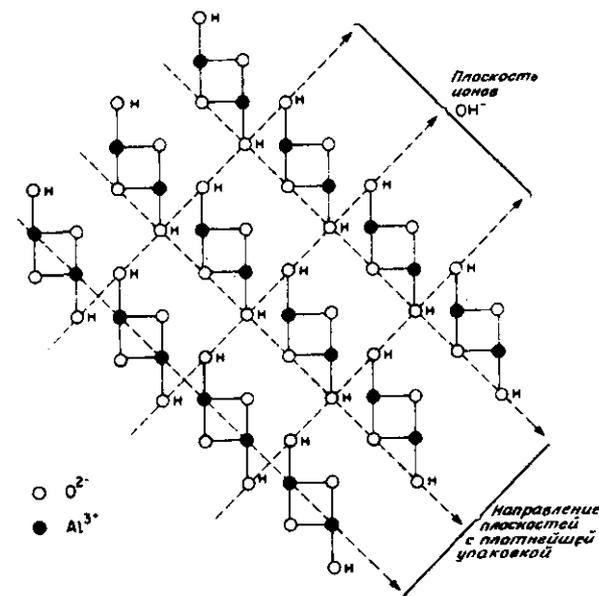
На первый взгляд следовало бы ожидать, что аналогичное расположение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приведет к непосредственному превращению одного соединения в другое. Однако в действительности переход значительно более сложен.

Первой реакцией, приводящей к превращению в важные для катализа формы, является образование  $\text{AlO}(\text{OH})$  (бемита). Эта реакция приводит к изменению в расположении ионов алюминия. Теперь они располагаются параллельными рядами, чередуясь с рядами октаэдрических пустот. Наглядно это расположение можно представить следующим образом: сначала образуются бесконечные цепи типа



Затем две цепи соединяются, как показано на рис. 3-44. Далее цепи связываются друг с другом, образуя трехмерную структуру (рис. 3-45). Эта структура представляет собой упаковку двойных цепей, параллельных друг другу. Плоскости плотной упаковки анионов соответствующих теперь смеси  $\text{O}^{2-}$ - и  $\text{OH}^-$ , ионы  $\text{Al}^{3+}$  занимают ряды, параллельные цепям, причем каждый второй ряд остается вакантным.

**Промежуточные формы алюминия.** При дальнейшей дегидратации происходит два важных изменения: 1) плотная упаковка изменяется от гексагональной к кубической и 2) в образующейся плотной кубической упаковке октаэдрические пустоты заполнены в соответствии с рис. 3-45. Однако октаэдры перестраиваются во взаимосвязанные тетраэдры и образуют пространство для катионов в тетраэдрических позициях при условии, что катионы малы и имеют радиус меньше  $1,4 \text{ \AA}$  — радиус  $\text{O}^{2-}$ . Ионы  $\text{Al}^{3+}$  имеют радиус  $0,5 \text{ \AA}$  и, следовательно, подходят как для октаэдрического, так и для тетраэдрического положения. В кубической плотной упаков-

Рис. 3-44. Кристаллическая структура бемита: связь между двойным цепочным структурным элементом в  $\text{AlO}(\text{OH})$  и единичной цепью в  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .Рис. 3-45. Кристаллическая структура бемита: упаковка двойных цепей в  $\text{Al}(\text{OH})$ .

ке имеется значительное число ионов  $Al^{3+}$  в тетраэдрических позициях.

Оксиды алюминия относятся к классу бинарных оксидов, в которых упаковка кислорода соответствует кубической плотной упаковке, а ситуация с катионами такова, что один из двух катионов предпочитает тетраэдрические позиции, в то время как другой — октаэдрические. Такие соединения называют *шпинелли* по аналогии с минералом шпинель, состав которого  $MgAl_2O_4$ . В шпинели  $Mg^{2+}$  занимает тетраэдрические, а  $Al^{3+}$  — октаэдрические пустоты. Структура  $MgAl_2O_4$  представлена на рис. 3-46. Элементарная ячейка содержит 32 иона  $O^{2-}$ , 16 октаэдрических пустот, полностью занятых ионами  $Al^{3+}$ , и 64 тетраэдрические пустоты, из которых 8 заняты ионами  $Mg^{2+}$ .

Рентгенограммы промежуточных оксидов алюминия аналогичны рентгенограммам шпинелей. Учитывая это сходство и присутствие H в структурах  $\eta$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , формулы этих модификаций можно записать формально как  $(H_{1/2}Al_{1/2})Al_2O_4$  или  $Al(H_{1/2}Al_{1/2})O_4$ , в которых отдельные ионы алюминия занимают тетраэдрические положения. По всей вероятности, протоны локализованы не в тетраэдрических пустотах, как здесь предполагается, а на поверхности в виде OH-групп. Следовательно, из каждых восьми ионов  $O^{2-}$  один находится на поверхности в виде  $OH^-$ , а это означает, что кристаллы малы и основная часть  $OH^-$ -групп находится на их поверхности. Эти выводы хорошо согласуются с наблюдениями, что площади поверхности  $\eta$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  высоки ( $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и что эти структуры содержат относительно большое количество "связанной воды". Как показывают инфракрасные спектры, их поверхность почти полностью покрыта  $OH^-$ -группами.

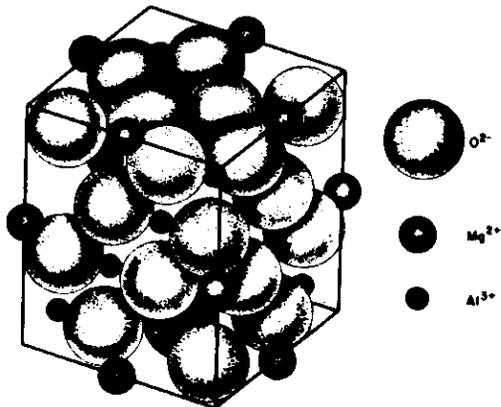


Рис. 3-46. Элементарная ячейка шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) [60].

Различные модификации гидратированного оксида алюминия, например  $\eta$ - $Al_2O_3$ , отличаются соотношением тетраэдрических и октаэдрических ионов  $Al^{3+}$  и имеют различную симметрию окружения ионов  $Al^{3+}$ , занимающих октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Наши знания недостаточно для создания окончательной модели размещения катионов в различных модификациях. Обычно полагают, что  $\eta$ - $Al_2O_3$  содержит относительно большее количество тетраэдрических ионов  $Al^{3+}$ , чем  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

На рис. 3-47 и 3-48 представлены модели  $\eta$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  соответственно, предложенные Липпенсом [145]. Для  $\eta$ - $Al_2O_3$  мы начинаем обсуждение с плотноупакованного слоя кислорода, показанного на рис. 3-40. Он соответствует плоскости (111) кубической плотной упаковки. Здесь имеются два типа размещения ионов  $Al^{3+}$ . Один (B-слой) содержит ионы  $Al^{3+}$ , локализованные только в октаэдрических пустотах (рис. 3-47). Другой (A-слой) получен из первого переносом двух третей катионов из октаэдрических позиций в тетраэдрические. В результате образуется структура с чередующимися слоями: ABAB... .

Структуру  $\gamma$ - $Al_2O_3$  легче представить, рассматривая кристаллическую плоскость (110), которая ориентирована под углом к плоскости (111). Мы снова имеем два типа слоев, обозначенных

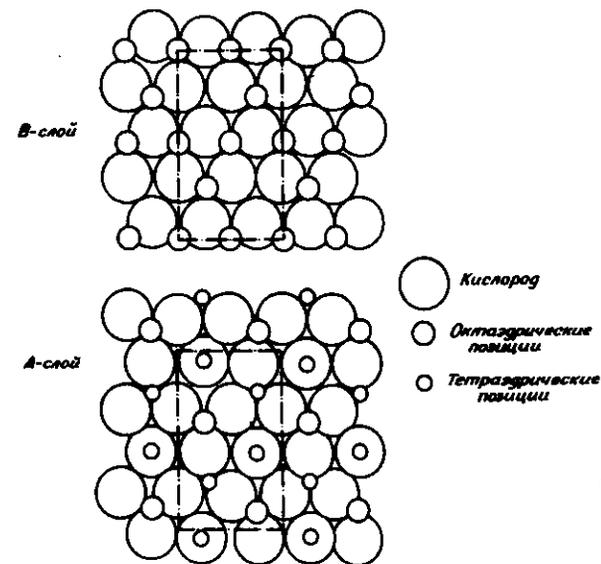


Рис. 3-47. Структура  $\eta$ - $Al_2O_3$ . Показаны тетраэдрические и октаэдрические положения иона  $Al^{3+}$  [145].

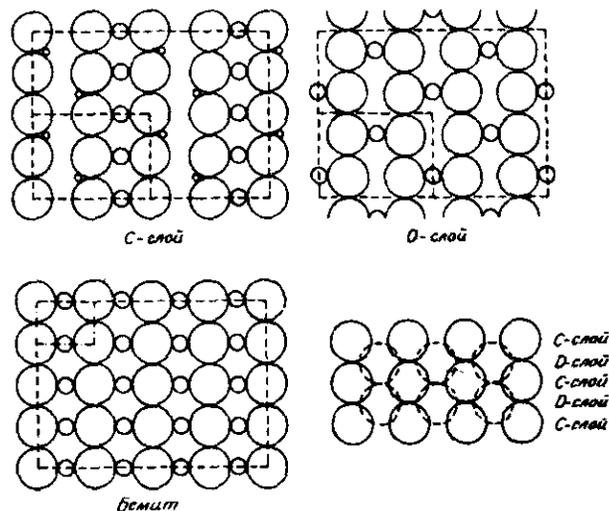


Рис. 3-48. Структура  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показаны тетраэдрические и октаэдрические позиции иона  $\text{Al}^{3+}$  [145].

здесь как С- и D-слои (рис. 3-48). D-слой содержит ионы  $\text{Al}^{3+}$  только в октаэдрических пустотах, а С-слой имеет столько же тетраэдрических пустот, сколько и октаэдрических. Упаковка структуры CDCD...

Для катализа важна структурная характеристика поверхности оксида алюминия. Поскольку оксид алюминия имеет слоистую структуру, то вполне вероятно, что на поверхности преобладает только один определенный тип кристаллической плоскости. Согласно Липпенсу, это плоскости (111) для  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и (110) для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эти различия важны при применении оксида алюминия в каталитических процессах;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , по-видимому, больше подходит для катализаторов гидрообессеривания (гл. 5), тогда как  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  для катализаторов реформинга. Из этих двух модификаций  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  более кислотен благодаря более высокой плотности  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрических положениях на поверхности.

Если дегидратация продолжается под действием нагревания вещества до температур порядка  $900^\circ\text{C}$ , почти вся вода удаляется. Такая дегидратация приводит к существенному уменьшению площади поверхности. По-видимому, этот процесс включает взаимодействие между поверхностями кристаллитов с образованием более крупных кристаллитов. Полученный результат приводит к предположению, что  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответственно подобны  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Такое предположение, как оказалось, подтверждается

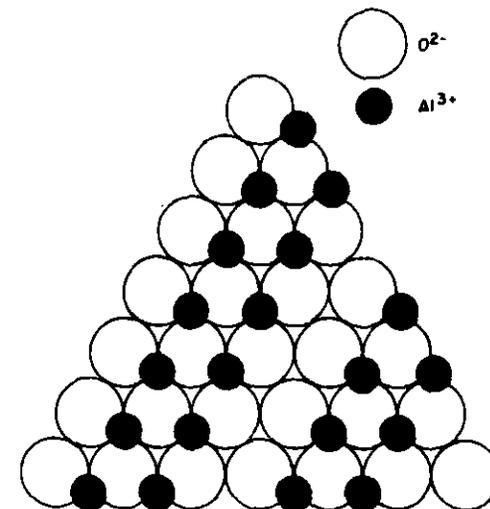


Рис. 3-49. Структура и положения катиона в  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

для  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , но не для  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который имеет структуру, подобную структуре бемита, так как ионы  $\text{Al}^{3+}$  занимают полностью октаэдрические пустоты в двойных рядах, разделенных незаполненными рядами (рис. 3-49). Это относится лишь к некоторым слоям, поскольку имеются еще и другие слои, в которых ионы  $\text{Al}^{3+}$  должны занимать тетраэдрические пустоты.

Поверхность таких дегидратированных оксидов почти полностью лишена протонов и поэтому должна состоять почти исключительно из анионов  $\text{O}^{2-}$  и анионных вакансий. Во многих отношениях их свойства полностью отличаются от свойств других оксидов алюминия.

**Кислотность оксидов алюминия.** Полностью гидратированные оксиды алюминия могут обладать некоторой поверхностной брэнстедовской кислотностью, так как их поверхность содержит группы  $\text{OH}^-$ . Поверхности  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладают lyonсовской кислотностью, но, вероятно, не проявляют брэнстедовской кислотности. В  $\eta$ - и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  могут присутствовать оба типа кислотности в зависимости от степени гидратации. Пери [146, 147] развил полуколичественные модели поверхности оксида алюминия как функции степени его дегидратации.

Вообще, гидроксиды алюминия, а следовательно, и гидратированные оксиды не являются сильными кислотами. По своей природе они более амфотерны, что следует из опыта с гидроксидами, в которых все ионы  $\text{Al}^{3+}$  являются октаэдрическими.  $\text{OH}^-$ -группы, связанные с тетраэдрическими ионами  $\text{Al}^{3+}$ , могут обладать

большей кислотностью. Измерение поверхностной кислотности оксида алюминия индикаторными методами, описанными в гл. 1, подтверждает гипотезу о том, что некоторые группы на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и особенно  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  являются слабокислотными. Кислотность OH-групп, находящихся на поверхности, может заметно усиливаться близостью ионов  $\text{Cl}^-$ : развитие поверхностной кислотности на оксиде алюминия может быть аналогично ее развитию на алумосиликатах (гл. 1), для которых асимметрия электронного расположения, обусловленная близостью различных частиц, вызывает сдвиг электронов от связи  $\text{O}-\text{H}$ , повышая кислотность этой группы. Аналогично превращение  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  в  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  вызывает увеличение кислотности. На рис. 3-50 показан предполагаемый механизм такого усиления кислотности.



а

Кислота	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,8
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	2,9
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	1,3
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	0,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4,3
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,8

б

Рис. 3-50. Усиление кислотности в органических кислотах и оксиде алюминия. а — механизм усиления кислотности, смещение электронов в направлении к атомам хлора и от связи  $\text{O}-\text{H}$  повышает кислотность OH-группы; б — влияние числа и положения атомов хлора на величину  $pK_a$  органических кислот.

Частичный переход от полностью гидратированной поверхности оксида алюминия



к поверхности, содержащей  $\text{Cl}^-$  и группы  $\text{OH}^-$  (например, путем обработки поверхности  $\text{HCl}$ ):



заметно усиливает кислотность остающихся групп  $\text{OH}$ . Кислотность уксусной кислоты постепенно увеличивается при присоединении атомов хлора к углероду (рис. 3-50). По силе образующиеся кислоты располагаются в ряд уксусная кислота < монохлоруксусная кислота < дихлоруксусная кислота < трихлоруксусная кислота. Оказалось, что аналогичным образом кислотность группы на поверхности оксида алюминия может постепенно возрастать по мере того, как все большее число OH-групп, окружающих ее, замещается на ионы  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, на оксиде алюминия можно контролировать количественно кислотность, а также силу кислотных центров. Этот эффект, вероятно, сильнее, когда протоны более легко замещаются в результате связывания через  $\text{O}^{2-}$  с тетраэдрическим  $\text{Al}^{3+}$ . В подтверждение этого предположения заметим, что  $\text{AlCl}_3$  в присутствии воды — чрезвычайно сильная кислота (гл. 1).

Оксид алюминия сам легко катализирует реакции изомеризации, например миграцию двойной связи в бутенах. В то же время он почти не активен в скелетной изомеризации, поскольку является слишком слабой кислотой. Увеличение кислотности, достигаемое путем обработки оксида алюминия  $\text{HCl}$  или  $\text{HF}$ , достаточно, чтобы привести к высокой активности катализатора в отношении скелетной изомеризации, гидрокрекинга и других катализируемых сильными кислотами реакций, которые желательны в реформинге. Особенно важно в практике реформинга то, что, изменяя степень галогенирования, можно контролировать силу поверхностных кислотных центров и, таким образом, контролировать относительные скорости некоторых реакций реформинга, ускоряемых кислотами.

### 3-2.3. РЕАКЦИИ РЕФОРМИНГА

Реакции, относящиеся к каталитическому реформингу, теперь будут обсуждены более подробно. Реформинг включает реакции углеводородов на поверхности металлов и на промотированном (кислотном) оксиде алюминия. Реакции, катализируемые оксидом алюминия, протекают главным образом по карбоний-ионному механизму (см. гл. 1). В этом случае механизмы каталитических реакций на поверхности выведены из совокупности надежно установленных фактов химии карбоний-ионов для растворов кислот, которая основана на независимой количественной базе. Химия каталитических реакций в присутствии растворимых комплексов переходных металлов основана на совокупности фактов металлоорганической химии и частично на применении ряда спектроскопических методов к реакциям в растворах (см. гл. 2). В случае реакций на поверхности металлов нет отдельной совокупности химических сведений, из которых можно было бы извлечь данные о механизмах соответствующих реакций на поверхности, нет прямого прило-

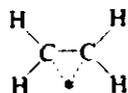
жения спектральных методов, которые были бы непосредственно полезны. Поэтому механизмы реакций углеводородов могут быть выведены непосредственно из изучения всех стадий реакции. Особенно полезным методом в этом отношении оказался Н-D-обмен.

### 3.2.3.1. РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ МЕТАЛЛАМИ

Реакции гидрирования - дегидрирования. Примером такой реакции углеводородов на металлах может служить следующая реакция:



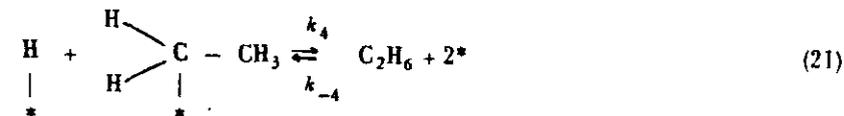
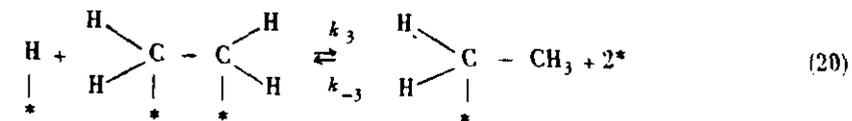
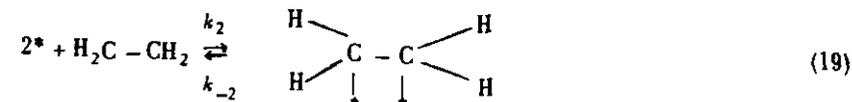
Процессы гидрирования - дегидрирования обычны для олефинов, парафинов, диенов и ароматических углеводородов. Реакции гидрирования обычно имеют первый порядок по парциальному давлению водорода и нулевой либо отрицательный порядок по парциальному давлению олефина. Простым механизмом для этой реакции является механизм Бонхоффера - Фаркаша [148], который включает хемосорбцию обоих реагентов, за которой следует реакция. Согласно этому механизму, молекула водорода адсорбируется на двух поверхностных центрах (вероятно, на единичных атомах металла), причем происходит разрыв связи Н-Н (диссоциативная адсорбция) [149]. Молекула этилена адсорбируется ассоциативно на двух центрах с образованием  $\sigma$ -связей между каждым атомом С и атомом металла [150]. В качестве альтернативы иногда предполагается, что взаимодействие олефина с поверхностью металла является в основном  $\pi$ -взаимодействием [151, 152]:



Демут и Истмен [153] показали с помощью УФ-фотоэлектронной спектроскопии, что при низких температурах ( $< -80^\circ\text{C}$ ) адсорбция этилена на Ni включает  $\pi$ -связанные частицы. В условиях высокого вакуума, когда водород отсутствовал,  $\pi$ -адсорбированный этилен превращался в  $\sigma$ -связанную форму при нагревании до комнатной температуры. За исключением ароматических углеводородов,  $\pi$ -связанный интермедиат в соответствующих условиях представляет собой переходное адсорбированное состояние, а не устойчивые частицы.

В своей ранней работе Туркевич и сотр. [154] показали, что реакция (17) протекает не как простое присоединение двух атомов водорода с образованием этана, поскольку происходит обширный Н-D-обмен между атомами водорода в молекулах  $\text{C}_2\text{H}_4$  и

$\text{D}_2$ . Таким образом, обмен указывает на то, что элементарные стадии обратимы, и механизм реакции предполагает следующие основные стадии (звездочками изображены поверхностные центры):



При гидрировании атомы водорода на поверхности присоединяются к адсорбированному олефину в две стадии. Вначале образуется адсорбированный интермедиат, часто называемый *адсорбированным алкильным радикалом* [152, 155]. Существует достаточно доказательств образования такого "полугидрированного" состояния по данным изучения ИК-спектров, начиная с экспериментов Эйшенса и Плискина [156] и обширного исследования Кембэллом [157 - 160] взаимодействия  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{D}_2$ .

Когда  $\text{H}_2$  обменивается на  $\text{D}_2$ , наряду с дейтеростанами образуются дейтеростилены, что указывает на обратимость элементарных реакций (19) и (20). Если реакция (20), например, протекает много раз в обоих направлениях в сочетании с десорбцией  $\text{H}_2$  или HD с адсорбцией  $\text{D}_2$  [реакция (18)], то радикал  $\text{C}_2\text{H}_5$  превращается в конце концов в радикал  $\text{C}_2\text{D}_5$  и может даже десорбироваться с поверхности в виде  $\text{C}_2\text{D}_4$  или  $\text{C}_2\text{D}_6$ . Следовательно, степень дейтерирования  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  связана с соотношением скоростей различных элементарных стадий. Бонд [152] представил в виде таблицы соотношения констант скоростей гидрирования этилена и Н-D-обмена (табл. 3-9). Из таблицы видно большое различие в отношении металлов к реакции гидрирования этилена. Эти различия пока еще нельзя объяснить количественно. Наблюдаемая общая кинетика указывает на прочную агрессивную адсорбцию олефина и гораздо более слабую адсорбцию водорода; олефин, таким

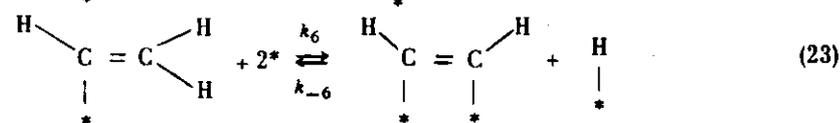
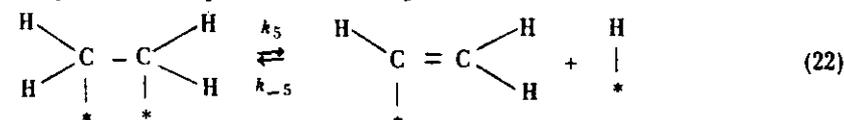
Таблица 3-9. Отношение констант скорости реакций первого порядка гидрогенизации этилена и Н - D-обмена при 50°C [152]

Металл	$k_3/k_{-2}$	$k_{-3}/k_4$
Ru	0,22	2,1
Os	0,7	1,8
Rh	1,2	5,7
Pd	2,5	9
Pt	49	19
Ir	45	11,5

образом, покрывает большую часть поверхности и замедляет реакцию.

Поскольку предполагается, что все реакции обратимы, то  $C_2H_6$  или любой другой парафин должен обменивать Н-атомы на D-атомы. Такой обмен протекает легко только при несколько повышенных температурах, потому что парафины адсорбируются более слабо по сравнению с олефинами. Кембелл [157 - 160], в частности, выяснил детали механизма реакции обмена для процессов поэтапного обмена и установил различия между стадийным и множественным обменом.

Теперь вернемся к другому типу дегидрирования, представленному стадиями реакции на поверхности



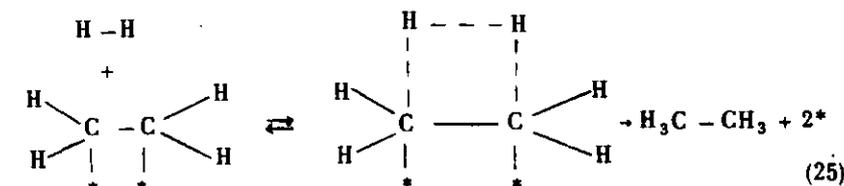
Дальнейший разрыв связи С - Н приводит по существу к адсорбированной молекуле ацетилен. Эта реакция впервые была обнаружена Биком [28, 161], причем было показано, что она является причиной самоотравления катализатора, особенно когда парциальное давление водорода относительно невелико. Если бы адсорбция олефина протекала по такой схеме, то суммарная реакция была бы той, которая наблюдалась в отсутствие адсорбированного и молекулярного водорода:



(На поверхности)

Непосредственная информация о процессе адсорбции может быть получена из ферромагнитных измерений. Селвуд [21] показал, что в случае ферромагнитных металлов каждый поверхностный атом, участвующий в адсорбционном взаимодействии, становится "изолированным" от кооперативного ферромагнитного упорядочения, приводя тем самым к снижению магнитной восприимчивости металла. Зная количество адсорбированного соединения и потерю в ферромагнетизме, можно определить число центров, занятых адсорбированной молекулой. Числа, полученные для адсорбции углеводорода, удовлетворительно коррелируют с данным механизмом, т.е. четыре атома металла "удаляются" при адсорбции молекулы этилена. Степень диссоциации при адсорбции коррелирует с параметром Тамана - Тамару, приведенными ранее для гидрирующей активности. Более сильная адсорбция приводит к более глубокой диссоциации; большая площадь поверхности блокируется ацетиленовыми остатками; наблюдаемая гидрирующая активность ниже.

Следует также обсудить возможность применения механизма Или - Ридила для гидрогенизации. Согласно этому механизму, недиссоциированная молекула водорода реагирует с адсорбированным этиленом, что приводит к гидрированию:



Поскольку важность этого механизма точно еще не установлена, игнорировать его не следует.

Так как ацетилен адсорбируется более прочно, чем этилен, можно ожидать, что при его гидрировании получится в основном этилен. Этилен, образующийся на поверхности в результате обратных реакций (22) и (23), должен быстро десорбироваться, как показано в реакции (19), из-за конкуренции с более прочно адсорбированным ацетиленом. Если скорость гидрирования этилена [реакции (19) и (21)] относительно ниже скоростей обратных реакций (22) и (23) и если поверхностная концентрация этилена также низка, то будет получаться преимущественно этилен. Поскольку адсорбция ацетилена на поверхности более прочная по сравнению с этиленом, концентрация этилена на поверхности остается низкой, и, следовательно, при гидрировании этилена образуется немного этана, пока ацетилен находится в газовой фазе, и соответственно в значительной степени покрывает поверхность. Селективность реакции  $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$  по сравнению с реакци-

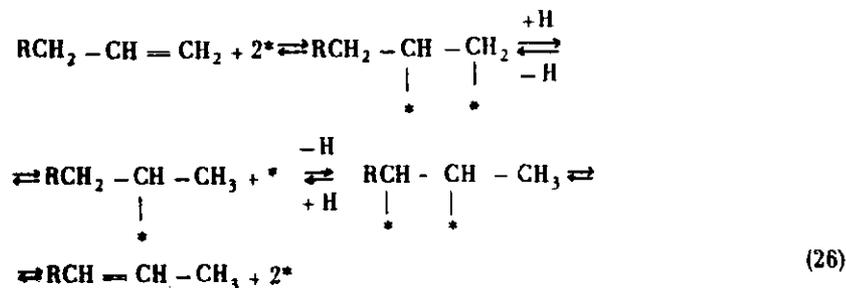
Таблица 3-10. Селективность металлов VIII группы в гидрогенизации ацетилена [152]

Металл	Температура, °C	Селективность, $(C_2H_4)/(C_2H_4 + C_2H_6)^a$
Rh	0	97
Pt	100	80
Rh	100	78
Ru	150	75
Os	150	60
Ir	150	55

<sup>a</sup> Четырехкратный избыток водорода и большой избыток этилена.

Реакция  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  зависит от скорости гидрирования ацетилена относительно скорости гидрирования этилена и от относительных концентраций ацетилена и этилена на поверхности. Таким образом, селективность зависит от металла, от относительных концентраций обоих реагентов в газовой фазе и от температуры. Некоторые характерные данные по селективности представлены в табл. 3-10. Как правило, наблюдается высокая селективность.

Аналогичное явление наблюдалось и при гидрировании бутена; бутадиев играет роль, подобную той, что и  $C_2H_2$  при гидрировании этилена. Полутно отметим, что при гидрировании бутена протекает в значительной мере и реакция изомеризации с перемещением двойной связи [162]:

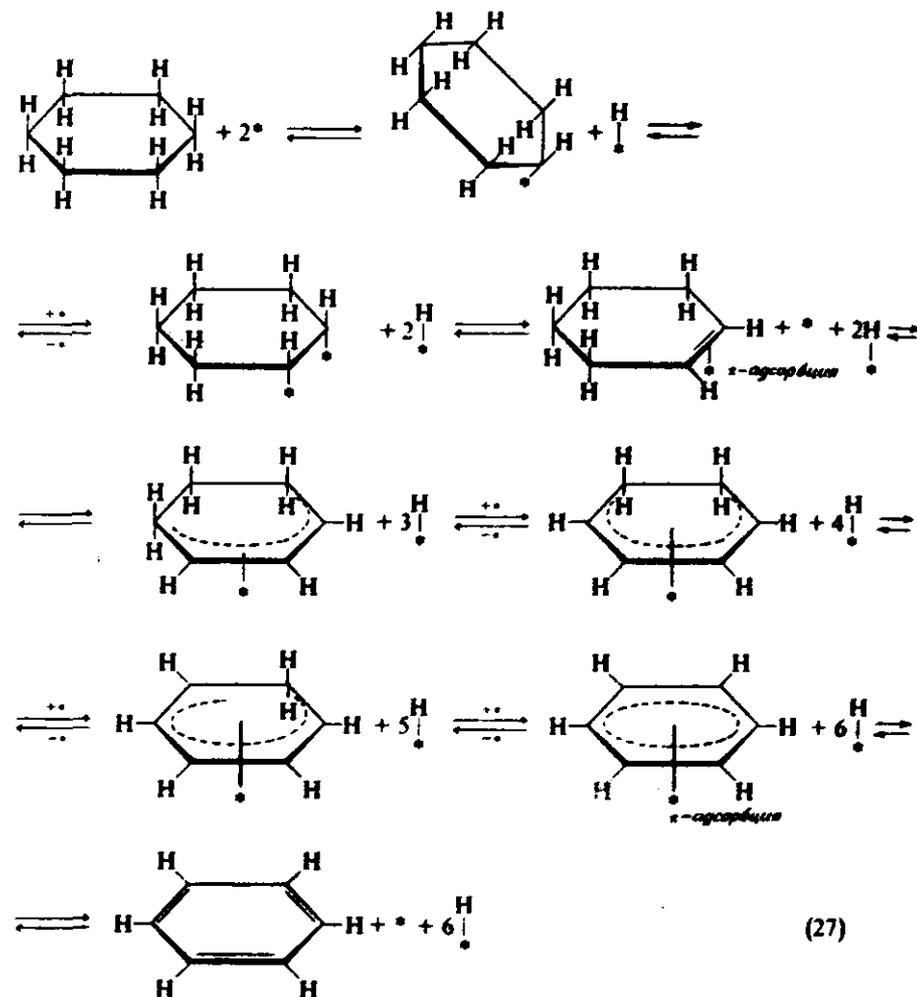


где R - алкильная группа.

**Реакции ароматизации.** Ароматизация циклогексана и алкилциклогексанов - специфический тип реакции дегидрогенизации, важный в каталитическом реформинге. Реакция протекает достаточно быстро, приближаясь к условиям равновесия (рис. 3-1 и табл. 3-3). Аро-

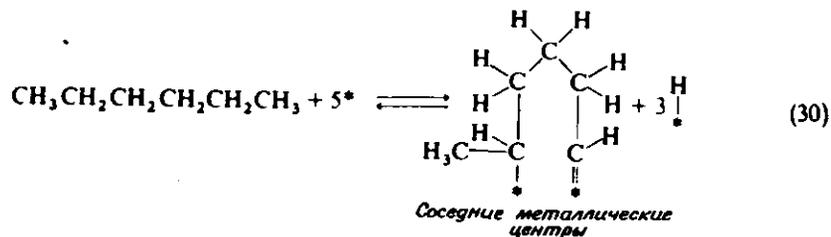
матизация протекает почти исключительно на металлическом компоненте. В случае дегидрогенизации метилциклогексана реакция имеет нулевой порядок по метилциклогексану и по водороду при температурах ниже 372°C [149]. По-видимому, в этих условиях стадией, лимитирующей скорость реакции, является десорбция толуола с поверхности.

Механизм дегидрогенизации циклогексана заключается в адсорбции циклогексана с одновременной или очень быстрой диссоциацией шести атомов водорода. Дегидрогенизация приводит к образованию ароматической структуры, связанной посредством взаимодействия  $\pi$ -электронов с  $d$ -орбиталями металла. Предложен стадийный механизм, согласно которому все промежуточные стадии являются быстрыми [163]:

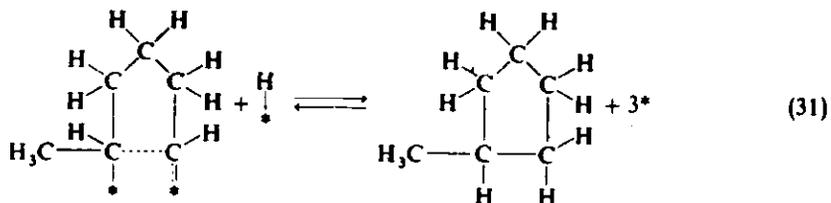




ми центрами металла. Например

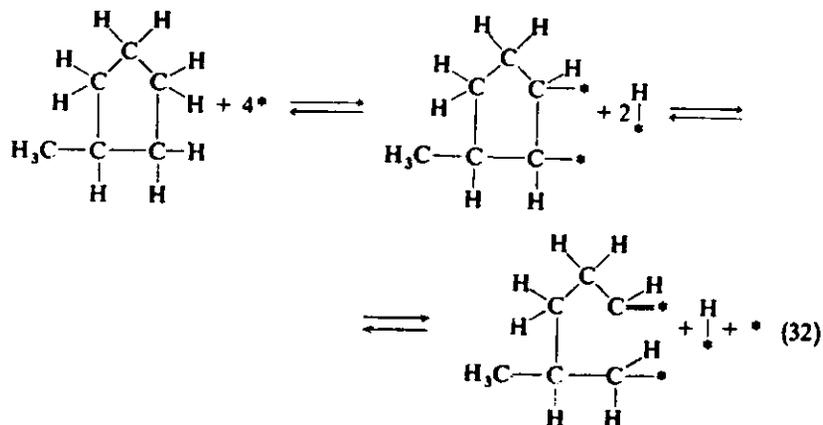


2. C—C-связь образуется между двумя атомами углерода C—\*, приводя к образованию циклопентанового или циклогексанового кольца:

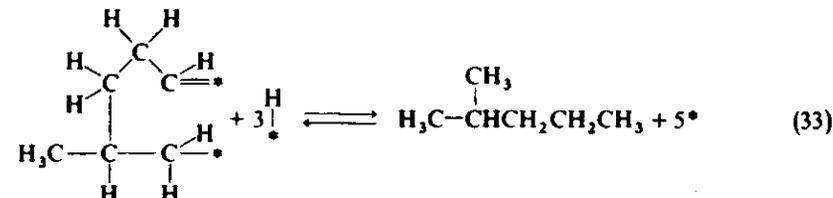


Десорбироваться могут пятичленные (метилциклопентан) или шестичленные (циклогексан) циклические частицы.

3. Циклические частицы могут повторно адсорбироваться на поверхности или заменить атомы углерода, которые фактически связаны с поверхностью, на другие без десорбции, а C—C-связь между двумя адсорбированными атомами (отличающимися от атомов, адсорбированных во время замыкания кольца) может разрываться:



4. Присоединение атома водорода к адсорбированным частицам и десорбция без образования C—C-связи приводят в конечном счете к скелетной изомеризации, т.е. суммарная реакция — *n*-гексан → 2-метилпентан:



На рис. 3-51 показана эта схема реакции для изомеризации парафинов C<sub>6</sub> на поверхности металлов. Замыкание шестичленного цикла также протекает, но приводит не к изомеризации, а только к циклизации. После того как шестичленное кольцо образовалось на металле, дегидрогенизация до ароматического углеводорода протекает очень быстро, если только парциальное давление водорода не слишком высоко, чтобы подавить эту реакцию.

Схемы реакций изомеризации и дегидроциклизации *n*-гексана и 2-метилпентана в присутствии Pt на некислотном оксиде алюминия показаны на рис. 3-52 и 3-53 соответственно. *n*-Гексан быстро превращается в 2- и 3-метилпентаны и метилциклопентан. Из рис. 3-52 видно, что для всех трех соединений начальный наклон кривых отличается от нуля, подтверждая, что они являются первичными продуктами. Замыкание пяти-, и шестичленного цикла протекает как параллельные реакции. Следующая схема, согласующаяся с рис. 3-52, предложена для реакций *n*-гексана в условиях

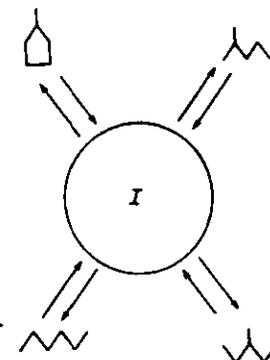
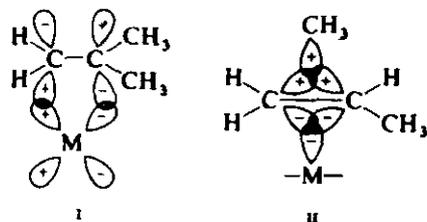


Рис. 3-51. Схема реакции изомеризации C<sub>6</sub>-парафина на поверхности металла. I — пятичленное кольцо на поверхности.



2) образование связи между атомами углерода на поверхности и 3) разрыв одной из связей в короткоживущем циклопропановом кольце с образованием 2-метилбутана. Основываясь на данных по изучению Н-D-обмена в процессе изомеризации, Руни и соотр. [57] предположили, что ковалентно-связанные алкильные группы на поверхности металлов могут перестраиваться в карбониевые ионы через металикарбониевые ионы. Образование предполагаемого интермедиата включает взаимодействие  $p\pi$ -орбиталей углерода с  $d\pi$ -орбиталями металла (I); такое связывание понижает энергетический барьер метильного сдвига с образованием (II):



который включает три атомные орбитали, содержит два электрона (см. гл. 1) и подают электроны к вакантной  $\sigma$ -орбитали. Таким образом,  $5d$ -переходные металлы, которые образуют сильнейшие связи с олефинами, проявляют наивысшую активность в реакциях 1,2-сдвига связи.

Изучение с помощью метода  $^{13}C$ -меченых атомов позволило определять относительную важность механизмов реакций сдвига связи и циклической изомеризации как функцию свойств катализатора. Изомеризация 2-метилпентана-2- $^{13}C$  в 3-метилпентан (рис. 3-54) протекает почти исключительно по циклическому механизму на высокодисперсной  $Pt$  ( $\sim 12 \text{ \AA}$ ), в то время как на больших кристаллитах  $Pt$  ( $\sim 180 \text{ \AA}$ ) преобладает механизм сдвига связи [174]. Далее метилциклопентановый интермедиат подвергается неселективному гидрогенолизу с почти равновероятным разрывом каждой циклической  $C-C$  связи на высокодисперсной  $Pt$  (рис. 3-55,а), в то время как на больших кристаллитах  $Pt$  селективно рвутся связи  $H_2C-CH_2$  (рис. 3-55,б) [182]. Оценка ряда кристаллитов различных размеров показала, что в случае кристаллитов размером менее  $20 \text{ \AA}$  преобладают циклическая изомеризация и неселективный гидрогенолиз метилциклопентана, а для всех кристаллитов больших размеров доминируют сдвиг связи и селективный гидрогенолиз, которые не изменяются с изменением размера кристаллита. Эти результаты приводят к предположению, что 1) механизм сдвига связи обусловлен центрами  $V_3$ , поскольку они появляются только на кристаллитах размером более  $20 \text{ \AA}$ , и 2) неселективный гидрогенолиз связан с изолированными атомами, на-

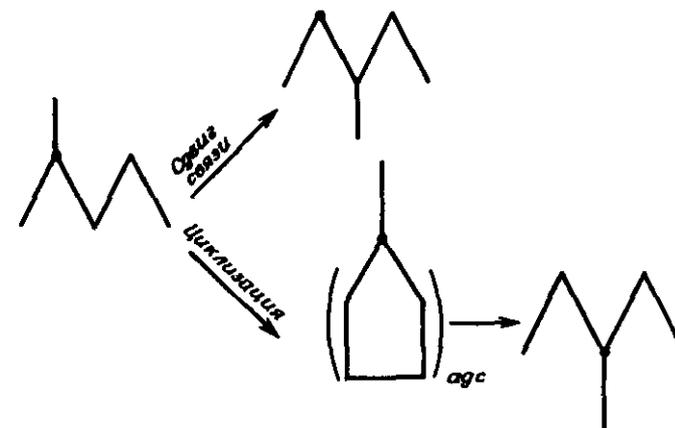


Рис. 3-54. Сдвиг связи и циклическая изомеризация 2-метилпентана-2- $^{13}C$ .

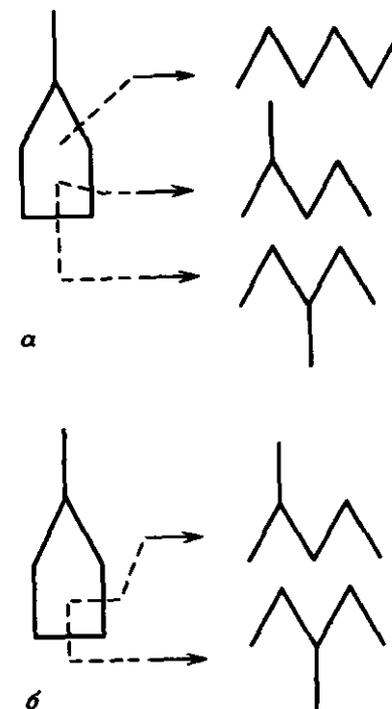
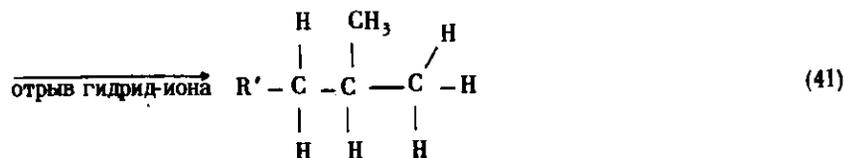
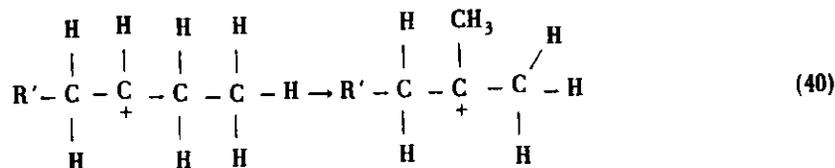
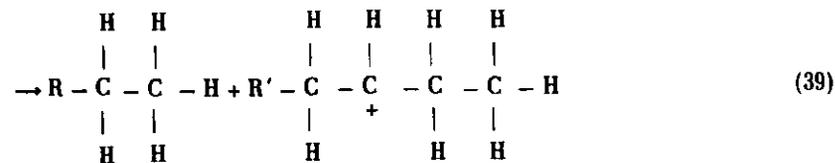


Рис. 3-55. Гидрогенолиз циклопентана. а — неселективный; б — селективный. Штриховыми стрелками указано, какие связи разрываются.



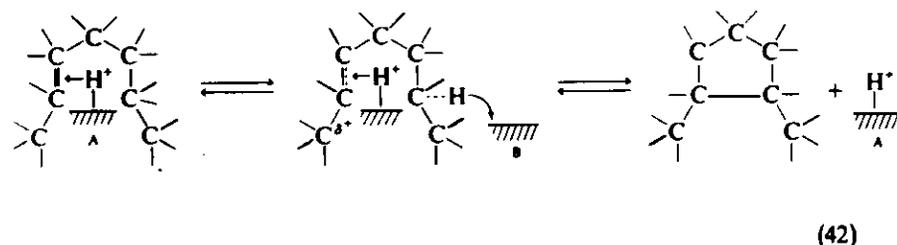




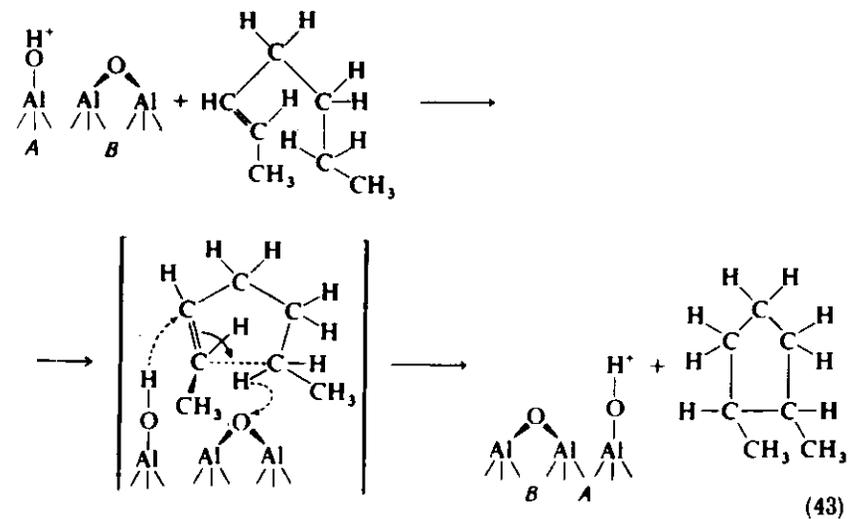
Следовательно, для быстрой изомеризации *n*-парафинов желательно сначала дегидрировать их в соответствующие олефины, затем последние изомеризовать на кислотных центрах катализатора и далее вновь прогидрировать разветвленные олефины до изопарафинов. Эта схема реакции составляет основу процесса каталитического реформинга; она позволяет применять катализаторы с менее сильной, тщательно контролируемой кислотностью, которые не промотируют многие нежелательные реакции (включая быстрый гидрокрекинг и коксообразование), что характерно для сильнокислотных центров катализаторов крекинга.

На кислотных катализаторах изомеризация олефинов протекает легко и по увеличению трудности протекания располагаются в следующий ряд: *цис-транс*, двойная связь и скелетная изомеризация. *Цис, транс*-изомеризация и изомеризация двойной связи протекают на слабокислотных катализаторах, например на непрототированном оксиде алюминия, при низких температурах, в то время как скелетная изомеризация требует более сильных кислотных катализаторов, например прототированного оксида алюминия и алюмосиликата, и высоких температур. Из-за относительной легкости *цис, транс*-изомеризации и изомеризации двойной связи эти реакции обычно приближаются к равновесию, когда протекает скелетная изомеризация, например при реформинге. В условиях реформинга даже скорость скелетной изомеризации достаточно высока, чтобы распределение изомерных парафинов было близко к их равновесным значениям (табл. 3-3).

Олефины могут циклизироваться на кислотных центрах по механизмам реакции, которые еще точно не установлены. Однако при циклизации олефинов, например гексена-2, образуется циклическая структура из пяти атомов углерода. По-видимому, реакция протекает не по обычному карбоний-ионному механизму на прототированном оксиде алюминия, так как при таком механизме должен был бы образоваться циклопентильный карбоний-ион, который может десорбироваться в виде циклопентена или отщепить гидрид-ион и десорбироваться в виде циклопентана. В условиях реформинга циклопентены обнаружены не были [190]. Более вероятно, что протекает согласованная реакция, включая протонирование двойной связи кислотным центром Бренстеда и одновременный отрыв протона от атома углерода в цепи. Замыкание цикла может протекать в результате реакции между двумя полярными центрами следующим образом:



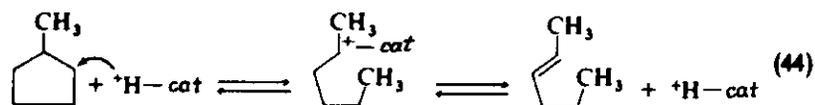
(A - кислотный центр, B - основной центр). Следует ожидать, что эта реакция протекает на соседней паре кислотно-основных центров на поверхности катализатора:



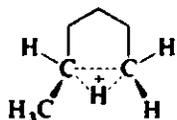
Такой согласованный механизм объясняет отсутствие циклопентенов в продуктах реакции, когда олефин изомеризуется на промотированном оксиде алюминия. При циклизации гептена-2 получают преимущественно 1,2-диметилциклопентан и в значительно меньших количествах этилциклопентан и метилциклогексан [190].

Из гексена-1 на оксиде алюминия образуется только пятичленный цикл. Это указывает на то, что реакция протекает по механизму, сходному с карбоний-ионным механизмом, так как вторичные карбониевые ионы намного устойчивее, чем первичные. Реакции циклизации на металлах протекают совершенно иначе: образуются как пяти-, так и шестичленные циклы.

Раскрытие цикла метилциклопентана на кислотных катализаторах осуществляется прямым промотированием циклической структуры с образованием ациклического карбониевого иона [191]:



(cat - катализатор). Эта реакция подобна обратной реакции (42). Гексены являются первичными продуктами, а ингибирование реакции метилциклопентаном указывает на то, что циклопентан не претерпевает раскрытия цикла. Предполагается образование трехцентрового интермедиата



В случае диенов такой тип согласованного механизма можно предложить для объяснения образования метилциклопентенов. Например, гексадиен-1,5 дает метилциклопентан, метилциклопентены и бензол. Метилциклопентены преобладают, а скорость циклизации примерно равна скорости циклизации гексена-1 в метилциклопентан. Реакция диенов протекает как внутреннее (внутримолекулярное) алкилирование, когда образующийся катионный центр достаточно удален от второй двойной связи, чтобы могли образоваться пяти- и шестичленные циклы. Полагают, что такой механизм реакции преобладает при циклизации гексадиена-1,5 [190]. На рис. 3-56 показано такое самоалкилирование для гераниоленна.

Ациклические сопряженные триены, например гексатриен, легко циклизуются в отсутствие катализатора при низких температурах; реакция может рассматриваться как внутримолекулярная реакция Дильса - Альдера образования циклогексадиена [136, 163]. Та-

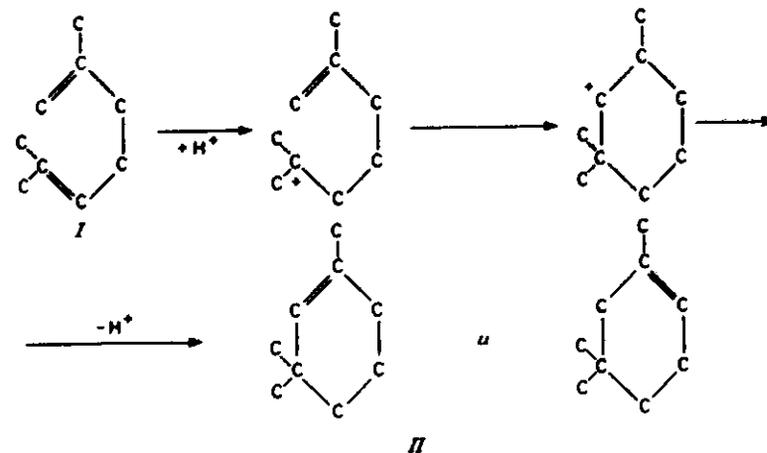
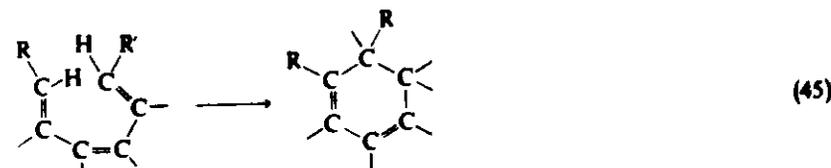


Рис. 3-56. Самоалкилирование гераниоленна в серной кислоте по карбоний-ионному механизму [192]. I - гераниолен; II - циклогераниоленны.

кая реакция легко протекает при низких парциальных давлениях водорода:

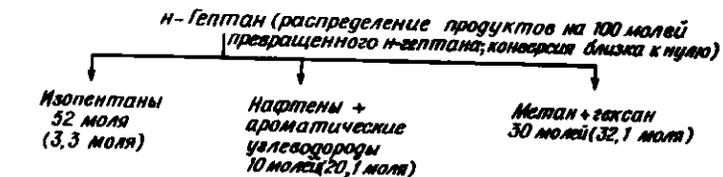


При высоких парциальных давлениях водорода равновесная концентрация гексатриенов так низка, что этот механизм становится невозможным.

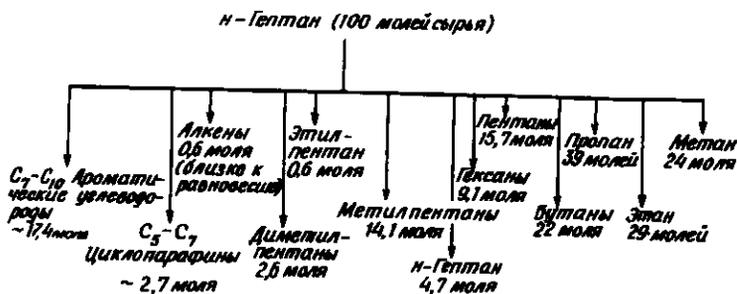
**Гидрокрекинг.** Гидрокрекинг желателен в измеримых количествах, чтобы расщепить длинноцепочечные парафины с низким октановым числом в короткоцепочечные парафины с более высоким октановым числом. Гидрокрекинг протекает на кислотных центрах катализатора таким образом, как обсуждалось в гл. 1; гидрокрекингу, как и изомеризации, способствует дегидрирование парафинов в олефины на металле. Главные характерные черты гидрокрекинга: 1) все крекированные частицы - это предельные углеводороды, 2) процесс включает бифункциональный катализ, 3) дезактивация катализатора происходит значительно медленнее, чем при каталитическом крекинге. Среди крекированных продуктов преобладают предельные углеводороды - парафины, поскольку образующиеся олефины гидрируются на металлическом компоненте катализатора.

Скорость гидрокрекинга быстро повышается с увеличением молекулярной массы реагентов, облегчая селективный крекинг нежелательных высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Например, парафиновый углеводород  $n-C_{16}$  крекируется в 3 раза быстрее, чем углеводород  $n-C_{12}$  [193]. Гидрокрекинг приводит к неселективному крекингу как парафинов нормального строения, так и разветвленных.

На рис. 3-57 показано распределение продуктов при изомеризации и гидрокрекинге  $n$ -гептана на  $Pt/Al_2O_3$  при высоких и низких конверсиях. Начальные данные по конверсии (рис. 3-57, а) показывают роль каждой функции катализатора в схеме реакции. Изомеризация (олефинов) дает около половины общего количества продуктов реакции (изопентанов) и осуществляется на носителе ( $Al_2O_3$ ). Металл, вероятно, больше отвечает за образование нафтеновых и ароматических углеводородов, а также фракции  $C_6 + C_1$ , которые, по-видимому, получаются при гидрогенолизе на металле.



а



б

Рис. 3-57. Распределение продуктов изомеризации и гидрокрекинга  $n$ -гептана на  $Pt/Al_2O_3$  [194]. а — на 100 молей превращаемого  $n$ -гептана в пределе, когда конверсия близка к нулю (числа в круглых скобках соответствуют количеству этих продуктов при конверсии 95,3%); б — на 100 молей сырья при 95,3% конверсии  $n$ -гептана,  $WHSV = 5,1$  ( $WHSV$  — см. рис. 3-52). Условия реакции: 0,6 масс.%  $Pt$  на промотированном оксиде алюминия, общее давление 34 атм,  $498^\circ C$ , молярное соотношение  $H_2$ : углеводород = 4,7. [Copyright by the American Chemical Society.]

Числа в скобках на рис. 3-57 указывают, что эти соединения являются в значительной степени первичными продуктами реакции, которые устойчивы и не подвергаются вторичным реакциям. Изогептаны, с другой стороны, являются первичными продуктами, которые подвергаются значительной конверсии во вторичных реакциях. Вторичные реакции, главным образом гидрокрекинг  $C_7$ , дают  $C_2 + C_5$  и  $C_3 + C_4$ , которые появляются лишь при высоких конверсиях (рис. 3-57, б). Дегидроциклизация и ароматизация также являются вторичными реакциями.

### 3-2.3.3. Бифункциональный катализ в реакциях реформинга

**Схема реакций.** Для осуществления реакции реформинга необходимы две различные функции: 1) металл катализирует дегидрирование парафиновых углеводородов в олефины и нафтеновых в ароматические углеводороды; он также катализирует гидрирование изоолефинов и содействует дегидроциклизации и изомеризации; 2) кислотная функция, осуществляемая носителем, катализирует изомеризацию, циклизацию и гидрокрекинг по карбоний-ионным механизмам. Эти две функции воздействуют на олефины, которые являются главными промежуточными продуктами в схеме реакций. На рис. 3-58 показана общая схема реакции реформинга согласно Миллсу и сотр. [195].

Реакции, представленные на рис. 3-58 параллельно оси абсцисс, протекают на кислотных центрах катализатора, а реакции, изображенные параллельно оси ординат, протекают на центрах гидрирования — дегидрирования. Согласно этой схеме, реагент  $n$ -гексан сначала дегидрируется на металле с образованием  $n$ -гексена.  $n$ -Гексен мигрирует к соседнему кислотному центру; там он протонируется, образуя вторичный карбониевый ион, который может далее изомеризоваться и десорбироваться в виде изогексена или

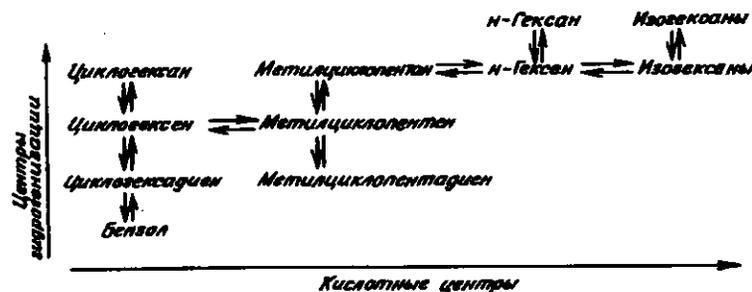


Рис. 3-58. Схема реакций реформинга согласно Миллсу и сотр. [195]. [Copyright by the American Chemical Society.]

мигрировать на металлическую функцию, где он может адсорбироваться и гидрироваться до изогексана. Альтернативно вторичный карбониевый ион может вступать в реакцию с образованием метилциклопентана, который может реагировать дальше и превращаться в циклогексен и затем в бензол. Другие пути к ароматическим углеводородам также существуют, и их значение рассматривается ниже.

Независимость действия металлических и кислотных центров была продемонстрирована Вейсом и Свеллером [193] в опытах по изомеризации *n*-гептана. На рис. 3-59 обобщены эти результаты. Конверсия была незначительной, когда использовали Pt на угле или на  $\text{SiO}_2$ ; если она была нанесена на  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , конверсия совсем не обнаруживалась. В отличие от этого конверсия была значительной, если в реактор помещали механическую смесь (50 - 50 по объему) частиц размером 1000 мкм  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогичную закономерность наблюдали и тогда, когда в качестве катализатора брали механическую смесь частиц размером 1000 мкм  $\text{Pt}/\text{C}$  и  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку между частицами существуют диффузионные ограничения, то уменьшение размера частиц привело к увеличению конверсии, а в пределе механическая

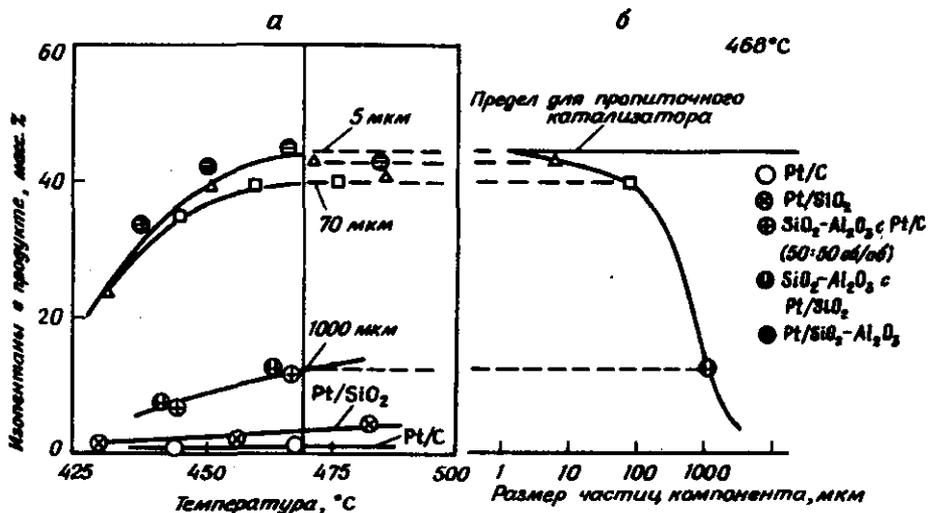


Рис. 3-59. Изомеризация *n*-гептана на смешанных катализаторах с различным размером частиц компонентов [193]. а - конверсия как функция температуры; б - конверсия при 468°C как функция диаметра частиц компонента. Условия реакции: парциальное давление *n*-гептана 2,5 атм, парциальное давление  $\text{H}_2$  20 атм, время контакта с катализатором 17 с. [Copyright by the American Association for the Advancement of Science.]

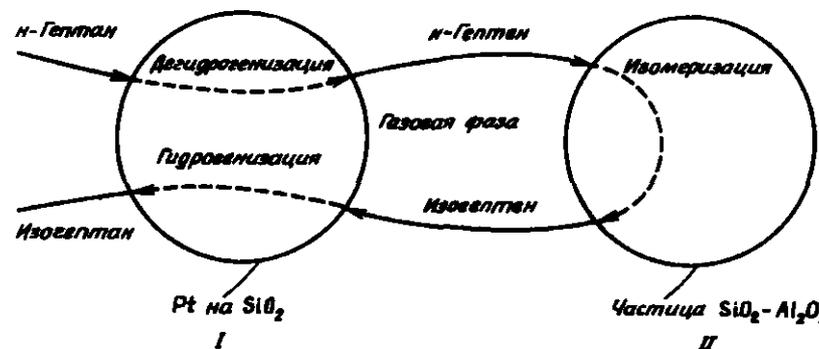


Рис. 3-60. Схема транспорта реагентов в изомеризации *n*-гептана на механической смеси частиц, каждая из которых обладает только одной каталитической функцией. I - функция гидрогенизации - дегидрогенизации; II - функция изомеризации.

смесь частиц  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  размером 5 мкм приводила к такой же конверсии, что и образец  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , приготовленный непосредственной пропиткой платиной.

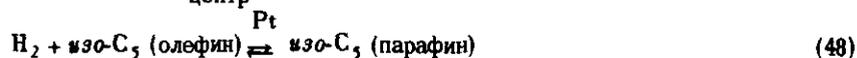
На рис. 3-60 показана схема транспорта реагентов в механической смеси двух отдельных типов частиц катализатора. *n*-Гептан сначала дегидрируется на Pt, давая *n*-гептен. Эти частицы должны мигрировать либо в газовую фазу, либо по поверхности к частице  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащей кислотные центры, на которых *n*-гептен изомеризуется в изопентен. Этот продукт должен затем мигрировать обратно к частице, содержащей Pt, где он гидрируется до изогептана. Наиболее вероятно, что переход осуществляется в результате диффузии через газовую фазу. Концентрация олефинового интермедиата весьма низкая, ограниченная равновесием (табл. 3-3). Эти две функции катализатора могут и не быть в непосредственном контакте; но они должны находиться в одной системе так, чтобы интермедиат, образовавшийся на одной каталитической функции, мог мигрировать к другой, чтобы продолжалась последовательность реакций.

Влияние размера частиц на конверсию при 468°C, представленное на рис. 3-59, б, показывает уменьшение внутридиффузионного ограничения с уменьшением размера частиц. Диффузионные ограничения могут заметно влиять на скорость и селективность реформинга в присутствии стандартных бифункциональных катализаторов. Влияние диффузии на полифункциональный катализ количественно рассмотрено Вейсом [2].

**Изомеризация.** Теперь рассмотрим изомеризацию в плане дальнейшего установления бифункциональной природы нанесенных металлических катализаторов реформинга и объясним кинетику реакции.

Было показано, что скорость изомеризации *n*-пентана увеличивается с увеличением содержания Pt в катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с низким содержанием Pt. Этого следовало ожидать, если стадия, определяющая скорость реакции, связана с образованием олефина в результате дегидрирования на поверхности металла [196, 197]. Если Pt содержится в количестве, большем 0,1 масс. %, то конверсия почти не зависит от содержания Pt. Если платины в катализаторе больше 0,1 масс. %, то площадь поверхности металла достаточна, чтобы образовался олефин в равновесной концентрации (табл. 3-3), и тогда изомеризация на кислотных центрах определяет скорость реакции. Поскольку катализаторы реформинга содержат 0,3 - 0,5 масс. % Pt, то эти данные указывают на то, что должна достигаться концентрация олефинов, близкая к равновесной; соответственно в продуктах реакции были обнаружены равновесные концентрации олефинов [198].

Суммарная реакция изомеризации *n*-пентана может быть описана как протекающая на двух функциях катализатора согласно следующей схеме:



В случае типичного катализатора реформинга предполагается, что реакция (47) медленная, а реакции (46) и (48) близки к равновесию. Если, как предполагают, скорость реакции пропорциональна концентрации олефина, адсорбированного на кислотных центрах:

$$r = k [n-C_5 \text{ (олефин)}] \quad (49)$$

и если, как предполагают, концентрация адсорбированного олефина определяется выражением Ленгмюра

$$[n-C_5 \text{ (олефин)}] = \frac{KP_{n-C_5 \text{ (олефин)}}}{1 + KP_{n-C_5 \text{ (олефин)}}} \quad (50)$$

то тогда скорость реакции может быть получена в зависимости от парциального давления водорода путем применения равновесного соотношения для реакции (46). Это выражение устанавливает, что скорость изомеризации зависит лишь от отношения парциальных давлений *n*-пентана и H<sub>2</sub>. Наблюдаемая кинетика согласуется с этим выражением [3]. Из рис. 3-61 видно, что скорость изомеризации *n*-пентана на бифункциональном катализаторе реформинга такая же, как скорость скелетной изомеризации *n*-пентана на

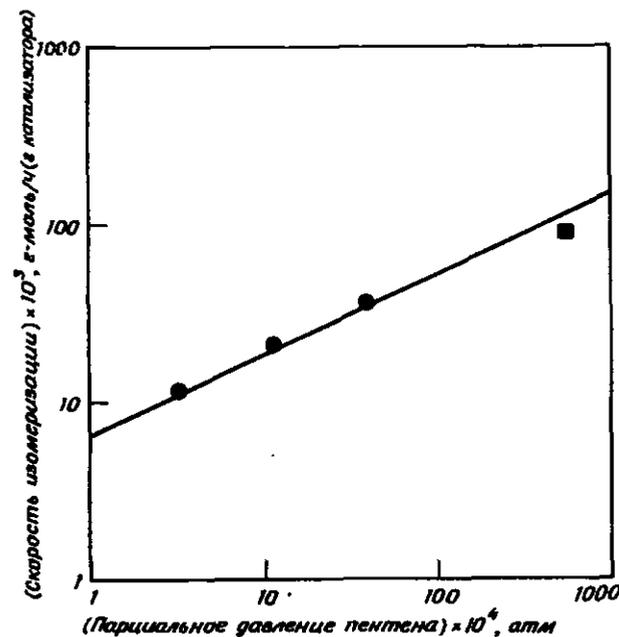


Рис. 3-61. Зависимость скорости изомеризации *n*-пентана от парциального давления *n*-пентана при 482°C на промотированном катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) и сравнение со скоростью изомеризации *n*-пентана на не содержащем Pt, промотированном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при той же температуре (■) [196]. [Copyright by the American Chemical Society.]

промотированном оксиде алюминия, не содержащем Pt [196]. Добавление фтора к Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в заметных количествах до 15 масс. % приводит к соответствующему увеличению изомеризирующей активности катализатора [199], показывая важность кислотности, обусловленной галогеном. Эти результаты ясно показывают, что изомеризация на кислотных центрах катализатора определяет скорость реакции. Они также служат дополнительным подтверждением независимого действия обоих каталитических центров на поверхности.

Изомеризация может протекать также и на поверхности металла, как упоминалось выше. Вклад металла важен, но, по-видимому, невелик. Для изомеризации *n*-гептана этот вклад составляет примерно 10 - 15% (рис. 3-59 [193]); для *n*-пентана (рис. 3-61) предполагают, что вклад металла составляет 20 - 25%.

**Дегидроциклизация.** Дегидроциклизация на катализаторах реформинга протекает, как обсуждалось выше, по нескольким различным механизмам. Один представляет собой бифункциональный катализ

с дегидрированием на металле и циклизацией на кислотных центрах, а другой – монофункциональное дегидрирование и циклизацию на металле. В табл. 3-11 и 3-12 приведены данные, показывающие значение этих двух путей в условиях реформинга [200]. Данные табл. 3-11 показывают, что дегидроциклизация на металле протекает без участия кислотных центров и что добавление 100 м.д. (м.д. – миллионные доли) тиофена к сырью почти полностью подавляет эту реакцию, но не влияет на дегидрирующую способность Pt. Концентрация гептенов-3 не изменялась и была близка к рассчитанному равновесному значению в этих опытах. Содержание в сырье 100 м.д. тиофена достаточно, чтобы циклизация не протекала на Pt, угле или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взятых отдельно (табл. 3-12), но когда два компонента смешивали, дегидроциклизация протекала в степени, приблизительно равной той, что наблюдалась на Pt/C в отсутствие тиофена в сырье (табл. 3-11, 3-12). Эти данные приводят к выводу, что моно- и бифункциональные направления циклизации являются одинаково важными.

Рис. 3-62 показывает, как скорость дегидроциклизации зависит от площади поверхности Pt (содержания Pt). Концентрация гептена в опытах, как уже отмечалось, соответствовала равновесной величине для катализатора с наименьшей площадью поверхности металла. Поэтому экстраполяция к нулю показывает скорость циклизации, протекающей только на оксиде алюминия (через гептены);

Таблица 3-11. Влияние серы на циклизацию *n*-гептана с Pt/C-катализатором<sup>a</sup> [200]

	Сера, добавленная к <i>n</i> -гептану, м. д.	
	Нет	100
Процентное содержание <i>n</i> -гептана, превращенного в:		
этилциклопентан	1,99	
1,1-диметилциклопентан	0,01	
1,2-диметилциклопентан	1,33	0,11
1,3-диметилциклопентан	0,15	
толуол	1,45	0,01
гептен-3	0,74	0,76

<sup>a</sup> Условия реакции: 482°C, парциальное давление водорода – 12 атм, парциальное давление *n*-гептана – 1,13 атм, скорость потока жидкого *n*-гептана – 16 см<sup>3</sup>/ч, катализатор – Pt/C, масса катализатора – 0,26 г. [Copyright by Academic Press.]

Таблица 3-12. Сравнение циклических соединений, образованных из *n*-гептана на индивидуальных и смешанных катализаторах<sup>a</sup> [200]

	Катализатор		
	0,25 г Pt/C	0,5 г Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75 г смешанного катализатора, содержащего 33% Pt/C и 67% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Процентное содержание <i>n</i> -гептана, превращенного в:			
этилциклопентан	–	0,02	0,28
1,1-диметилциклопентан	–	–	0,09
1,2-диметилциклопентан	0,11	0,06	1,03
1,3-диметилциклопентан	–	0,07	1,04
метилциклогексан	–	–	0,12
толуол	0,01	0,01	0,77
гептены-3	0,76	–	0,65

<sup>a</sup> Условия реакции: 482°C, парциальное давление водорода – 12 атм, парциальное давление *n*-гептана – 1,13 атм, скорость подачи *n*-гептана – 16 см<sup>3</sup>/ч, сера, добавленная к *n*-гептану, – 10<sup>-2</sup>%. [Copyright by Academic Press.]

эта величина составляет около 50% от общей скорости циклизации на катализаторе, содержащем 0,4 масс. % Pt (12,5 мкмоль H<sub>2</sub> адсорбировалось на 1 г катализатора, результат соответствует данным Сильвестри и сотр. [200]). Ароматические углеводороды, наблюдавшиеся при дегидроциклизации парафиновых углеводородов C<sub>8</sub> и C<sub>9</sub> в присутствии Pt на неокислотном оксиде алюминия при атмосферном давлении, 482°C и высоких отношениях водород:углеводород, совпадают с предсказанными в случае непосредственной циклизации с образованием шестичленного цикла [201].

Прежде чем пятичленные циклы превратятся в ароматические углеводороды, они должны изомеризоваться на металле [136] или дегидрироваться до циклоолефинов и изомеризоваться на кислотных центрах до шестичленных циклических углеводородов. Данные табл. 3-13 подтверждают, что 1) циклоолефин образуется на Pt, 2) изомеризация требует участия как металлического, так и кислотного компонента, 3) превращение в бензол осуществляется в результате совместного действия двух компонентов [202].

Приведенная информация требует включить в схему реакции на рис. 3-58 дополнительные реакции (главным образом циклизацию и изомеризацию), которые протекают только на поверхности метал-

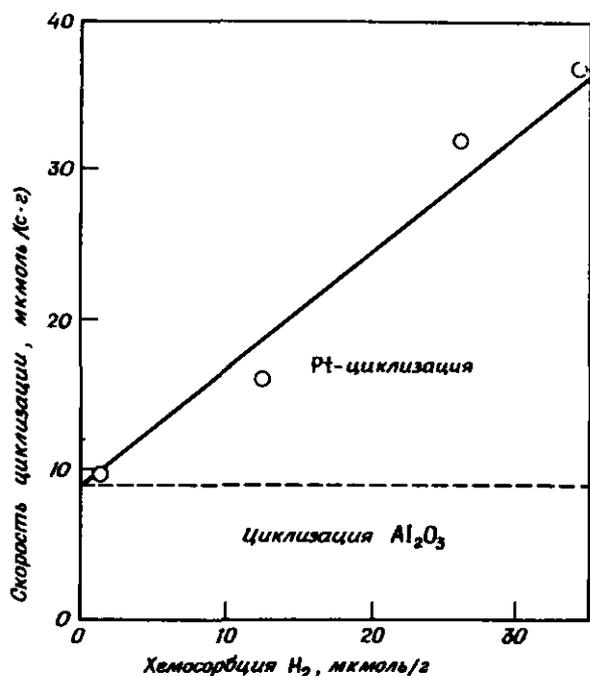


Рис. 3-62. Влияние площади поверхности Pt на скорость дегидроциклизации *n*-гептана [190]. Условия реакции: 468°C, общее давление 18 атм, молярное соотношение H<sub>2</sub> : *n*-гептан = 4,8, WHSV = 225, катализатор Pt на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащем 0,35 масс.% Cl и 0,4 масс.% F.

Таблица 3-13. Превращения метилциклопентана на кислотных, металлических и смешанных катализаторах<sup>a</sup> [202]

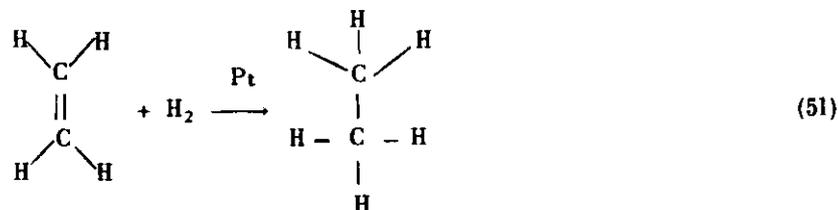
Катализатор	Анализ жидкого продукта, моль. %			
10 см <sup>3</sup> SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	0	0	0,1
10 см <sup>3</sup> Pt/SiO <sub>2</sub>	62	20	18	0,8
SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt/SiO <sub>2</sub>	65	14	10	10,0

<sup>a</sup> Условия реакции: 500°C, парциальное давление водорода — 0,8 атм, парциальное давление метилциклопентана — 0,2 атм, время удерживания — 2,5 с, катализаторы — 0,3 масс.% Pt/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (удельная поверхность — 420 м<sup>2</sup>/г).

ла без участия кислотных центров. В остальном рис. 3-58 хорошо отражает бифункциональную природу катализаторов реформинга.

Деактивация катализатора углеродистыми остатками. Побочные реакции, сопровождающие реакции реформинга, приводят к образованию кокса на поверхности катализатора. В результате катализатор дезактивируется, что характерно для каталитических реакций углеводородов. Эти реакции включают полимеризацию и циклизацию олефинов на кислотных центрах катализаторов с образованием высокомолекулярных полиядерных соединений, которые подвергаются глубокой дегидрогенизации, ароматизации и дальнейшей полимеризации (обсуждалась в гл. 1 в связи с каталитическим крекингем). Они протекают быстро и в условиях реформинга при низких парциальных давлениях водорода, но их влияние заметно снижается с увеличением парциального давления водорода.

Дегидрирование и полимеризация, которые протекают на поверхности металла, могут сильно замедляться при увеличении парциального давления водорода, который сдвигает равновесие гидрирование — дегидрирование в сторону увеличения гидрирования и вызывает повышенное гидрирование непредельных углеводородов:



Это влияние ясно видно из зависимости скорости дегидроциклизации *n*-гептана на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от парциального давления водорода (рис. 3-63). В отсутствие H<sub>2</sub> никакой дегидроциклизации не обнаруживали, поскольку поверхность металла была полностью покрыта коксом. При увеличении парциального давления водорода поверхность металла частично очищалась от углеродистых отложений и протекали как дегидрирование перед замыканием цикла на оксиде алюминия, так и дегидроциклизация на металле. При повышении парциального давления водорода до 10 атм удаление углеродистых отложений с металла не оказывало влияния, но дальнейшее увеличение парциального давления водорода снижало степень дегидрирования *n*-гептана в *n*-гептен и соответственно скорость дегидроциклизации.

Аналогичное влияние парциального давления водорода наблюдалось при изомеризации *n*-гептана в метилгексаны [203] и при изоме-



который переходит на поверхность цеолита или оксида алюминия и подавляет крекинг (который приводит к образованию кокса), а также гидрирует углеводородные остатки. Спилловер был фундаментально изучен Бударом и сотр. [113, 209, 210] и Нейкамом и Ванниче [211, 212].

### 3-3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА

#### 3-3.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Активность и селективность катализаторов обсуждались в предыдущих разделах. Теперь мы обратимся к количественной оценке кинетики для технологического расчета процесса. Сначала, однако, мы вновь рассмотрим старение катализатора, которое играет ключевую роль при выборе условий процесса. Стабильность катали-

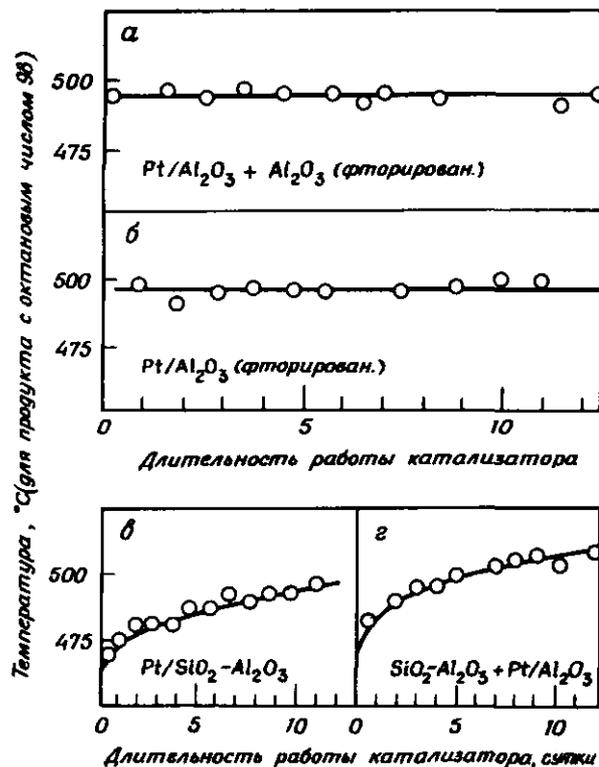


Рис. 3-65. Изменение активности и стабильности катализатора состава Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе реформинга [213]. [Copyright by the Academic Press.]

затора определяется рабочей температурой, давлением и предварительной обработкой сырья с целью удаления серы, азота и кислорода. Соединения серы отравляют металлический компонент катализатора, а соединения азота и кислорода – кислотный компонент. Отложение кокса уменьшают применением высоких парциальных давлений водорода. При низких давлениях дезактивация может быть столь быстрой, что продолжительность жизни катализатора может составлять всего несколько суток; при высоких давлениях время жизни катализатора может достигать 1 года.

На скорость дезактивации оказывают влияние также свойства катализатора. Платина на промотированном оксиде алюминия имеет хорошую стабильность. Платина на алюмосиликате, который обладает очень сильной кислотностью и является активным катализатором гидрокрекинга, подвергается быстрой начальной дезактивации (рис. 3-65). Упомянутые ранее эксперименты со смесью катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (псевдооживленные) показывают, что быстрая дезактивация связана с сильной кислотной функцией. Разделение компонентов приводит к более быстрой дезактивации, поскольку ингибирующая дезактивацию функция платины снижается (рис. 3-65).

В последние годы стабильность промышленных катализаторов реформинга была значительно улучшена сначала благодаря введению биметаллического катализатора Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [214, 215], а затем с введением полиметаллических катализаторов [216, 217]. На рис. 3-66 приведено сравнение стабильности катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полиметаллы/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Главное достоинство Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заключается в его повышенной устойчивости к дезактивации за счет коксообразования, что позволяет использовать его в работе сравнительно долго при относительно низких давлениях. Повышение устойчивости и дезактивации катализатора Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть вызвано модификацией кислотного носителя рением, по крайней мере часть которого не восстанавливается в катализаторе [218, 219]. Как оказалось, рений стабилизирует также платиновый компонент, так что уменьшение площади поверхности катализатора при регенерации меньше, чем в катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализатор Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет примерно ту же начальную активность, что и катализатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полиметаллический катализатор еще более активен, поскольку накопление кокса на нем идет со скоростью примерно вдвое медленнее, чем на Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [217]. Для высокопарафинистого сырья (рис. 3-66) он почти втрое активней с точки зрения повышения октанового числа, чем Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Повышение активности является результатом повышения активности металла, особенно в дегидроциклизации. Это наиболее медленная реакция в процессе реформинга; протекает она в основном на металлической функции и приводит к заметному повышению октанового числа.

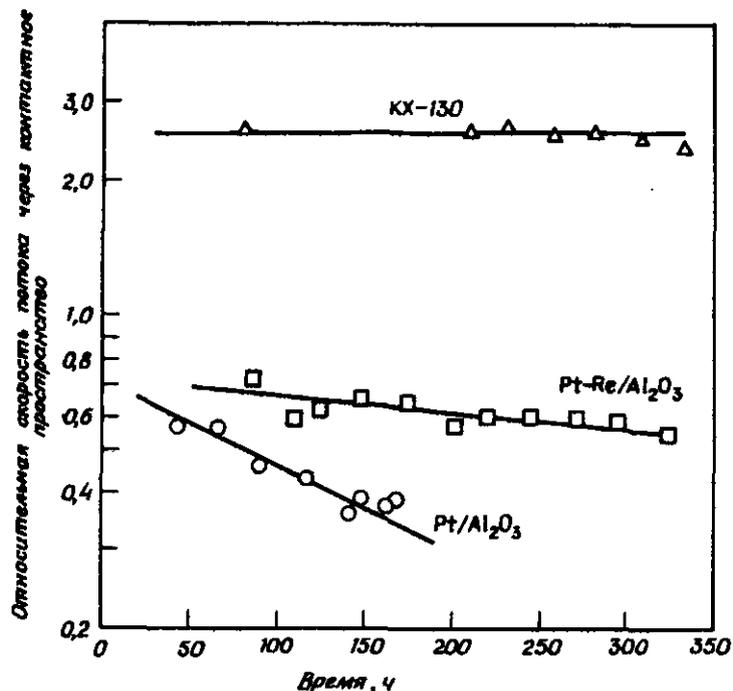


Рис. 3-66. Данные по активности и стабильности катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt - Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (полиметаллический компонент)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KX-130) в реформинге парафиновой нефти с образованием продукта с постоянным содержанием октана [217]. Данные получены на пилотной установке с использованием ближневосточного сырья (парафинистая нефть), общее давление 9,2 атм, средняя температура 499°C, октановое число чистого продукта 102,5 (дорожное октановое число).

Так как обе каталитические функции тщательно сбалансированы, изменение в активности любой из них заметно влияет на состав продуктов и их качество. Для компенсации изменений в металлической функции изменения в силе и количестве кислотных центров контролируются содержанием Cl<sup>-</sup> и (или) F<sup>-</sup> на поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ион Cl<sup>-</sup> постепенно удаляется с поверхности в виде HCl, образующегося в результате реакции с малыми количествами воды в сырье (или воды, образующейся из кислорода, содержащегося в сырье). Чтобы поддержать содержание Cl<sup>-</sup> в катализаторе на определенном уровне, необходимо добавлять к сырью хлорсодержащие органические соединения [220] и поддерживать определенное соотношение Cl и H<sub>2</sub>O [221]. На рис. 3-67 а - 3-67 в показано влияние изменения кислотности на октановое число продуктов реформинга, полученных на опытной установке. Если со-

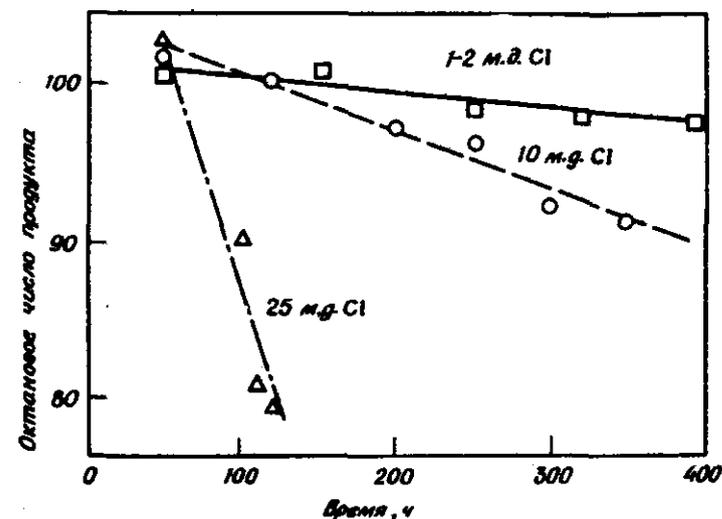


Рис. 3-67а. Влияние содержания хлора в сырье на активность и стабильность катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение реформинга [222]. Содержание воды в рециркулируемом водороде составляло по объему 50 - 100 миллионных долей (м.д.), т.е.  $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  об.%. Условия исследования в пилотной установке: температура 496°C, скорость LHSV = 3,0 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC = 6, давление 150 атм.

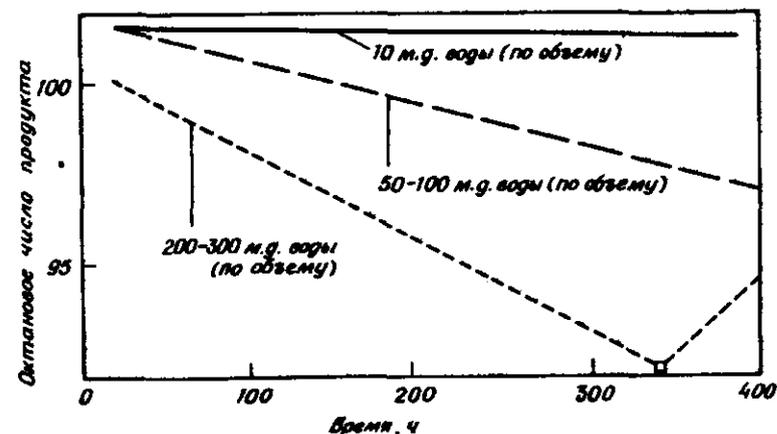


Рис. 3-67б. Влияние содержания воды в рециркулируемом потоке водорода на активность и стабильность катализатора реформинга, содержащего 0,6 масс.% Pt и 1,0 масс.% Cl [222]. Условия исследования в пилотной установке: температура 496°C, LHSV = 3,0 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC = 6, давление 150 атм.

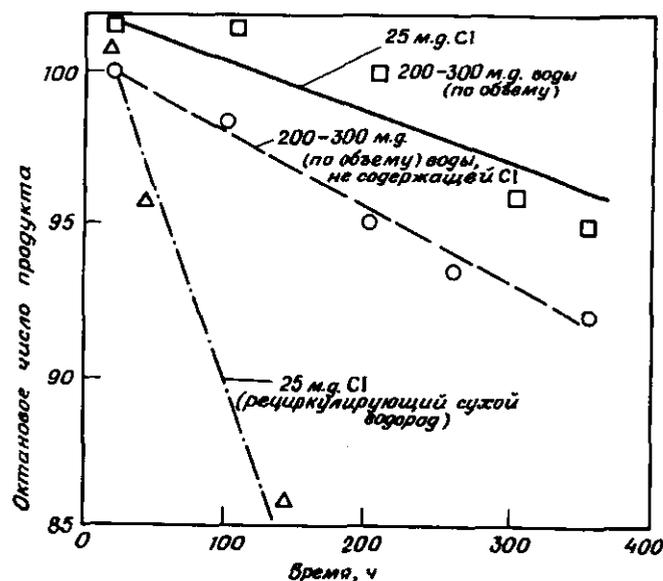


Рис. 3-67в. Влияние содержания хлора в сырье и воды в потоке рециркулирующего водорода на активность и стабильность реформинга [222]. Условия исследования в пилотной установке: температура  $496^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{LHSV} = 3 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{HC} = 6$ , давление 150 атм.

держание Cl в катализаторе становится слишком низким, кислотность падает и реакции, которые протекают на кислотных центрах (изомеризация, дегидрогенизация, гидрокрекинг), замедляются. При этом октановое число продуктов реформинга понижается (рис. 3-67 б). Если присутствует избыток хлора (или слишком мало воды), кислотность катализатора увеличивается; тогда степень гидрокрекинга возрастает по сравнению с дегидроциклизацией и октановое число уменьшается (рис. 3-67а). Рис. 3-67в показывает, как связаны эти эффекты с соответствующим соотношением хлора и воды в сырье.

Регенерация дезактивированного катализатора включает выжигание отложившегося кокса (который может составлять до 20 масс.% от массы катализатора [223]) в строго контролируемых условиях. Процедура заключается в продуве системы азотом и охлаждении, а затем выжигании углерода в потоке газа, содержащего 0,5 – 1% кислорода. Эта операция проводится в течение нескольких суток, так что температура плотного слоя катализатора никогда не превышает  $425^{\circ}\text{C}$ . Контроль температуры необходим, чтобы предотвратить спекание кристаллитов Pt, что приведет к уменьшению площади поверхности катализатора, селективности и активности.

После окисления реактор продувается азотом и окисленная пла-

тина восстанавливается водородом до металла. Затем реактор вновь переключается на поток, причем подается специальное сырье, содержащее несколько сотых процента серосодержащих соединений. Через несколько суток это сырье заменяется очищенным сырьем. Такая начальная обработка аналогична той, которая использовалась для свежего катализатора. Однако в последнем случае катализатор может быть сначала сульфирован, а затем введено в поток сырье, содержащее несколько сотых процента сернистых соединений. Такая обработка приводит к селективному контролируемому отравлению платины серой для понижения ее первоначальной активности в гидрогенолизе. Без такой предварительной обработки значительная часть углеводородов подвергается гидрогенолизу на Pt с образованием легких газов и выделением большого количества тепла. Это может вызвать перегревание катализатора и спекание кристаллов до полной потери активности; температура может оказаться достаточно высокой, чтобы разрушить реактор.

Высокодисперсная Pt катализирует реакции циклизации более селективно, поэтому любая обработка (например, высокотемпературная регенерация), которая приводит к уменьшению поверхности металла, может повредить как активности, так и селективности в реформинге. Данные, приведенные в табл. 3-14, показывают, как изменяется баланс между реакциями реформинга, если средний размер кристаллитов платины в  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается в результате спекания при высокой температуре. Скорость дегидроциклиза-

Таблица 3-14. Влияние размера кристаллитов Pt на реакции реформинга *n*-гептана<sup>а</sup>

№ образца	Средний размер кристаллита, Å	<i>n</i> -C <sub>7</sub> непро- реагировавший, %	Дегидроциклизация, %	Изомеризация, %	Гидрокрекинг, %
1	10	3,0	37,4	9,0	50,6
2	12	3,5	32,8	10,6	53,1
3	33	4,6	26,8	14,2	54,4
4	73	7,0	21,6	21,7	49,7
5	158	9,8	17,7	24,3	48,2
6	452	23,4	12,4	28,9	35,3
7	Носитель без платины	74	0,4	0,1	25,5

<sup>а</sup> *n*-Гептан, реформируемый на  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$ . Условия реакции:  $500^{\circ}\text{C}$ , массовая скорость (WHSV) – 2,44 г/(г · ч),  $\text{H}_2/\text{C}_7 = 25,3$ , общее давление – 14 атм, катализатор спекался при  $780^{\circ}\text{C}$  в течение различных промежутков времени.

ции заметно уменьшается, в то время как скорость изомеризации увеличивается, как и следовало ожидать на основании изучения влияния размера кристаллитов [174]. Эти результаты подчеркивают желательность сохранения высокой степени дисперсности металла.

### 3-3.2. ТЕХНОЛОГИЯ

#### 3-3.2.1. Введение

Во введении к этой главе было показано качественно, как термодинамика и соотношение скоростей реакций реформинга влияют на конструкцию и работу реактора. Теперь работа реактора рассматривается в более тесной связи с каталитической химией. Ключевым моментом процесса является парциальное давление водорода. Если выбрано данное рабочее парциальное давление водорода, то равновесие в превращении нафтенов в ароматические углеводороды определяется как функция температуры (рис. 3-1). Поскольку желательна высокая конверсия в ароматические углеводороды, давление обуславливает нижний предел температуры, допустимой в каталитическом слое. Если парциальное давление водорода и температура определены, то определена также скорость дезактивации катализатора и необходимая частота регенерации. При повышенных температурах катализатор быстро дезактивируется, а при более низких температурах малы скорости реакций и равновесные степени превращения, поэтому оптимальные пределы температуры в реакторе довольно узкие обычно 40°C.

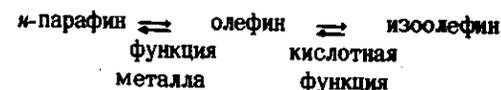
Более высокие парциальные давления водорода понижают скорость дезактивации катализатора (и следовательно, частоту регенерации). При этом снижается выход ароматических углеводородов, но увеличивается скорость гидрокрекинга. Следовательно, существует соответствие между скоростью дезактивации (частотной регенерации), производством ароматических углеводородов и скоростью гидрокрекинга. Этим соответствием определяется парциальное давление водорода, которое обычно выбирается равным около 20 атм. Скорости гидрокрекинга также могут регулироваться изменением кислотности оксида алюминия.

Старые реформинг-аппараты были аппаратами высокого давления с низкой частотой регенерации. Создание новых более стабильных биметаллических и полиметаллических катализаторов и потребность в увеличении выхода ароматических углеводородов диктуют необходимость использовать более низкие парциальные давления водорода и значительно большую частоту регенерации. По данным [221] проводится ежедневная регенерация.

#### 3-3.2.2. Моделирование реактора

Моделирование каталитического реформинга усложняется большим количеством реакций, участвующих в этом процессе. Разработаны промышленные модели, которые очень хорошо предсказывают характеристики процесса реформинга, однако опубликованы только простые варианты этих моделей [6, 224, 225]. Описание технологии мы начинаем с подробной системы кинетических уравнений, вводя затем упрощения, которые приводят в конечном счете к количественному моделированию системы реформинга с четырьмя реакторами.

Рассмотрим влияние диффузии, которая может существовать в каталитическом реформинге, причем вернемся к упоминавшимся ранее исследованиям механических смесей двух отдельных компонентов катализатора (рис. 3-59 и 3-60). Схема реакций может быть представлена примерно так:



Предполагается, что водород в избытке, и, описывая все реакции как реакции псевдопервого порядка, мы можем записать для стационарного состояния материальный баланс для сферических частиц катализатора, содержащего металл:

$$\frac{D_M}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_P}{\partial R} \right) - k_1 C_P + k_2 C_O = 0 \text{ для } P \quad (53)$$

$$\text{и} \quad \frac{D_M}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_O}{\partial R} \right) + k_1 C_P - k_2 C_O = 0 \text{ для } O \quad (54)$$

Граничные условия:

$$\text{при } R = R_M \quad C_P = C_P^b, \quad C_O = C_O^b \quad (55)$$

$$\text{при } R = 0 \quad C_P \text{ и } C_O \text{ конечны} \quad (56)$$

В кислотной градуле баланс по O:

$$\frac{D_A}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_O}{\partial R} \right) - k_3 C_O = 0 \quad (57)$$

с граничными условиями, аналогичными (55) и (56). Эти обе системы связаны двумя условиями: 1) стационарная скорость образования  $O$  в металлосодержащих частицах равна скорости расхода  $O$  в кислотных частицах:

$$\frac{1}{V_C} \frac{d\bar{N}}{dt} = -D_M \frac{A_M}{V_C} \left( \frac{dC_O}{dR} \right)_{R_M} = -D_A \frac{A_A}{V_C} \left( \frac{dC_O}{dR} \right)_{R_A} \quad (58)$$

где  $A_M$  — общая площадь внешней поверхности металлосодержащих частиц,  $A_A$  — общая площадь внешней поверхности кислотных частиц,  $V_C$  — общий объем катализатора; 2) концентрация  $O$  на поверхности обеих частиц  $C_{O, R_M}^b = C_{O, R_A}^b$

Решение этих уравнений приводит к выражению для фактора эффективности в обычной форме [229]. Для металлосодержащих частиц

$$\varphi_M = R_M \sqrt{\frac{k_1}{KD_M}} \quad (59)$$

$$\text{где } K = \frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{C_O}{C_P} \right)_{\text{eq}} \text{ и } \tau_M = \frac{3}{\varphi_M} \left( \frac{1}{\text{th} \varphi_M} - \frac{1}{\varphi_M} \right) \quad (60)$$

Аналогичный вид имеет результат для кислотных частиц. Диффузионное сопротивление несущественно, если  $\varphi < 1$  и, следовательно, если

$$\varphi = \left( \frac{-1}{V_{C, M}} \frac{d\bar{N}}{dt} \right) \left( \frac{1}{C_{O, \text{eq}} - C_O} \right) \frac{R_M^2}{D_M} < 1 \quad (61)$$

для металлосодержащей частицы и

$$\varphi = \left( \frac{-1}{V_{C, A}} \frac{d\bar{N}}{dt} \right) \frac{1}{C_O} \frac{R_A^2}{D_A} < 1 \quad (62)$$

для кислотной частицы, где

$$\frac{-1}{V_C} \frac{d\bar{N}}{dt}$$

является в стационарном состоянии скоростью конверсии  $n$ -парафина на единичный (общий) объем катализатора. В случае если первая реакция очень быстрая ( $C_O \rightarrow C_{O, \text{eq}}$ ), уравнение (62) представляет интерес для расчета; оно принимает вид

$$\varphi = \left( \frac{-1}{V_{C, A}} \frac{d\bar{N}}{dt} \right) \frac{1}{C_{O, \text{eq}}} \frac{R_A^2}{D_A} < 1 \quad (63)$$

Аналогично, если скорость лимитирует первая реакция, то  $C_O \ll C_{O, \text{eq}}$  и уравнение (61) принимает вид

$$\varphi = \left( \frac{-1}{V_{C, M}} \frac{d\bar{N}}{dt} \right) \frac{1}{C_{O, \text{eq}}} \frac{R_M^2}{D_M} < 1 \quad (64)$$

Для изомеризации  $n$ -гептана в интегральном реакторе в случае кинетики псевдопервого порядка можно показать, что

$$\left( \frac{-1}{V_{C, A}} \frac{d\bar{N}_P}{dt} \right) \frac{1}{C_P} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - X_e} \quad (65)$$

где  $\tau$  — время контакта, а  $X$  — наблюдаемая конверсия, которая не может превышать равновесное значение. Уравнение (62) может быть записано как

$$\left( \frac{-1}{V_{C, A}} \frac{d\bar{N}}{dt} \right) \frac{1}{C_P} \frac{C_P}{C_{O, \text{eq}}} \frac{R_A^2}{D_A} = \frac{C_P}{C_{O, \text{eq}}} \frac{R_A^2}{D_A \tau} \ln \frac{1}{1 - X} < 1 \quad (66)$$

откуда можно видеть, что

$$\varphi = (7 - 30) \cdot 10^4 R_A^2 \quad (67)$$

для

$$D_M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}, \quad X_e = 0,40, \quad \tau = 17 \text{ с}$$

и

$$\frac{C_O}{C_{O, \text{eq}}} = (1 \div 4) \cdot 10^3 \text{ при } 40\% \text{ конверсии}$$

Таким образом, для того чтобы значение  $\varphi$  было меньше 1, т.е. диффузионные ограничения не были бы существенны,  $R_A$  должен быть меньше чем 20–40 мкм; этот вывод хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 3–59.

Диффузия может также оказывать влияние на системы из смешанных частиц, если в реакцию включен большой комплекс реакций, как, например, при конверсии метилциклопентана (рис. 3–58 и табл. 3–13). Данные табл. 3–15 показывают, что уменьшение диффузионного сопротивления при уменьшении размера частиц улучшает селективность. Уменьшение размера частиц способствует тому, что продукты дегидрирования взаимодействуют в первую очередь с кислотными центрами и изомеризуются на них с образованием  $C_6$ -циклов раньше, чем могут подвергнуться гидрогенолизу на платине.

Таблица 3-15. Селективность превращения метилциклопентана в присутствии частиц смешанного катализатора<sup>а</sup> [2]

Смешанный катализатор	Размер частиц катализатора, мкм	Продукты, масс %	
		Бензол + циклогексан	Парафины C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	3,3	12,5
	5	20,0	5,6

<sup>а</sup> Условия реакции: 380°C, парциальное давление водорода - 10,3 атм, парциальное давление метилциклопентана - 1,1 атм; время контакта - 7,5 с. [Copyright by Academic Press.]

Селективность образования продуктов с шестичленными циклами повышалась при отравлении Pt серой. Это показывает, что парафины C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> образовывались на металле.

Кинетика каждой из реакций метилциклопентана и каждой из реакций его продуктов в присутствии Pt/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была изучена в дифференциальном, проточном реакторе в условиях изотер-

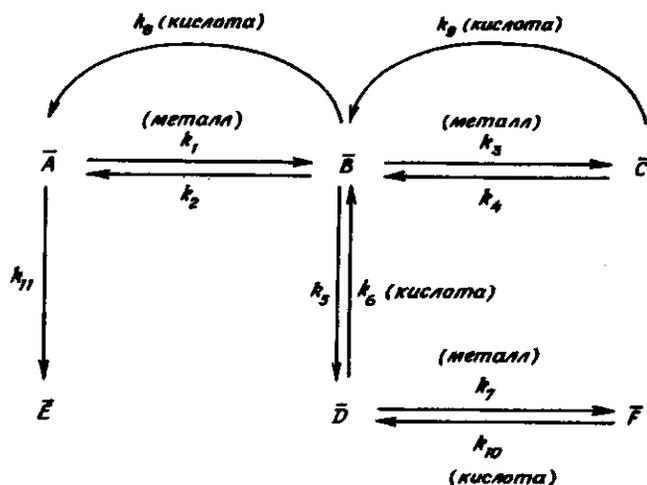


Рис. 3-68. Превращения метилциклопентана, катализируемые смесью больших монофункциональных частиц катализатора [226, 227]. A - метилциклопентан, B - метилциклопентадие́н, C - метилциклопентадие́н, D - циклогексен-1, E - продукты гидрогениза, F - бензол.

Таблица 3-16. Константы скорости первого порядка реакций метилциклопентана на катализаторах Pt/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [226, 227]

Реакция	Функция катализатора	Константа скорости		$E_{act}$ , ккал/моль	$A'$ , с <sup>-1</sup>
		обозначение	значение при 500°C, с <sup>-1</sup>		
A → B	Металлическая	$k_1$	0,293	13,0	$4,56 \cdot 10^2$
B → A	"	$k_2$	0,370	10,0	$2,39 \cdot 10^2$
B → C	"	$k_3$	1,03	10,7	$1,13 \cdot 10^3$
C → B	"	$k_4$	0,760	8,8	$4,56 \cdot 10^2$
B → D	Кислотная	$k_5$	8,53	9,7	$2,34 \cdot 10^2$
D → B	"	$k_6$	4,43	12,3	$1,39 \cdot 10^4$
B → F	Металлическая	$k_7$	16,6	9,7	$9,31 \cdot 10^3$
F → B	Кислотная	$k_8$	5,65	12,3	$1,75 \cdot 10^3$
C → B	"	$k_9$	6,12	13,6	$4,49 \cdot 10^4$
D → F	"	$k_{10}$	0,043	17,9	$3,47 \cdot 10^3$

мического режима и отсутствия влияния массопереноса (рис. 3-68 и табл. 3-16). Константы скорости первого порядка были включены в систему уравнений материального баланса для проточного реактора, описывающих образование и расход всех веществ; было предсказано, что конверсия в бензол является функцией доли Pt/SiO<sub>2</sub> - смеси катализаторов (для постоянной скорости потока через контактное пространство). Как показывает рис. 3-69, это предсказание хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В табл. 3-17 представлены константы первого порядка для реакций метилциклопентана, катализируемых Pt/SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Схема реакций заметно отличается от соответствующей схемы для смешанных катализаторов; это проявляется в отсутствии C и заметном вкладе реакции B → F; кинетические параметры также существенно отличаются от параметров функций индивидуального катализатора. Некоторые из этих различий реально существуют, другие, по-видимому, отражают затруднения в четком определении кинетики для отдельных реакций на бифункциональном катализаторе. Из решения уравнений для всех компонентов (включая массоперенос) и энергетического баланса частиц следует, что фактор эффективности составляет примерно 0,8 при 450°C и около 0,75 при 500°C для частиц диаметром 0,4 см. Внутри частиц катализатора не наблюдается заметных температурных градиентов, хотя и существуют значительные градиенты по концентрации. Основное затруднение представляет теплоперенос между поверхностью катализатора и окружающей жидкостью. Благодаря этому уравнение энергетического баланса для

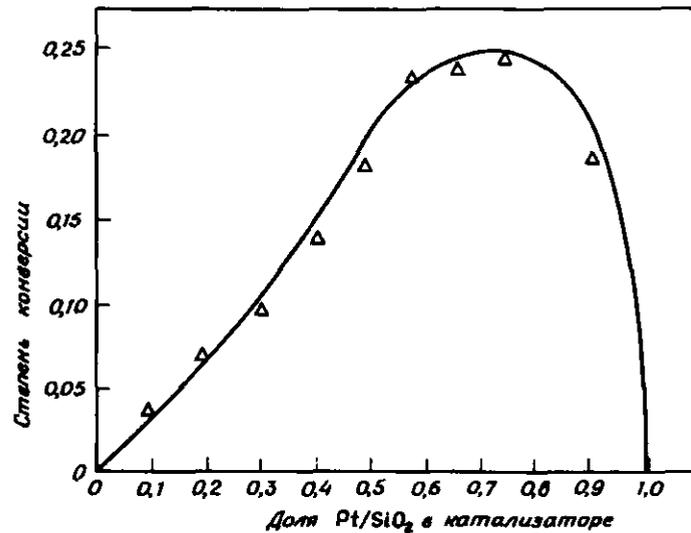


Рис. 3-69. Сравнение рассчитанной конверсии (линия) метилциклопентана в бензол с наблюдаемой (точки) на смешанных катализаторах, содержащих указанную долю Pt/SiO<sub>2</sub> [226, 227].

Таблица 3-17. Константы скорости первого порядка реакций метилциклопентана на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [226]<sup>a</sup>

Реакция	Функция катализатора	Константа скорости		E <sub>акт</sub> , ккал/моль	A', с <sup>-1</sup>
		Обозначение	Значение при 500°C, с <sup>-1</sup>		
$\bar{A} \rightarrow \bar{B}$	Металлическая	k <sub>1</sub>	0,326	40,0	5,85 · 10 <sup>10</sup>
$\bar{B} \rightarrow \bar{A}$	"	k <sub>2</sub>	0,182	8,99	63,4
$\bar{B} \rightarrow \bar{D}$	Кислотная	k <sub>3</sub>	0,020	8,66	5,73
$\bar{D} \rightarrow \bar{B}$	"	k <sub>6</sub>	0,256	9,81	152
$\bar{D} \rightarrow \bar{F}$	Металлическая	k <sub>7</sub>	2,74	34,3	1,39 · 10 <sup>10</sup>
$\bar{B} \rightarrow \bar{F}$	Металлическая				
	+ кислотная	k <sub>12</sub>	0,72	47,7	2,25 · 10 <sup>13</sup>
$A \rightarrow \bar{E}$	Металлическая	k <sub>11</sub>	0,025	49,0	1,85 · 10 <sup>12</sup>

<sup>a</sup> [Copyright by the American Chemical Society.]

частиц катализатора можно заменить алгебраическим энергетическим балансом пленки жидкости, окружающей изотермическую частицу, что значительно облегчает расчеты. Аналогичным образом можно в большинстве случаев пренебречь различием в концентрациях на поверхности катализатора и в объеме жидкости.

Комбинируя энергетический баланс для каждой частицы катализатора с энергетическим балансом всего проточного реактора и кинетические уравнения, включая учитывающие влияние массопереноса, с материальным балансом реактора, получим следующие результаты:

1. Поскольку существуют ограничения в тепло- и массопереносе, катализатор состава Pt/SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дает лучшие результаты, чем смесь частиц катализаторов, каждый из которых выполняет только одну из двух каталитических функций.

2. Наиболее высокий выход имеет место в изотермическом реакторе, а самый низкий — в адиабатическом. В стандартных условиях при работе в изотермическом режиме предсказанный выход бензола составлял около 70% от подаваемого метилциклопентана, но он был менее 5% в случае адиабатического режима.

3. Селективность реакции и общая скорость зависят от содержания Pt, но этот эффект незначителен в довольно широкой области вблизи оптимума.

Сложность процесса реформинга нефти приводит к затруднениям при анализе реакций с помощью обсуждавшихся выше методов. Легко можно провести только упрощенный анализ. Для анализа требуется, чтобы нефтяная фракция была разделена на составляющие ее компоненты или чтобы эти компоненты были сосредоточены по классам компонентов с аналогичными свойствами и кинетическим поведением. Крапе и сотр. [6] определили константы скорости реакции первого порядка для 53 индивидуальных реакций, характерных для реформинга нефти (табл. 3-18). Константа скорости для отдельной реакции определяется соотношением

$$\frac{\partial N_i}{\partial (1/SV)} = -k_i \bar{N}_i \quad (68)$$

где  $N_i$  — число молей реагирующего компонента  $i$ , а  $SV$  — масса жидкости на часовую скорость потока через контактное пространство. Температурная зависимость  $k_i$  не определена.

Эти данные можно объединить в систему из 20 линейных обычных дифференциальных уравнений первого порядка, которая учитывает скорость образования и расхода каждого парафина, имеющего от 1 до 10 атомов углерода, и каждого нафтена, содержащего от 6 до 10 атомов углерода; распределение изомеров внутри каждой группы не принималось во внимание. Таким образом, все изомеры объединяются в одно псевдосоединение данного типа с данным чис-

Таблица 3-18. Константы скорости первого порядка для реакций реформинга нефти<sup>a</sup> [6]

$k \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$		$k \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	
Дегидроциклизация, $k_1$ :		Гидроизомеризация ароматических соединений, $k_4$ :	
$P_{10} \longrightarrow N_{10}$	2,54	$A_{10} \longrightarrow P_{10}$	0,16
$P_9 \longrightarrow N_9$	1,81	$A_9 \longrightarrow P_9$	0,16
$P_8 \longrightarrow N_8$	1,33	$A_8 \longrightarrow P_8$	0,16
$P_7 \longrightarrow N_7$	0,58	$A_7 \longrightarrow P_7$	0,16
$P_6 \longrightarrow N_6$	0		
Дегидрогенизация, $k_2$ :		Гидрокрекинг нафтен (циклопарафинов), $k_5$ :	
$N_{10} \longrightarrow A_{10}$	24,50	$N_{10} \longrightarrow N_9$	1,34
$N_9 \longrightarrow A_9$	24,50	$N_{10} \longrightarrow N_8$	1,34
$N_8 \longrightarrow A_8$	21,50	$N_{10} \longrightarrow N_7$	0,80
$N_7 \longrightarrow A_7$	9,03	$N_9 \longrightarrow N_8$	1,27
$N_6 \longrightarrow A_6$	4,02	$N_9 \longrightarrow N_7$	1,27
Гидрокрекинг парафинов, $k_3$ :		$N_8 \longrightarrow N_7$	0,09
$P_{10} \longrightarrow P_9 + P_1$	0,49	Гидрогенизация, $k_6$ :	
$P_{10} \longrightarrow P_8 + P_2$	0,63	$A_6 \longrightarrow N_6$	0,45
$P_{10} \longrightarrow P_7 + P_3$	1,09	Гидрокрекинг ароматических соединений, $k_7$ :	
$P_{10} \longrightarrow P_6 + P_4$	0,89	$A_{10} \longrightarrow A_9$	0,06
$P_{10} \longrightarrow 2P_5$	1,24	$A_{10} \longrightarrow A_8$	0,06
$P_9 \longrightarrow P_8 + P_1$	0,30	$A_{10} \longrightarrow A_7$	0,00
$P_9 \longrightarrow P_7 + P_2$	0,39	$A_9 \longrightarrow A_8$	0,05
$P_9 \longrightarrow P_6 + P_3$	0,68	$A_9 \longrightarrow A_7$	0,05
$P_9 \longrightarrow P_5 + P_4$	0,55	$A_8 \longrightarrow A_7$	0,01
$P_8 \longrightarrow P_7 + P_1$	0,19	Гидроизомеризация циклопарафинов, $k_8$ :	
$P_8 \longrightarrow P_6 + P_2$	0,25	$N_{10} \longrightarrow P_{10}$	0,54
$P_8 \longrightarrow P_5 + P_3$	0,43	$N_9 \longrightarrow P_9$	0,54
$P_8 \longrightarrow 2P_4$	0,35	$N_8 \longrightarrow P_8$	0,47
$P_7 \longrightarrow P_6 + P_1$	0,14	$N_7 \longrightarrow P_7$	0,20
$P_7 \longrightarrow P_5 + P_2$	0,18	$N_6 \longrightarrow P_6$	1,48
$P_7 \longrightarrow P_4 + P_3$	0,32		
$P_6 \longrightarrow P_5 + P_1$	0,14		
$P_6 \longrightarrow P_4 + P_2$	0,18		
$P_6 \longrightarrow 2P_3$	0,27		

<sup>a</sup> P, N и A — соответственно парафины, нафтен (циклопарафины), ароматические соединения; нижний индекс при этих буквах означает число углеводородных атомов.

лом атомов углерода. Соответствующее уравнение для парафинов  $C_7$ , например, имеет вид

$$\frac{dC_{P_7}}{d(1/SV)} = 0,0109 C_{P_{10}} + 0,0039 C_{P_9} + 0,0019 C_{P_8} + 0,0020 C_{N_7} + 0,0016 C_{A_7} - 0,0122 C_{P_7} \quad (69)$$

где P, N и A — то же самое, что и в табл. 3-18. Это уравнение описывает образование гептанов при гидрокрекинге парафинов с большим числом углеродных атомов (первые три члена) и при гидромеризации нафтен и ароматических углеводородов. Оно также включает расход гептанов при гидрокрекинге с образованием парафинов с меньшим числом атомов углерода и при дегидроциклизации их с образованием нафтен; последняя константа скорости является суммой четырех индивидуальных констант (см. табл. 3-18).

Хорошее совпадение расчетного и экспериментального состава продуктов как функции  $1/SV$  для типичной сырой нефти приведено на рис. 3-70. С увеличением времени контакта увеличивается выход легких и промежуточных парафинов (благодаря гидрокрекингу); выход гептана проходит через слабый максимум, выход более тяжелых парафинов постепенно снижается. (Этот последний результат показывает, что реакционная способность увеличивается с ростом числа атомов углерода в цепи.) Выход ароматических углеводородов резко возрастает, затем выходит на постоянный уровень и преимущественно образуются продукты более высокой молекулярной массы.

Для дальнейшего упрощения расчетов можно сгруппировать и уменьшить число уравнений, требующих решения, и, следовательно, повысить точность прогнозирования. Например, приведенные выше реакции (табл. 3-18) можно объединить в дегидроциклизацию парафинов, дегидрогенизацию нафтен в ароматические углеводороды, гидрокрекинг парафинов, нафтен и ароматических углеводородов, гидроизомеризацию ароматических углеводородов и нафтен и гидрогенизацию ароматических углеводородов. Таким образом, теперь имеется только 8 объединенных компонентов вместо 53, и число уравнений в системе обычных линейных дифференциальных уравнений первого порядка, которые необходимо решить, уменьшается до трех:

$$\frac{dC_P}{d(1/SV)} = -k_1 C_P - k_3 C_P + k_4 C_A + k_8 C_N \quad (70)$$

$$\frac{dC_N}{d(1/SV)} = k_1 C_P - k_2 C_N - k_5 C_N + k_6 C_A - k_8 C_N \quad (71)$$

$$\frac{dC_A}{d(1/SV)} = k_2 C_N - k_4 C_A - k_6 C_A - k_7 C_A \quad (72)$$

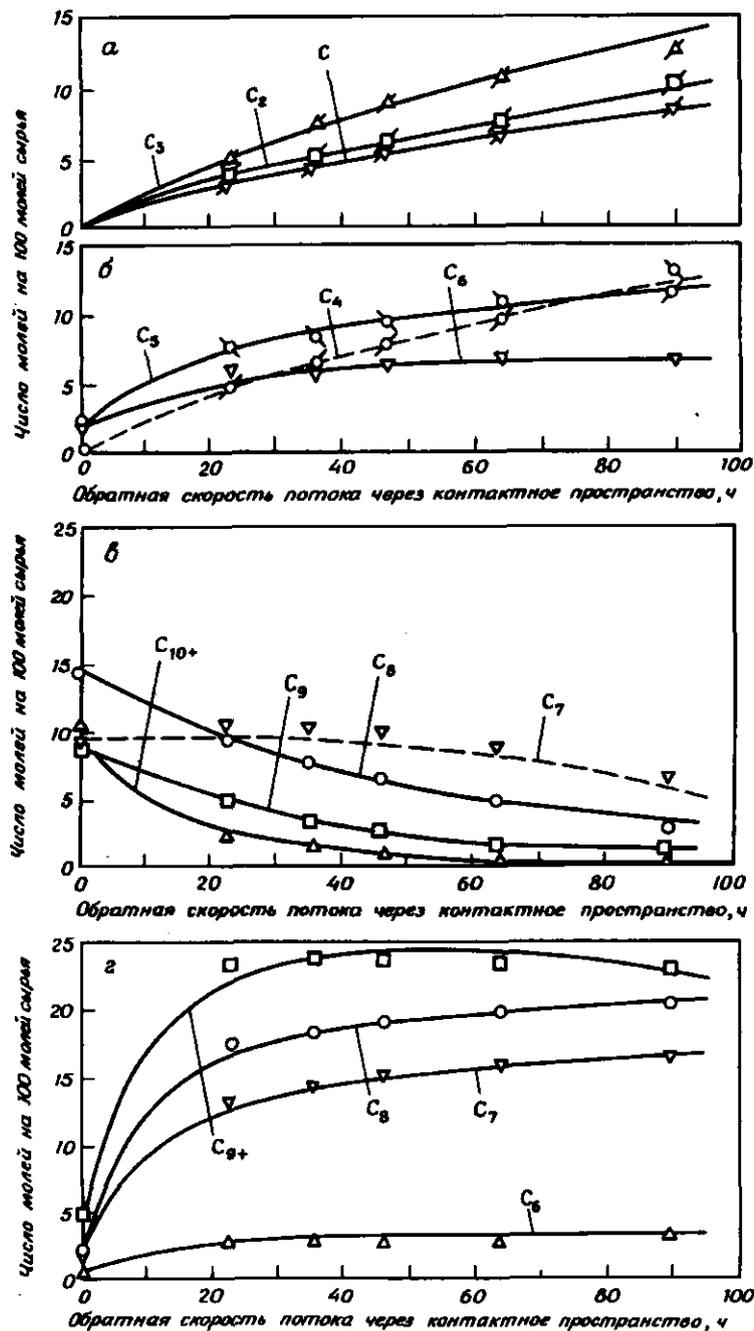


Рис. 3-70. Сравнение предсказанных (линии) и наблюдаемых (точки) конверсий при реформинге нефти [6]. Условия реакции приведены в табл. 3-18. а — легкие парафины; б — промежуточные парафины; в — тяжелые парафины; г — ароматические углеводороды.

Чтобы показать влияние такого объединения, а также используемых значений констант скоростей, приведенные выше уравнения были решены с использованием средних значений, минимальных значений и максимальных значений констант скоростей для каждого класса реакций в изотермическом режиме (табл. 3-19). На рис. 3-71 показано влияние значений  $k$  на конверсию парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов. На рис. 3-72 сравниваются прогнозируемые объединенные параметры с параметрами, полученными Крейнсом и сотр. [6]. Группа парафинов в этом случае состоит только из  $C_6$  и более высокомолекулярных углеводородов. Состав нефтяной фракции не был одинаковым в обоих случаях, но после внесения поправки модель с объединенными параметрами хорошо согласовывалась с более сложной моделью [6], за исключением высоких конверсий. Если рассматривается неизотермический режим (при этом необходимо знание температурных зависимостей) (табл. 3-17), процедура объединения становится более трудной.

В качестве последнего примера мы рассмотрим моделирование системы реформинга с четырьмя реакторами (см. рис. 3-73), причем учтем влияние температуры. В табл. 3-20 даны состав сырья и определенные рабочие параметры. Сырье представлено как состоящее из парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов, а обсуждаемые реакции включают конверсию нафтенов в ароматические углеводороды, конверсию нафтенов в парафины, гидрокрекинг парафинов и гидрокрекинг нафтенов. При высоком рабочем давлении (40 атм) гидрокрекинг может считаться более важным, чем дегидроциклизация.

Таблица 3-19. Усредненные значения констант скорости первого порядка для реакций реформинга нефти

Константа скорости <sup>a</sup>	Константа скорости первого порядка, ч <sup>-1</sup>		
	Максимум	Минимум	Среднее
$k_1$	2,54	0,00	1,27
$k_2$	24,50	4,02	14,26
$k_3$	1,09	0,14	0,62
$k_4$	0,16	0,16	0,16
$k_5$	1,34	0,09	0,72
$k_6$	0,45	0,45	0,45
$k_7$	0,06	0,00	0,03
$k_8$	1,48	0,20	0,84

<sup>a</sup> Определение  $k_i$  см. в табл. 3-18.

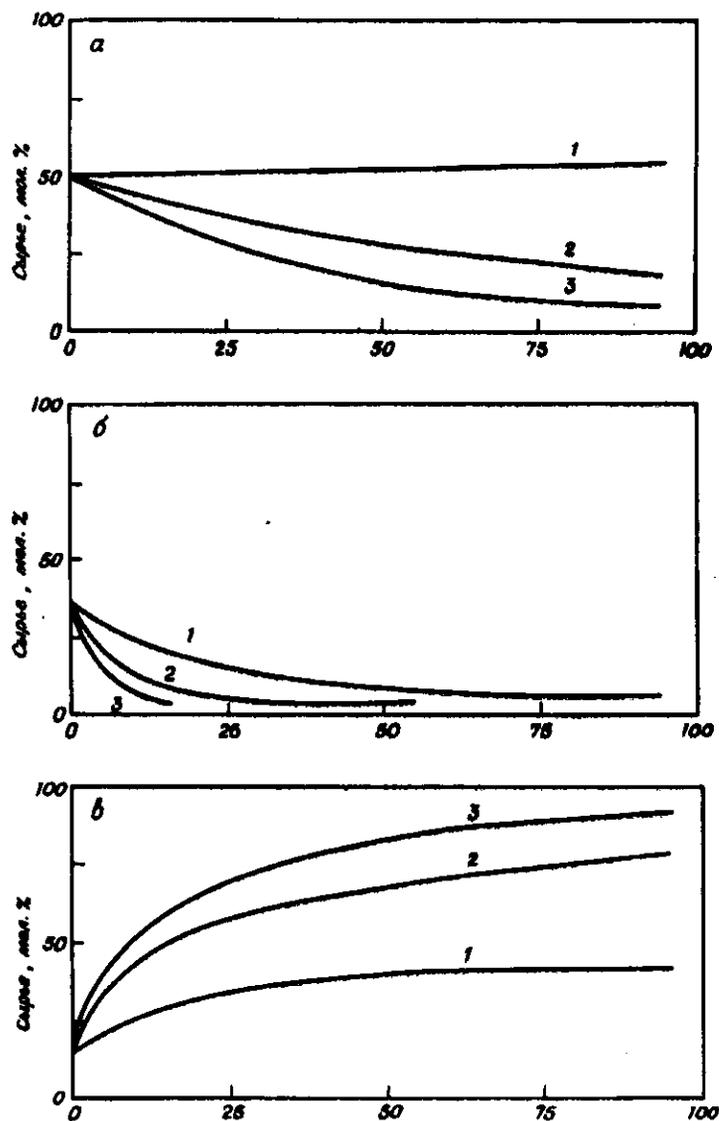


Рис. 3-71. Рассчитанная конверсия нефти с использованием минимального (1), среднего (2) и максимального (3) значений констант скорости первого порядка. Условия реакции указаны в табл. 3-16. а — средние парафины, общее значение  $k$ ; б — нафтены, общее значение  $k$ ; в — ароматические углеводороды, общее значение  $k$ .

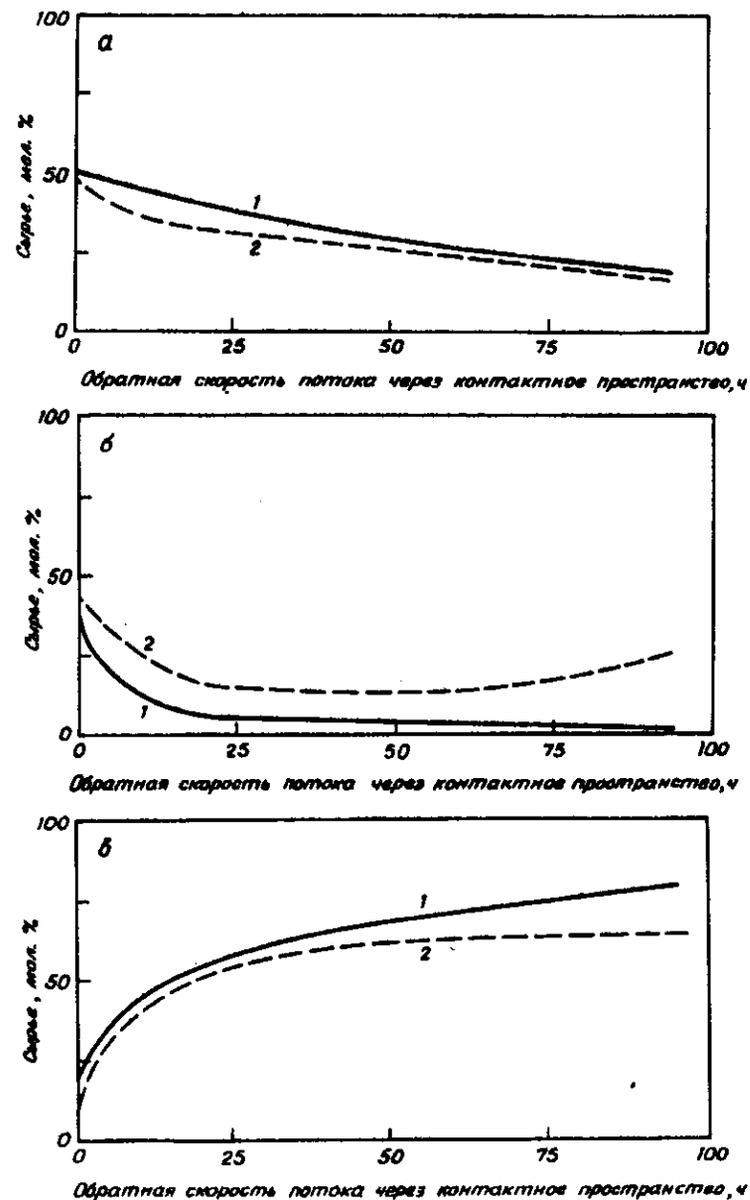


Рис. 3-72. Сравнение конверсии (1), рассчитанной с помощью общей параметрической модели, использующей среднее значение  $k$  для каждой группы реакций, с конверсией (2), предсказанной Крейнон и соотр. [8]. а — парафины; б — нафтены; в — ароматические углеводороды.

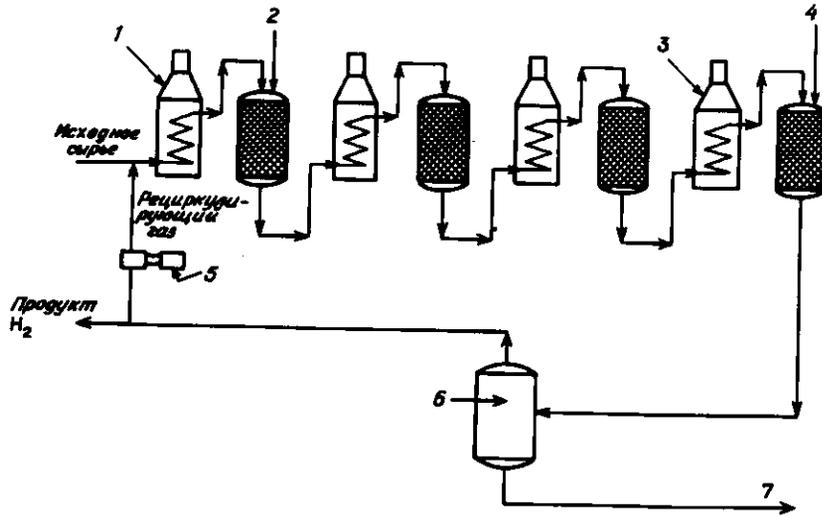


Рис. 3-73. Схема четырехреакторной системы реформинга. 1 — обогреватель № 1; 2 — реактор № 1; 3 — обогреватель № 4; 4 — реактор № 4; 5 — компрессоры рециркулирующего газа; 6 — испаритель; 7 — продукт к стабилизатору.

Таблица 3-20. Анализ исходного сырья и параметры проведения процесса [ 224 ]

Данные анализа исходного сырья						
Удельная масса = 54,3° API (плотность нефтепродуктов в градусах Американского нефтяного института)						
ASTM-перегонка, °C						
начальная точка кипения			83			
10%			114			
50%			129			
90%			155			
конечная точка			180			
Средняя молекулярная масса			114,8			
Компоненты исходного сырья (на 100 баррелей) <sup>а</sup>						
Компонент	моль. %	Средняя молекулярная масса	фунт <sup>а</sup>	моль	моль / баррель	баррель
Парафины	31,0	$C_{18,2}H_{34,4} = 116,8$	8 410	72,0	2,19	32,9
Нафтены (циклопарафины)	58,3	$C_{8,2}H_{16,4} = 114,8$	15 544	135,4	2,33	58,4

Компоненты исходного сырья (на 100 баррелей) <sup>а</sup>						
Компонент	моль. %	Средняя молекулярная масса	фунт <sup>а</sup>	моль	моль / баррель	баррель <sup>а</sup>
Ароматические соединения	10,7	$C_{8,2}H_{10,4} = 108,8$	2 709	24,9	2,86	8,7
Общее количество (сумма)	100,0	114,8 <sup>б</sup>	26 663	232,3	2,32 <sup>б</sup>	100,0

	Реактор			
	1	2	3	4
Распределение катализатора	1	1	2,75	3,5
Массовая скорость (WHSV) (суммарная WHSV = 2,75)	22,69	22,69	8,25	6,48
Скорость потока через контактное пространство, моль/л	0,198	0,198	0,072	0,056
Температура на входе в реактор, °C	506	506	506	506
Давление в реакторе, атм	39,9	39,5	39,1	38,1
Мольная доля рисайкла, моль/(моль свежего сырья) 6,9				
Количество водорода в рисайкле, мол. %		85,3		
Молекулярная масса рисайкла		6,0		
Давление в испарителе, атм		35,0		
Температура в испарителе, °C		38		

<sup>а</sup> 1 фунт (торговый) = 0,45359237 кг, 1 баррель нефтяной (США) = 158,988 дм<sup>3</sup>. — Прим. перев.  
<sup>б</sup> Среднее значение.

Уравнения скорости подобны приведенным выше, но теперь следует добавить энергетический баланс. Теплоты реакций почти не зависят от молекулярной массы компонентов в пределах обычно используемого сырья в процессе реформинга, когда они основаны на числе молей водорода, вступающего в реакцию. Энергетический баланс может быть записан через изменение массы катализатора в реакторе  $dW_C$ ; для адиабатического процесса это выглядит так:

$$Q_{P_m} C_P dT = r_{N \rightarrow P} \Delta H_{r, N \rightarrow P} dW_C + r_{N \rightarrow A} \Delta H_{r, N \rightarrow A} dW_C + r_{PC} \Delta H_{r, PC} dW_C + r_{NC} \Delta H_{r, NC} dW_C \quad (73)$$

где  $Q_{P_m}/W_C$  — молярная часовая скорость потока через контактное пространство (MSV) и где в общем случае

$$r_i = k_{f,i} C_{R,i} P_{H_2}^{n_1} - k_{r,i} C_{P,i} P_{H_2}^{n_2} \quad (74)$$

Уравнение (73) преобразуется в

$$\frac{dT}{d(1/MSV)} = \frac{1}{C_P} (r_{N \rightarrow P} \Delta H_{r, N \rightarrow P} + r_{N \rightarrow A} \Delta H_{r, N \rightarrow A} + r_{PC} \Delta H_{r, PC} + r_{NC} \Delta H_{r, NC}) \quad (75)$$

Необходимы следующие уравнения и данные [224, 230] (константы скорости для свежего катализатора):

1. Для реакции нафтен +  $H_2$   $\rightleftharpoons$  парафин

$$\text{Константа равновесия: } K_p = \frac{P_P}{P_N P_{H_2}} \quad (76)$$

$$K_p = 8,09 \cdot 10^{-4} \exp \frac{-4900}{RT} \quad (\text{атм}^{-1}) \quad (77)$$

Уравнение скорости:

$$P_m r_{N \rightarrow P} = \frac{dC_N}{d(1/MSV)} = \frac{k_{N \rightarrow P} P_T}{K_p} P_{H_2} (C_N K_p - \frac{C_P}{C_N P_{H_2}}) \quad (78)$$

$$k_{N \rightarrow P} = 4,23 \cdot 10^{15} \exp \frac{-36500}{RT} \quad \text{моль}/(\text{г катализатора}) \cdot \text{атм}^2 \cdot \text{ч} \quad (79)$$

Энергетический баланс:

$$\Delta H_r = -10500 \text{ кал/моль}$$

$$r_{N \rightarrow A} \Delta H_{r, N \rightarrow A} = \frac{dC_N}{d(1/MSV)} \frac{-10500}{P_m} \text{ кал/моль} \quad (80)$$

2. Для реакции нафтен  $\rightleftharpoons$  ароматика +  $3H_2$

Константа равновесия:

$$K_p = \frac{P_A P_{H_2}^3}{P_N} \quad (81)$$

$$K_p = 1,10 \cdot 10^{20} \exp \frac{-27600}{RT} \quad (\text{атм}^3) \quad (82)$$

Уравнение скорости:

$$P_m r_{N \rightarrow A} = \frac{dC_N}{d(1/MSV)} = \frac{k_{N \rightarrow A} P_T}{k_p} C_N (K_p - \frac{C_A}{C_N} P_{H_2}^3) \quad (83)$$

$$k_{N \rightarrow A} = 1,20 \cdot 10^{10} \exp \frac{-21300}{RT} \quad \text{моль}/(\text{г катализатора} \cdot \text{атм} \cdot \text{ч}) \quad (84)$$

Энергетический баланс:

$$\Delta H_r = 16900 \text{ кал}/(\text{моль } H_2) \text{ выделяется.}$$

$$r_{N \rightarrow A} \Delta H_{r, N \rightarrow A} = \frac{dC_N}{d(1/MSV)} \frac{50800}{P_m} \text{ кал/моль} \quad (85)$$

3. Для гидрокрекинга парафинов

Уравнение скорости:

$$\frac{dC_P}{d(1/MSV)} = -k_{PC} C_P \quad (86)$$

$$k_{PC} = 4,59 \cdot 10^{18} \exp \frac{-38200}{RT} \quad \text{моль}/(\text{г катализатора} \cdot \text{ч}) \quad (87)$$

Энергетический баланс:

$$\Delta H_r = -13500 \text{ кал}/(\text{моль } H_2) \text{ поглощается.}$$

$$r_{PC} \Delta H_{r, PC} = \frac{dC_P}{d(1/MSV)} \frac{-13500(n-3)/n}{P_m} \quad (88)$$

4. Для крекинга нефтяных

Уравнение скорости:

$$\frac{dC_N}{d(1/MSV)} = -k_{NC} C_N \quad (89)$$

$$k_{NC} = 4,5 \cdot 10^{18} \exp \frac{-38200}{RT} \text{ моль}/(\text{г катализатора} \cdot \text{ч}) \quad (90)$$

Энергетический баланс:

$\Delta H_r = -12400$  кал/(моль  $H_2$ ) поглощается.

$$r_{NC} \Delta H_{r, NC} = \frac{dC_N}{d(1/MSV)} \frac{-12400 \pi/3}{\rho} \quad (91)$$

Расчет баланса компонентов по массе и энергетического баланса производят постепенно "спускаясь" по реактору; результаты этих расчетов приведены на рис. 3-74. Эта простая модель хорошо прогнозирует характеристики системы реакторов (табл. 3-21). Информация о диффузионном сопротивлении не требуется, поскольку она уже содержится непосредственно в кинетических константах, которые были получены в условиях реакции для частиц катализатора того же размера, что и в промышленном реакторе. Модель не предсказывает состава продуктов во всех деталях, но дает адекватное предсказание октанового числа полученного продукта.

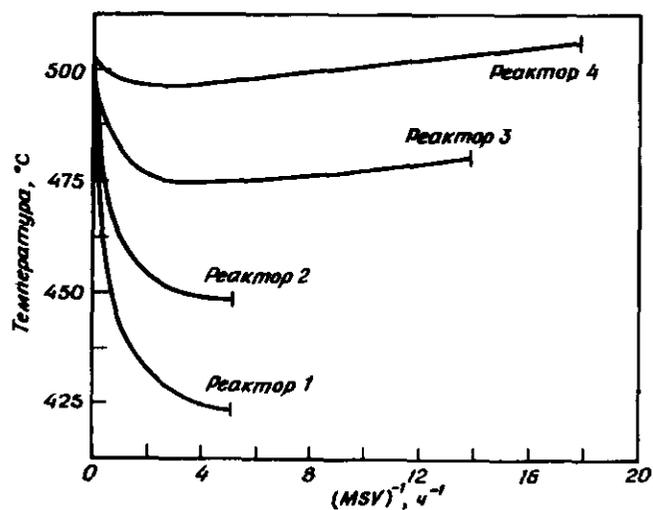


Рис. 3-74. Рассчитанные температурные профили в четырех реакторах [224].

Таблица 3-21. Сравнение расчетных и практических результатов четырехреакторной системы [224]

	Расчетные результаты				Результаты промышленных испытаний			
	Реактор				Реактор			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Результаты единичного реактора							
Распределение катализатора	1	1	2,75	3,5	1	2	2,75	3,5
Массовая скорость (суммарная WHSV = 2,75)	22,7	22,7	8,3	6,5	22,7	22,7	8,3	6,5
Температура на входе, °C	506	506	506	506	511	511	514	511
Температура на выходе, °C	436	459	487	509	439	472	489	504
Перепад температур, °C	70	47	19	-3	72	39	25	7
Остатки парафинов $C_{6+}$ , моль	76,0	79,2	75,0	42,5				
Остатки нефтяных $C_{6+}$ , моль	80,0	39,6	12,7	4,9				
Остатки ароматических соединений, моль	74,7	109,5	129,4	140,1				
Суммарные остатки $C_{6+}$ реактора, моль	230,7	228,3	217,1	187,5				
Суммарные результаты								
Общий перепад температуры реактора, °C	133				143			
	Выход							
	моль <sup>a</sup>		баррель <sup>a</sup>		моль <sup>a</sup>			
$H_2$	252,5				279,6			
$C_1$	24,5							
$C_2$	24,5							

Продолжение табл. 3-21

	Выход		
	моль <sup>а</sup>	баррель <sup>б</sup>	моль <sup>в</sup>
С <sub>3</sub>	24,5		
изо-С <sub>4</sub>	12,26		} 2,5
н-С <sub>4</sub>	12,26		
изо-С <sub>5</sub>	16,3 <sup>в</sup>	5,4	2,5
н-С <sub>5</sub>	8,2 <sup>в</sup>	2,7	1,6
С <sub>6+</sub> :			
парафины	42,5	19,4	21,3
нафтены	4,9	2,1	2,0
ароматические соединения	140,1	49,9	51,8
	562,4	79,5	81,2 <sup>г</sup>
Ароматические соединения в С <sub>3</sub> -продуктах реформинга, об. %	62,8	—	63,2
Октановое число продуктов реформинга (чистых)	95,4	—	95,5

<sup>а</sup> Основа расчета — 100 баррелей свежего сырья.  
<sup>б</sup> Число молей изо-С<sub>4</sub> = (общее число молей С<sub>4</sub>)/2.  
<sup>в</sup> Число молей изо-С<sub>5</sub> = 2(общее число молей С<sub>5</sub>)/3.  
<sup>г</sup> Общее количество С<sub>3</sub> на выходе в баррелях, об. %.

Для расчетов было использовано некое значение температуры на входе в реактор, поскольку кинетические данные, взятые для расчета, были получены для свежего катализатора, а в промышленных системах необходимо учитывать и частично дезактивированный катализатор. Значительное понижение температуры в первом реакторе свидетельствует о дегидрировании нафтенов, содержащихся в сырье. Это резкое понижение температуры почти прекращает все реакции, и, следовательно, нежелательно иметь излишек катализатора в первом реакторе, поскольку тогда необходимо повторное нагревание газового потока. В третьем и четвертом реакторах температура повышается после конверсии нафтенов с образованием их равновесной смеси с ароматическими углеводородами. На ранних стадиях эта реакция вызвала понижение температуры, а теперь повышение температуры происходит в результате протекания экзотермической реакции гидрокрекинга. Именно в четвертом реакторе преобладает гидрокрекинг.

## 3-4. ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $A$  — площадь, (длина)<sup>2</sup>
- $A'$  — предэкспонента, (время)<sup>-1</sup>
- $A_s$  — активность в произвольных единицах для общей конверсии циклопропана
- $A_n$  — активность в произвольных единицах для гидрогенолиза циклопропана
- $A$  — ароматический углеводород
- $\bar{A}$  — метилциклопентан
- $\bar{B}$  — метилциклопентен
- $b$  — целое число
- $C$  — концентрация, моль/(100 молей сырья)
- $c_p$  — теплоемкость, (энергия)/моль
- $\bar{C}$  — метилциклопентадиен
- $c$  — целое число
- $D$  — эффективный коэффициент диффузии, (длина)<sup>2</sup>/время
- $\bar{D}$  — циклогексен-1
- $E_{act}$  — энергия активации, (энергия)/моль
- $\bar{E}$  — энергия, величина энергии связи
- $\bar{E}$  — продукты гидрогенолиза
- $F$  — бензол
- $H_{ij}$  — энергия связи между атомами  $i$  и  $j$
- $IO$  — изоолефин
- $K$  — константа равновесия, различные размерности
- $k$  — константа скорости первого порядка, различные размерности; константа Больцмана (энергия)/(масса · температура)
- $L$  — любой лиганд; для металлических комплексов —  $PR_3$
- LHSV — объемная скорость потока жидкости через контактное пространство, ч<sup>-1</sup>.
- $l$  — доля (число) ближайших соседей в плоскости поверхностного атома
- $M$  — металл
- MSV — молярная часовая скорость, (число молей исходного сырья)/(г катализатора) · ч
- $m$  — число ближайших соседей ниже плоскости поверхностного атома
- $N(E)$  — плотность состояний
- $N_i$  — число молей  $i$
- $N$  — нафтеновый углеводород
- $n$  — целое число, порядок реакций, среднее число атомов углерода в сырье, приходящееся на одну молекулу; значения между 0 и 0,6 для молекул воды в  $Al_2O_3$

O	— олефин
P	— давление, (сила)/(длина) <sup>2</sup>
P	— парафиновый углеводород, продукт
Q	— объемная скорость потока, (длина) <sup>3</sup> /время
q	— заряд атома
R	— расстояние по радиусу, (длина)
R	— радиус частицы, (длина)
R	— алкильная группа, реагент
r <sub>i</sub>	— скорость реакции i, (число молей)/(масса катализатора)·(время)
S	— селективность, доля общей конверсии, отнесенная к определенному продукту реакции
SV	— массовая скорость потока жидкости, ч <sup>-1</sup>
T	— температура, °С или К
T <sub>R</sub>	— температура, необходимая для 50% конверсии
V	— объем, (длина) <sup>3</sup> ; атомный потенциал
W	— масса
X	— доля конверсии; атомная доля
X	— лигандный галоген
*	— место адсорбции на металле

## Греческая символика

α	— число атомов водорода, адсорбированных при 293 К, на атом ксенона, адсорбированный при 78 К.
α'	— константа, имеющая значение между 0 и 1
β	— необратимо адсорбированный водород, приходящийся на 1 см <sup>2</sup> поверхности металла, при 293 К
γ	— удельная работа, необходимая для образования новой поверхности, поверхностная свободная энергия, (энергия)/(длина) <sup>2</sup>
ΔH <sub>ads</sub>	— теплота адсорбции, (энергия)/(моль)
ΔH <sub>r</sub>	— теплота реакции, (энергия)/(моль)
ΔH <sub>sub</sub>	— теплота сублимации, (энергия)/(моль)
ΔS°	— стандартное изменение энтропии реакции, (энергия)/(моль·К)
η	— фактор эффективности
ρ <sub>m</sub>	— массовая плотность, (моль)/(длина) <sup>3</sup>
τ	— время контакта
Φ	— модифицированный модуль Тиле
φ	— модуль Тиле
Ω	— параметр регулярного раствора, теплота образования сплава АВ из А и В (энергия)

## Индексы

A	— кислотный, ароматический
AA	— связывание между частицами A
AB	— связывание между частицами A и B
BB	— связывание между частицами B
C	— катализатор
cr	— крекинг
cy	— циклизация
eq	— равновесие
f	— образование; Ферми
i	— частицы i
is	— изомеризация
M	— металл
m	— молярный; целое число
NC	— крекинг нафтеновых углеводородов
n	— целое число
O	— олефин
P	— парафин
PC	— крекинг парафина
P	— давление
r	— реакция, обратимый
T	— общий
o	— стандартные условия, градус
b	— объем
s	— поверхность

## 3-5. ЛИТЕРАТУРА

1. Ciapetta F.G., Dobres R.M., Baker R.W., in: Emmett P.H. (ed.), *Catalysis*, vol. 6, Reinhold, New York, 1958.
2. Weisz P.B., *Adv. Catal.*, **13**, 137 (1962).
3. Sinfelt J.H., *Adv. Chem. Eng.*, **5**, 37 (1964).
4. Ciapetta F.G., Wallace D.N., *Catal. Rev.*, **5**, 67 (1971).
5. Sterba M.J., Haensel V., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 2 (1976).
6. Krane H.G., Groh A.B., Schulman B. L., Sinfelt J.H., *Proc. 5th World Pet. Cong.*, New York, 1959, sec. III, p. 39.
7. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960. [см. Полинг Л. *Природа химической связи*. —М.: ИЛ, 1947.]
8. Many A., Goldstein Y., Grover N.B., *Semi-conductor Surfaces*, North-Holland, Amsterdam, 1965.
9. Grimley T.B., in: Drauglis E., Gretz R.D., Jaffee R.J. (eds.), *Molecular Processes on Solid Surfaces*, p. 299, McGraw-Hill, New York, 1968.
10. Ertl G., Koch J., in: Ricca F., (ed.), *Adsorption Desorption Phenomena*, p. 345, Academic, New York, 1972.

11. Bond G.C., C.R. Sem. Etud. Catal. (Extr. Mem. Soc. R.Sci. Liège), 6<sup>e</sup> ser., tome I, fasc. 4, p. 49, 1971.
12. Trapnell B.M.W., Hayward D.O., Chemisorption, Butterworth, London, 1964.
13. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Jongepier R., Basic Problems in Thin Film Physics, p. 218, van der Hoek and Ruprecht, Göttingen, 1966.
14. Tanaka K., Tamaru K., J. Catal., 2, 366 (1963).
15. Ugo R., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. B-19, North-Holland, Amsterdam, 1973.
16. Ugo R., Catal. Rev. Int. Sci. Eng., 11, 225 (1975).
17. Eastman D.E., Cashion J.K., Phys. Rev. Lett., 27, 1520 (1971).
18. Hagstrom H.O., Becker G.E., J. Chem. Phys., 54, 1015 (1971).
19. Fahrenfort J., Reijen van L.L., Sachtler W.M.H., Z. Electrochem., 64, 216 (1960).
20. Holscher A.A., Sachtler W.M.H., in: Drauglis E., Gretz R.D., Jaffes R.J. (eds.), Molecular Processes on Solid Surfaces p. 317, McGraw-Hill, New York, 1969.
21. Selwood P.W., Adsorption and Collective Paramagnetism, Academic, New York, 1962.
22. Benard J., Catal. Rev., 3, 93 (1970).
23. Sabatier P., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 44, 2001 (1911).
- 23a. Routsart W.J.M., Sachtler W.H.M., Z. Phys. Chem., 28, 16 (1960).
24. Boudart M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.
25. Баладин А.А. В кн.: Катализ. Исследование поверхности катализаторов. — М.: ИЛ, 1980, сб.118.
26. См. [25].
27. Peri B., Discuss. Faraday Soc., 41, 121 (1966).
28. Beeck O., Rev. Mod. Phys., 17, 61 (1945).
29. Beeck O., Discuss. Faraday Soc., 8, 118 (1950).
30. Kouskova A., Adamek J., Ponec V., Collect. Czech. Chem. Commun., 35, 2538 (1970).
31. McCarty J., Madix R.J., J. Catal., 38, 402 (1975).
32. Inglis H.S., Taylor D., Inorg. Phys. Theor. J. Chem. Soc., 1960, A2985.
33. Duell J.J., Robertson A.J.B., Trans. Faraday Soc., 57, 1416 (1961).
34. Sinfelt J.H., Adv. Catal., 23, 91 (1973).
35. Plank P. van der, Sachtler W.M.H., J. Catal., 12, 35 (1968).
- 35a. Вушер А. А., Герасимов Я.Н. — КФХ, 1963, т. 37, с. 254.
- 35b. Rapp R.A., Maak R., Acta Metall., 10, 62 (1962).
36. Ponec V., Catal. Rev. Sci. Eng., 11, 41 (1975).
37. Bouwman R., Sachtler W.M.H., J. Catal., 19, 127 (1970).
38. Ollis D.F., J. Catal., 23, 131 (1971).
39. Sinfelt J.H., J. Catal., 29, 308 (1973).
40. Williams F.L., Nason D., Surf. Sci., 45, 377 (1974).
41. Sinfelt J.H., Carter J.L., Yates D.J.C., J. Catal., 24, 283 (1974).
42. Burton J.J., Hyman E., Fedak D.C., J. Catal., 38, 114 (1975).
43. Lang N.D., Ehrenreich H., Phys. Rev., 168, 605 (1968).

44. Kouvel J.S., Comly J.B., Phys. Rev. Lett., 24, 598 (1970).
45. Seib D.H., Spicer W.C., Phys. Rev. Lett., 20, 1441 (1968).
46. Hüfner S., Wertheim G.C., Vernick J.H., Phys. Rev., 88, 4511 (1973).
47. Sinfelt J.H., Adv. Catal., 23, 91 (1973).
48. Ponec V., Sachtler W.M.H., J. Catal., 24, 250 (1972).
49. Beelen J.M., Ponec V., Sachtler W.M.H., J. Catal., 28, 376 (1973).
50. Meera R., Ponec V., Proc. 4th Int. Cong. Catal., vol. 2, p. 53, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
51. Sinfelt J.H., Yates D.J.C., Taylor W.F., J. Phys. Chem., 69, 1827 (1965).
52. Visser C., Zuidwijk J.G.P., Ponec V., J. Catal., 35, 457 (1974).
53. Bouwman R., Sachtler W.M.H., J. Catal., 19, 127 (1971).
54. Schaik J.R.H. van, Dessing R.P., Ponec V., J. Catal., 38, 273 (1975).
- 54a. Johansson G.H., Linde I.O., Ann. Phys., 1930, 5, 762.
55. Kubaschewski O., Catterall J.A., Thermochemical Data of Alloys, Pergamon, London, 1956.
56. Stephen J.J., Ponec V., Sachtler W.M.H., Surf. Sci., 47, 403 (1975).
57. McKervey M.A., Rooney J.J., Samman N.G., J. Catal., 30, 330 (1973).
58. Gray T.J., Masse N.G., Orwin H.G., Actes 2me Cong. Int. Catal., p. 1697, Edition Technip, Paris, 1961.
59. Barneveld W.A.A. van, Ponec V., Rec. Trav. Chim., 93, 243 (1974).
60. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. — М.: Наука, 1965.
61. Anderson P.W., Phys. Rev., 124, 41 (1961).
62. Slater J.C., Johnson K.H., Phys. Today, 27, 37 (1974).
63. Slater J.C., Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. IV, McGraw-Hill, New York, 1974.
64. Schrieffer J.R., Soven P., Phys. Today, 28, 24 (1975).
65. Gadsuk J.W., in: Blakeley J.W. (ed.), Surface Physics of Crystalline Materials, vol. II, p. 339, Academic, New York, 1975.
66. Messmer R.P., in: Segal C.A. (ed.), Modern Theoretical Chemistry, vol. 4, Plenum, New York, 1976.
67. Grimley T.B., in: Ricca (ed.) Adsorption Desorption Phenomena, p. 215, Academic, New York, 1972.
68. Grimley T.B., Proc. Int. Sch. Phys. Enrico Fermi, course LVIII, p. 298, Ed. Comp., Bologna, 1974.
69. Fassaert D.J.M., Ph. D. thesis, University of Nymegen, The Netherlands, 1976.
70. Weinberg W.H., J. Vac. Sci. Technol., 10, 89 (1973).
71. Weinberg W.H., Deans H.A., Merrill R.P., Surf. Sci., 41, 312 (1974).
72. Baetzold R.C., Surf. Sci., 38, 123 (1973).
73. Baetzold R.C., J. Catal., 28, 129 (1973).
74. Baetzold R.C., J. Chem. Phys., 55, 4355, 4363 (1971).
75. Fassaert D.J.M., Verbeek H., Avoird A. van der, Surf. Sci., 20, 501 (1972).
- 75a. Davenport J.W., Einstein T.L., Schrieffer J.R., Proc. 2d Int. Conf. Solid Surf., Kyoto, 1974.
76. Fassaert D.J.M., Avoird A. van der, Surf. Sci., 55, 291 (1976).

77. *Deuss H., Avoird A. van der*, Phys. Rev., **88**, 2441 (1973).
78. *Tamm J.*, J. Phys., **76**, 843 (1932).
79. *Shockley W.*, Phys. Rev., **50**, 317 (1939).
80. *Grimley T.B.*, Adv. Catal., **12**, 1 (1960).
81. *Paulson R.H., Schrieffler J.R.*, Surf. Sci., **48**, 329 (1975).
82. *Grimley T.B.*, Proc. Phys. Soc., **90**, 751 (1967).
- 82a. *Newns D.M.*, Phys. Rev., **178**, 1123 (1969).
- 82b. *Godzuk J.W.*, Surf. Sci., **43**, 44 (1974).
83. *Ciapetta F.G., Plank C.J.*, in: Emmett P.H. (ed.) Catalysis, vol. I, p. 315, Reinhold, New York, 1954.
84. *Gil'debrand E.I.*, Int. Chem. Eng., **6**, 449 (1966).
85. *Marisic M.M.* (ed.), Ing. Eng. Chem., **40**, 240 (1957).
86. *Morikawa K., Shirasaki T., Okada M.*, Adv. Catal., **20**, 98 (1967).
87. *Harriott P.*, J. Catal., **14**, 43 (1969).
88. *Tauster S.J.*, J. Catal., **18**, 358 (1970).
89. *Furuoya I., Yanagihara T., Shirasaki T.*, Int. Chem. Eng., **10**, 333 (1970).
90. *Benesi H.A., Curtis R.M., Studer H.P.*, J. Catal., **10**, 328 (1968).
91. *Wilson G.R., Hall W.K.*, J. Catal., **24**, 306 (1972).
92. *Dorling T.A., Lynch B.W.J., Moss R.L.*, J. Catal., **20**, 190 (1971).
93. *Dalla Betta R.A., Boudart M.*, Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 1329, North-Holland, Amsterdam, 1973.
94. *Freel J.*, J. Catal., **25**, 149 (1972).
95. *Boudart M., Aldag A.W., Ptak L.D., Benson J.E.*, J. Catal., **11**, 35 (1968).
96. *Spenadel L., Boudart M.*, J. Phys. Chem., **64**, 204 (1960).
97. *Adams C.R., Benesi H.A., Curtis R.M., Meisenheimer R.G.*, J. Catal., **1**, 336 (1962).
98. *Moss R.L.*, Platinum Met. Rev., **11**, 1 (1967).
99. *Wilson G.R., Hall W.K.*, J. Catal., **17**, 190 (1970).
100. *Dorling T.A., Moss R.L.*, J. Catal., **7**, 378 (1967).
101. *Klug H.P., Alexander L.E.*, X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, 1954.
102. *Whyte T.E., Jr., Kirklin P.W., Gould R.W., Heinemann H.*, paper presented at the Spring Symp. Philadelphia Catal. Club, May 8, 1972.
103. *Bramberger H.*, Small Angle X-ray Scattering, p. 450, Gordon and Breach, New York, 1967.
104. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1970.
105. *Dorling T.A., Burlace C.J., Moss R.L.*, J. Catal., **12**, 207 (1968).
106. *Ostermaier J.J., Katzer J.R., Manogue W.H.*, J. Catal., **33**, 457 (1974).
107. *Dorling T.A., Moss R.L.*, J. Catal., **7**, 378 (1967).
108. *Lyon H.B., Somorjai G.A.*, J. Chem. Phys., **46**, 2538 (1967).
109. *McLean M., Kykura H.*, Surf. Sci., **5**, 466 (1966).
110. *Cormack D., Moss R.L.*, J. Catal., **13**, 1 (1969).
111. *Brennan D., Hayes F.H.*, Phill. Trans. R. Soc. (Lond.), **258**, 347 (1965).
112. *Taylor H.S.*, Proc. R. Soc., **A106**, 105 (1925).
113. *Boudart M.*, Adv. Catal., **20**, 153 (1969).
114. *Hoare M.R., Pal R.*, J. Cryst. Growth, **17**, 77 (1972).
115. *Allpress J.G., Sanders J.V.*, Aust. J. Phys., **23**, 23 (1970).
116. *Burton J.J.*, Catal. Rev. Sci. Eng., **9**, 209 (1974).
117. *Pashley D.W.*, Adv. Phys., **5**, 173 (1956); **14**, 327 (1965). †
118. *Boswell F.W.C.*, Proc. Phys. Soc., **A64**, 465 (1951).
119. *Schroeder D., Nininger R.C.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 632 (1967).
120. *May C.W., Vermaak I.S., Kuhlmann-Wilsdorf D.*, Surf. Sci., **12**, 134 (1968).
121. *Hardeveld R. van, Hartog F.*, Surf. Sci., **16**, 189 (1969).
122. Полторак О.М., Боронин В.С. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 1436.
123. *Hardeveld R. van, Montfoort A. van*, Surf. Sci., **4**, 396 (1966).
124. *Hardeveld R. van, Hartog F.*, Proc. 4th Int. Cong. Catal., vol. 2, p. 295, Akadémiai Kiado, Budapest, 1971.
125. *Somorjai G.*, Catal. Rev., **7**, 87 (1973).
126. *Boudart M., Aldag A., Benson J.E., Dougharty N.A., Harkins-Given C.*, J. Catal., **6**, 92 (1966).
127. *Poltorak O.M., Boronin V.S., Mitrofanova A.N.*, Proc. 4th Int. Cong. Catal., vol. 2, p. 295, Akadémiai Kiado, Budapest, 1971.
128. *Aben D.C., Platteeuw J.C., Stouthamer B.*, Rec. Trav. Chim., **89**, 449 (1970).
129. *Dixon G.M., Singh K.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 1128 (1968).
130. *Nikolajenko V., Bosacek V., Danes V.*, J. Catal., **2**, 127 (1963).
131. *Taylor W.F., Staffin H.K.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 2309 (1967).
132. *Cusumano J.A., Dembinski G.W., Sinfelt J.H.*, J. Catal., **5**, 471 (1966).
133. *Kraft M., Spindler H.*, Proc. 4th Int. Cong. Catal., vol. 2, p. 286, Akadémiai, Kiadó, Budapest, 1971.
134. *Hughes T.R., Houston R.J., Sieg R.P.*, Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev., **1**, 96 (1962).
135. *Dautzenberg F.M., Platteeuw J.C.*, J. Catal., **24**, 364 (1972).
136. *Dautzenberg F.M., Platteeuw J.C.*, J. Catal., **19**, 41 (1970).
137. *Benson J.E., Boudart M.*, J. Catal., **4**, 704 (1965).
- 137a. *Coenen J.W.E., Meerten R.Z.C. van, Rijsten H.T.*, Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 671, North-Holland, Amsterdam, 1973.
138. *Taylor W.F., Sinfelt J.H., Yates D.J.C.*, J. Phys. Chem., **69**, 3857 (1965).
139. *Carter J.L., Cusumano J.A., Sinfelt J.H.*, J. Phys. Chem., **70**, 2257 (1966).
140. *Corolleur G., Gault F.G., Juttard D., Maire G., Muller J.M.*, J. Catal., **27**, 466 (1972).
141. *Krug S.*, M. Ch. E. thesis, University of Delaware, 1975.
- 141a. *Joyner R.W., Lang B., Somorjai G.A.*, J. Catal., **27**, 405 (1972).
142. *Maxted E.B., Walker A.C.*, J. Chem. Soc., 1093 (1948).
143. *Dilke M.H., Eley D.D., Maxted E.B.*, Nature, **161**, 804 (1948).
144. *Reijen L.L. van*, thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1964.
145. *Lippens B.C.*, Ph. D. thesis, Technical University of Delft, The Netherlands (1961).

146. Peri J., J. Phys. Chem., **69**, 211, 220, 231 (1965).
147. Peri J., J. Catal., **41**, 227 (1976).
148. Bonhoeffer K.F., Farkas A., Z. Phys. Chem., **B12**, 231 (1931).
149. Sinfelt J.H., Hurwitz H., Shulman R.A., J. Phys. Chem., **64**, 1559 (1960).
150. Madden W.F., Kemball C., J. Chem. Soc., **1961**, 302.
151. Anderson J.R., Kemball C., Proc. R. Soc., **A226**, 472 (1954).
152. Bond G.C., C.R. Sem. Etud. Catal. (Extr. Mem. Soc. R. Sci. Liege), 6<sup>e</sup> ser., tome I, fasc. 4, p. 61, 1971.
153. Demuth J.E., Eastman D., Phys. Rev. Lett., **32**, 1123 (1974); Jap., J. Appl. Phys. Suppl. 2, pt. 2, **1974**, 827.
154. Turkevich J., Bonner F., Schissler D.O., Irsch A.P., Discuss. Faraday Soc., **8**, 352 (1950).
155. Hartog F., Zwietering P., J. Catal., **2**, 79 (1968).
156. Etischens R.P., Pliiskin W.A., Adv. Catal., **10**, 1 (1958).
157. Kemball C., Adv. Catal., **9**, 223 (1959).
158. Kemball C., Trans. Faraday Soc., **50**, 1344 (1954).
159. Kemball C., Proc. R. Soc., **A207**, 539 (1951).
160. Kemball C., Proc. R. Soc., **A217**, 376 (1953).
161. Beeck O., Adv. Catal., **2**, 151 (1950).
162. Regaini V., J. Catal., **34**, 1 (1974).
163. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. — М.: Мир, 1972.
164. Galwey A.K., Kemball C., Trans. Faraday Soc., **55**, 1959 (1959).
165. Keulmans A.J.M., Vogt H.H., J. Phys. Chem., **63**, 476 (1959).
166. Maurel R., Germain J.E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2819 (1955).
167. Pines H., Jenkins E.F., Ipatieff V.N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6226 (1953).
168. Pines H., Maroschal J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2819 (1955).
169. Zelinskii N.D., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **44**, 3121 (1911); **45**, 3678 (1912).
170. Muller J.M., Gault F.G., J. Catal., **24**, 361 (1972).
171. Anderson J.R., MacDonald R.J., Shimoyama Y., J. Catal., **20**, 147 (1971).
172. Anderson J.R., Adv. Catal., **23**, 1 (1973).
173. Tomanova D., Corolleur C., Gault F.G., C.R. Acad. Sci., **C280**, 1605 (1969).
174. Corolleur C., Corolleur S., Tomanova D., Gault F.G., J. Catal., **24**, 385, 401 (1972).
175. Dartigueas J.M., Chambellan A., Gault F.G., J. Am. Chem. Soc., **90**, 856 (1976).
176. O'Connell A., Gault F.G., J. Catal., **37**, 311 (1975).
177. Barron Y., Mair G., Muller J.M., Gault F.G., J. Catal., **5**, 428 (1966).
178. Anderson J.R., Avery N.R., J. Catal., **5**, 446 (1966).
179. Anderson J.R., Baker B.G., Proc. R. Soc., **A271**, 402 (1963).
180. Anderson J.R., Avery N.R., J. Catal., **2**, 542 (1963).
181. Anderson J.R., (ed.), Chemisorption and Reactions on Metallic Films, vol. 2, Academic, New York, 1971.
182. Maire G., Plouidy G., Prudhomme J.C., Gault F.G., J. Catal., **4**, 556 (1965).
183. Davis B.H., Venuto P.B., J. Catal., **15**, 363 (1969).
184. Lam Y., Sinfelt J., J. Catal., **42**, 319 (1976).
185. Roberti A., Ponce V., Sachtler W.M.H., J. Catal., **28**, 381 (1973).
186. Ponce V., Sachtler W.M.H., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 645, North-Holland, Amsterdam, 1973.
187. Goble A.G., Lawrence P.A., Proc. 3d Int. Cong. Catal., p. 320, North-Holland, Amsterdam, 1965.
188. Kouwenhoven H.W., Adv. Chem. Ser., **121**, 529 (1973).
189. Pines H., Wackher R.C., J. Am. Chem. Soc., **68**, 595 (1946).
190. Callender W.L., Brandenberger S.G., Meerbott W.K., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 1265, North-Holland, Amsterdam, 1973.
191. Brandenberger S.G., Callender W.L., Meerbott W.K., J. Catal., **42**, 282 (1976).
192. Badische Anilin und Sodafabrik, German patent, 1 167 824 (1964) [Chem. Abstr., **61**, 1776 (1964)].
193. Weiss P.B., Swegler E.W., Science, **120**, 31 (1957).
194. Hestinger W.P., Kleth C.D., Gring J.L., Teter J.W., Ind. Eng. Chem., **47**, 719 (1955).
195. Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., Oblad A.G., Ind. Eng. Chem., **45**, 134 (1953).
196. Sinfelt J.H., Hurwitz H., Rohrer J.C., J. Phys. Chem., **64**, 892 (1960).
197. Sinfelt J.H., Hurwitz H., Rohrer J.C., J. Catal., **1**, 481 (1962).
198. Starnes W.C., Zabor R.C., Symp. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc., Boston, Mass., April, 5 - 10, 1959; см. также [3].
199. Масланский Г.Н., Бурман Н.Р., Барзан С.А. — Ж.П.Х., 1966, т. 39(3), с. 650.
200. Silvestri A.J., Naro P.A., Smith R.L., J. Catal., **14**, 386 (1969).
201. Pollitzer E.L., Hayes J.C., Haensel V., paper presented at Am. Chem. Soc. Refining Petrol. Chem. Symp., New York, Sept. 7 - 12, 1969.
202. Weiss P.B., Actes 2me Cong. Int. Catal., p. 937, Edition Technip, Paris, 1961.
203. Rohrer J.C., Hurwitz H., Sinfelt J.H., J. Phys. Chem., **65**, 1458 (1961).
204. Sinfelt J.H., Rohrer J.C., J. Phys. Chem., **65**, 978 (1961).
205. Myers C.G., Lang W.H., Weiss P.B., Ind. Eng. Chem., **53**, 299 (1961).
206. Kouwenhoven H.W., Zijl Langhous W.C. van, Chem. Eng. Prog., **67** (4), 65(1971).
207. Chick D.J., Katzer J.R., Gates B.C., p. 515 in Molecular Sieves: II, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 40, 1977.
208. Schlatter J.C., Boudart M., J. Catal., **25**, 93 (1972).
209. Benson J.E., Kohn H.W., Boudart M., J. Catal., **5**, 307 (1966).
210. Boudart M., Aldag A.W., Vannice M.A., J. Catal., **10**, 46 (1970).
211. Neikam W.C., Vannice M.A., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 609, North-Holland, Amsterdam, 1973.
212. Vannice M.A., Neikam W.C., J. Catal., **20**, 260 (1971).
213. Weiss P.B., Prater C.D., Adv. Catal., **9**, 583 (1957).
214. Kluskdahl H.E., U.S. Patent 3 415 737 (1968).
215. Jacobson R.L., Kluskdahl H.E., McCoy C.S., Davis R.W., Proc. Am. Petrol. Inst., **1969**, 504.
216. Anon., Chem. Eng. News, July 3, 1972, p. 18.

217. Cecil R.R., Kmak W.S., Sinfelt J.H., Chambers L.W., Oil Gas J., 70 (32), 50 (1972).
218. Johnson M.F.L., J. Catal., 39, 485 (1975).
219. Webb N.W., J. Catal., 39, 485 (1975).
220. Anon., Oil Gas J., 64(33), 87 (1966).
221. Socony Mobil Oil Co., DAS Patent 1 144 862 (1957).
222. Svaigi O., Int. Chem. Eng., 12, 55 (1972).
223. Daniels L.J., Sperling P., Rouquier A.G., Oil Gas J., May 8, 1972, p. 78.
224. Smith R.B., Chem. Eng. Prog., 55(6), 76 (1959).
225. Жоров В.М., Паченков Г.М., Зелетцер С.П. — Кинетика и катализ, т. 6, с. 986, 1965.
226. Thomas W.J., Trans. Inst. Chem. Eng., 49, 204 (1971).
227. Jenkins B.C., Thomas W.J., Can. J. Chem. Eng., 48, 179 (1970).
228. Al-Samadi R.A., Luckett P.R., Thomas W.J., Adv. Chem. Ser., 133, 316 (1974).
229. Саттерфилд С.Н. Массоперенос в гетерогенном катализе. — М.: Химия, 1976.
230. Rossini F.D., Pitzer K.S., Arnett R.L., Braun R.M., Pimintel G.C., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum Institute Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.

### 3-6. ЗАДАЧИ

**3-1.** Считают, что каталитическая активность ряда металлов может быть представлена в корреляции со стабильностью поверхностного соединения (либо наиболее устойчивого поверхностного интермедиата), тогда как корреляция с процентом  $d$ -характера недостаточно фундаментально обоснована. Проверьте это предположение, показав: а) коррелирует ли теплота сублимации и/или теплота образования наиболее устойчивого оксида с процентом  $d$ -характера переходных металлов; б) коррелирует ли скорость разложения муравьиной кислоты с процентом  $d$ -характера.

**3-2.** а) Какую долю общей поверхности занимает металл, если катализатор реформинга содержит кристаллиты размером 12 Å на оксиде алюминия, площадь поверхности которого 200 м<sup>2</sup>/г? б) Если кристаллиты металла равномерно распределены на поверхности оксида алюминия, то какое среднее расстояние между ними?

**3-3.** Реформинг протекает в реакторе, температура на входе в который 482°C, а давление 34 атм. Сырье содержит в основном водород. Температура на выходе 454°C. С применением нового катализатора реактор будет иметь температуру на входе 510°C, общее давление 13,6 атм (парциальное давление водорода 10,2 атм). Считая, что реагирующий углеводород состоит из соединений четы-

рех классов (ароматические углеводороды, циклопарафины, изопарафины и  $n$ -парафины), предскажите влияние изменения условий на равновесие, кинетику реакций и температурный профиль в реакторе.

**3-4.** При прокаливании катализатора реформинга, приготовленного ионным обменом, комплекс металла разлагается и ион металла, вероятно остается атомно-диспергированным, проявляя сильное кулоновское взаимодействие с поверхностью носителя. Он не мигрирует с образованием кластеров. После восстановления нуль-валентные атомы металла проявляют лишь слабое ван-дерваальсово взаимодействие (около 3 ккал/моль) с поверхностью носителя. Поскольку возникает большое изменение энергии, связанное с образованием димеров и тримеров металла (около 40 ккал/моль), то появляется большая движущая сила для образования кластера, которое происходит, если существует достаточно быстрая поверхностная диффузия. Опишите поверхностную диффузию нуль-валентного атома металла, если энергия активации составляет около 3 ккал/моль. Определите коэффициент поверхностной диффузии при 700 К и среднеквадратичном расстоянии миграции 10 нм. Какие соображения можно сделать об агломерации или образовании кристаллита?

**3-5.** Вейс [2], используя методику смешанных катализаторов, изучил конверсию  $n$ -гексана в изогексаны на смеси Pt/SiO<sub>2</sub> и алюмосиликата и получил результаты, представленные в табл. 3-22.

Таблица 3-22. Изомеризация  $n$ -гексана в присутствии грубых смесей катализатора<sup>a</sup>

Катализатор, загружаемый в реактор	Конверсия в изогексаны, %
10 см <sup>3</sup> Pt/SiO <sub>2</sub>	0,9
10 см <sup>3</sup> SiO <sub>2</sub> — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
Смесь 10 см <sup>3</sup> Pt/SiO <sub>2</sub> и 10 см <sup>3</sup> SiO <sub>2</sub> — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8

<sup>a</sup> Условия реакции: 373°C, общее давление — 1 атм, 17,2 г  $n$ -гексана/г, мольное отношение H<sub>2</sub>:  $n$ -гексан = 5,0.

Максимальная (равновесная) конверсия  $n$ -гексана в гексен составляет 0,04%, если образуется олефин только нормального строения, и 0,6%, если дегидрогенизация протекает с участием всех изомерных олефинов. Если средний диаметр частиц 0,6 мкм и коэффициент диффузии в частицах катализатора  $2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, определите, в какой степени диффузия может лимитировать реакцию.

**3-6.** Зинфельд, Картер и Йетс [41] измерили удельную катали-

тическую активность Ni-Cu-сплавов в гидрирование этана до метана (см. рис. 3-27), Зинфельт [Sinfelt, J. Catal., 27, 468 (1972)] показал, что скорость гидрирования этана определяется стадией разрыва углерод-углеродной связи в адсорбированном интермедiate. Гидрирование протекает, вероятно, только на Ni; Cu малоактивна.

а) Приняв, что металл образует гомогенный сплав с равностью в теплоте сублимации 10 кТ, рассчитайте и постройте поверхностный состав как функцию объемного состава. б) Предложите модель, представляющую скорость гидрирования этана на поверхности сплава Ni-Cu как функцию состава сплава, и определите число атомов Ni, которые образуют активные места для этой реакции.

3-7. Этилен, выходящий при крекинге нефти, содержит небольшое количество ацетилена, который необходимо удалить перед использованием этилена. Такое удаление обычно проводят путем гидрирования ацетилена на металле в присутствии этилена. Селективность гидрирования ацетилена определяют как

$$S = \frac{r_{C_2H_2}}{r_{C_2H_2} + r_{C_2H_4}}$$

где  $r_i$  - скорость гидрирования частиц  $i$  (приведена в табл. 3-10).

а) Если предположить, что скорости гидрирования адсорбированных ацетилена и этилена одинаковы и имеется четырехкратный избыток водорода относительно углеводородов, а отношение этилен:ацетилен равно 20, то какая должна быть разница в  $\Delta H_{ads}$  между этиленом и ацетиленом, чтобы можно было объяснить наблюдаемое различие в селективности Pd, Pt и Ir? Обсудите ваши соображения.

б) Селективность гидрирования ацетилена в ацетилен-этиленовой смеси можно значительно улучшить путем добавления к сырью небольших количеств серы. Объясните этот эффект.

3-8. Дейтерирование (конверсия с  $D_2$ ) этилена на Pt и на Ni приводит к распределению продуктов, представленному в табл. 3-23. Какие выводы можно сделать о взаимодействии олефина с поверхностью металла? Что можно предположить в качестве возможного механизма для объяснения этих данных?

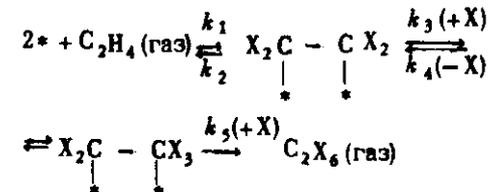
3-9. Обратитесь к результатам реформинга на механической смеси частиц катализатора двух видов (рис. 3-59 и 3-60) и анализу влияния диффузии на изомеризацию парафина [реакция (52)].

а) Выведите выражение для модуля Тиле в случае кислотных частиц. б) Выведите уравнение (65). в) Из данных для самых малых частиц, приведенных на рис. 3-59, предскажите ожидаемую конверсию для частиц диаметром 70, 500, 1000 и 5000 мкм. Сравните результаты с данными рис. 3-59.

Таблица 3-23. Наблюдаемое распределение дейтерированных продуктов (в мольных долях) в реакции  $C_2H_4$  с  $D_2$  [152]

Продукт	Условия	
	Pt, 102°C	Ru, 32°C
$C_2H_3D_3$	7,5	2,1
$C_2H_4D_2$	26,8	41,6
$C_2H_3D$	24,3	10,4
$C_2H_6$	9,5	2,2
$C_2H_2D_2$	4,5	0,9
$C_2H_3D$	19,6	42,8

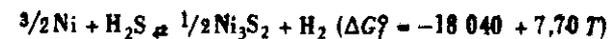
3-10. Постулируется, что гидрирование этилена на поверхности металлов протекает через следующие стадии:



где X соответствует H или D. Предположите метод анализа, чтобы получить отношение констант скоростей изотопного распределения в продуктах дейтерирования этана. При анализе необходимо принять, что X есть D в стадиях 3, 4 и 5. Используя данные задачи 3-8, определите отношения  $k_3/k_2$  и  $k_5/k_4$ .

3-11. На рис. 3-11 показано частичное покрытие Ni-фольги серой как функция отношения парциальных давлений  $H_2S/H_2$  и температуры [Perdani M., Oudar J., Surf. Sci., 29, 80 (1970)].

а) Определите стандартную свободную энергию образования поверхностного NiS при 700 и 900°C. б) Соответствуют ли эти данные термодинамике? в) Розенквист [Rosenquist, J. Iron and Steel Inst., 178, 37 (1954)] сообщил об образовании  $Ni_3S_2$  в объеме:



(где стандартная свободная энергия образования  $\Delta G_f^\circ$  выражена в калориях, а  $T$  - в кельвинах). Насколько устойчивостью объемного сульфида сравнима с устойчивостью поверхностного сульфида? Как объяснить разницу между ними? (Рис. 3-75.)

3-12 В литературе нет данных для Pt, аналогичных приведенным

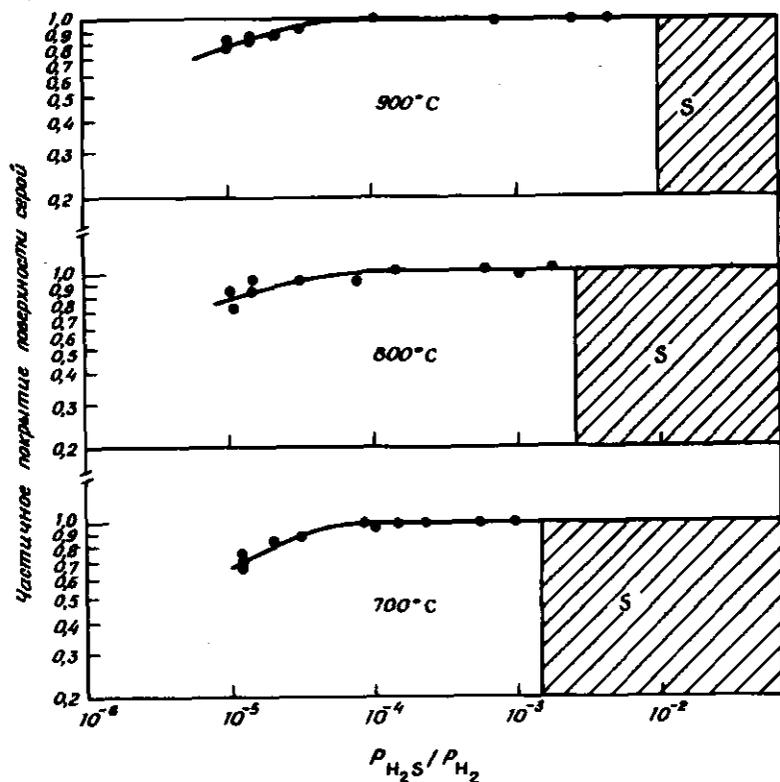
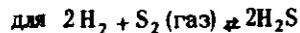


Рис. 3-75. (S — объем сульфида.)

в задаче 3-11 для Ni. Однако, следующий приблизительный подход может позволить получить значение стандартной свободной энергии Гиббса образования PtS в объеме:



Розенквист [см. задачу 3-11] сообщил, что  $\Delta G_f^\circ = -43\,160 + 23,16 T$ . Величины приведены в задаче 3-11. Для реакции, включающей твердую Pt,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2$ , считают, что величина  $\Delta S_f^\circ$  составляет  $-25$  кал/(моль K).

а) Предполагая, что свободная энергия образования поверхностного PtS составляет 10 000 кал/моль, что меньше, чем энергия образования PtS в объеме, постройте зависимость заполнения поверхности Pt серой при  $450^\circ\text{C}$  как функцию концентрации серы в сырье, если соотношение водород/углеводород равно 10:1. Предпо-

жите, что вся сера превращается в  $\text{H}_2\text{S}$  и что на адсорбцию серы не влияет присутствие углеводорода. При какой концентрации S в сырье следует ожидать сильного отравления катализатора (монослойное покрытие)? При какой концентрации следует ожидать минимального отравления (менее 10% монослоя)? б) Предполагая, что  $\text{LHSV} = 2 \text{ ч}^{-1}$ , катализатор содержит 0,6 масс.% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (дисперсность 70%), водород/углерод = 10:1 при  $450^\circ\text{C}$ , определите время, необходимое для отравления всего катализатора до значения равновесия для каждой концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , полученной в (а). в) Объясните результаты, учитывая, что старые технические условия допускали содержание 1 – 2 м.д. S в реформируемом сырье, а новые технические условия – менее 0,4 м.д. S (м.д. – миллионные доли).

3-13. Уравнения (49) и (50) применимы, когда площадь поверхности металла достаточна, чтобы обеспечить равновесную концентрацию олефина. Предположите более общий аналитический метод, когда а) дегидрогенизация на поверхности металла – стадия, определяющая скорость реакции; б) кинетически важные реакции как на металлической, так и на кислотной функциях; в) реакция на кислотной функции определяет скорость всей реакции.

3-14. Вейс [2] классифицировал бифункциональный катализ как "тривиальный" и "нетривиальный". В случае "тривиального" бифункционального катализа первая реакция, например  $A \xrightarrow{k_1} B$ , протекает с высокой конверсией по сравнению со второй, например  $B \xrightarrow{k_2} C$ . В случае "нетривиального" бифункционального катализа равновесие несколько лимитировано конверсией, достигаемой в первой реакции, например  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ , где  $K = k_1/k_2 \ll 1$ . Докажите

утверждение, что если две каталитические функции близки, то для нетривиальной реакции может быть достигнута высокая конверсия A и C, тогда как в другом случае (тривиальной реакции) близкое совпадение свойств при смешивании нежелательно. Выведите выражение, показывающее концентрацию B и общую скорость реакции как функцию  $K$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  и  $C_A$ , считая, что все реакции первого порядка. Постройте зависимость скорости как функцию  $k_2$  (для значения  $k_2$  между 0,01 и 1) при  $K = 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1$  и 1.

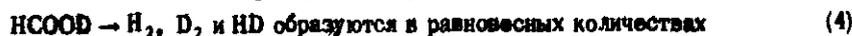
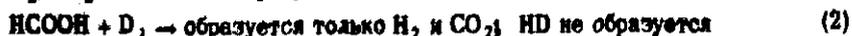
3-15. Рассчитайте концентрационные профили ароматических, нафтеновых, парафиновых и легких парафиновых углеводородов для четырехреакторной системы реформинга (рис. 3-73 и табл. 3-20) как функцию длины первого реактора. Используйте температурный профиль, приведенный на рис. 3-74.

3-16. Основным преимуществом новых полиметаллических катализаторов реформинга является их повышенная селективность в дегидроциклизации (рис. 3-66). Для проверки этого утверждения предположите, что улучшения свойств катализатора приводят к повышению до 50% константы скорости дегидроциклизации, т.е.  $k_1$

(табл. 3-19) возрастает до  $1,89 \text{ ч}^{-1}$ , и соответственно на 50% снижается константа скорости гидрокрекинга, т.е.  $k_2 = 0,31 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_3 = 0,36 \text{ ч}^{-1}$ . Рассчитайте концентрации парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов как функцию обратной скорости потока через контактное пространство, используя константы скорости на табл. 3-19 с улучшенными значениями  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , и сравните полученные результаты с приведенными на рис. 3-72.

**3-17.** При температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  молекулярный водород не хемосорбируется заметно на золоте, но если на золоте разлагается муравьиная кислота, то поверхность золота частично покрывается атомами водорода. Соответственно, когда смесь  $\text{HCOOH} + \text{D}_2$  контактирует с золотым катализатором, то хемосорбируется только  $\text{H}$ , а  $\text{D}$  не хемосорбируется. Используя золото в виде порошка и на носители, Зактлер и Де Боер [Sachtler W.M.H., de Boer J.H., J. Phys. Chem., 64, 1579 (1960)] получили следующие результаты.

Изотопный обмен при  $180^\circ\text{C}$ :



Скорость разложения  $\text{HCOOH}$  (или  $\text{DCOOD}$ ) по уравнениям (3) и (4) была  $6,4 \cdot 10^{-3}$  молекул на одно место в секунду. Константа равновесия  $K = [\text{HD}]^2 / [\text{H}_2][\text{D}_2]$  составляла  $3,5 \pm 0,1$  во всех опытах, когда разлагали смеси  $\text{HCOOH} + \text{HCOOD} + \text{DCOOD}$ . Согласно Фарману [Farman A., Orthohydrogen, Parahydrogen, and Heavy Hydrogen, Cambridge University Press, London, 1985], теоретическая константа равновесия соответствует  $K = 3,52$ .

а) Что можно сказать о механизме этой реакции?

Результаты второй серии экспериментов по окислению водорода при  $120^\circ\text{C}$ :

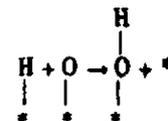


$\text{H}_2$ , содержащего лишь следы  $\text{DON}$   
или  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2$  в газовой фазе не было

б) Что можно на основании этих данных предположить о механизме реакции в присутствии молекулярного кислорода? Что можно сказать о взаимодействии реагирующих  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{HCOOH}$  с золотом в этих условиях?

**3-18.** Основываясь на результатах задачи 3-17, выведите вы-

ражение для скорости реакции муравьиной кислоты на золоте, предположив, что последовательность элементарных стадий соответствует наблюдениям. Предположите, что скорость определяется одной



где \* — место на поверхности.

**3-19.** Рутений и медь почти не смешиваются в объеме вследствие различия кристаллической структуры. Их изучали в гидрокисловом этапе. Катализаторы представляли собой биметаллические порошки, с дисперсностью около 1% (размер частиц  $> 1000 \text{ \AA}$ ) и нанесенные биметаллические частицы с дисперсностью  $> 80\%$ . На рис. 3-76 схематически показаны результаты обеих серий опытов.

а) Объясните закономерности, наблюдаемые для биметаллических порошков и высокодисперсных нанесенных кластеров, в зависи-

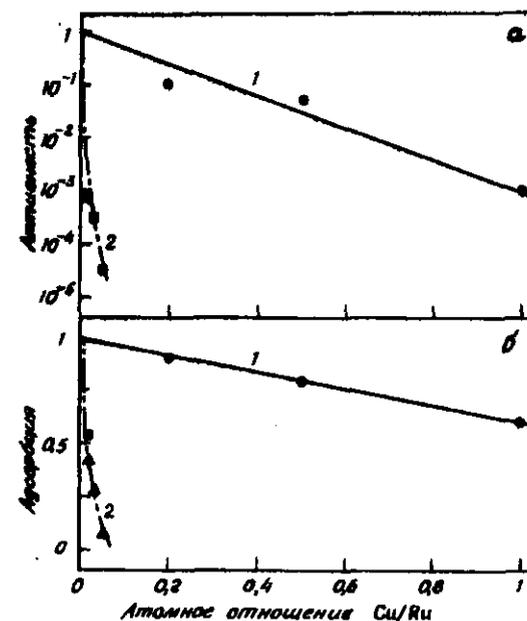
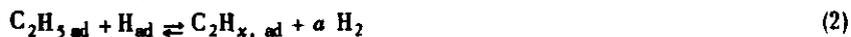


Рис. 3-76. Относительная удельная активность (а) и относительная удельная адсорбция (б) по данным Зинфельта и сопр. [Sinfelt et al., J. Catal., 42, 227 (1976)]. 1 — высокодисперсные кластеры  $\text{Ru} - \text{Cu}$ ; 2 — большие частицы  $\text{Ru} - \text{Cu}$ . [Sinfelt, J. Catal., 42, 227 (1976)].

мости от присутствующих фаз (разделение фаз), фазового состава, поверхностных составов, а также влияние дисперсности (размера частиц металла) на основании данных по хемосорбции водорода и активности в гидрогенолизе. б) Проведите корреляцию между каталитической активностью и количеством хемосорбированного водорода. Какую информацию о числе атомов металла, составляющих активные места, или о природе активных мест можно получить на основе этой корреляции?

3-20. При гидрогенолизе этана на металлах этан хемосорбируется с разрывом C—H-связей, а образующиеся водорододефицитные частицы подвергаются разрыву C—C-связей. Затем моноуглеродные частицы быстро гидрируются на поверхности. Предполагая, что реакция протекает через следующие стадии:



где  $\alpha = (6 - x)/2$ . Выведите выражение для скорости гидрогенолиза этана, если равновесие устанавливается на стадиях (1) и (2) и если частицы  $C_2H_{x,ad}$  в значительной концентрации находятся только на поверхности. В табл. 3-24 представлены результаты по влиянию парциальных давлений  $H_2$  и этана на скорость гидрогенолиза. Интерпретируйте эти результаты в зависимости от природы адсорбированных частиц  $C_2H_{x,ad}$ .

Таблица 3-24

Катализатор	Температура, °C	Порядок реакции <sup>a</sup>	
		n для этана	m для $H_2$
Co/SiO <sub>2</sub>	219	1,0	-0,8
Ni/SiO <sub>2</sub>	177	1,0	-2,4
Rh/SiO <sub>2</sub>	214	0,8	-2,2
Ir/SiO <sub>2</sub>	210	0,7	-1,6
Pt/SiO <sub>2</sub>	357	0,9	-2,5

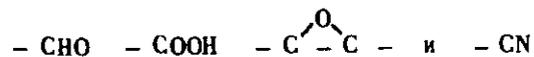
<sup>a</sup> Экспоненты для степенного выражения скорости  $r = k p_{C_2H_6}^n p_{H_2}^m$  [Smith, J. Catal., 27, 468 (1972)].

## НЕПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

### ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ ПРОПИЛЕНА

#### 4-1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции неполного окисления, катализируемые поверхностями оксидов переходных металлов, широко используют в процессах превращения углеводородов в ценные химические промежуточные продукты, содержащие группы



Аналогично реакции неполного окисления, катализируемые металлосодержащими ферментами, такими, как цитохромы, входят в последовательность реакций, обуславливающих метаболизм и эффективное превращение энергии в живых организмах.

Для процесса неполного окисления создан катализатор, который ограничивает доступ кислорода к реагирующему веществу, обеспечивая таким путем образование желаемого продукта и препятствуя дальнейшему окислению до CO и CO<sub>2</sub>. Промышленные катализаторы, удачные в этом смысле, обычно являются смешанными твердыми оксидами, поверхность которых подает кислород адсорбированным углеводородам. Селективность катализатора, измеренная по скорости образования желаемых продуктов по отношению к CO, CO<sub>2</sub> и другим нежелательным побочным продуктам, часто бывает чувствительна к условиям реакции, особенно к температуре. Конструкция реактора сложна, так как реакции сильно экзотермичны и трудно предсказать температурные профили реактора.

Процесс в реакторе можно качественно рассмотреть на примере реактора с неподвижным слоем. Для простоты возьмем только две реакции, неполное окисление с образованием желаемого продукта и глубокое окисление желаемого продукта с образованием CO<sub>2</sub>. Обе реакции обычно высокотемпературны, причем суммарное окисление еще более экзотермично. Вследствие экзотермичности реакции температура реактора имеет тенденцию к возрастанию с увеличением расстояния от входа вдоль потока. Но по мере продвижения реагентов через реактор их концентрации уменьшаются так, что скорость реакции (и выделение тепла) может уменьшаться при приближении к выходу. Следовательно, можно ожидать, что аксиальный температурный профиль стационарного состояния подобен показанному на рис. 4-1. Важной характеристикой этого про-

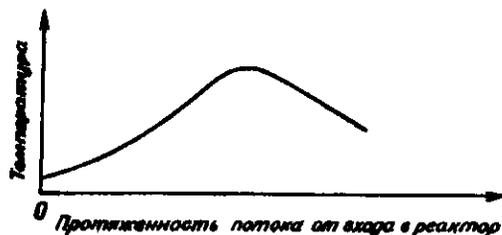


Рис. 4-1. Осьевой температурный профиль в реакторе окисления с неподвижным слоем.

фия является температурный максимум, положение которого рассматривается как горячая точка. Форма температурного профиля для реактора с неподвижным слоем с перекосом тепла к стенке и температура горячей точки могут зависеть от следующих переменных (следует учесть, что явление сложное и модель не имеет общего характера):

1. *Скорость реакции на входе.* Если скорость мала, выделяется мало энергии, максимум температуры может быть низким и находится около выхода из слоя. Если скорость высока, пик может быть узким и максимум может располагаться около входа в слой.

2. *Теплота реакции.* Если присутствует избыток кислорода, так что возможно полное окисление, то энергия, выделявшаяся при неполном окислении может заметно повысить температуру реактора. В результате в некотором месте в реакторе может осуществляться реакция полного сгорания.

3. *Теплоотдача реактора.* Если скорость переноса тепла из реактора велика, как в узком трубчатом реакторе, то температурный профиль может быть почти плоским. Поскольку полное сгорание в присутствии селективного катализатора становится быстрым только при высоких температурах, плоский профиль соответствует максимальным скоростям неполного окисления по отношению к полному окислению. (Так как одним из методов понижения градиентов температуры в реакторе является быстрое перемешивание содержимого, в качестве реакторов для неполного окисления обычно используют реакторы с псевдооживленным слоем.)

Чтобы понять действие реактора с псевдооживленным слоем, мы рассматриваем влияние постепенного увеличения средней температуры реактора при условии, что потоки углеводорода и кислорода поддерживаются постоянными. При низкой температуре реакции скорость выделения тепла и разнице между средней температурой реактора и температурой окружающей среды могут быть малы, как показано на рис. 4-2.

Повышение температуры реактора, при котором разность температур увеличивается от  $\Delta T_1$  до  $\Delta T_2$ , вызывает увеличение скорости генерации теплоты; в стационарном состоянии это должно быть

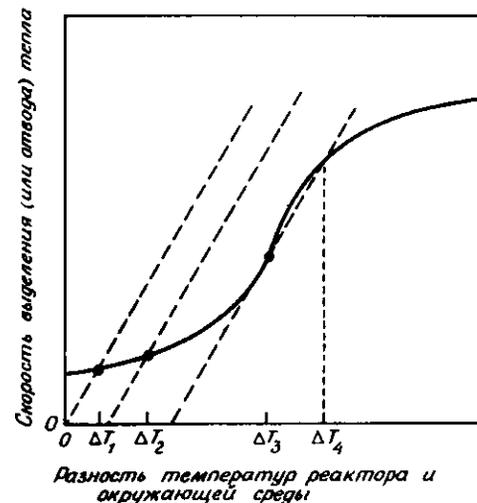


Рис. 4-2. Энергетический баланс реактора со взвешенным слоем. В стационарном состоянии скорость выделения тепла равна скорости отвода тепла, что подтверждается пересечением кривой и прямых линий. Прямые линии на рисунке соответствуют количеству тепла, снимаемого с реактора; кривая — количеству тепла, выделившегося в результате реакции. Ордината — скорость выделения или отвода тепла.

компенсировано увеличением скорости отвода тепла, которая приблизительно пропорциональна разности температур, как показано на рис. 4-2. При еще большем значении разности температур  $\Delta T_3$  скорость реакции, которая экспоненциально зависит от температуры, согласно соотношению Аррениуса, может стать так велика, что скорость отвода тепла не сможет успевать за скоростью его генерации. Тогда температура реактора еще более возрастает и стационарное состояние достигается лишь, когда окисление становится фактически полным и разность температур равняется  $\Delta T_4$ . В результате при разности температур  $\Delta T_3$  оказывается, что скорость реакции и температура внезапно "подскакивает"; мы говорим, что реакция "убегает". Снижение температуры реактора после температурного скачка не сразу ведет к сходному снижению скорости, которое наблюдается только при значительно более низкой температуре (разновидность гистерезиса).

Если селективный катализатор используется таким образом, что интервалы температур, при которых происходит неполное и полное сгорание, разделены широким промежутком, то реакция при разности температур, меньшей  $\Delta T_3$ , ограничивается неполным окислением. В то же время для больших разностей температур имеет место более или менее полное окисление, как показано на рис. 4-3.

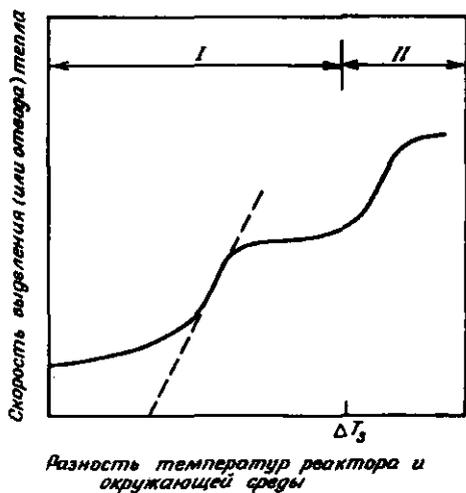


Рис. 4-3. Энергетический баланс реактора со взвешенным слоем для высокоселективного катализатора окисления. I — частичное окисление; II — полное окисление.

Эти рассуждения приводят к формированию двух центральных проблем в химии и технологии каталитических процессов неполного окисления:

1. Создание селективных катализаторов, имеющих достаточное разделение температурных диапазонов частичного и полного окисления.
2. Анализ режима работы реактора и создание реакторов, в которых протекают эти высокотемпературные реакции.

Это относится ко многим промышленным процессам неполного окисления; наиболее важные из них перечислены в табл. 4-1. Можно сделать некоторые обобщения по поводу реакций и катализаторов:

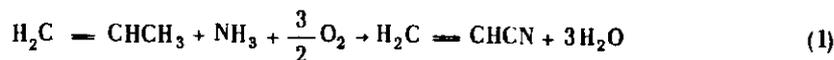
1. Во многих упомянутых примерах применимость катализатора ограничена определенной реакцией или группой реакций. Если катализатор, селективный для одной группы, применяется для другой, результатом являются или преобладание полного сгорания, или почти нулевая конверсия. Обозначим селективные реакции ароматических соединений как группу I, окисление олефинов как группу II и окисление метанола как группу III. Пользуясь этими обозначениями, можно сказать, что катализаторы реакций группы I ведут к избыточному сгоранию в реакциях групп II и III, а катализаторы для реакций групп II и III только слабоактивны для реакций группы I. Это обобщение, по-видимому, указывает на общую тенденцию в отношении способности различных катализаторов подавать кислород, что является основным моментом обобщения в этой главе.

Таблица 4-1. Промышленные процессы неполного окисления

Реакции	Катализатор	Реактор
<chem>c1ccc2ccccc2c1 + O2 -&gt; c1ccc2c(c1)C(=O)C(=O)O + 2CO2 + 2H2O</chem>	Нанесенный $V_2O_5$	С псевдооживленным слоем
<chem>Cc1ccccc1C + 3O2 -&gt; c1ccc2c(c1)C(=O)C(=O)O + 3H2O</chem>	Нанесенный $V_2O_5$ С псевдооживленным слоем или неподвижным слоем	
<chem>c1ccccc1 + O2 -&gt; c1ccccc1C=O + 2CO2 + 2H2O</chem>	Нанесенный $V_2O_5 + MoO_3$	С неподвижным слоем
<chem>CH3OH + 1/2 O2 -&gt; HCHO + H2O</chem>	$Fe_2(MoO_4)_3 + MoO_3$ С неподвижным слоем или Ag	
<chem>N2C = CH2 + 1/2 O2 -&gt; H2C = CH2 + H2O</chem>	Ag на носителе	С неподвижным слоем
<chem>N2C = CHCHO + 1/2 O2 -&gt; H2C = CHCO2H</chem>	Смешанные молибдаты	С неподвижным слоем
<chem>N2C = CHCH3 + 3/2 O2 -&gt; H2C = CHCO2H</chem>	Смешанные молибдаты (двухстадийное преобразование)	С неподвижным слоем
<chem>N2C = CHCH3 + NH3 + 3/2 O2 -&gt; H2C = CHCN + 3H2O</chem>	См. текст	С псевдооживленным или неподвижным слоем

2. Многие катализаторы являются не простыми оксидами, а двойными смесями или соединениями. Двойные системы имеют каталитические свойства, резко отличающиеся от свойств компонентов.

3. Все катализаторы характеризуются сложными и плохо определенными поверхностными структурами, и реакционные схемы и механизмы не совсем понятны. Из-за недостаточных знаний в этом вопросе мы ограничимся в данной главе обсуждением единственного процесса неполного окисления, для которого располагаем относительно согласованной картиной структур катализатора и механизма реакции, а именно окислительным аммонолизом пропилена с образованием акрилонитрила:



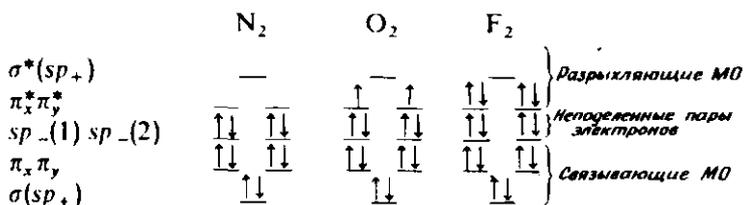
Этот процесс используется для получения более 1,4 млрд. кг/год акрилонитрила, применяемого в производстве акриловых волокон [1].

Дальнейшему изложению предшествует общее введение в химию окисления и окислительного аммонолиза и краткое описание производственного процесса, причем без подробного количественного анализа, так как почти вся необходимая информация запатентована и малодоступна.

## 4.2. ХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ

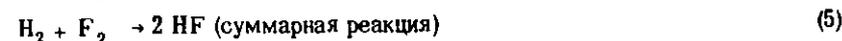
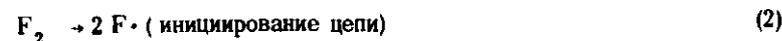
### 4.2. НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Окисление является частью общего класса реакций, включающих введение элементов, таких, как N, P, O, S, F, Cl и Br, в реагенты, например углеводороды. Окисление обычно происходит благодаря разрыву связей в молекуле реагирующего вещества вместе с введением в нее кислорода. Ясно, что при этом связи O=O (или N≡N или F—F) также должны разрываться, т.е. реакции этого класса требуют разрыва связей в обоих реагентах. Так как прочность связей, измеряемая энергией диссоциации, уменьшается в ряду N<sub>2</sub> (226 ккал/моль) > O<sub>2</sub> (119 ккал/моль) > F<sub>2</sub> (38 ккал/моль), не удивительно, что скорости реакций обычно увеличиваются в ряду от N<sub>2</sub> к F<sub>2</sub>. Такой ряд изменения прочности связи легко объясняется качественно следующей схемой электронного заполнения:



Молекула N<sub>2</sub> содержит только заполненные связывающие и несвязывающие орбитали, тогда как O<sub>2</sub> имеет два разрыхляющих электрона, а F<sub>2</sub> — четыре. Поэтому связь F—F слабее, чем связь O=O, которая в свою очередь слабее, чем относительно неакционная связь N≡N.

В реакциях с участием F<sub>2</sub> первой стадией обычно является разрыв слабой связи F—F с образованием двух свободных атомов. Прежде чем эти атомы будут удалены из реакции другим свободным радикалом или твердой поверхностью, они много раз реагируют по цепной схеме типа следующей:



Связь O=O в противоположность связи F—F сильнее большинства связей в окисляемом веществе, и реакции окисления обычно начинаются с разрыва связи в молекуле реагента. Например, при окислении H<sub>2</sub> реакция может быть начата диссоциацией H<sub>2</sub>, энергия связи которого равна 104 ккал/моль.



Затем атом H атакует молекулу O<sub>2</sub> по одной из свободных пар. Для образования связи H—O электрон свободной пары должен быть переведен на π-разрыхляющий уровень, в результате чего связь O=O может стать достаточно ослабленной, чтобы произошел ее разрыв:



На этой стадии реакции один свободный радикал приводит к двум свободным радикалам. Результатом является разветвленная цепная реакция, которая может протекать с возрастающей скоростью, возможно, пока не произойдет взрыва.

Насыщенные углеводороды окисляются по сходному механизму, но первой разрываемой связью обычно является связь C—C, как приведенная ниже, для которой энергия диссоциации составляет 88 ккал/моль:

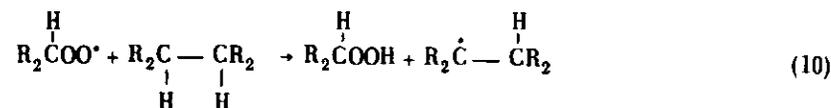


Снова радикалы атакуют O<sub>2</sub> благодаря наличию свободных элект-

тронных пар:



При более высоких температурах пероксидный радикал подвергается разрыву связи, совсем как  $HO_2$ , но при более низких температурах он может быть достаточно устойчивым и подвергаться второй атаке



Следовательно, связь  $O-O$  еще более ослабляется, становясь теперь по прочности такой же, как связь  $F-F$  и в конечном итоге разрывается:



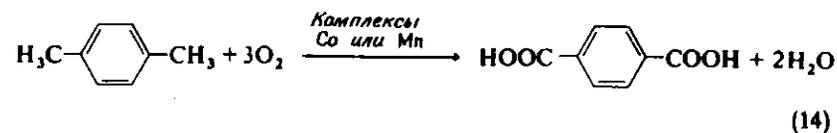
Такая реакция называется *вырожденной разветвленной цепной реакцией*. На этой стадии присоединение большего количества кислорода может протекать по таким реакциям, как



Полный расчет многих газофазных окислительных реакций, протекающих по свободнорадикальным механизмам, был дан Семеновым [2], удостоенным Нобелевской премии за работы в области цепных реакций.

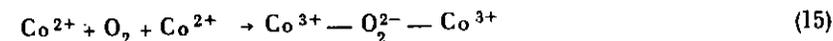
#### 4.2.2. ОКИСЛЕНИЕ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КООРДИНАЦИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Такие реакции, как



являются примерами окислительных реакций, катализируемых комплексами переходных металлов.

В этом классе окислительных реакций преобладает другой механизм разрыва связи  $O=O$ . Ион переходного металла передает электроны этой связи путем образования связей  $dp\pi$  между катионом и молекулой  $O_2$ . Например



Подобная реакция может происходить путем  $\sigma$ -связывания благодаря неподеленным электронным парам  $O_2$ , а также путем  $dp\pi$ -связывания, включающего кислородные разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали и  $t_{2g}$ -орбитали катиона, как показано на рис. 4-4, а. Альтернативная возможность предусматривает связывающие и разрыхляющие кислородные  $\pi$ -орбитали в комбинации с  $d$ -орбиталями катиона, как показано на рис. 4-4, б.

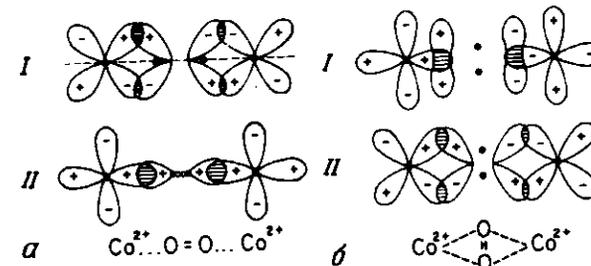
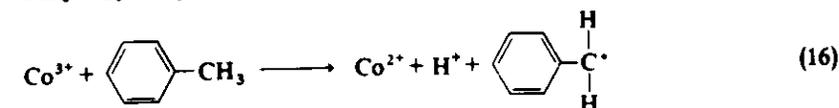
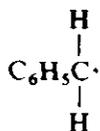


Рис. 4-4. Типы связывания а и б в комплексах  $Co$  и  $O_2$ . а) I —  $\pi$ -связывание разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей кислорода и  $d$ -орбиталей катиона, II —  $\sigma$ -связывание свободных электронных пар кислорода и  $d$ -орбиталей катиона; б) I —  $\sigma$ -связывание  $\pi$ -связывающих орбиталей кислорода и  $d$ -орбиталей катиона, II —  $\pi$ -связывание  $\pi$ -разрыхляющих орбиталей кислорода и  $d$ -орбиталей катиона.

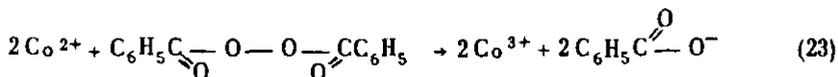
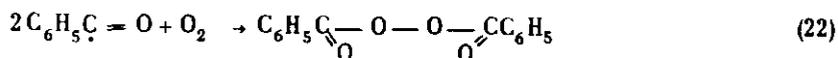
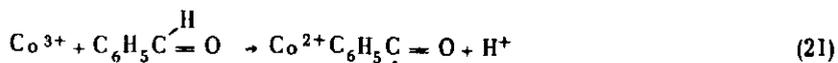
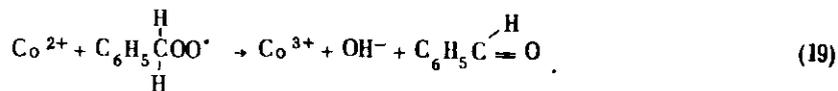
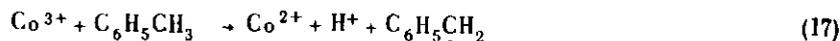
Для продолжения передачи электронов молекуле кислорода переходный металл должен быть вовлечен в реакцию, дающую ему возможность принимать электроны. Требуемое акцептирование электронов часто происходит в результате реакции с окисляемой молекулой, например:



Эта реакция облегчается резонансной стабилизацией продукта (бензильного радикала):



В соответствии со сказанным можно предположить такую последовательность стадий окисления толуола:



Этот механизм является лишь одним примером ряда предложенных механизмов, имеющих несколько общих характеристик. Все они включают неразветвленные цепные реакции, в которых интермедиатами являются свободные радикалы и катион переходного металла, проявляющий одно из двух окислительных состояний, различающихся на 1. Перенос электронов происходит в одну стадию либо путем изменения степени окисления катиона, либо за счет свободных радикалов. Отметим, что прямой перенос одного электрона от катиона к  $\text{O}_2$  — ожидаемая (в данном контексте) реакция. Поэтому  $\text{O}_2^-$  является возможным интермедиатом. Также ясно, что последовательность каталитической цепной реакции, дающей свободные радикалы, может инициировать термический разветвленный цепной процесс типа только что рассмотренного, т.е. через некаталитический разрыв связи  $\text{O}-\text{O}$  в пероксидах.

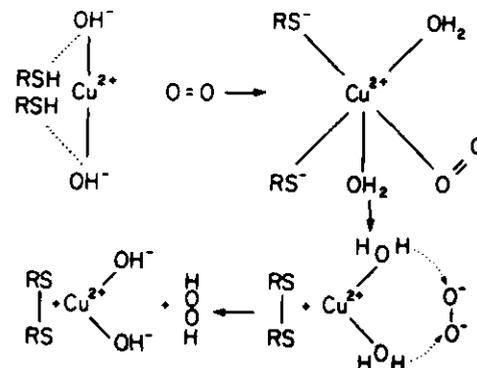


Рис. 4-5. Окисление меркаптанов путем переноса электрона и протона в координационной сфере иона переходного металла.

На этом основании можно считать, что свободные радикалы не всегда являются интермедиатами в окислительных реакциях, катализируемых комплексами металлов. Альтернативно перенос протона и электрона может полностью происходить в координационной сфере иона металла. Для одной определенной реакции окисления меркаптанов, катализируемой ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах при высоких pH, отсутствие свободнорадикального механизма оказалось хорошо установленным [3, 4].

Так как окисление меркаптана сходно с окислением аскорбиновой кислоты, можно предположить механизм, подобный механизму Таки Хана и Мартелла [5] для последней реакции (см. рис. 4-5). Этот механизм объясняет образование  $\text{RSSR} + \text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{RSH}$  и  $\text{O}_2$  в согласованном переносе двух электронов и двух протонов. Альтернативно существование биядерных комплексов  $\text{Cu}$ , в которых каждый из двух  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов связан с двумя S-лигандами и имеется  $\text{O}_2$ -мостик между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , может позволить полностью согласованный перенос — четырех электронов и четырех протонов для включения  $\text{O}_2$  в две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако поскольку кинетика реакции не подтверждает это предположение [4], то в соответствии с рис. 4-5, по-видимому, промежуточно образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пероксид водорода быстро разлагается в присутствии катионов переходных металлов в процессе переноса одного электрона и одного протона (свободнорадикальный механизм) либо путем согласованного переноса двух электронов и двух протонов. Так как радикалы не наблюдались, последняя возможность оказывается более вероятной. Тогда одна молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  должна быть донором электронов и протонов, а другая — акцептором. Возможный механизм представлен на рис. 4-6.

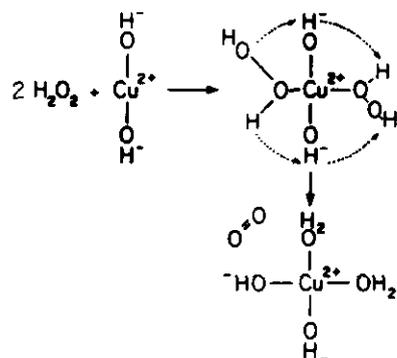
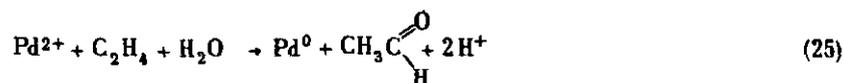


Рис. 4-6. Возможный механизм разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ .

Окислительная реакция, катализируемая комплексами переходных металлов, — вакер-процесс, уже рассмотренный в гл. 2, протекает в такой последовательности:



Важно, что в реакции (25) углеводород обеспечивается кислородом из  $\text{H}_2\text{O}$ , которая является промежуточным продуктом окисления, образующимся из  $\text{O}_2$  на отдельной стадии. Считают, что реакция (25) протекает по механизму  $\pi$ - $\sigma$ -внедрения, но предшествующее восстановление  $\text{O}_2$  иногда не относят к реакциям внедрения. Перенос электронов к  $\text{O}_2$  осуществляется через  $\text{Cu}^{2+}$ . Протоны поставляются ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворе. Как говорилось выше, для переноса четырех электронов, вероятно, требуются две стадии. Первую стадию можно представить, как показано на рис. 4-7.

Суммируя изложенное, можно сделать следующие выводы:

1. Многие каталитические окислительные реакции включают перенос единичных электронов и протонов благодаря интермедиатам, таким, как свободные радикалы,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ионы переходных металлов. Такие реакции являются неразветвленными цепными реакциями, но иногда свободные радикалы могут начать термические (некаталитические) цепные реакции, включающие разветвленные цепные реакции. С другой стороны, реакции иногда протекают благодаря переносу пар электронов или протонов в координационной сфере иона переходного металла. Для этих реакций не характерно разветвление некаталитических окислительных реакций.

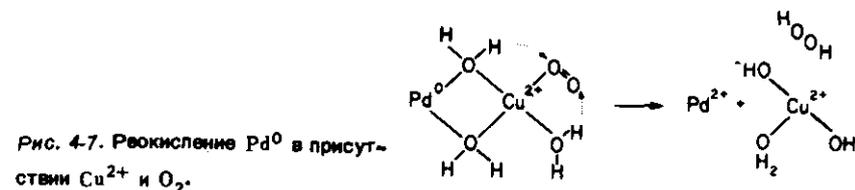


Рис. 4-7. Реокисление  $\text{Pd}^0$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}_2$ .

2. Иногда целесообразно применять ионы двух различных металлов, один для атаки окисляемой молекулы, а другой для взаимодействия с кислородом и облегчения переноса электронов между катионами.

3. Кислород, входящий в молекулу, которая окисляется, не обязательно должен быть взят непосредственно из молекулы  $\text{O}_2$ ; его источником могут быть такие, например, интермедиаты, как  $\text{H}_2\text{O}$ .

Эти характерные особенности помогают объяснить примеры окислительных реакций, катализируемых твердыми поверхностями. В частности, многие твердые катализаторы окисления служат в качестве источников переносимого кислорода к молекулам реаген-

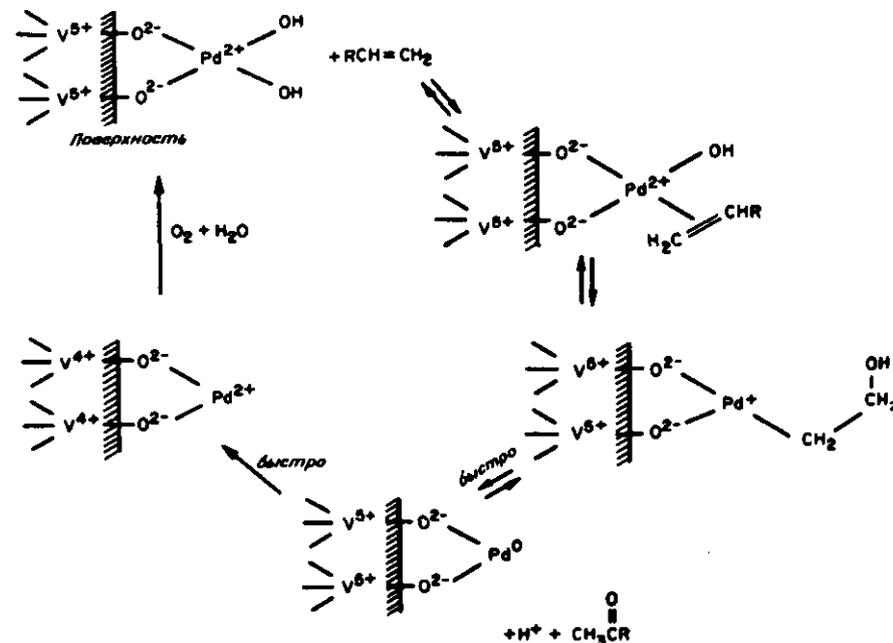


Рис. 4-8. Механизм вакер-процесса, катализируемого  $\text{V}_2\text{O}_5$ , промотированного палладием [6]. [Copyright by Academic Press.]

та и, кроме того, некоторые наиболее селективные катализаторы окисления содержат два типа катионов.

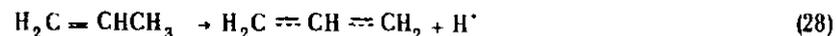
Для того чтобы проиллюстрировать некоторые общие черты каталитического окисления в растворах и на поверхности, полезно пересмотреть твердый катализатор Ивнина и сотр. [6] для вакер-процесса (этот катализатор был описан в гл. 2). ЭПР-спектр показал, что вакер-реакция приводит к образованию  $V^{4+}$  на поверхности катализатора. Для объяснения этого явления предложен механизм, показанный на рис. 4-8. Изображенный здесь каталитический центр сходен с биметаллическим комплексом, представленным на рис. 4-7; снова предполагается, что в координационной сфере Pd происходят  $\pi$ -с-внедрение и такие же переносы электронов. Однако предложенный каталитический центр не обеспечивает достаточного количества электронов для полного превращения молекулы  $O_2$ . Больше число электронов должно поставляться из объема катализатора, имеющего характер полупроводника.

Ниже обсуждаются примеры таких каталитических окислительных реакций, поскольку они имеют особую важность для реакций олефинов на поверхностях твердых оксидов. Обсуждение сосредоточено на окислительном аммонолизе пропилена.

#### 4.2.3. ОКИСЛЕНИЕ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПОВЕРХНОСТЯМИ ОКСИДОВ

##### 4.2.3.1. Углеводородные поверхностные интермедиаты

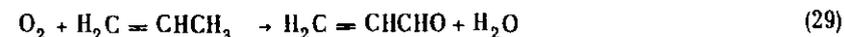
При рассмотрении взаимодействия олефина с поверхностью оксида возникает вопрос, какие промежуточные структуры могут образоваться или, в терминах предыдущих параграфов, какова первоначальная атака на молекулу реагирующего олефина. Пример на рис. 4-8 показывает поверхность комплекса переходного металла, но гораздо более важен для последующей дискуссии об окислительном аммонолизе поверхностный радикал, образующийся в результате диссоциативной адсорбции олефина. Он называется *аллильным интермедиатом* и образуется путем диссоциации атома H от атома C, соседнего по отношению к двойной связи:



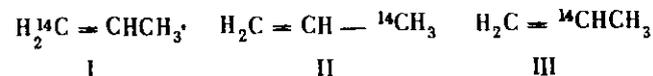
Как радикал этот аллильный интермедиат стабилизирован резонансом, и, следовательно, связь C—H, соседняя по отношению к двойной C—C-связи, легче диссоциирует, чем связь C—H в молекуле парафина.

Идентификация аллильного интермедиата основана на результатах экспериментов с мечеными олефинами. Например, Захтлер и Де Боер [7] поставили эксперименты по окислению пропилена, катализируемому молибдатом висмута, структура которого обсуж-

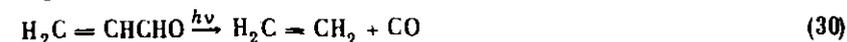
дена ниже. Изучалась реакция образования акролеина



Следующие меченые молекулы олефинов использовались в качестве реагентов:



Изотоп  $^{14}C$  радиоактивен, и поэтому положение  $^{14}C$  в полученном акролеине можно определить после фотохимического разложения акролеина:



Определяли радиоактивность  $C_2H_4$  и CO. Результаты показали, что образцы I и II давали продукты, в которых отношение радиоактивного  $C_2H_4$  к радиоактивному CO было равно 1, тогда как образец III давал исключительно радиоактивный  $C_2H_4$  и не давал радиоактивного CO. Сходство поведения реагентов I и II показало, что интермедиат образовался прежде, чем O был присоединен к молекуле, в которой концевые атомы C эквивалентны. Путь, ведущий к этой эквивалентности, включает удаление H атома из  $CH_3$ -группы, вероятно, с образованием аллила\*. Результаты для реагента III подтверждают, что не происходит рандомизации водородов. Если бы это происходило, то образовался бы радиоактивный CO.

Измерение изотопного эффекта в кинетике также использовалось при изучении реакций, включающих разрыв связей C—H. Связь C—H немного слабее, чем связь C—D; это различие возникает в результате более низкой энергии нулевой точки связей, содержащих тяжелый D-атом. Изотопный эффект полезен в этом случае при условии, что молекула окисляется в несколько стадий, причем стадия, включающая разрыв связи C—H, определяет скорость реакции. В этом случае реакция соединения, содержащего связь C—H, более быстрая и характеризуется меньшей энергией активации, чем реакция C—D-соединения.

Адамс и Дженнингс [8] представили следующие скорости окисления пропилена, содержащего D в различных положениях; на

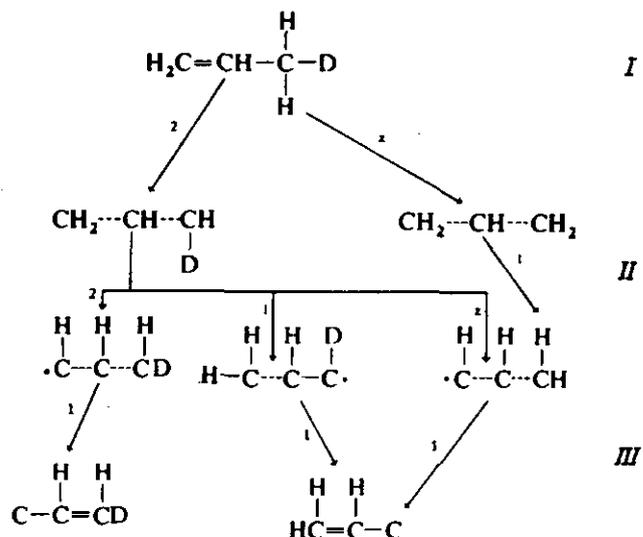
\* Этот результат можно альтернативно объяснить присоединением водорода к олефину, т.е. протонированием, с образованием вторичного карбониевого иона, у которого концевые углеродные атомы также эквивалентны. Однако изотопный эффект, описанный ниже, не согласуется с карбоний-ионным интермедиатом.

молибдате висмута:

Реагент	Относительная скорость окисления
$H_2C=CHCH_3$	1,00
$H_2C=CHCH_2D$	0,85
$DHC=CHCH_3$	0,98
$D_2C=CDCD_3$	0,55

Наблюдаемый изотопный эффект приводит к заключению, что стадия, определяющая скорость реакции, не включает разрывы связи C—H. Более того, так как изотопный эффект проявляется лишь если D расположен в  $CH_3$ -группе, а не в  $CH_2$ -группе, то  $CH_3$ -группа должна быть именно той, от которой отделяется H-атом. Эта стадия явно ведет к образованию аллильного интермедиата. Имеется доказательство (рассмотренное подробно далее) образования аллильных интермедиатов на молибдатах висмута [7—10],  $Sb_2O$  [11, 12] и  $USb_3O_{10}$  [13].

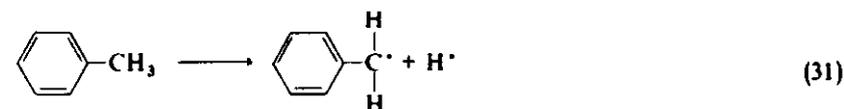
Адамс и Дженнингс предполагают, что знание изотопного эффекта, выведенного из относительных скоростей, может позволить предсказать положение изотопа в конечном продукте (акролеине или акрилонитриле). Если только одна первая стадия является скоростью-определяющей, то относительные скорости расщепления C—H и C—D определяют, сколько атомов D присутствует в различных положениях. Рассмотрим, например, окисление  $H_2C=CHCH_2D$  в присутствии  $NH_3$  по следующей схеме [8]:



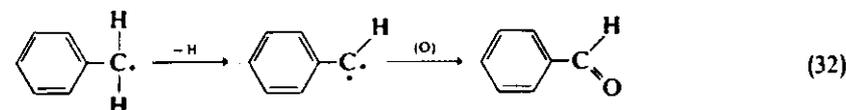
(I — первое отщепление с образованием аллила, II — второе отщепление с образованием акролеина, III — третье отщепление с образованием акрилонитрила).

Если вероятность удаления D-атома по отношению к H-атому обозначить как  $z$  (и эта вероятность уже известна из данных первого отщепления), то вероятность того, что D связан с определенным C-атомом в акролеине или акрилонитриле, можно подсчитать прямо для схемы, приведенной выше. Согласие между предположением и экспериментом вполне удовлетворительное.

Концепция резонансно-стабилизированного интермедиата может быть также использована для объяснения окисления соединений, которые не образуют аллильных интермедиатов. Например, можно ожидать, что скорость окисления толуола будет определяться следующей стадией:



Можно было бы ожидать, что следующая стадия сходна с теми же стадиями окисления пропилена, т.е. происходит отрыв второго H-атома и присоединение O-атома:



Дальнейшее окисление продукта реакции, бензальдегида, было изучено Захтлером и сотр. [14, 15], которые сняли ИК-спектры поверхностных интермедиатов на катализаторе  $SnO_2 - V_2O_5$ . После контакта с катализатором бензальдегид присутствовал в форме комплекса, сходного с солью бензойной кислоты. Его образование можно представить, как показано на рис. 4—9. Процесс похож на тот, что протекает во время образования аллильного интермедиата: протон подается на ион  $O^{2-}$  на поверхности, а остаток затем связывается с ионом металла в анионной вакансии.

Для объяснения окисления пропилена в ацетон, катализируемого смешанными оксидами, например  $SnO_2 - MoO_3$  [16—19], были постулированы различные поверхностные образования. Эта реакция идет только при относительно низких температурах и в присутствии водяного пара. Так как  $H_2O$  реагирует с поверхностями оксидов с образованием гидроксидов:



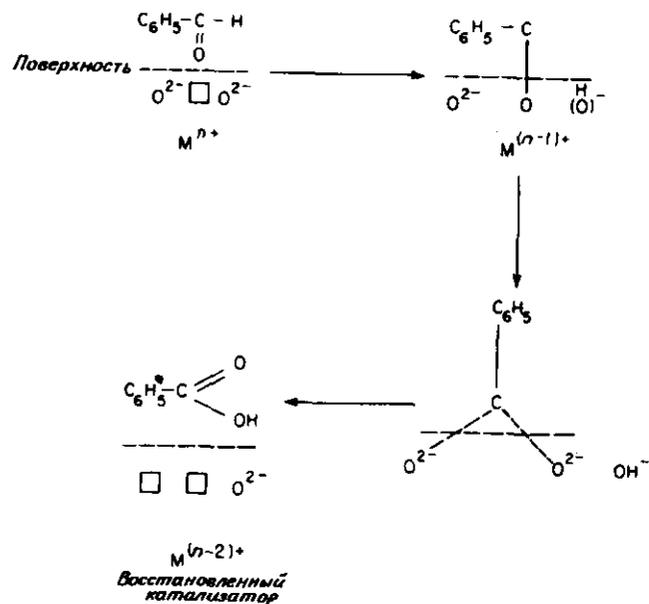
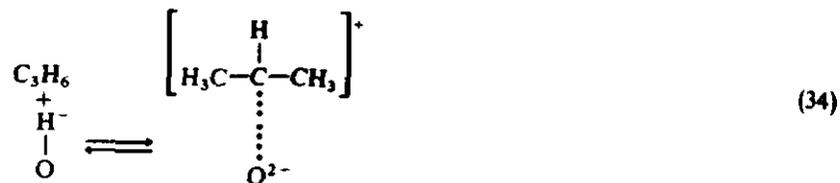
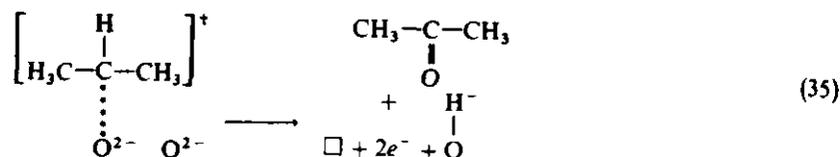


Рис. 4-9. Окисление бензальдегида на  $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  [14 - 15].  $\square$  - поверхностная вакансия,  $\text{M}^{(n-2)+}$  - восстановленный катализатор.

можно предположить, что группы  $-\text{OH}^-$  участвуют в реакции окисления. В гл. 1 было показано, что если протоны в группах  $-\text{OH}^-$  достаточно кислотны, то группа  $-\text{OH}^-$  может реагировать с oleфином с образованием карбониевого иона:



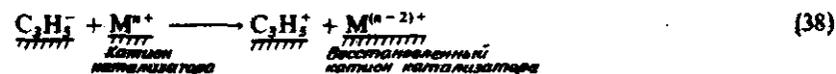
Карбониевый ион может затем разлагаться с отрывом протона и одновременным смещением кислородного атома с поверхности и передачей электронной пары твердому телу:



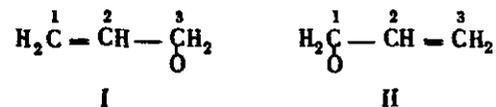
Такая реакция возможна при условии, если оксид может быть восстановлен. Подтверждение предложенного механизма окисления пропилена дали Моро-Ока и сотр. [19], которые показали, что добавление  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  к реакционной смеси ведет к образованию продукта  $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}^{18}\text{OCH}_3$ .

#### 4+2.3.2. Связывание поверхностных интермедиатов

Предшествующее обсуждение органических поверхностных интермедиатов не затрагивало вопроса о том, как интермедиаты связаны с поверхностью. Единственное определенное предположение было проиллюстрировано на рис. 4-9, изображающем адсорбцию бензальдегида. Здесь показано, что протон передается поверхностному иону кислорода, а бензильный радикал (или карбанион) образует связь с катионом металла. Можно предположить, что подобная реакция имеет место при связывании аллильного интермедиата, как показано ниже. (Чтобы упростить обсуждение, интермедиаты рассматриваются как ионные, но это не означает, что реакции протекают исключительно через ионные интермедиаты.)



Структура связанного с поверхностью  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ , если рассматривать его как  $\sigma$ -связанную систему, отвечает формуле I либо II:



Так как отрыв H происходит от углеродного атома 3, можно предположить, что присоединение O протекает преимущественно также к атому 3. Но уже упоминалось, что такого предпочтения не существует. Более того, электронная пара на карбанионе должна как-то перейти к катиону, но перенос через  $\text{O}^{2-}$  не представляется вероятным. Поэтому подразумевается, что не существует промежуточного типа связывания карбаниона, который способствует переносу электронов к катиону, причем углеродные атомы 1 и 3

эквивалентны. Требования соответствуют гипотетической  $\pi$ -аллильной связи с катионом.

В гл. 2 уже было показано, что олефины могут связываться с ионами переходных металлов при условии, что ось  $C=C$  перпендикулярна связи между катионом и центром  $\pi$ -связи.

Аналогично ожидается, что аллильные группы могут быть связаны с ионами или атомами металлов в структуры, имеющие плоскость углеродных атомов, приблизительно перпендикулярную оси, связывающей металл и аллильную группу. При этом имеется ввиду  $\pi$ -аллильная связь, представленная на рис. 4-10.

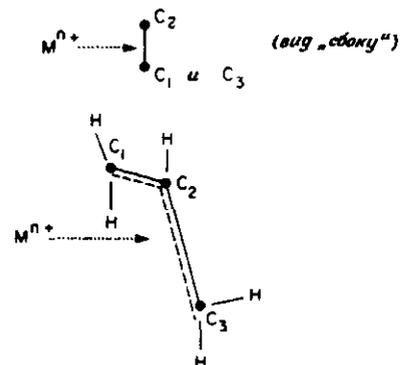


Рис. 4-10. Связывание в  $\pi$ -аллильном комплексе. I и II — схемы взаимодействия в разных проекциях,  $M^{n+}$  — ион металла.

Делокализованная  $\pi$ -связанная система аллильного соединения, как выведено из простой теории МО Хюккеля, имеет три орбитали ( $\psi_1, \psi_2$ ) и  $\psi_3$  — это  $p$ -орбитали атомов C-1, C-2 и C-3):

$$\psi_B = \frac{1}{2} (\psi_1 + \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3) \quad (\text{связывающая})$$

$$\psi_{NB} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_3) \quad (\text{несвязывающая})$$

$$\psi_{AB} = \frac{1}{2} (\psi_1 - \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3) \quad (\text{разрыхляющая})$$

Если аллильное соединение расположено как лиганд октаэдрически окруженного иона переходного металла (рис. 4-11), оно может быть  $dp$ - $\pi$ -связано благодаря образованию МО с  $d$ -орбиталями катиона:  $d_{z^2} + \psi_B (d_{yz} \text{ или } d_{xz}) + \psi_{NB}$ , где  $z$  — ось от катиона к центру аллильной группы. Электроны, расположенные на орбитали  $d_{xz} + \psi_{NB}$ , равномерно распределены по атомам C-1 и C-3, так что эти два положения эквивалентны.

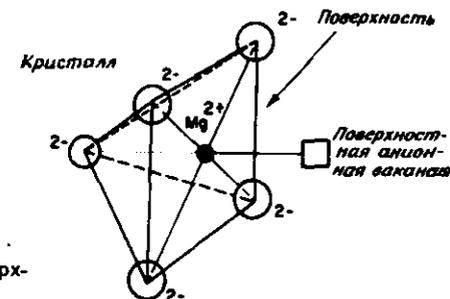


Рис. 4-11. Анионная вакансия на поверхности кристалла  $MgO$ .

Ясно, что, если катион не имеет  $d$ -электронов, например  $Mo^{6+}$ , все связывающие электроны поступают от аллильного соединения (карбаниона). Следовательно, электроны частично или полностью перенесены к катиону в комплексе. Полный перенос происходит преимущественно тех электронов первоначальный несвязывающей аллильной орбитали, которые сконцентрированы на концевых C-атомах. Результирующий положительный заряд поэтому сконцентрирован на этих углеродных атомах в симметричном распределении. Любой из этих атомов может взаимодействовать с соседним  $O^{2-}$  с образованием  $\sigma$ -связи. Поэтому  $\pi$ -аллильная структура соответствует нашим требованиям в качестве исходной точки для обсуждения органических поверхностных интермедиатов.

Недавние расчеты молекулярных орбиталей Хабера и сотр. [20] подтверждают качественную модель, описанную выше. Изучены катионы  $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mo^{6+}, Mo^{5+}, Mo^{4+}$  и  $Mg^{2+}$ , все с октаэдрическим окружением, причем положение шестого лиганда занято аллильным радикалом. Для всех катионов переходных металлов было предсказано значительное смещение электронов от аллила к катиону, однако едва ли какой-либо сдвиг имел место для  $Mg^{2+}$ .

Важным ограничением является то, что аллильные частицы должны находить положение лиганда (анионную вакансию), которое позволит им взаимодействовать с катионом. В следующем разделе показано, что такие положения существуют на поверхности оксидов.

#### 4-2.3.3. Структура поверхности оксидов

Рассмотрим, например, кристалл  $MgO$ , разрезанный вдоль кристаллической грани. Если эта грань такова, что она содержит столько же ионов  $Mg^{2+}$ , сколько ионов  $O^{2-}$  [она была бы гранью (100) или (110)], электрический заряд на двух более мелких кристаллах, образованных в результате расщепления этого кристалла, был бы равен нулю. Если кристалл расщеплен по грани, содержащей

только один из двух видов ионов [грань (111)], то эти ионы разделяются приблизительно поровну между двумя осколками кристалла. Поэтому можно ожидать, что на полученных поверхностях найдутся катионы с недостатком одного из координационных лигандов. Например, вместо октаэдрической координации катион будет иметь тетрагонально-пирамидальную координацию, как показано на рис. 4-11.

Поверхностные кислородные вакансии необходимы для удовлетворения требования электронейтральности каждого кристалла. Этот вывод весьма важен, так как ведет к идентификации центра, где катион может взаимодействовать с молекулой из газовой фазы. Именно с таким центром аллильные частицы могут образовывать  $\pi$ -связи. В гл. 2 был приведен аналогичный аргумент для идентификации центра, позволяющего молекуле олефина образовывать  $\pi$ -связь с  $Ti^{3+}$ , и с этого начинается полимеризация Циглера - Натта.

В общем случае ожидается, что число анионных вакансий (или координационно-ненасыщенных центров) и число полностью координированных центров относятся как 1:1, так как расщепление кристалла оставит около половины ионов  $O^{2-}$  на каждой стороне плоскости расщепления. Однако это грубое приближение, так как действительное соотношение зависит от типа поверхностной плоскости.

Многие лиганды могут связываться с катионами на кислородных вакансиях. Наиболее обычный из них - вода, продукт почти всех окислительных реакций. Поверхностная гидратация может приводить к последующей реакции образования поверхностных гидроксидных групп, о которых упоминалось в гл. 1:



Покрывание поверхностных анионных вакансий водой уменьшило бы взаимодействие олефинов с поверхностными катионами. Поэтому вода может ингибировать реакции каталитического окисления описанного здесь типа. С другой стороны, вода имеет существенное значение в реакциях окисления, протекающих через карбоновые ионы (см. выше).

#### 4-2.3.4. Введение кислорода.

##### Механизм Марса - Ван-Кревелена

Из результатов кинетических опытов по окислению нафталина, катализируемого  $V_2O_5$ , Марс и Ван-Кревелен [21] заключили, что реакция протекает в две стадии: 1) реакция между оксидом и

пошлин рещ  $O_2$

углеводород окисляется, а оксид восстанавливается, и 2) реакция восстановленного оксида с  $O_2$ , регенерирующая его начальное состояние. Непосредственно ответственным за окисление обычно считается ион  $O^{2-}$  на поверхности оксидного катализатора, и реакция поэтому не относится к типу реакций внедрения.

Справедливость этой модели в настоящее время установлена для многочисленных окислительных реакций и катализаторов. В частности, была показана ее применимость к окислению олефинов на катализаторах  $Bi_2O_3 - MoO_3$  [7], к окислительному аммонолизу пропилена на  $Bi_2O_3 - MoO_3$  [22] и  $USb_3O_{10}$  [13] и к окислению метанола на  $Fe_2O_3 - MoO_3$  [23]. Мы полагаем, что механизм Марса-Ван-Кревелена включает некоторые общие черты, характерные для реакций окисления углеводов, катализируемых поверхностями оксидов.

Общий характер механизма Марса - Ван-Кревелена заставил Захлера и Де Боера [7] постулировать, что тенденция оксида (или комбинации оксидов) отдавать кислород должна иметь основное значение для определения, является ли он селективным катализатором окисления. Если оксид восстанавливается легко (иными словами, если свободная энергия диссоциации  $O_2$  и, вероятно, также энтальпия диссоциации малы), тогда  $O$  может легко подаваться молекуле из газовой фазы и следует ожидать, что катализатор будет активным и неселективным. С другой стороны, если  $O_2$  диссоциирует с трудом, так как связь металла - кислород прочная, следует ожидать низкой каталитической активности оксида. В промежуточной ситуации оксиды могут быть умеренно активными и достаточно селективными.

Вышеупомянутая гипотеза была проверена при исследовании взаимодействия между соединениями, такими, как бутен-1 и ряд оксидов, имеющих известные энтальпии восстановления. Результаты таких исследований хорошо проиллюстрированы данными Саймонса и сотр. [24], которые изучали реакции бутена-1 и бутадиаена в импульсном микрореакторе с рядом катализаторов, включая  $SnO$ ,  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $SrO$ ,  $ZnO$  и  $Cr_2O_3$ . Путем измерения конверсии бутена в бутадиаен и  $CO_2 + CO$ , а также конверсии бутадиаена в  $CO_2 + CO$  при различных температурах Саймонс наблюдал, что первой реакцией бутена-1 обычно была изомеризация двойной связи, которая сопровождалась превращением бутена в бутадиаен и в конечном итоге в  $CO_2 + CO$ .

Данные показывают, что для определенного катализатора скорость образования бутена-2 с повышением температуры проходит через максимум; при более высокой температуре наблюдался максимум для бутадиаена, а при еще более высокой температуре увеличивалась скорость образования  $CO_2 + CO$ . В качестве характе-

ристической меры активности каждого катализатора принимали температуру, при которой 50% реагента превращалось в  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  при определенном режиме потока. Эта мера удобна для сравнения различных катализаторов. Данные (рис. 4-12) показывают, что температура 50%-ной конверсии в  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  увеличивается прибли-

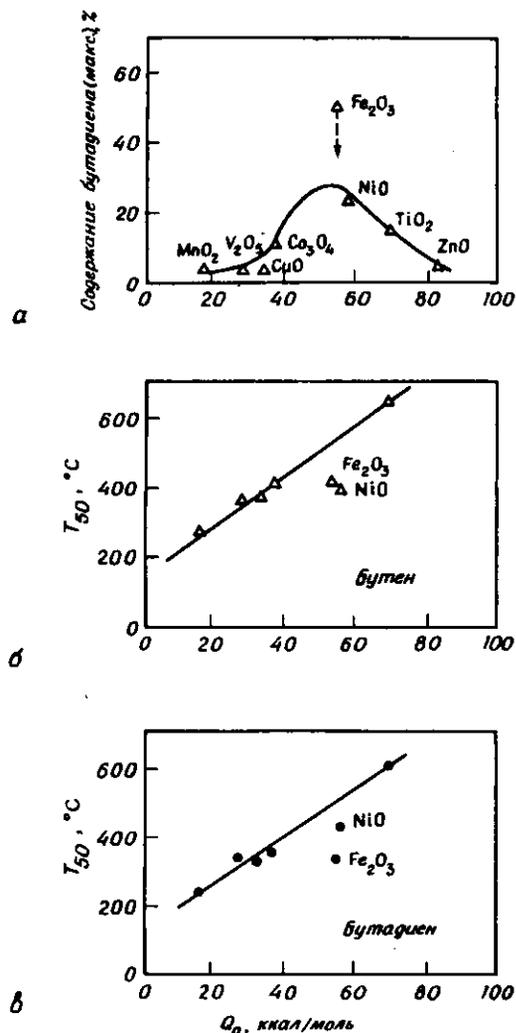


Рис. 4-12. Активность оксидных катализаторов при окислении бутена и бутадиена в импульсном реакторе. Максимальный выход бутадиена из бутена приходится на промежуточные значения  $Q_0$ , см. уравнение (41) [24]. [Copyright by the American Chemical Society.]

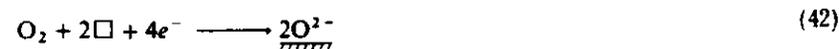
зительно линейно с теплотой реакции  $Q_0$ , определенной как



Максимальная селективность для бутадиена, как было обнаружено, возрастает, проходя через максимум с увеличением значений  $Q_0$ .

Эти данные, таким образом, соответствуют модели, вытекающей из гипотезы Захтлера и Де Боера, и подтверждают ее. Они также показывают, что все оксиды, которые обычно комбинируются в наиболее селективные катализаторы окисления (также, как  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  для молибdates висмута), имеют значения  $Q_0$  около 50–60 ккал/моль.

Механизм Марса – Ван-Кревелена в общих чертах применим для реакций неполного окисления, катализируемых поверхностями оксидов, однако важно рассмотреть ограничения этого механизма и природу кислорода, находящегося на поверхностях катализатора. В механизме Марса – Ван-Кревелена окисляющим агентом предположительно является  $\text{O}^{2-}$  из решетки, который отрывается восстанавливающим агентом, когда электроны передаются катиону решетки. Обычно считают, что реокисление молекулярным кислородом снова ведет к образованию  $\text{O}^{2-}$  в решетке:



Предполагается, что эта реакция протекает с одновременным переносом четырех электронов.

Удивительно, что этой модели окисления следуют так часто, поскольку на основании предшествующего обсуждения можно было ожидать ступенчатую передачу электронов и реакций типа цитированных ранее, которые протекают через свободнорадикальные интермедиаты, например:



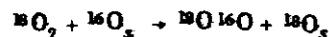
Действительно, недавние работы показали, что даже для типичных катализаторов окислительного аммонолиза механизм Марса – Ван-Кревелена не применим при низких температурах. Боресков и сотр. [25] обнаружили, что при достижении низких температур скорость окисления пропилена, катализируемого молибдатом висмута, в отсутствие  $\text{O}_2$  меньше, чем в присутствии  $\text{O}_2$ . Боресков посту-

дировал существование ассоциативной низкотемпературной реакции, характеризующейся низким частотным фактором и низкой энергией активации. При более высоких температурах эта реакция пренебрежимо мала по сравнению с обычной ступенчатой реакцией, характеризующейся более высоким частотным фактором и энергией активации. Только ступенчатая реакция селективна, Сэнсир и сотр. [26] изучали окисление пропилена, катализируемое продажным молибдатом висмута в присутствии  $^{18}\text{O}_2$ . Их результаты, соответствующие результатам Борескова и противоположные результатам, полученным при более высоких температурах Кеулисом и сотр. [27, 27а], показали, что начальный продукт акролена содержал  $^{18}\text{O}$ , а не только  $^{16}\text{O}$  из решетки оксида. Поэтому Сэнсир постулировал, что низкомолекулярная реакция включает некоторую форму адсорбированного кислорода, который при более высоких температурах превращается в  $\text{O}_2^-$ . Однако низкий частотный фактор Борескова указывает на то, что наблюдаемая реакция является согласованным процессом между  $\text{O}_2$  и олефином на поверхности и может быть отнесена к двухэлектронным процессам, постулированным ранее в этой главе.

При благоприятных условиях промежуточные поверхностные соединения, приведенные в уравнениях (43)–(45), можно обнаружить методом ИК-спектроскопии, а  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}^-$  можно наблюдать и даже определять количественно методом ЭПР-спектроскопии. Доказательства существования  $\text{O}^-$  и  $\text{O}_2^-$ , а также более сложных образований, таких, как  $\text{O}_3^-$  и, может быть,  $\text{O}_4^-$ , в настоящее время надежно установлены [28]. Важно, что сигналы, указывающие на эти соединения, часто исчезают, когда образец приводят в контакт с олефином или альдегидом. Эти кислородные интермедиаты не наблюдались на катализаторах селективного окисления, которые представляют интерес в данной главе, но они наблюдались на некоторых оксидах, таких, как  $\text{SnO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , которые имеют тенденцию к неселективности и ускоряют полное окисление. Предположили [29], что присутствие этих интермедиатов приводит к полному реакциям, начинающимся на поверхности и продолжающимся в газовой фазе.

Изменение числа и характера кислородных частиц на поверхности оксидов отражается в сложности реакций обмена  $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ , как сообщалось несколькими авторами [30–35]. Согласно Стоуну [34], существуют по крайней мере три различных процесса (обозначенных как R, R' и R''), и более часто они протекают одновременно:

R\* – обмен атомов кислорода между газообразными  $^{18}\text{O}_2$  и  $^{16}\text{O}_2$  поверхностью (s):

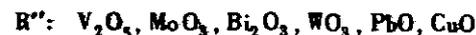
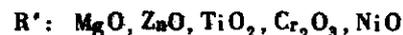


R'' – многократный обмен между молекулой  $^{18}\text{O}_2$  из газовой фазы и парой ионов  $^{16}\text{O}$  поверхности:



R – обмен между  $^{18}\text{O}_2$  и  $^{16}\text{O}_2$ , обмен в газовой фазе в контакте с поверхностью оксида.

Процесс R наблюдали в присутствии  $\text{ZnO}$  [34], но он не обычен и протекает только на тщательно очищенных от газов поверхностях [33]. Этот процесс можно отнести к согласованным реакциям окисления. Преимущественное протекание процессов R' и R'' для различных оксидов можно представить следующим образом:



Наиболее часто применяемые катализаторы и компоненты катализаторов для селективного окисления находятся в классе R''; на них обычно наблюдается почти полный обмен кислорода в объеме. Однако для висмут-молибдатных катализаторов нет доказательств какого-либо обмена с  $\text{O}_2$ , пока температура не превышает  $500^\circ\text{C}$  [27, 36]. На этих катализаторах протекает обмен с  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  [19], который объясняют следующей реакцией:



сопровождаемой диссоциацией  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  после миграции H. Эти результаты предполагают, что молибдаты висмута не имеют требуемых пар центров, с которых  $^{16}\text{O}_2$  может легко десорбироваться, а  $^{18}\text{O}_2$  – адсорбироваться.

Итак, результаты исследований кислородного обмена и ЭПР указывают на существование таких частиц, как  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  и  $\text{O}_4^-$  на поверхностях оксидов. Но почти совсем нет данных о существовании таких частиц на селективных промышленных катализаторах окисления олефинов, таких, как оксиды Bi – Mo или U – Sb. Это замечание, однако, не означает, что каталитическое окисление никогда не протекает через такие поверхностные образования, как  $\text{O}_2^-$  или  $\text{O}^-$ . Действительно, работы Казанского и сотр. [37], Тарамы и сотр. [38], Акимото и Эшигоя [39] и других авторов дают строгое доказательство того, что эти образования существуют, например, на  $\text{V}_2\text{O}_5$  и что они реагируют с бензолом, СО и другими окисляемыми молекулами.

Существует даже промышленный процесс, для которого присут-

ствие  $O_2^-$  существенно для селективного окисления, а именно окисление этилена в этиленоксид, катализируемое  $Ag$ . Ясно, что этилен является реагентом, из которого алильный интермедиат образоваться не может. ИК-исследование [40] и измерения скорости адсорбции [41] показали, что образование  $C_2H_4O$  происходит путем взаимодействия  $C_2H_4$  с бимолекулярным кислородом на поверхности  $Ag$ . Эти данные указывают на присутствие двух типов адсорбированного кислорода, которые, как было показано, получают в соответствии с реакциями



где  $Ag_{ad}$  — часть поверхностного кластера атомов  $Ag$ , и



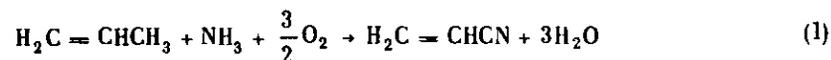
#### 4-2.3.5. Резюме

Атака каталитической поверхности окисляемым олефином протекает по нескольким механизмам, причем наиболее важным и вероятным является отщепление атома или иона водорода с образованием алильных поверхностных соединений. Другие механизмы включают  $\pi$ - $\pi$ -внедрение и присоединение протона с образованием окисляемых карбониевых ионов. В реакциях окисления на поверхности катализатора введение кислорода в реагирующий углеводород протекает преимущественно без реакции внедрения, причем частицами, поставляющими кислород, являются анионы кислорода из решетки оксида. Для реакций при низких температурах или в случае высокого отношения  $O_2$ /олефин могут преобладать реакции, включающие непосредственно  $O_2$  или поверхностные образования, такие, как  $O_2^-$ . За исключением окисления этилена в этиленоксид, данных, позволяющих разработать надежно обоснованную модель механизма для реакций этого класса, пока недостаточно.

### 4-3. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ ПРОПИЛЕНА

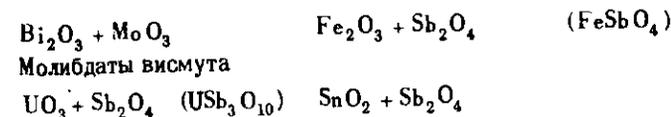
#### 4-3.1. КАТАЛИЗАТОРЫ

Реакция окислительного аммонолиза, как упоминалось ранее, — это превращение смеси пропилена и аммиака, причем главный продукт — акрилонитрил:



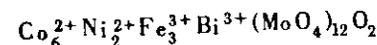
Селективными катализаторами для этой реакции являются сочетания оксидов или соединения, содержащие по крайней мере два различных металла. Один из металлов всегда принадлежит ряду 5а-

элементов, включая  $P, As, Sb$  и  $Bi$ , причем последние два элемента этой группы дают наиболее активные катализаторы. Вторым металлом — почти всегда является переходным. Наиболее известными примерами катализаторов окислительного аммонолиза служат



Эти катализаторы наносят на силикагель, чтобы придать им устойчивость к истиранию в кипящем слое. Катализаторы также содержат небольшие количества других элементов, таких, как  $K$  и  $P$  или (в случае катализатора  $FeSbO_4$ )  $W$  и  $Te$ .

Недавно в патентной литературе были описаны даже более сложные катализаторы, которые представляют собой смеси ряда молибдатов, всегда содержащие молибдат висмута в качестве компонента. Например



который содержит небольшие количества  $K$  и  $P$ ; его также наносят на  $SiO_2$ .

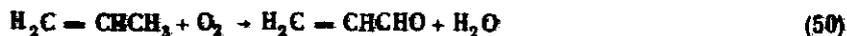
Катализаторы окислительного аммонолиза имеют ряд общих характеристик, причем наиболее важно то, что они высоко селективны для неполного окисления, проявляя низкую активность в отношении полного сгорания даже при таких высоких температурах, как  $500^\circ C$ . Окисляющим агентом всегда служат ионы  $O^{2-}$  решетки оксида; в отсутствие  $O_2$  катализатор может быть восстановлен.

Хотя катализаторы окислительного аммонолиза активны в неполном окислении олефинов и легко восстанавливаются олефинами при температурах, заметно меньших  $400^\circ C$ , они малоактивны в окислении  $H_2$  или  $CO$  и не восстанавливаются ни  $H_2$ , ни  $CO$ , пока температура значительно не превысит  $400^\circ C$ . С другой стороны,  $NH_3$  легко реагирует в присутствии любого из этих катализаторов с образованием  $N_2$ , а  $NH_3$  — сильный восстанавливающий агент, при условии полного отсутствия олефинов.

Эти примеры приводят к заключению, что восстановление катализатора и окисление на его поверхности — сходные реакции, протекающие по механизмам, включающим расщепление связей  $C-N$  и  $N-H$ . Образование алильных интермедиатов и поверхностных частиц  $NH_2$  или  $NH$  поэтому оказывается характерным для катализаторов окислительного аммонолиза. Подробно структура поверхности катализатора и механизм реакции обсуждаются ниже.

## 4.3.2. РЕАКЦИИ

Восемь реакций, сопровождающие окислительный аммонолиз, включают образование акролеина:



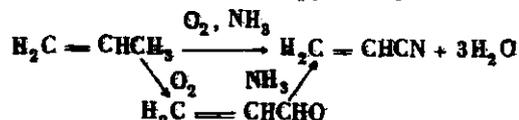
Побочные продукты окислительного аммонолиза включают также HCN и ацетонитрил; последний продукт характерен при использовании молибдатных катализаторов.

В отсутствие пропилена  $\text{NH}_3$  также окисляется до  $\text{N}_2$ :



В присутствии некоторых молибдатов висмута олефины, такие, как бутен-1, претерпевают изомеризацию двойной связи и окислительное дегидрирование, давая, например, бутадиев.

Схема реакции окислительного аммонолиза пропилена дана от долей ясности. В грубом приближении она выглядит так [42]:



Здесь для простоты вышеупомянутые побочные реакции опущены. Не известно, какое из вышеуказанных соединений превращается непосредственно в CO и  $\text{CO}_2$ . В принципе можно предположить, что все они способны к этому. Ряд более сложных реакционных схем также был предложен и собран Хакнеллом [43].

Хорошие катализаторы окислительного аммонолиза обычно являются хорошими катализаторами для образования акролеина в отсутствие  $\text{NH}_3$ . В присутствии  $\text{NH}_3$  акролеин в продуктах наблюдается лишь в малых количествах. Очевидно, в присутствии лучших катализаторов окислительного аммонолиза поверхностные соединения, которые могут давать акролеин, большей частью превращаются в акрилонитрил, прежде чем смогут десорбироваться в качестве акролеина [42]. Поэтому сам акролеин не является истинным интермедиатом в образовании акрилонитрила на промышленных катализаторах.

## 4.3.3. КИНЕТИКА

Катализируемое молибдатом висмута окисление пропилена с образованием акролеина [42], окислительное дегидрирование бутена с образованием бутадиена [44] при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ , как было найдено, имеют первый порядок по olefinu

и нулевой по парциальному давлению  $\text{O}_2$ . Каждая реакция ингибируется также  $\text{NH}_3$  [45]. Эти результаты указывают на сильную адсорбцию бутадиена, акролеина и  $\text{NH}_3$  на молибдате висмута, происходящую конкурентно с реагентами.

При температурах выше  $400^\circ\text{C}$  зависимость первого порядка от парциального давления olefina наблюдалась не только для вышеупомянутых окислительных реакций, но и для окислительного аммонолиза. Данные по энергиям активации представлены в табл. 4-2.

Однако недавние исследования Ланкуэзена и сотр. [47] привели к удивительному результату. Было показано, что реакция образования акрилонитрила, катализируемая молибдатом висмута, может иметь нулевой порядок по парциальному давлению  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  и даже пропилена. Для объяснения такой кинетики авторы предположили, что кислород переносится к реакционным центрам путем диффузии через твердый катализатор. Тогда следовало бы ожидать, что адсорбция кислорода происходит на центрах, отличных от каталитических центров, и, возможно, даже на других плоскостях поверхности [48].

Изомеризация двойной связи и *цис*, *транс*-изомеризация легко протекают на молибдатных катализаторах при низких температурах ( $150 - 300^\circ\text{C}$ ), но они незначительны при более высоких температурах, используемых при окислительном аммонолизе. Так как скорости реакций изомеризации увеличиваются с ростом парциаль-

Таблица 4-2. Кажущиеся энергии активации реакций окисления на молибдатах висмута. Каждая реакция имеет первый порядок по парциальному давлению olefina<sup>a</sup>

Реакция	Катализатор	Кажущаяся энергия активации, ккал/моль	Литература
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{V}_2\text{MoO}_6$	12	44
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$	Различные молибдаты висмута	19 - 21	42
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + \text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	То же Промышленный катализатор	19 - 21 17 - 19	46 42

<sup>a</sup> Другие кинетические данные см. в [43].

ных давлений воды, вероятно, что отсутствие этих реакций при более высоких температурах является результатом низких концентраций адсорбированной воды.

#### 4-3.4. АДСОРБЦИЯ

Адсорбцию реагентов и продуктов окислительного аммонолиза на поверхности оксидных катализаторов изучал Матсуура [49 – 52]. Результаты, полученные им, показывают, что в интервале давлений 0,01 – 1 мм рт.ст. изотермы адсорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра

$$\theta = \frac{P_i^n}{P_i^n + P_{i,0}^n} \quad (52)$$

Здесь  $P_{i,0}$  – константа при постоянной температуре, а  $n$  равно 1 или 1/2. Так как  $P_{i,0}$  – константа равновесия, то

$$P_{i,0} = P_{i,0}^0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (53)$$

где  $P_{i,0}^0$  – константа, определяемая энтропией адсорбции,  $Q$  – теплота адсорбции. Данные адсорбционного равновесия, соответствующие уравнению (52), можно легко проэкстраполировать до максимума (монослоя) покрытия поверхности  $V_m$ .

На поверхности оксидов, таких, как  $Fe_2O_3$  или  $UO_3$ , адсорбция бутена-1 или бутадиена фактически необратима и десорбция происходит только в результате нагревания образца до таких высоких температур, что адсорбированные соединения разлагаются с выделением  $CO$  и  $CO_2$ . Известно, что все такие катализаторы высокоактивны и неселективны.

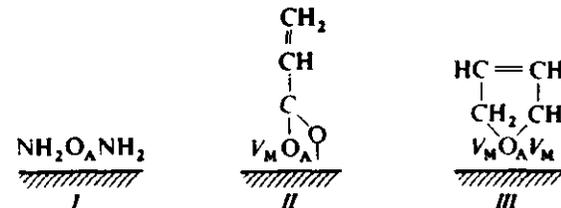
Характер действия катализаторов окислительного аммонолиза отличается от описанного. Полностью окисленные катализаторы не адсорбируют ни  $O_2$ , ни  $H_2O$ , но (частично) восстановленные катализаторы адсорбируют  $O_2$ ,  $H_2O$  и  $NH_3$ . Для адсорбции углеводородов и  $NH_3$  на полностью окисленных катализаторах характерны два типа адсорбции А и В.

Адсорбция А-типа характеризуется достаточно высокими энергиями активации. Она наблюдается только для бутадиена, акролеина и  $NH_3$  – соединений, которые являются ингибиторами окислительного аммонолиза и родственных реакций. Теплоты адсорбции обычно составляют 20 – 30 ккал/моль, но для некоторых катализаторов теплоты адсорбции могут быть настолько велики, что десорбция происходит лишь при температурах, при которых начинается окисление. Значения  $V_m$ , соответствующие максимуму

покрытия поверхности, относятся как  $V_m(NH_3)/V_m(\text{акролеин})/V_m(\text{бутадиен})=2:1:1$ .

Плотность центров, на которых происходит адсорбция А-типа, низка и соответствует числу молекул, адсорбированных на  $1 \text{ м}^2$ , равному приблизительно  $10^{17} - 10^{18}$ ; эти значения не зависят от площади поверхности определенного катализатора, но изменяются от одного катализатора к другому. Предварительное восстановление катализатора вызывает уменьшение адсорбции А-типа, и существует линейная зависимость между уменьшением максимума адсорбции и степенью восстановления.

Сумма А-центров адсорбции бутадиена и центров адсорбции  $H_2O$ , как было найдено, остается постоянной с увеличением восстановления. Тот же результат был найден для суммы А-центров адсорбции и половины  $O_2$  адсорбции. Поэтому считается, что А-центр включает один ион кислорода ( $O_A$ ). Чтобы объяснить адсорбцию  $NH_3$  и акролеина (для которых  $n = \frac{1}{2}$ ), а также бутадиена ( $n = 1$ ), предполагают, что  $O_A$  в качестве соседей имеет две кислородные вакансии. Считается, что вакансии расположены на ионе металла ( $V_M$ ). Описание А-центра в таком случае становится  $V_M O_A V_M$ , и считается, что сильноадсорбированные  $NH_3$ , акролеин и бутадиен имеют следующие структуры:



где I – сильная адсорбция  $NH_3$ , II – сильная адсорбция акролеина, III – сильная адсорбция бутадиена.

Адсорбция В-типа в противоположность А-типу характеризуется низкими энергиями активации и сравнительно малыми теплотами адсорбции. Она обычна для олефинов, бутадиена,  $NH_3$  и акролеина. Плотность В-центров неизменно выше плотности А-центров, причем отношение обычно равно 2. Максимальное покрытие почти одинаково для всех адсорбированных соединений. Значения экспоненты  $n$  равны  $\frac{1}{2}$  для большинства соединений, кроме  $NH_3$ ; это ведет к предположению, что олефин может адсорбироваться диссоциативно, как  $\pi + \sigma$ - или  $\pi$ -связанная алильная группа. В-центры не удаляются предварительным восстановлением, если оно происходит при температурах ниже  $400^\circ \text{C}$ .

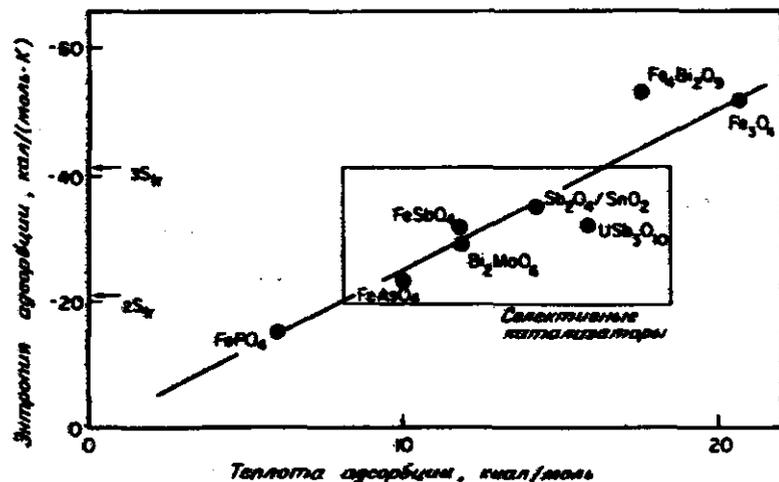


Рис. 4-13. Адсорбция бутана-1 на оксиде: зависимость энтропии адсорбции от теплоты адсорбции [53]. [Copyright by the Chemical Society (London).]

Матсуура предположил, что В-центр образуется из кислородной вакансии на конне металла, отличной от иона, образующего А-центр. Он утверждает, что В-центры связаны с катионами переходных металлов, а А-центры — с элементами 5-го ряда, однако вопрос о природе центров пока не решен. Матсуура [53] наблюдал также линейную зависимость теплоты и энтропии адсорбции олефинов на В-центрах, как показано на рис. 4-13. Было обнаружено, что катализаторы, для которых энтропия адсорбции бутана-1 соответствует полной неподвижности, высокоактивны, но не селективны. Катализаторы с низкими теплотами адсорбции, а следовательно, и с низкими энтропиями адсорбции и высокой поверхностной подвижностью бутана не активны. Было найдено, что активны только такие катализаторы, на которых существует промежуточная степень подвижности адсорбированного бутана.

#### 4-3.5. ПРОБЛЕМА СЕЛЕКТИВНОСТИ

Выше селективность катализатора окисления была определена как его наиболее важная характеристика, но селективность катализатора окислительного аммонолиза все еще не нашла объяснения. В поисках объяснения селективности следует заметить, что, когда олефин взаимодействует с анионом кислорода на поверхности катализатора, он образует продукты, которые обычно более легко окисляются, чем исходный реагент.

Например, акролеин в присутствии большинства катализаторов

окисляется быстрее, чем пропилен. В присутствии катализатора окислительного аммонолиза акролеин образуется на поверхности, где он окружен ионами кислорода, иными, чем те, которые образуют его из пропилена. Почему же он не реагирует далее? В первую очередь приходит мысль, что в противоположность начальному предположению в его ближайшем окружении нет доступных ионов кислорода. Может случиться, например, что повторное окисление катализатора будет относительно медленное, так что поверхность в ходе реакции в значительной степени уменьшается.

Каллахан и Грасселли [54] проверили эту возможность и пришли к заключению, что она вполне вероятна для таких катализаторов, как оксид меди, для которых повторное окисление протекает медленно по сравнению с восстановлением. Это предположение согласуется с кинетикой окисления, катализируемого оксидом меди, — первый порядок по кислороду и нулевой по пропилену [55]. Оно также согласуется с наблюдением, что этот катализатор в полностью окисленном состоянии приводит к полному стораению, тогда как частично восстановленный катализатор селективен.

Однако для большинства катализаторов окислительного аммонолиза кинетика другая — нулевой порядок по кислороду и первый по углеводороду. Кроме того, катализаторы в полностью окисленном состоянии селективны в окислительном аммонолизе. Каллахан и Грасселли объяснили селективность, предложив механизм изоляции центра. Сущность его заключается в том, что анионы кислорода на поверхности распадаются на две различные группы: меньшую, состоящую из слабо связанного кислорода, и большую, состоящую из прочно связанного кислорода, который нелегко доступен для окисления углеводородов.

Можно сделать еще шаг вперед, следуя аналогии с вакер-реакцией, и предположить, что однажды восстановленные активные центры могут быть снова заполнены путем диффузии кислорода от центров, не обладающих каталитической активностью. Повторное окисление тогда может происходить в положениях, полученных из неактивных кислородных центров.

Существуют экспериментальные данные, подтверждающие идею "островов активного кислорода в море неактивного кислорода". Доказательством служат наблюдения Матсууры, показавшего, что А-центры существуют только в низких концентрациях и служат адсорбционными центрами для таких соединений, как бутадии и акролеин, которые являются ингибиторами реакции.

Слайт и сотр. [56, 57] нашли, что дефектные шеелитовые структуры, содержащие  $Bi^{3+}$  и вакантные катионные центры, — активные и селективные катализаторы окислительного аммонолиза, хотя определенная шеелитовая матрица почти инертна. Дефектные структуры могут служить причиной различия свойств кислородных анио-

нов, и по этой причине дефектные шеелитовые структуры заслуживают более широкого обсуждения, даже если не найдут применения в промышленном масштабе.

Минерал шеелит  $\text{CaWO}_4$  имеет структуру, типичную для ряда соединений (таких, как  $\text{PbMoO}_4$ ), отвечающих составу  $\text{AMoO}_4$ , где А — двухвалентный катион в окружении восьми кислородных анионов и М — тетраэдрически координированный катион высокой валентности (такой, как  $\text{Mo}^{6+}$  или  $\text{W}^{6+}$ ). Каждый А-катион окружают восемь  $\text{MO}_4$ -групп, причем каждый кислород, непосредственно связанный с А, принадлежит разным  $\text{MO}_4$ -группам. Двухвалентные катионы А могут быть замещены трехвалентными катионами с образованием  $\text{A}_2^{3+} \square \frac{1}{2} (\text{MO}_4)$ , где  $\square$  — катионная вакансия; альтернативно два иона  $\text{A}^{2+}$  могут быть замещены одним трехвалентным и одним одновалентным катионами с образованием  $\text{A}_2^{3+} \text{A}^+ \frac{1}{2} (\text{MO}_4)$ , но это замещение происходит только в ограниченной степени. Шеелитовая структура, следовательно, содержит дефекты, которые не упорядочены, а распределены случайным образом. Приведем примеры:  $\text{A}^{3+} = \text{Bi}^{3+}$  и  $\text{A}^{3+} + \text{A}^+ = \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+$ .

Каталитическое поведение шеелитов в окислительном аммоно-

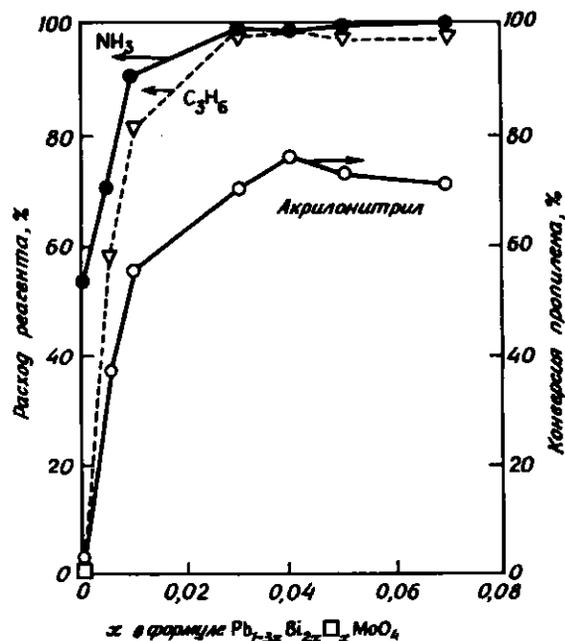


Рис. 4-14. Окислительный аммонолиз  $\text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$  на  $\text{PbMoO}_4$ , промотированном  $\text{Bi}^{3+}$  [57]. [Copyright by Academic Press.]

лизе как функция состава представлена для  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\square_{x/2}(\text{MoO}_4)$  на рис. 4-14. Активность и селективность резко уменьшаются с x. Катализатор  $\text{Na}_x\text{Bi}_{2-x}(\text{MoO}_4)$  оказался малоактивным, и было сделано заключение, что активность в окислительном аммонолизе связана с одновременным присутствием ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и катионной вакансии. Катализаторы с дефектами такого типа легко восстанавливаются и повторно окисляются. По-видимому, кислородные анионы, соединенные с катионными вакансиями, менее прочно связаны, чем другие, и легко удаляются восстановлением. Присутствие ионов  $\text{Bi}^{3+}$  кажется необходимым для окислительной стадии на поверхности. Если предположить, что поверхностные слои имеют те же дефекты, что и в объеме, то из структуры ясно, что на поверхности имеется несколько активных кислородов в "море" менее активных.

#### 4-3.6. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ. УПРОЩЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

На фоне предшествующей косвенной информации, дополненной недавними результатами работ по введению кислорода в твердый катализатор, можно сформулировать картину механизма реакции окислительного аммонолиза. Как упоминалось ранее, эксперименты Кеулкса и сотр. [27], Врэгга и сотр. [36] показали, что никакого обмена  $^{18}\text{O}_2$  с  $^{16}\text{O}$  из объема катализатора в отсутствие реакции не происходит. Однако, когда  $^{18}\text{O}_2$  взаимодействовал с пропиленом в присутствии  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3^{16}\text{O}_6$  или  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3^{16}\text{O}_{12}$ ,  $^{18}\text{O}$  постепенно включался в продукт (рис. 4-15). После того как катализатор восстановлен,  $^{18}\text{O}$  может входить в его структуру. Однако, как видно из рисунка, немедленного обмена  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в продукте не происходит, как следовало бы ожидать, если бы весь реакционный процесс ограничивался поверхностными слоями. По-видимому, необходимым условием для появления  $^{18}\text{O}$  в продукте в заметных количествах является существенный обмен кислорода в объеме. Кеулкс и сотр. [27] пришли к выводу, что скорость каталитической реакции определяется скоростью диффузии  $^{18}\text{O}$  в объем, что хорошо согласуется с результатами Ланкхузена и сотр. [47].

Следует заметить, что подробное постепенное введение  $^{18}\text{O}$  наблюдается не только в акролеине, но и в  $\text{CO}_2$ , образующемся в малых количествах. Селективное окисление и полное сгорание, очевидно, происходят на одних и тех же центрах.

Отсубо и сотр. [58] приготовили  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3$  с концентрацией  $^{18}\text{O}$  в молибденовых слоях или в слоях  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Их результаты указывают на то, что пропилен окисляется слоями  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , тогда как миграция в объеме происходит из слоев  $\text{MoO}_2$ . Миграция ионов кислорода образует анионные вакансии в слоях  $\text{MoO}_2$ , которые могут в таком случае служить адсорбционными центрами для окисления.

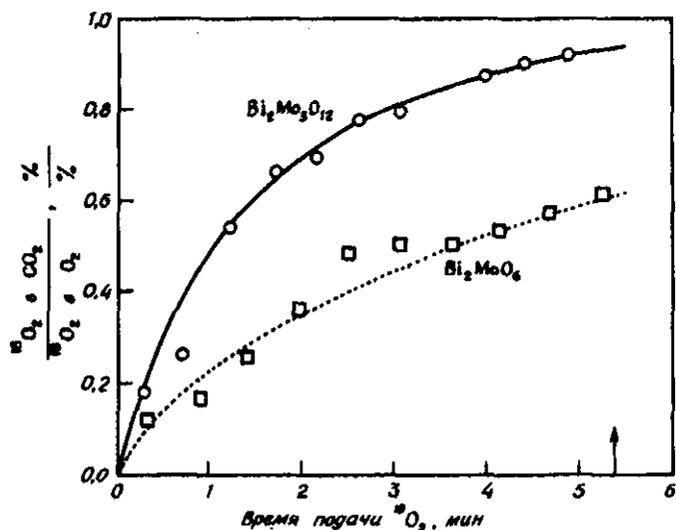
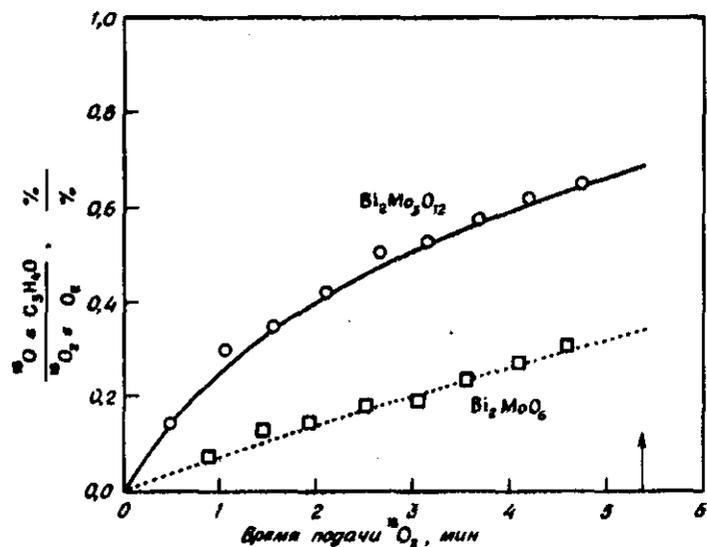


Рис. 4-15. Содержание  $^{18}\text{O}$  в продуктах реакции  $^{18}\text{O}_2$  с пропиленом на молибдате висмута при  $430^\circ\text{C}$  в зависимости от времени. В момент, отмеченный стрелкой на оси абсцисс, подача  $^{18}\text{O}$  была прекращена [27a]. [Copyright by the Chemical Society (London).]

Природа действительного центра, на котором начинается окисление, все еще не ясна. Механизм окисления Матсууры [50] основан на его исследованиях по адсорбции и представлен на рис. 4-16. Реакционные стадии включают миграцию углеводородного интермедиата от В-центра (Mo) к А-центру (Bi) и снова к В-центру. Происходит ступенчатая диссоциация водородов на В-центрах и введение O (или NH, если присутствует  $\text{NH}_3$ ) на А-центре.

Модель, представленная Хабером и Гржебовской [59], предлагает другую интерпретацию. Считается, что образование аллильного соединения происходит непосредственно на  $5d$ -катионе с диссоциацией второго N-атома, требующего В-центра (вакансия на Mo в случае молибдата висмута). Эта модель объясняет, почему образование аллильного соединения происходит также на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (катализаторе димеризации), тогда как образование акролеина имеет место только на комбинациях Bi-Mo.

Слайт [56], также Линн и Слайт [56a] предложили модель, родственную представленной выше, но включающую некоторые особенности, которые заслуживают особого внимания. Она представлена на рис. 4-17 для окисления пропилена в акролеин. Предполагается, что пропилен адсорбируется на группе  $\text{MoO}_4^{2-}$ , связанной с Bi-катионной вакансией, приводя к образованию аллильного интермедиата и передаче протона соседней и эквивалентной группе  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Затем аллильная группа передает второй протон этой

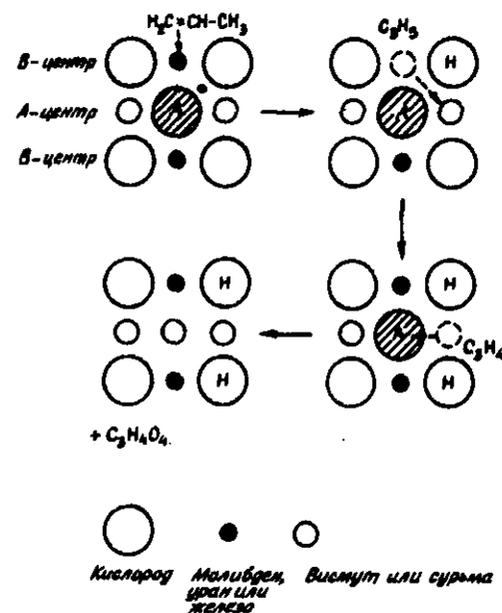


Рис. 4-16a. Механизм окисления пропилена в акролеин на катализаторе окислительного аммонолиза, предложенный Матсуурой.

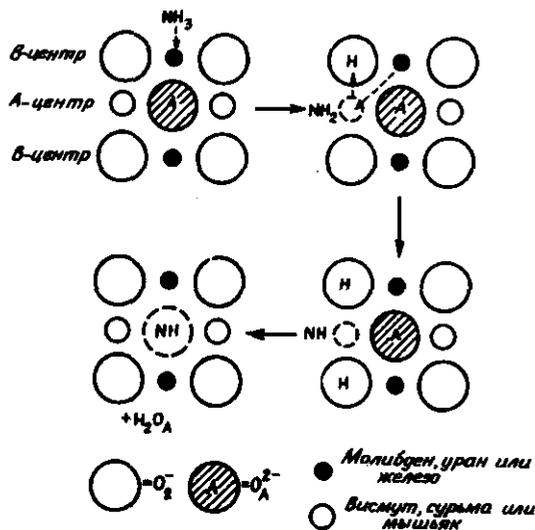


Рис. 4-166. Механизм диссоциации аммиака на катализаторе окислительного аммонолиза согласно Матсууре. NH-группа может реагировать далее с акрилонитрилом, давая акрилонитрил.

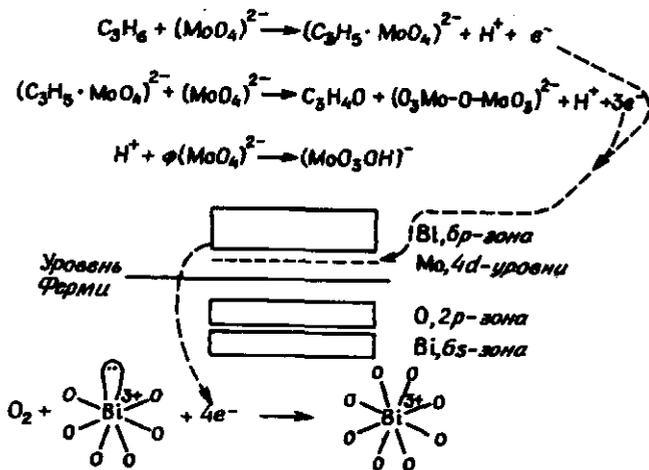
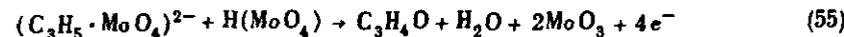
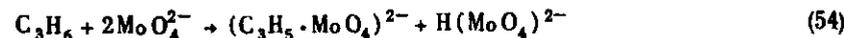


Рис. 4-177. Редокс-механизм селективного окисления пропилена на дефектах шепитов [56a].

группе, десорбируется с поверхности в виде акролеина и превращает первую группу  $MoO_4^{2-}$  в  $MoO_3$ ; вторая группа отщепляет  $H_2O$  и также остается с одним недостающим кислородом:



Электроны передаются на перекрывающуюся систему свободной  $6p$ -зоны проводимости  $Bi$  и  $4d$ -уровней  $Mo$ . Затем, они подаются входящей молекуле кислорода. Удаление двух кислородов решетки, связанных с  $Mo$ , понижает кислородное окружение иона  $Bi^{3+}$  от восьми до шести; молекула  $O_2$ , забирая четыре электрона зоны проводимости с образованием двух ионов  $O^{2-}$ , заполняет две анионные вакансии и восстанавливает конфигурацию  $MoO_4$  и окружение  $Bi^{3+}$ .

Модель сходна со схемой Матсууры в том, что первая атака происходит на молибденовом центре. Однако миграция кислорода идет от  $Bi$  к  $Mo$ , и в этом сходство с моделью Кеуликса. В связи с этим необходимо отметить, что кинетика окисления на отравленном  $PbMoO_4$  значительно отличается от кинетики на молибдатах висмута, так как существует заметная зависимость скорости от парциального давления кислорода и кажущаяся энергия активации составляет 30 – 35 ккал/моль. Адсорбция и миграция кислорода, очевидно, более затруднены, чем на молибдатах висмута.

#### 4-3.7. СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНИЛИЗА

Так как подробная интерпретация механизма реакции окислительного аммонолиза требует рассмотрения структуры поверхности катализатора, то в следующем разделе обсуждаются структуры урано-сурьмяных и висмутмолибдатных катализаторов. Урано-сурьмяные катализаторы применялись в промышленности, а интерпретацию структуры катализатора и механизм реакции предложили Грасселли и сотр. Более старые висмутмолибдатные катализаторы окислительного аммонолиза, первыми нашедшие промышленное применение, тщательно исследовались в нескольких лабораториях. Несмотря на то что эти катализаторы давно устарели, они достаточно похожи на современные. Это сходство служит основой для интерпретации поведения современных контактов.

Промышленными катализаторами окислительного аммонолиза являются сложные комбинации, состоящие из 1) бинарной системы оксидов, образующих действующий катализатор, 2) силикагеля в качестве носителя и 3) соединений, таких, как  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  и  $TeO_2$ , добавляемых в малых количествах. Структурные исследования, описанные в литературе, сконцентрированы на простых

нанесенных двойных оксидах, которые, несомненно, похожи по своему каталитическому поведению на более сложные нанесенные оксиды. Эти структурные исследования привели к запутанным фазовым диаграммам, изоляции индивидуальных фаз и, где возможно, определению их структуры из экспериментов с монокристаллами. Это обеспечило значительное понимание действия таких катализаторов, как молибдаты висмута и  $USb_3O_{10}$ , но обычно используемые катализаторы гораздо сложнее, чем эти двойные соединения.

Катализаторы, как правило, готовят осаждением из раствора. Они получают в виде порошков, дающих рентгенограммы, сходные с диаграммами монокристаллов. Однако рентгеновские полосы обычно шире, чем для монокристаллов, или из-за малых размеров кристаллов, или из-за присутствия дефектов. Поскольку дефекты могут играть важную роль в каталитическом действии, важно знать их структуру, количество и условия, в которых они находятся. В частности, поверхности катализаторов могут действовать как дефекты, и потому важно знание симметрии и состава поверхности.

#### 4-3.7.1. Катализатор $UO_3-Sb_2O_4$

Промышленный катализатор окислительного аммонолиза содержит  $USb_{4,6}O_{13,2}$  на  $SiO_2$  в соотношении 60:40 по массе [42]. Грасселли и сотр. [60] сообщили о существовании в этом катализаторе бинарных оксидов U и Sb. В более поздних работах Грасселли и Суреш [13] и Эйкен и Слайт [60a] установили их состав:  $USbO_5$  и  $USb_3O_{10}$ .

Кристаллические структуры этих соединений родственны структуре  $UO_3$ . Главный структурный элемент — ионы  $U^{6+}$  в окружении 8 ионов  $O^{2-}$ , как показано на рис. 4-18. Восемь ионов  $O^{2-}$  образуют две группы: I) линейную группу  $O_I-U-O_I$  и II) группу из шести  $O_{II}$ , образующих искаженный октаэдр с осью  $O_I-U-O_I$ , параллельной одной из  $c_3$ -осей. (Ось  $c_3$  перпендикулярна плоскости рисунка.)

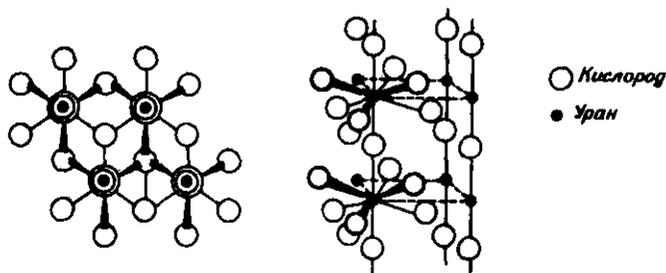
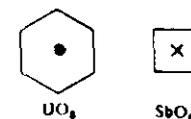


Рис. 4-18. Структура  $UO_3$  [61].

Модификации структуры  $UO_3$  происходят в результате нескольких способов, которые приводят к распределению кислорода между многоугольниками  $UO_6$ . Однородная область существует в интервале составов от  $U_2O_5$  до  $UO_3$ , где различные структуры непрерывно переходят из одной в другую [61]. При понижении содержания кислорода до состава  $UO_2$  образуется другое восьмикратное окружение, сходное с окружением  $CaF_2$ .

Известны структуры оксидов сурьмы  $Sb_2O_3$  и  $Sb_2O_4$ , а  $Sb_2O_5$  — нет;  $Sb_2O_4$  имеет структуру рутила, т.е.  $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ , с обоими катионами сурьмы в октаэдрическом окружении. Существуют по крайней мере две формы  $Sb_2O_3$ . В высокотемпературной кубической форме (сенармонтит) существуют индивидуальные молекулы  $Sb_4O_6$ , подобные молекулам в газовой фазе. Они имеют четыре катиона по углам тетраэдра, причем каждый угол тетраэдра связан мостиком через ион кислорода. Низкотемпературная форма (валентицит) является двойной цепочечной структурой, в которой цепи  $(SbO)_n$  связаны через O между двумя катионами Sb из двух цепей.

Если  $UO_3$  и  $Sb_2O_4$  представить в виде многоугольников в направлении, перпендикулярном осям  $U_1-O-U_1$ , то структуры  $UO_3$ ,  $USbO_5$  и  $USb_3O_{10}$  можно изобразить приблизительно следующим образом:



Тогда структуры кристаллов  $UO_3$ ,  $USbO_5$  и  $USb_3O_{10}$  можно представить так, как показано на рис. 4-19.

Положения катионов в  $USb_3O_{10}$  в проекции, перпендикулярной вышеупомянутой оси, показаны на рис. 4-20. Полная элементарная ячейка для  $USb_3O_{10}$  дана на рис. 4-21. Элементарная ячейка включает восемь формульных единиц  $USb_3O_{10}$ , причем каждая содержит один тип урана, два типа сурьмы и четыре типа кислорода. Структура состоит из слоев; со слоями, содержащими тяжелые атомы и кислород, перемежаются слои, содержащие только кислород.

Из этих соединений только  $USb_3O_{10}$  — активный и селективный катализатор окисления;  $Sb_2O_4$  инертен, а  $USbO_5$  и  $UO_3$  катализируют

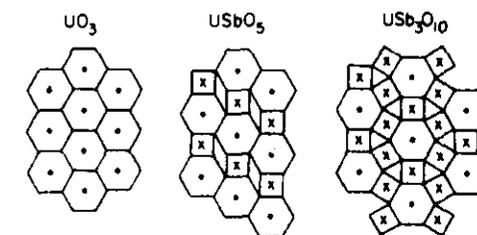


Рис. 4-19. Структуры  $UO_3$ ,  $USbO_5$  и  $USb_3O_{10}$ .

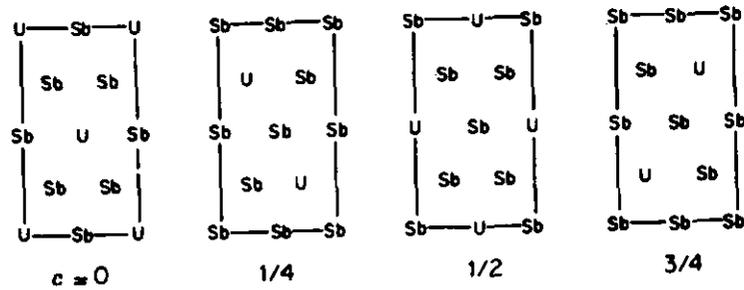


Рис. 4-20. Расположение катионов в  $USb_3O_{10}$  [13]. [Copyright by Academic Press.]

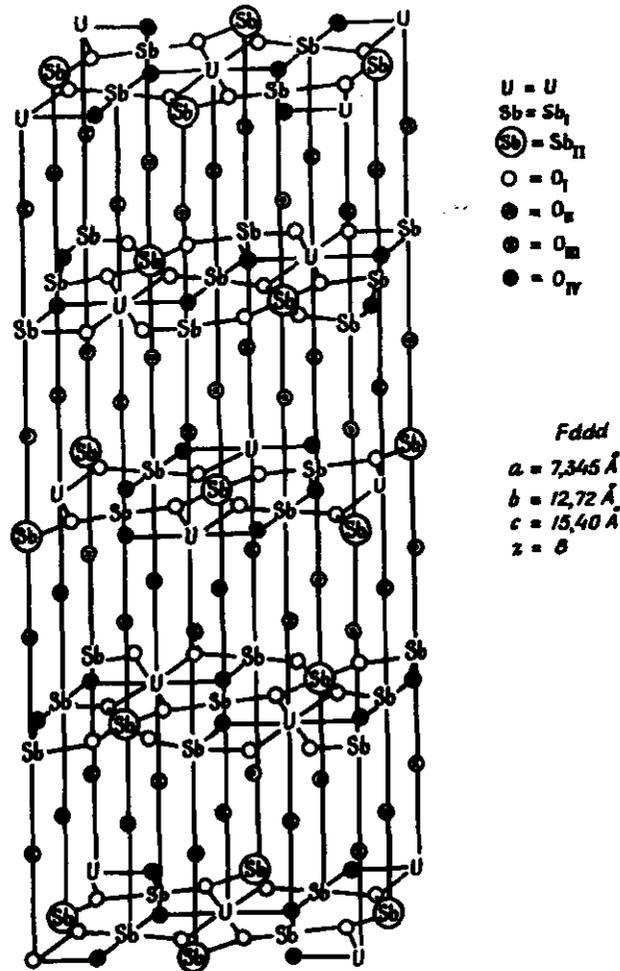


Рис. 4-21. Элементарная ячейка фазы  $USb_3O_{10}$  в катализаторе U – Sb окислительно-го аммонолиза [13]. [Copyright by Academic Press.]

полное сгорание, как было показано Саймонсом и сотр. [62] для окисления бутена. Грасселли и Суреш [13] приготовили  $USbO_5$  с небольшим количеством избыточного  $Sb_2O_3$  пропиткой в присутствии азотной кислоты. Образовавшийся катализатор имел состав  $USb_{1,036}O_{5,09}$ , что вполне достаточно для образования трех мономеров  $USb_3O_{10}$  на  $USbO_5$ . Короткие периоды прокаливания обеспечили достаточно селективный катализатор, но после более длительных времен прокаливания катализатор становился значительно менее селективным, вероятно, из-за диффузии поверхностных компонентов в объем. Эти результаты подтверждают определяющую роль  $USb_3O_{10}$  в действующем катализаторе.

Грасселли и Суреш также предварительно восстанавливали катализатор пропаном,  $NH_3$  или  $H_2$ , которые удаляли кислород. Удаление до 6,5% решеточного кислорода (что соответствует восстановлению  $USb_3O_{10}$  до  $USb_3O_{9,5}$ ) не приводило к изменению каталитической активности, и катализатор легко вновь окислялся. Однако более высокие степени восстановления приводили к уменьшению активности, которое сопровождалось понижением селективности неполного окисления в акролеин. Грасселли и Суреш заключили из этих результатов, что существуют два типа решеточных кислорода – один, участвующий в быстром и селективном окислении пропилена, и другой, соответствующий в тысячу раз меньшей активности и дающий  $CO_2$  и  $CO$ . На основании кристаллографических данных Грасселли и Суреш предположили, что наиболее активен кислород  $O_{IV}$ , а менее активен  $O_I$  (рис. 4-21).

Дальнейшую информацию о поверхностных структурах можно вывести из приведенных выше данных Матсууры по адсорбционному равновесию. Для  $USb_3O_{10}$  Матсуура [52] наблюдал А-центры (способные к сильной активированной адсорбции бутадиена и  $NH_3$  в объемном отношении 1:2) и В-центры (отличающиеся слабой, быстрой адсорбцией бутена, бутадиена и т.д.). Ранее отмечалось, что отношение В-центров к А-центрам равно 2. Плотность А-центров на  $USb_3O_{10}$ , как подсчитано из данных по адсорбции бутадиена, даже меньше, чем на  $Bi_2MoO_6$ , соответствуя одному центру на  $1800 \text{ \AA}^2$ .

$UO_3$ ,  $USbO_5$  и  $Sb_2O_4$  совершенно различны по своим адсорбционным характеристикам. В опытах с  $Sb_2O_4$  адсорбция практически не наблюдалась, в то время как для  $UO_3$  и  $USbO_5$  было найдено, что каждая молекула адсорбируется почти необратимо. Например, бутен-1, который был слабо и обратимо связан с поверхностью  $USb_3O_{10}$ , сильно и необратимо адсорбировался на  $UO_3$  и  $USbO_5$  и мог быть удален с поверхности только при высоких температурах, когда он превращался в  $CO_2 + H_2O$ . Данные по адсорбции приведены в табл. 4-3.

Эти результаты и их обсуждение убеждают в том, что адсорбция

Таблица 4-3. Адсорбция бутена-1 на оксидах урана и сурьмы [52]

Адсорбент	Тип адсорбции	Площадь поверхности, приходящаяся на адсорбированную молекулу, Å <sup>2</sup>	Площадь поверхности, приходящаяся на удаленный кислород, Å <sup>2</sup>
UO <sub>3</sub>	Сильная, необратимая	230	19
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Сильная, необратимая	220	19
USbO <sub>5</sub>	Сильная, необратимая	400	41
USb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Слабая, обратимая, диссоциированная (В-центры)	800	Кислород не удался

бутена происходит на анионной вакансии, связанной с катионом U. Адсорбция слабая и обратимая, если эти вакансии изолированы (предполагается для USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>), становится сильной и необратимой, когда образуются пары вакансий (это следует ожидать на UO<sub>3</sub> и USbO<sub>5</sub>). Так как В-центры отличаются от А-центров на USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и так как А-центры, как предполагается, ответственны за селективное окисление, то последние можно отнести к поверхностным атомам кислорода, связанным с Sb, а не с U.

#### 4-3.7.2. Механизмы реакций на USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Механизмы превращения пропилена в акролеин и акрилонитрил на катализаторе USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> были предложены Грасселли и Сурешом [13] (рис. 4-22). Предполагается, что дегидратация молекулы, показанная в левом верхнем углу, формирует поверхностную структуру, связывающую ионы U<sup>5+</sup> через кислородные анионы с Sb<sup>5+</sup>. Эта структура может преобразоваться с образованием анионной вакансии над ионом Sb<sup>5+</sup> и аниона кислорода на U<sup>5+</sup>. Тогда образование аллила должно происходить на Sb<sup>5+</sup> с присоединением первого атома водорода к кислороду на U. После перехода электрона водород присоединяется к аниону, общему для U и Sb. Затем H<sub>2</sub>O диссоциирует, оставляя анионную вакансию, находящуюся в U-O-Sb-положении. Эта вакансия может быть снова заполнена либо путем перехода O (что ведет к образованию акролеина), либо с помощью NH из NH<sub>3</sub> и перехода N (что приводит к образованию акрилонитрила). Оставшийся C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> может непосредственно реагировать с перенесенным кислородом с образованием акролеина. Обра-

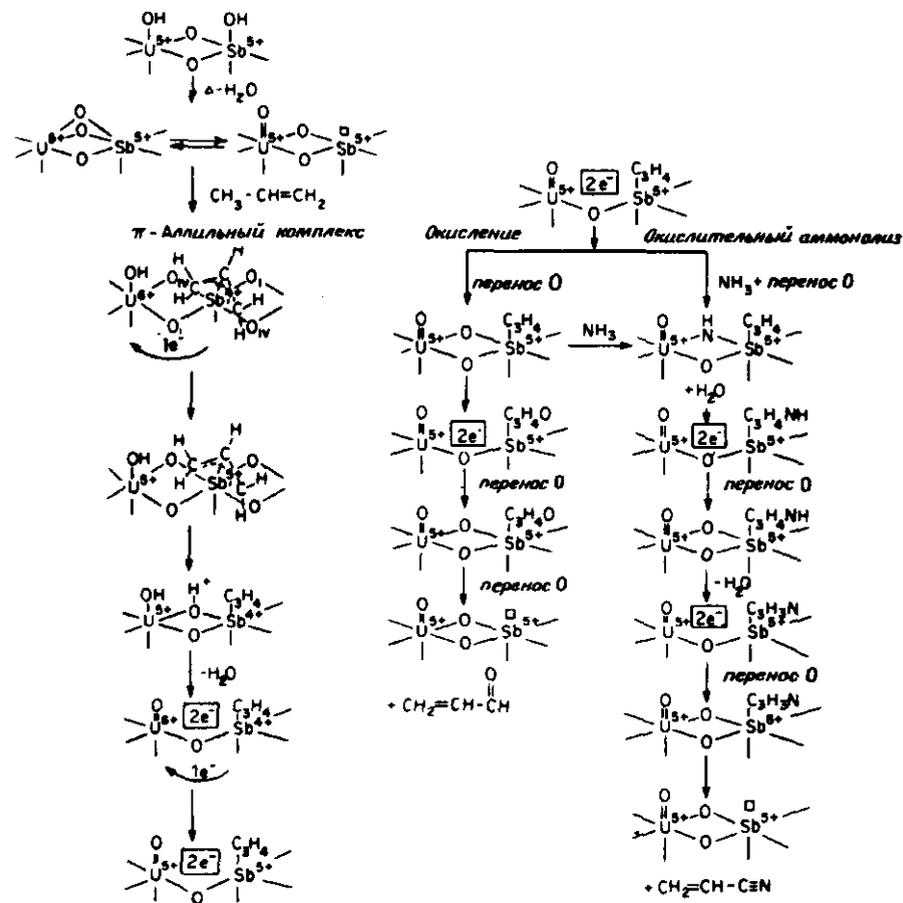


Рис. 4-22. Предполагаемый механизм окисления и окислительного аммонолиза в присутствии USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [13]. [Copyright by Academic Press.]

зование акрилонитрила требует подачи NH к C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> с последующими переходами O к анионной вакансии, диссоциацией H<sub>2</sub>O для образования C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N, еще одним переходом O и, наконец, диссоциацией полученного акрилонитрила. Грасселли и Суреш не приводят сообщений о том, как O<sub>2</sub> включается в решетку катализатора, из которой он затем переходит к каталитическому центру.

Наиболее важные детали предложенного механизма заключены в предположении существования π-аллильной связи с ионом Sb и ее превращения в высоководорододефицитную частицу C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, которая может быть винилкарбеном CH<sub>2</sub>=CH-C<sup>-</sup>. Предполагается, что

карбен также связан с ионом  $Sb$ , по которому происходит присоединение атома  $O$  (путем переноса  $O$ ) или группы  $NH$ .

Настоящая интерпретация механизма реакции имеет большое сходство с механизмом Матсууры, а механизм Грасселли — Суреша более близок механизму Хабера и Гржибовской.

#### 4-3.7.3. Катализаторы $FeSbO_4$

Катализатор  $FeSbO_4$  применялся в промышленности Японии для окислительного аммонолиза [63 — 66]. Его состав отвечает формуле  $Fe_{10}Sb_{25}Si_{50}$ , а активными компонентами являются  $FeSbO_4$ ,  $Sb_2O_4$  и  $SiO_2$ . Добавляются промотирующие компоненты, такие, как  $W$  (по-видимому, облегчает повторное окисление),  $Te$  (обеспечивает лучшую активность) и  $P$ . Оказывается, что свойства промышленного катализатора сходны со свойствами катализатора  $U—Sb$ .

Катализатор содержит  $Fe$  и  $Sb$  и позволяет применить спектроскопию Мессбауэра для изучения взаимосвязи между объемной структурой и каталитической активностью. Скалкина и сопр. [67] изучали спектры Мессбауэра серии катализаторов, содержащих октаэдрический  $Fe^{3+}$ . Было обнаружено, что важным параметром является квадрупольное смещение ( $QS$ ). Малое  $QS$  указывает на активные, но не селективные катализаторы. Увеличение  $QS$  соответствует уменьшению активности для полного окисления и увеличению активности в образовании акрилонитрила. Дальнейшее увеличение  $QS$  соответствовало утрате активности.

Матсуура [53] обнаружил, что теплоты адсорбции бутена на  $V$ -центрах уменьшаются в том же направлении с увеличением  $QS$ ; это соответствует перемещению на графике рис. 4-13 катализаторов из верхнего правого угла в левый нижний. Ожидается, что параметр  $QS$  увеличивается с ростом десорбции кислорода, окружающего катод в объеме. Корреляция свойств в объеме и на поверхности, установленная в опытах по адсорбции и катализу, по крайней мере для этого примера, подтверждает предположение о том, что поверхностные структуры имеют некоторое отношение к объемным.

Кригсман и сопр. [67a] исследовали мессбауэровские спектры как  $^{57}Fe$ -, так и  $^{121}Sb$ -катализаторов  $Fe_2O_3—Sb_2O_3$  наряду с их активностью в синтезе акрилонитрила. Максимальный выход акрилонитрила наблюдался при квадрупольном расщеплении  $0,83$  мм/с, указывая на необходимость искаженной решетки или изменения силы связи  $M—O$ . Максимальная активность обнаружена при отношении  $Sb/Fe$ , равном 5. В хороших катализаторах должны присутствовать как  $Sb^{3+}$ , так и  $Fe^{2+}$ .

#### 4-3.7.4. Висмутмолибдатные катализаторы

Структура активных катализаторов. Первый катализатор, примененный для промышленного синтеза акрилонитрила из пропилена и  $NH_3$ , имел состав 50 масс. %  $Bi_2PMo_{12}O_{52}$  + 50 масс. %  $SiO_2$  [68, 69]. Этот катализатор, очевидно, активен и селективен благодаря некоторому соединению  $Bi_2O_3$  и  $MoO_3$ , поскольку  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$  и их смеси обеспечивают каталитические свойства, сильно отличающиеся от свойств промышленного катализатора, который использовался фирмой Sohio. Так как окислительное дегидрирование бутена-1 с образованием бутадиена служит удобной и простой модельной реакцией, с помощью этой реакции было многое сделано для определения каталитически активного компонента катализатора. Было обнаружено, что существует интервал атомных соотношений  $Bi/Mo$  2:1 — 2:3, отличающийся высокой активностью наряду с хорошей селективностью [48]. В этом интервале были найдены три соединения. Одно из них существует в двух модификациях:

	Соединение	Литература
$Bi_2Mo_3O_{12}$	( $\alpha$ , 2:3)	48, 71, 72
$Bi_2Mo_2O_9$	( $\beta$ , 1:1, фаза Эрмана)	70, 71
$Bi_2MoO_6$	[две модификации, 2:1, $\gamma$ (коэклинит) и $\gamma'$ ]	70 — 73

$\alpha$ -фаза стабильна, ее температура плавления около  $700^\circ C$ .

$\beta$ -фаза инконгруэнтна и стабильна только приблизительно между  $550$  и  $670^\circ C$ . При температурах ниже  $550^\circ C$  она медленно разлагается на  $\alpha$  и  $\gamma$ , а при температурах выше  $670^\circ C$  она быстро разлагается на  $\alpha$  и  $\gamma'$ .  $Bi_2MoO_6$  существует в двух модификациях. Одна имеет сходную рентгенограмму с минералом коэклинитом; она метастабильна, и нагревание до температур выше  $660^\circ C$  приводит к необратимому переходу к  $\gamma'$ -фазе.

Катализаторы окисления получают соосаждением из смешанных растворов нитрата висмута и молибдата аммония. В зависимости от условий, таких, как отношение  $Bi/Mo$ , pH, температура и время взаимодействия, образуются осадки, которые после прокаливания при  $500^\circ C$  могут быть фазами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  или их смесями [74 — 77].  $\gamma'$ -фаза обычно не образуется.

Чтобы было легче разобраться в кристаллических структурах различных молибдатов, ознакомимся с симметрией кислородного окружения ионов  $Mo^{6+}$  и  $Bi^{3+}$ . Шестивалентный катион  $Mo$  существует в координации с кислородом, изменяющейся от 4 до 6. Эта координация соответствует тетраэдрическому, тригональному бипирамидальному или октаэдрическому окружению, часто в сильно искажен-

ной форме. В последовательности  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  преобладающая координация изменяется от чисто октаэдрической к чисто тетраэдрической;  $\text{MoO}_3$ , занимая промежуточное положение в этом ряду, принимает обе координации. В  $\text{MoO}_3$  искажение настолько сильно, что трудно решить, лучше ли описывается окружение как тетраэдрическое или как октаэдрическое. Кристаллическая структура почти одинаково представляется как бесконечными цепями тетраэдров, имеющих общие вершины, так и системой октаэдров (рис. 4-23). В последнем случае эти октаэдры образуют пластины, в которых ребро общее для двух соседних октаэдров, а вершина общая для двух других [78].

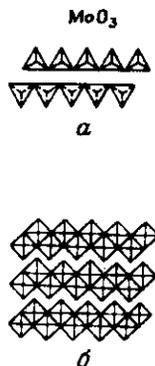


Рис. 4-23. Кристаллическая структура  $\text{MoO}_3$  [78]. а — бесконечные цепи тетраэдров с общими вершинами; б — слои, образованные из октаэдров, имеющих общие ребра с двумя соседними октаэдрами (в плоскости рисунка) и вершины с двумя другими (над и под плоскостью рисунка).

Общие ребра октаэдров обычны для оксидов  $\text{Mo}$ . Всегда присутствующее, но часто различное искажение октаэдра не означает, что имеется только один тип окружения, который можно интерпретировать различными путями. Для полиморфных соединений, таких, как  $\text{CoMoO}_4$  (к которому мы вернемся в гл. 5), отмечаются различные модификации, потому что полиэдры  $\text{MoO}$  или более близки к октаэдру (с общими гранями), или к тетраэдру.

Частичное восстановление  $\text{MoO}_3$  ведет к потере кислорода и образованию нестехиометрических соединений с общей формулой  $\text{Mo}_m\text{O}_{3m-1}$ . Некоторые из них — отдельные блоки октаэдров с общими вершинами, соединенные по ребрам с подобными же блоками (сдвинутые структуры). Они имеют общую формулу  $\text{Mo}_m\text{O}_{3m-1}$ ; изображение  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  дано на рис. 4-24. Другие содержат шести- и семикоординированные катионы металла, как в  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ , в котором октаэдр  $\text{Mo}_6\text{O}_6$  связан с пентагональными бипирамидами  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

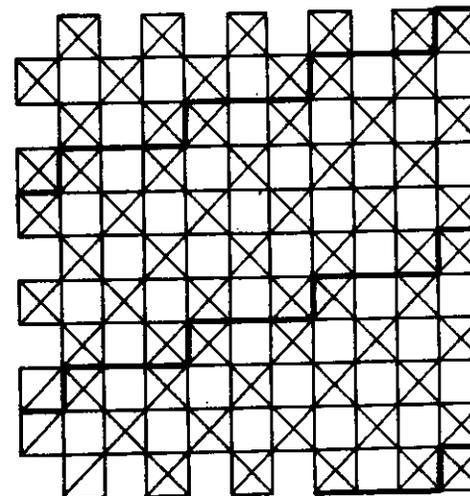


Рис. 4-24. Структура  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  (разрез структуры). Жирными линиями обозначены линии структуры, лежащие в плоскости рисунка [78]. [Copyright by Academic Press.]

Слои октаэдров связаны тетраэдрами. Структура  $\text{MoO}_2$  сходна со структурой рутила, но октаэдрическое окружение искажено из-за присутствия коротких расстояний  $\text{Mo}-\text{Mo}$ , указывающих на катион-катионную связь.

Таким образом, известно, что  $\text{Mo}^{6+}$  проявляет различные кислородные координации, ни одна из которых не представляется достаточно хорошо как тетраэдрическая или октаэдрическая. Кислородные полиэдры связаны различным образом, например общими вершинами или гранями. Решетки, содержащие оксид молибдена, имеют необычную способность к легкому восстановлению: потеря кислорода из решетки приводит не к разрушению, а к преобразованию ее, при котором она становится более просторной.

Кристаллохимия  $\text{Bi}^{3+}$  также сложна и не совсем ясна. Существуют по крайней мере два различных типа кислородного окружения. Один получен из кубического восьмикординатного окружения удаленном двух атомов кислорода в противоположных вершинах куба и поэтому представляет собой особый тип шестикординатного окружения (рис. 4-25, а). Другой обнаружен в таких соединениях, как  $\text{BiOCl}$ , в которых ионы  $\text{Bi}^{3+}$  связаны со слоями кислорода, с квадратным расположением кислородных атомов, причем ионы  $\text{Bi}^{3+}$  располагаются попеременно под или над центрами кислородных квадратов (рис. 4-25, б), таким образом образуя слои  $(\text{BiO})_n^+$ . Сходное расположение обнаружено в  $\text{SnO}$  или красном  $\text{PbO}$ , для которых слои нагромождены друг на друга (рис. 4-25, в). Каждый катион,

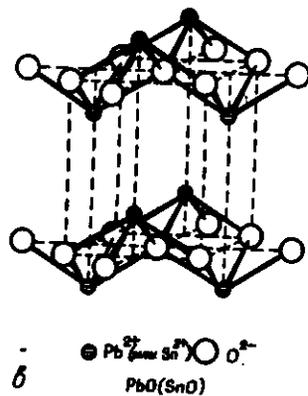
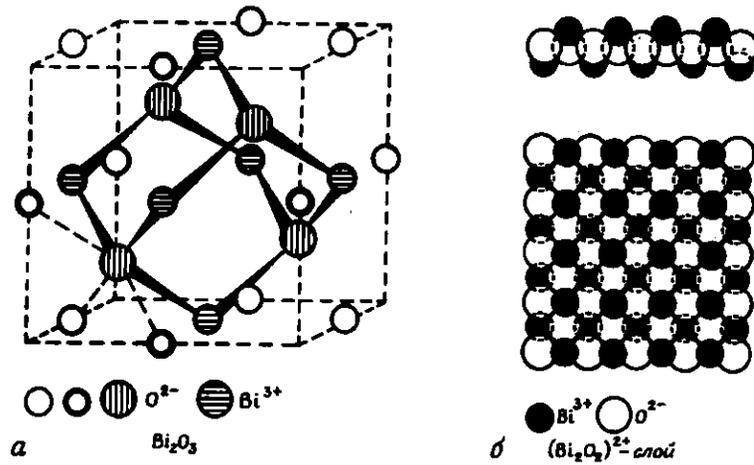


Рис. 4-25. Структура оксидов висмута и родственных соединений [81].

таким образом, находится в кубическом кислородном окружении, но смещен от центра к одной из граней.

Цеман [79] предложил структуру минерала коэлинита ( $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_6$ ), как представлено на рис. 4-26. Позднее она была разработана детально Ван-ден-Эльценом и Риком [80]. Модель Цемана — слоистая структура с перемежающимися слоями  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , как в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , и слоями, содержащими ионы  $\text{Mo}^{6+}$  в октаэдрическом окружении, причем октаэдры соединены вершинами в слоях и их вершины направлены к слоям  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . В этой модели кислород в слоях имеет квадратно-плоскостное расположение, но Цеман сообщил о сильном искажении квадратов. Ван-ден-Эльцен обнаружил, что слои некоторым образом направлены, и привел

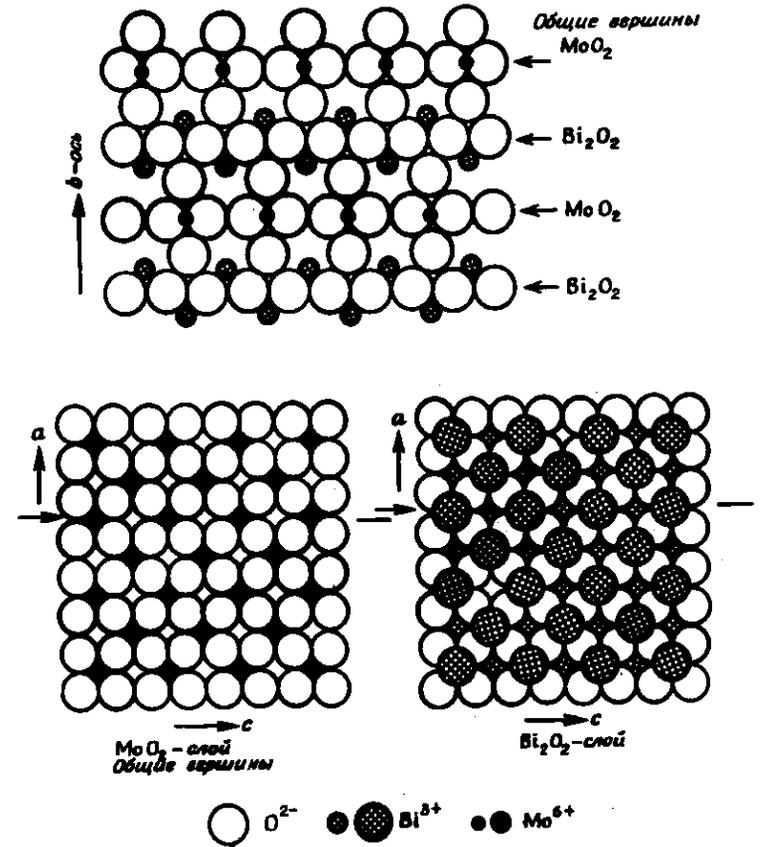


Рис. 4-26. Структура  $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_6$  (коэлинит) [79, 80].

следующие длины связей. В слоях два типа связей  $\text{Mo}-\text{O}$ ; две по 1,75 Å и две по 2,25 Å, и  $\text{MoO}$ -связи с атомами кислорода в вершинах октаэдра — 1,8 Å. Связи  $\text{Bi}-\text{O}$  в слоях также находятся в двух парах: две короче 2,3 Å и две более длинные; расстояние до атомов кислорода в вершинах  $\text{Mo}$ -октаэдра 2,3 и 2,7 Å. Структура, таким образом, промежуточная между структурой, имеющей  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  и двумерный  $\text{ReO}_3$ -тип связанных вершинами октаэдров  $\text{MoO}_6$ , с одной стороны, и структурой  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{MoO}_4)$  с несколько искаженными тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ , упорядоченными в бесконечный двумерный кластер, с другой стороны.

Блассе [73] предположил, что в  $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_6$  (высокотемпературной модификации) тетраэдры  $\text{MoO}_4$  разделены.

Структура  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  была выяснена Цезаром и сотр. [81]

и Ван-ден-Эльзеном и Риком [82]. Она может быть выведена из структуры шеелита (см. [56]). Чтобы прийти к структуре молибдата висмута, нужно заменить три катиона А двумя ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , оставив одну катионную вакансию. Катионные вакансии упорядочены, как показано на рис. 4-27, а. Более того, все ионы  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  теперь находятся в парах в двух разных расположениях (рис. 4-27, б). Тетраэдры  $\text{MoO}_4$  имеют две связи по 1,72 Å и две по 1,87 Å; образование пар происходит через пятый атом кислорода соседнего тетраэдра на расстоянии 2,2 Å. Каждый ион  $\text{Bi}^{3+}$  все же присутствует в восьмикратном окружении, причем все атомы кислорода общие с катионами Mo. Расстояния  $\text{Bi}-\text{O}$  далеки, однако, от эквивалентности, причем четыре из них имеют величину между 2,12 и 2,35 Å, а остальные четыре – между 2,60 и 2,93 Å.

Структура  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , представленная Ван-ден-Эльзеном и Риком [83], не достоверна, так как основана на рентгенограммах порошков, однако расположение тяжелых элементов определено

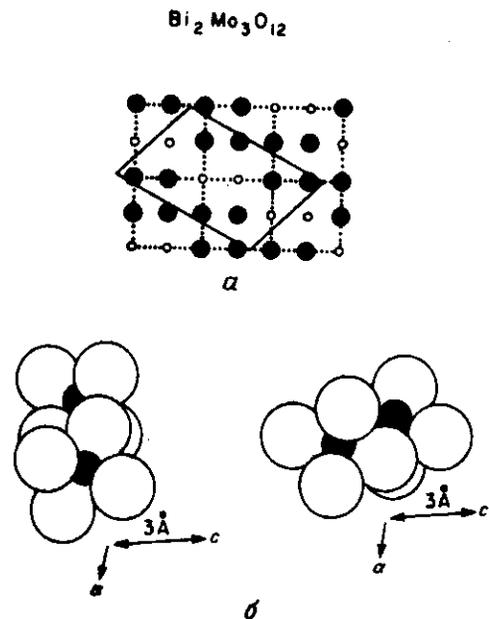


Рис. 4-27. Структура  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [82]. а – проекция в направлении оси Bi-центров. Большие темные кружки – занятые Bi-центры, маленькие светлые кружки – пустоты, пунктиром обозначена структура элементарной ячейки  $\text{CaWO}_4$ , сплошными линиями – элементарная ячейка  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; б – различные ориентации  $\text{Mo}_2\text{O}_9$  относительно оси а. Темные кружки – Mo, большие кружки – кислород. [Copyright by the International Union of Crystallography.]

достаточно хорошо. Структуру лучше всего представить себе из  $xz$ -плоскостей, в которых атомы кислорода и катионы перемежаются. Рис. 4-28, а показывает положения катионов в следующих одна за другой  $xz$ -плоскостях с их атомами кислорода над и под плоскостью, а рис. 4-28, б – показывает проекцию по оси у. Отличительной чертой этой структуры являются ряды атомов кислорода, которые связаны только с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . На два кислорода прихо-

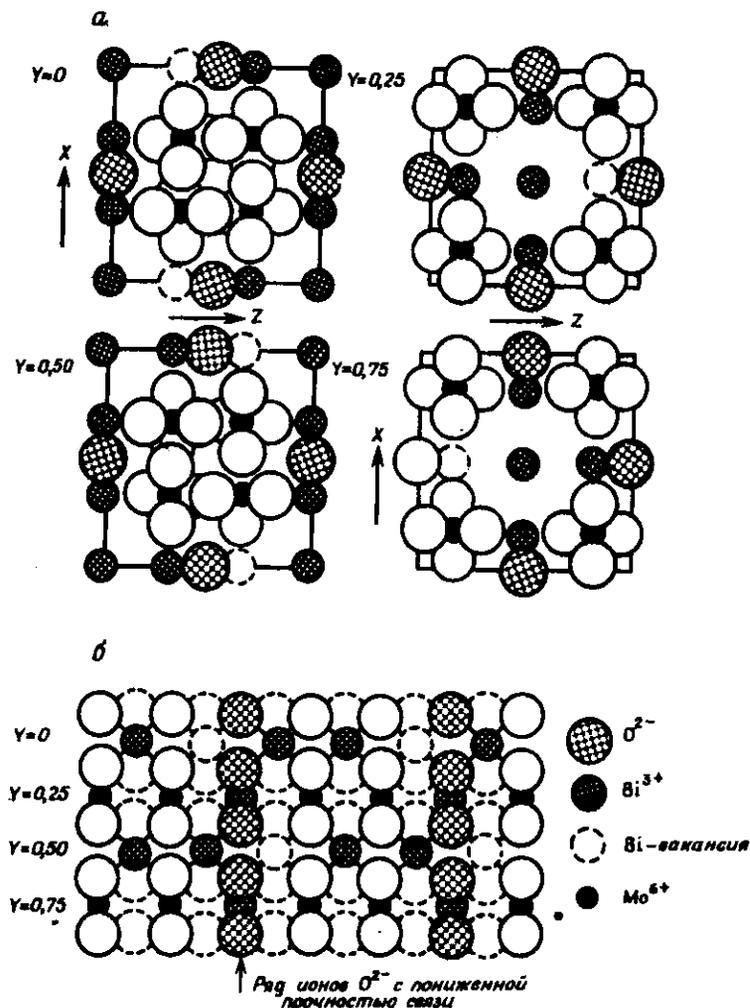
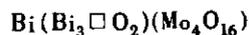


Рис. 4-28. Структура  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [83].

дятся четыре  $Vi$ -центра, но только три из них заполнены.

Соединение должно тогда описываться формулой



где  $\square$  – катионная вакансия, первый  $Vi$  связан только с  $(Mo_4 O_{16})$ , а катионы  $Vi$  (в скобках) соединены с кислородом, связанным с  $Vi$  (также в скобках) и с кислородом в  $(Mo_4 O_{16})$ .

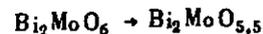
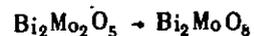
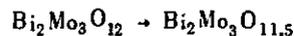
Изменения, происходящие при переходе структуры от  $Vi_2 Mo_6 O_6$  через  $Vi_2 Mo_2 O_9$  к  $Vi_2 Mo_3 O_{12}$ , проявляются, во-первых, в изменении координации  $Vi$ ; в богатом  $Vi$  соединении она главным образом представлена слоистой структурой  $Vi_2 O_2$ , тогда как в  $Vi_2 Mo_3 O_{12}$  – кубическое кислородное окружение со всеми атомами кислорода, общими для  $Vi$  и  $Mo$ . Второе проявление изменения отражается в степени кластерообразования полиэдров  $Mo-O$ , которое проходит от бесконечной двумерной структуры типа  $ReO_3$  через  $Mo_4 O_{16}$  к  $Mo_2 O_8$ . Третье проявление – постепенное образование свободных катионных центров, потенциально доступных для  $Vi$  (табл. 4-4).

Таблица 4-4. Структура молибдатов висмута

Формула	Число атомов кислорода, связанных только с висмутом (в формуле)	Число вакансий $Vi^{3+}$	Степень образования кластеров $Mo O_4$
$Vi_2 Mo_3 O_{12}$	–	1	2
$Vi_2 Mo_2 O_9$	1	1/2	4
$Vi_2 Mo O_6$	2	–	Не определена

Важный вопрос касается продуктов восстановления молибдатов висмута при взаимодействии с олефинами и/или  $NH_3$ . Едва ли есть какие-либо сомнения в том, что окисляющий агент для реакционных партнеров в окислительном аммонолизе – кислород из твердой фазы, и поэтому необходимо установить, что происходит с твердой фазой во время восстановления в отсутствие  $O_2$ .

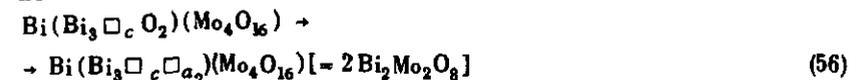
Восстановление олефинами происходит даже при относительно низких температурах ( $< 250^\circ C$ ), хотя скорость процесса низка. Восстановление аммиаком и особенно  $N_2$  или  $CO$  – более затрудненная реакция, требующая температур выше  $400^\circ C$ ;  $NH_3$  тогда превращается в  $N_2$ . Эйкан [22], Батист и сотр. [84–86] изучали процесс восстановления, и последние авторы показали, что восстановление олефинами при температурах ниже  $400^\circ C$  ведет к частичному восстановлению, например



При температурах выше  $400^\circ C$  восстановление становится гораздо более глубоким и обычно приводит к образованию  $Vi$  и  $MoO_2$ .

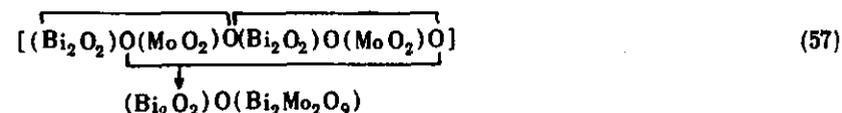
Повторное окисление (реокисление) частично восстановленных  $Vi_2 Mo O_6$  и  $Vi_2 Mo_2 O_5$  протекает быстро даже при температурах ниже  $200^\circ C$  [49, 50, 84–86]. Более сильно восстановленные системы (при температурах выше  $400^\circ C$ ) гораздо более трудно окисляемы и требуют температур, превышающих  $400^\circ C$ ; это положение также применимо к  $Vi_2 Mo_3 O_{12}$ , восстановленному при низких температурах. Кинетика повторного окисления также различна для двух случаев: для частично восстановленных систем реакция имеет нулевой порядок по парциальному давлению кислорода и  $f(\sqrt{x})$ -зависимость от времени, предполагающую диффузионное ограничение. Для более глубоко восстановленных систем реакция имеет первый порядок по парциальному давлению кислорода и по степени восстановления.

Состав продуктов частичного восстановления  $Vi_2 Mo_2 O_9$  можно объяснить путем удаления рядов кислорода, которые связаны только с  $Vi$ :



где  $\square_c$  и  $\square_a$  – катионные и анионные вакансии соответственно.

Составы частично восстановленных  $Vi_2 Mo O_6$  и  $Vi_2 Mo_3 O_{12}$  не так легко объяснить. Восстановление первого, вероятно, относится к дефектам структуры, так как спекание при  $600^\circ C$  делает его практически невозможным [50]. Такие дефекты могут возникнуть из-за следующих преобразований:



т.е. два  $Mo$ -слоя и один  $Vi_2 O_2$  с промежуточными кислородными слоями образуют  $Vi_2 Mo_2 O_9$ . Это фактически эпитаксиальное расположение  $Vi_2 O_3$  и  $Vi_2 Mo_2 O_9$ . Удаление одного кислорода из каждого  $Vi_2 Mo_2 O_9$  дает наблюдаемую стехиометрию:



Такое преобразование требует значительной подвижности катионов в решетке.

Так как восстановление  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и повторное окисление восстановленной структуры сравнительно медленны, обе реакции, вероятно, отличаются от описанных выше. Можно ожидать, что они отличаются из-за различных типов связывания атомов кислорода в решетке  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Наблюдаемую степень восстановления можно объяснить при условии, что восстановление  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  рассматривается как



и только одна из групп  $\text{Mo}_2\text{O}_8$ , предположительно связанная с двумя катионными вакансиями, может быть восстановлена, теряя при этом один кислород.

Таким образом, оказывается, что для молибдатов висмута возможны два типа подачи кислорода: специфичный для  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и специфичный для  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , и, вероятно, также для  $\text{Bi}_2\text{Mo}_6\text{O}_{16}$ .

**Каталитически-активный молибдат висмута.** Брэгг и сотр. [87] изучали окислительный аммонолиз и окисление пропилена при температурах около  $400^\circ\text{C}$  и давлениях около 1 мм рт.ст. Один катализатор (UBM4) имел отношение  $\text{Bi}/\text{Mo}$ , равное 3/4, и был идентичен промышленному катализатору, но в отличие от последнего не содержал P и  $\text{SiO}_2$ . Второй катализатор, имеющий состав  $\text{Bi}_2\text{Mo}_6\text{O}_{16}$ , был синтезирован путем смешения основного нитрата висмута и гидратированного  $\text{MoO}_3$  в воде [76, 77]. Было показано, что он активен и селективен в окислении бутена. Скорости на единицу площади поверхности и уравнения скорости для обоих катализаторов были сходными при  $400^\circ\text{C}$ , но селективность катализатора UBM4 была значительно ниже, чем у катализатора  $\text{Bi}_2\text{Mo}_6\text{O}_{16}$ . Окислительный аммонолиз на последнем протекал в два раза быстрее неполного окисления. Это предполагает, что адсорбированная молекула пропилена немедленно реагирует с поверхностными частицами, содержащими азот, а не реагирует первоначально с решеткой оксида с образованием аллильных или гидроксильных радикалов, как, очевидно, это происходит на UBM4. Было показано, что промежуточные окисленные азота маловероятно, и главное направление окислительного аммонолиза через образование акролеина на UBM4 также можно исключить.

Матсуура и сотр. [88] приготовили серию катализаторов с изменяющимся отношением  $\text{Bi}/\text{Mo}$  в интервале 2:3 – 2:1 и измерили их активность в окислении бутена в бутандиол. Некоторые из образцов также исследовали Ван-Оффелен и Саватский [89], которые использовали ЭСХА (электронную спектроскопию для химического анализа или рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию), а также Бронгерсма [90], который использовал рассеяние низкоэнергетичес-

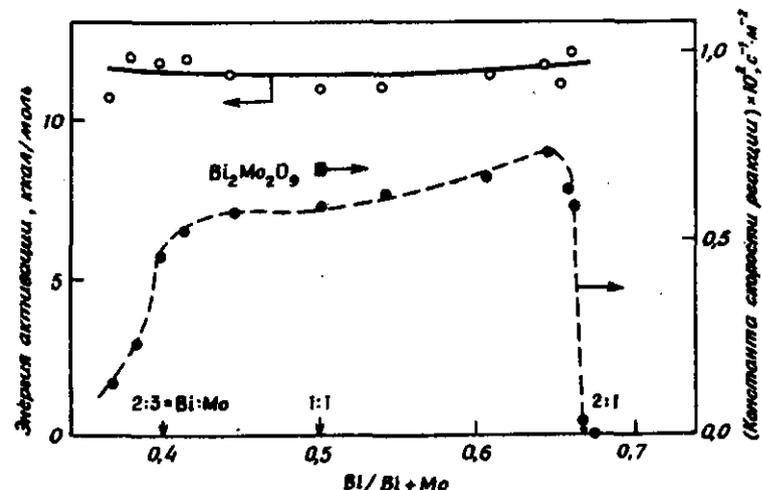


Рис. 4-29. Активность висмутмолибдатовых катализаторов в окислении бутена [88].

ких ионов. Было обнаружено, что все катализаторы селективны, но их активность сильно различается (рис. 4-29).

Резкое изменение активности при отношении  $\text{Bi}/\text{Mo} = 2:1$  изучалось подробно. Катализатор с отношением  $\text{Bi}/\text{Mo}$ , равным 2,04, оказался инертным, и он даже не восстанавливался. Данные ЭСХА для этого катализатора показали отношение  $\text{Bi}/\text{Mo}$ , равное 2,2, а результаты ионной бомбардировки дали значение 4,4. Наоборот, катализатор с отношением  $\text{Bi}/\text{Mo} = 1,96$  был высокоактивен и легко восстанавливался. Данные ЭСХА показали поверхностное отношение  $\text{Bi}/\text{Mo} = 1,6$ , а данные по рассеянию ионов  $1,2 - 1,6$ . Так как ионная бомбардировка ограничивается поверхностным слоем, а ЭСХА исследует несколько слоев в твердой фазе, различия между двумя результатами объясняются градиентом концентраций от поверхности в глубину. Каталитическая активность определяется в основном составом внешнего слоя при условии, что отношение  $\text{Bi}/\text{Mo}$  находится в интервале от 2:3 до 2:1. Активность не превышает активности чистого  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (рис. 4-29). Грасселли [91] предположил, что поверхность состоит из малых двумерных областей, причем каждая со структурными свойствами, сравнимыми со свойствами обычно наблюдаемых трехмерных структур. Эта гипотеза подтверждает предшествующие результаты при условии, что активные области подобны  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

**Подробная модель механизма реакции.** Модель поверхностного центра окислительного аммонолиза на молибдате висмута предложена на рис. 4-30. Она выведена из  $xz$ -плоскости в середине

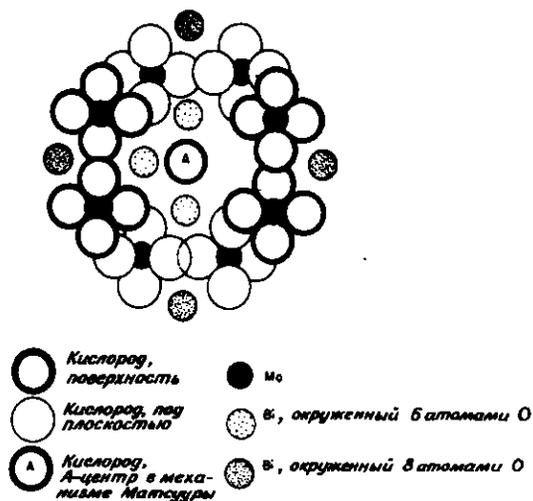


Рис. 4-30. Предполагаемая структура каталитически-активных центров молибдата висмута в окислительном аммонолизе.

объема (рис. 4-28), когда половина атомов кислорода верхнего слоя пропущена. В центре рисунка находится кислород, принадлежащий линейному ряду атомов кислорода, связанных только с  $\text{Vi}^{3+}$ ; он имеет два  $\text{Vi}^{3+}$ -иона рядом и ион  $\text{Vi}^{3+}$  и катионную вакансию в более глубоком слое. Этот кислород образует  $\text{O}_A$ -центр. Он окружен кластерами  $\text{Mo}_4$  с недостатком нескольких атомов кислорода "объемного" состава  $\text{Mo}_4\text{O}_6$ ; это В-центры. На 1 меш приходится 1  $\text{O}_A$ -центр, что объясняет значение концентрации, измеренное по адсорбции бутадиена, около  $7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ .

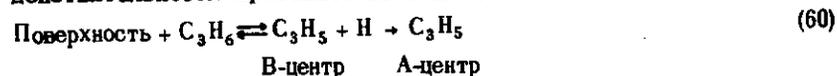
В соответствии с механизмом реакции Матсууры, приведенном выше, образование аллильных интермедиатов происходит на В-центрах, т.е. на кислородных вакансиях у Мо. После адсорбции  $\text{NH}_3$  на ионе  $\text{Vi}^{3+}$ , соседнем с  $\text{O}_A$ , он подает два протона к  $\text{O}_A$ ; это сопровождается десорбцией  $\text{H}_2\text{O}$  и смещением  $\text{NH}$ -остатка к А-вакансии. Смещение аллильной группы к  $\text{Vi}^{3+}$ -иону, соседнему А-вакансии, приводит два радикала близко друг к другу, способствуя образованию связи С—N. Соединение должно вызывать диссоциацию трех водородов, которая может происходить в результате другого смещения к группе  $\text{Mo}_4$ . Все диссоциированные атомы водорода мигрируют к другому  $\text{O}_A$ -центру и покидают поверхность в виде  $\text{H}_2\text{O}$ .

После этого ряда реакций центр потерял свой атом  $\text{O}_A$  и поверхность также потеряла два атома  $\text{O}_A$  соседних центров. Далее постулируем, что атомы кислорода мигрируют от кластеров  $\text{Mo}_4$  к  $\text{O}_A$ . Во время восстановления электроны подаются к  $\text{Vi}^{3+}$ , и

эти электроны передаются к  $\text{Mo}^{6+}$ . Восстановленные и кислородно-дефицитные кластеры могут акцептировать  $\text{O}_2$  и давать снова первичную поверхностную структуру.

Некоторые подробности структуры центра и механизма реакции остаются неопределенными, но существенная часть интерпретации хорошо разработана: реакционные стадии происходят на сложной полифункциональной поверхностной структуре, которая родственна объемной структуре. Практически было бы невозможно создать такой сложный катализатор a priori, и открытие молибдата висмута как селективного катализатора окислительного аммонолиза является важным событием в развитии катализа.

Предшествующая интерпретация оставляет открытыми два важных вопроса. Первый касается скорости образования аллильного интермедиата; в первоначальной теории эта стадия рассматривалась как скоростьопределяющая, тогда как в настоящей интерпретации она считается быстрой. Высокая скорость образования аллильного интермедиата по сравнению со скоростью общего окисления была недавно подтверждена Н—D-обменом в олефине, когда к реакционной смеси добавляли  $\text{D}_2\text{O}$  [92, 93]. Объяснением может быть то, что реакция в действительности протекает по стадиям:

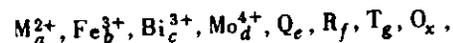


причем вторая стадия — скоростьопределяющая.

Второй вопрос возникает в связи с тем [87, 94], что в отсутствие катализатора происходит быстрая неселективная газофазная реакция с характеристиками разветвленной цепной реакции. Катализатор, очевидно, подавляет эту реакцию путем удаления разветвляющих цепь радикалов. Объяснения этого обрыва цепи все еще нет.

#### 4-3.7.5. Многокомпонентные молибдатные катализаторы

В 1972 г. фирма *Sohio* сообщила о катализаторе окислительного аммонолиза с наилучшими свойствами, по-видимому, с высокой селективностью. Состав катализатора не был раскрыт, но, вероятно, он родственен молибдатам, упомянутым в патентах [95–98]. Эти патенты не всегда относятся к реакции окислительного аммонолиза, тем не менее рассмотрим их в данном разделе. Катализатор обычно изображают так:

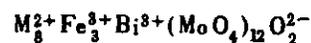


где  $\text{M}^{2+}$  — ион металла ( $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ ), Q — щелочной металл, R — щелочноземельный элемент, T — фосфор, мышьяк или сурьма.

Очевидно, существуют способы нанесения катализатора на силикагель. Один из наиболее недавних патентов [97] описывает спе-

циальный метод приготовления, в котором матрицу, не содержащую Fe, Bi или Te, пропитывают растворами последних и затем сушат.

В патентной информации подразумевается, что в катализаторах всегда имеется молибдатная система, состоящая из  $\text{CoMoO}_4$ , иногда совместно с  $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и молибдатом висмута. Для упрощения дальнейшее обсуждение ограничено составами, такими, как



(где  $\text{M}^{2+}$  есть  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ ), так как это единственный состав, описанный вне патентной литературы [99–102]. Присутствие щелочных металлов в некоторых запатентованных катализаторах в литературе не обсуждалось.

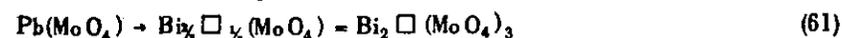
Как обычно, этот раздел начинается с обсуждения объемных структур  $\text{Me}^{2+}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Me}_2^{3+}(\text{MoO}_4)_3$  и их комбинаций.

Соединения  $\text{Me}^{2+}(\text{MoO}_4)_2$  существуют в основном в двух формах: одна из них  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ ; ее анализировали Смит и Иберс [103], которые обнаружили, что и  $\text{Co}^{2+}$ , и  $\text{Mo}^{6+}$  находятся в октаэдрическом окружении с общими ребрами октаэдров Co и Mo. Они образуют ряды, имеющие общие вершины. Другая форма  $\beta\text{-CoMoO}_4$  [104, 105], имеющая структуру, очень похожую на структуру  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ , за исключением того, что Mo находится в тетраэдрическом окружении.  $\text{MnMoO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{FeMoO}_4$  изоморфны  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , а  $\text{NiMoO}_4$  изоморфен  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ . Многие из этих молибдатов можно приготовить с избытком  $\text{MoO}_3$  и, согласно Огановскому и сотр. [106], присутствие избытка  $\text{MoO}_3$  существенно для каталитической активности  $\text{MgMoO}_4$  в окислительном дегидрировании этилбензола с образованием стирола. Избыток  $\text{MoO}_3$  октаэдрически окружен некоторыми "активными" центрами, присутствующими в виде  $\text{Mo}^{5+}$  в искаженной пирамидальной структуре.

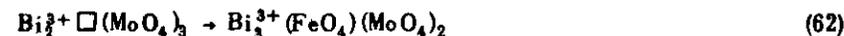
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  — катализатор окислительного дегидрирования метанола в формальдегид [107, 108] — имеет структуру, в которой  $\text{Fe}^{3+}$  окружен октаэдрически, а  $\text{Mo}^{6+}$  — тетраэдрически. Чистое соединение не обладает каталитической активностью, если только оно не содержит в избытке  $\text{MoO}_3$  который, как предполагают, внедряется, заменяя  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Mo}^{6+}$  в некотором октаэдрическом окружении [108]. Для компенсации увеличения положительного заряда в пустоты структуры вводятся избыточные анионы кислорода.

Давно известно, что  $\text{Fe}^{3+}$  может быть введен в  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  [109]. Слайт и Джайко [110] предложили структуру для  $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ , в котором  $\text{Fe}^{3+}$  занимает тетраэдрический центр в искаженной шеелитовой структуре. Упрощенный путь к пониманию последней структуры — начать со структуры, приведенной ниже, и заменить двух-

валентный катион трехвалентным:



с последующим замещением одного  $\text{Mo}^{6+}$  ионом  $\text{Fe}^{3+}$  и одновременно заполнением катионной вакансии ионом  $\text{Bi}^{3+}$ :



По-видимому, это соединение не является единственным соединением  $\text{Bi-Fe-Mo}$  [111], однако о структуре остальных известно мало.

Волфс и Батист [99] обнаружили, что селективность и активность многокомпонентных катализаторов окислительного аммонолиза, использованных в окислительном дегидрировании бутена, зависят в основном от присутствия молибдатов висмута. Волфс получил те же результаты для окисления пропилена в акролеин [100]. Активность многокомпонентных систем на единицу площади поверхности была выше, чем для чистых молибдатов висмута; рентгенофазовый анализ катализатора перед реакцией показал присутствие  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta\text{-CoMoO}_4$ . Однако было обнаружено, что после каталитической реакции большая часть  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  восстанавливается до  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)$ ; этот  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)$  можно вновь окислить только с трудом.

Чтобы объяснить эти факты, Волфс и Батист предположили, что каталитическая частица содержит внутреннее ядро, состоящее из  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , и внешнюю оболочку около 100 Å толщиной, состоящую из смеси молибдатов висмута, причем  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  в свежем катализаторе присутствует между ядром и внешней оболочкой, а в использованном катализаторе растворен в виде  $\text{FeMoO}_4$  в  $\text{CoMoO}_4$ . Матсуура [101] и Волфс [100] методом ЭСХА подтвердили существование внешней оболочки, состоящей только из молибдатов висмута. Более поздние эксперименты заставили усомниться в этих результатах, но недавние эксперименты Ван-Оффелена и Савадкого [89] с применением ЭСХА и опыты по ионной бомбардировке Бронгерса [90] подтвердили, что внешние слои действительно состоят главным образом (хотя, вероятно, и не исключительно) из молибдатов висмута.

Изучение полностью окисленного катализатора  $\text{Mg}_{11-x}\text{Fe}_x\text{BiMo}_{12}\text{O}_n$  показало сильную необратимую адсорбцию бутена-1, которая никогда не наблюдалась для более простых молибдатов висмута [100]. В остальном не наблюдалось никаких отличий от ранее описанных А- и В-типов адсорбции. Осторожное восстановление поверхности катализатора путем адсорбции бутена при комнатной температуре с последующими откачиванием слабoadсорбированного бутена, повышением температуры до 250°C и удалением продуктов окисления ликвидировало способность поверхности к сильной адсорб-

ши как бутена, так в той же степени и бутадиена.

Соотношение различных типов адсорбции было следующим:

(слабоадсорбированный бутен):(сильноадсорбированный бутадиен после восстановления):(сильноадсорбированный бутен) = 2:2:1.

Поверхностная плотность центров слабой адсорбции бутена (В-центров) была около  $10^{18}$  м<sup>-2</sup>; это типичная величина для молибдатов висмута. Плотность А-центров была относительно высокой, почти в 2 раза выше, чем для более простых молибдатов висмута; данное наблюдение объясняет высокую каталитическую активность. Это наводит на мысль, что во внешних слоях катализатора присутствует некоторый новый компонент, однако до сих пор он не идентифицирован; может быть, первоначально это  $Fe^{3+}$ , который затем восстанавливается до  $Fe^{2+}$ . [ $Fe_2(MoO_4)_3$  не обладает сильной адсорбцией.]

Имеющаяся информация не достаточна для создания надежной модели, но нет сомнения в том, что многокомпонентные катализаторы важны и заслуживают более обширных исследований.

#### 4-3.8. ХИМИЯ ПРОЦЕССА. РЕЗЮМЕ

Селективное окисление олефинов на катализаторах типа  $Bi_2MoO_6$  происходит благодаря анионам кислорода из объема катализатора. Селективность отражает тот факт, что объемный кислород определенного типа легко выделяется и активен в окислении, тогда как большая часть кислорода относительно инертна.

Механизм реакции достаточно ясен: он состоит в ступенчатом удалении водорода из углеводорода через аллильные интермедиаты, сопровождаемом присоединением кислорода из объема катализатора. Если присутствует  $NH_3$ , кислород первоначально наполовину замещается азотом, который затем включается в углеводород. Менее ясен вопрос относительно стадии, лимитирующей скорость. Предположение, что это отрыв первого атома водорода, менее вероятно, чем казалось вначале. По крайней мере для случая системы  $Bi-Mo$  возможно, что скорость определяется скоростью повторного окисления или скоростью диффузии кислорода через решетку. В последнем случае точка введения  $O_2$  должна находиться на некотором расстоянии от поверхностного каталитического центра. Для этих катализаторов есть все основания предполагать, что кислород подается из связей  $Bi-O-Bi$ . Атака углеводорода фактически происходит по связям  $Mo-O-Mo$ . В таком случае сочетание  $Mo$  и  $Bi$  могло бы обеспечивать диффузию, так как слои  $Mo-O$  могут подавать  $O$  к слоям  $Bi-O$  через нестехиометрические, например, смещенные структуры.

Для таких катализаторов, как  $Fe_2Sb_2O_7$  и  $USb_3O_{10}$ , диффузион-

ный механизм не был рассмотрен. Основное доказательство направлено на объяснение активации кислородов  $Fe-O-Sb$  или  $U-O-Sb$  структурными свойствами соединений.

До сих пор не найдено объяснения тому факту, что для селективных катализаторов необходимо специальное спаривание двух катионов.  $Bi_2UO_6$  очень активен, но не селективен;  $USb_3O_{10}$ ,  $Fe_2Sb_2O_7$  и сочетания  $Bi-Mo$  активны и селективны, но  $Fe_2(MoO_4)_3$  инертен. Также недостаточно понятен промотирующий эффект  $Fe$  в молибдатах висмута.

Хотя заполнение анионных вакансий обычно происходит путем диффузии из объема, некоторая часть кислорода может быть введена из газовой фазы; тогда это дает начало неселективной реакции с низкой энергией активации и также с низким частотным фактором.

Не дано объяснения факту, что гомогенное газофазное окисление, неселективная разветвленноцепная реакция, ингибируется. Предполагалось, что обрыв цепи происходит на поверхности катализатора, но действительная природа этой реакции остается неизвестной.

#### 4-3.9. КОНСТРУКЦИЯ ПРОЦЕССА

##### 4-3.9.1. Процессы и условия работы

Наиболее часто используемый процесс окислительного аммонолиза лицензирован фирмой Solio; схематически он показан на рис. 4-31. В реактор с псевдооживленным слоем подается смесь воздуха, аммиака, пропилена и, возможно, воды. Реактор дейст-

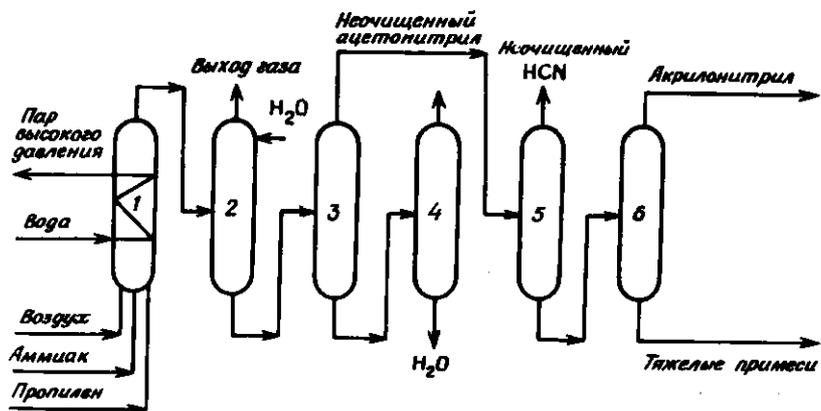


Рис. 4-31. Схема процесса окислительного аммонолиза [1]. 1 — реактор со взвешенным слоем; 2 — абсорбер; 3 — колонна извлечения акрилонитрила; 4 — колонна извлечения ацетонитрила; 5 — осветлительная колонна; 6 — колонна с продуктами.

вует при давлениях 1 – 3 атм и температурах 400 – 510°C [1]. Катализатор – так называемый катализатор Sohio 41, который, как можно предположить, является одним из комплексных молибдатов, например  $\text{Co}_6^{2+}\text{Ni}_2^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Bi}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ , обсужденный в предыдущем разделе.

Кажущееся время контакта (определенное как объем катализатора, деленный на объемную скорость потока газа-сырья в условиях работы реактора) составляет около 1 – 15 с [42]. Предпочитаемый состав сырья приводится в патентах Каллахана и Джертиссера [112] для катализаторов U—Sb и Каллахана и сотр. [42] для недавно разработанных катализаторов:

кислород/пропилен	от 1:1 до 3:1
аммиак/пропилен	от 0,5:1 до 5:1
вода/пропилен	от 1:1 до 4:1

Включение воды в сырьевой поток не обязательно, но, согласно патентам, вода увеличивает селективность образования акрилонитрила; ее влияние, вероятно, сказывается частично в изменении катализатора и частично в обеспечении теплоемкости для замедления повышения температуры в реакторе.

Главный продукт окислительного аммонолиза – акрилонитрил. В патентах приведены величины конверсии пропилена в акрилонитрил в интервале от 40 до 80% и выше. Некоторые данные по распределению продуктов реакции собраны в табл. 4–5. Таблица относится к катализатору U—Sb, который обсуждался в предыдущем разделе, но который больше не применяется; сравнимые данные для недавно разработанных катализаторов, которые лучше отражают современную практику, отсутствуют. Патентные данные [95 – 99] показывают, что более новые катализаторы по сравнению с катализатором U—Sb дают меньшие конверсии с образованием нежелательных побочных продуктов, таких, как HCN, ацетонитрил,  $\text{CO}_2$ , CO и следы акролеина. Сравнение литературных данных, описывающих старые и новые катализаторы [42, 112, 113], также показывает, что новые катализаторы более активны. Это предполагает возможность использования более низких температур в новых процессах. В патентах отмечено, что катализаторы окислительного аммонолиза с течением времени теряют активность и/или селективность и поэтому требуют регенерации, однако отсутствует информация, на основании которой можно было бы определить природу и скорость процесса старения.

Кроме процесса Sohio с псевдооживленным слоем небольшое промышленное применение имеют реакторы с неподвижным слоем (рис. 4–32). За исключением конструкции реактора, процесс почти не отличается от процесса Sohio; реактор действует при 440 – 470°C и давлении около 2 атм. Сообщается, что выход

Таблица 4-5. Выходы при использовании ступенчатого реактора окислительного аммонолиза [112]

Условия реакции <sup>a</sup> :	
Реактор	Ступенчатый с взвешенным слоем
Катализатор	U-Sb/Si O <sub>2</sub> <sup>б</sup>
масса, г	650
размер частиц, мкм	> 88 15 масс. % < 44 30 масс. %
Температура реакции, °C	482
Давление реакции, атм	1,1
Кажущееся время контакта, с	8,0
Скорость подачи реагентов, м <sup>3</sup> /с:	
пропилена	2,2 · 10 <sup>-6</sup>
аммиака	2,65 · 10 <sup>-6</sup>
воздуха	24,3 · 10 <sup>-6</sup>
Конверсия пропилена (%) в:	
акрилонитрил	82,1
HCN	5,7
ацетонитрил	Следы
акролеин	То же
CO	6,7
CO <sub>2</sub>	3,4
Непревращенный пропилен, % от пропущенного	0,3
Непревращенный аммиак, % от пропущенного	21,1

<sup>a</sup> Данные относятся к пробегу в течение 1800 с.

<sup>б</sup> Детали приготовления приведены в [112].

акрилонитрила высокий и продолжительность жизни катализатора велика, но количественная информация отсутствует.

Так как акрилонитрил высокотоксичен, процесс должен проводиться в строго замкнутой системе при достаточном обеспечении хорошей вентиляции и безопасного проведения ручных работ.

#### 4.3.9.2. Процессы разделения

Очистка продуктов реакции обычно осуществляется перегонкой, как показано на рис. 4–31 и 4–32. В патентной литературе ука-

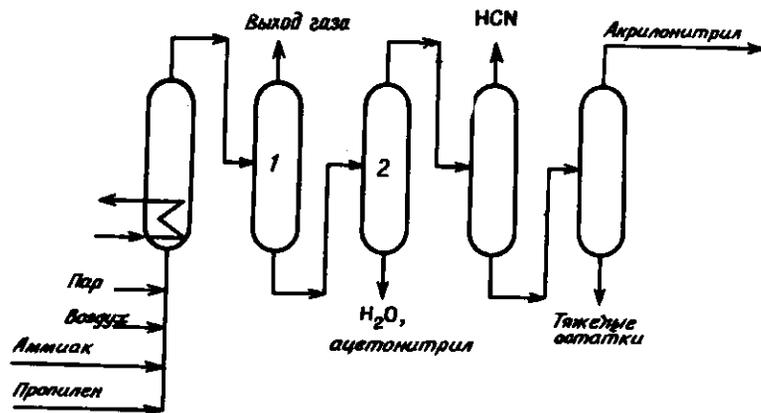


Рис. 4-32. Схема процесса окислительного аммонолиза в реакторе с неподвижным слоем [114]. 1 – реактор с неподвижным слоем; 2 – абсорбер.

зан ряд трудностей очистки: 1) удаление непрореагировавшего аммиака может потребовать очистки отходящего газа кислотой [115], хотя эта стадия не показана в предшествующих диаграммах процесса; 2) разделение продуктов прямой перегонкой не достигается; так, например, акрилонитрил необходимо отделить от ацетонитрила путем азеотропной перегонки с водой на колонке с 50 теоретическим тарелками [115].

Акрилонитрил получают для использования в свободно радикальной полимеризации, и поэтому не удивительно, что полимеризацию в процессе синтеза следует рассматривать как побочную реакцию. Такие соединения, как гидрохинон, можно добавлять в качестве акцепторов свободных радикалов для предотвращения полимеризации, особенно в процессе очистки, когда концентрация акрилонитрила наиболее высока.

Продукты реакции могут также взаимодействовать с образованием нестабильных продуктов. Образование диангидрина в процессе очистки можно ингибировать, например, добавлением шавелевой кислоты [116].

#### 4-3.9.3. Конструкция реактора

Из-за отсутствия точной схемы реакции и количественных характеристик кинетики нельзя провести очень глубокое обсуждение конструкции реактора. Первый вопрос: значительно ли массоперенос влияет на скорость реакции окислительного аммонолиза? Данные Каллахана и сотр. [42] для окислительного аммонолиза, катализируемого молибдатом висмута, показывает, что константа скорости не изменяется, когда катализатор в виде шариков (размер

которых не указан) был заменен смесью частиц диаметром 20 – 150 мм. Полученные результаты показали, что внутричастичный массоперенос не влиял на скорость; мы приходим к заключению, что, вероятно, размеры частиц катализатора и геометрию пор обычно выбирают так, чтобы обеспечить отсутствие значительного сопротивления массопереносу внутри частиц. Предполагая, что сопротивление массопереносу в газовой фазе также незначительно, мы приходим к предварительному заключению, что скорость окислительного аммонолиза определяется только стадиями химической реакции.

Большинство используемых реакторов – реакторы с псевдооживленным слоем. Это означает, что недостаточно эффективное использование реактора, вызванное обратным смешением реагентов, более чем компенсируется преимуществом высокой скорости теплопереноса в результате быстрого перемешивания. Так как реакция сильно экзотермична (около 120 ккал/моль превращенного пропилена), ясно, что в неподвижном слое будут существовать большие градиенты температур. Отсюда следует, что устройство с неподвижным слоем будет состоять из серий узких трубчатых реакторов, вероятно охлаждаемых окружающей переносимой тепло средой, например расплавленным раствором соли.

На основании предварительного обсуждения работы реактора можно ожидать, что реактор окислительного аммонолиза может работать нестабильно и создавать опасность взрыва, но данные для проверки этой гипотезы отсутствуют. Разработка теории стабильности реактора опередила его применение, и мы рекомендуем читателю книгу Денна [117], в которой кратко изложен этот предмет. Простой количественный пример того, как селективность катализатора в окислении нафталина определяет стабильность работы реактора, был дан Крамерсом и Вестертерпом [118]. Недавняя работа Фромента [119] иллюстрирует различные способы подбора данных и их интерпретации, требуемых для определения подходящих кинетических параметров, чтобы обеспечить достаточно точные расчеты конструкции реактора для предсказания нестабильности в его работе. Ввиду трудностей этих методов не удивительно, что в литературе почти отсутствуют количественные данные, необходимые для иллюстрации нестабильностей в процессе типа окислительного аммонолиза.

Другой критерий конструкции реактора – пределы взрываемости газфазных реакционных смесей, упомянутые в гл. 2 для вакер-процесса и винилацетатных процессов. В патентной литературе указывается на опасность взрыва и даются рекомендации, например, ограничить содержание  $O_2$  в смеси 10% или соответственно поддерживать содержание пропилена вне интервала 2 – 10%. Однако, вероятно, что реакторы с псевдооживленным слоем

работают в пределах возможности взрыва, но высокая теплоемкость и высокоэффективная теплопроводность подвижного слоя делают минимальной вероятность взрывной газофазной реакции.

#### 4-4. ОБОЗНАЧЕНИЯ

M	- металл
n	- показатель степени
O <sub>A</sub>	- кислородный ион в A-центре
P <sub>i</sub>	- парциальное давление соединения i, (сила)/(длина) <sup>2</sup>
P <sub>i,0</sub>	- обратная константа адсорбционного равновесия, (сила)/(длина) <sup>2</sup>
Q	- энтальпия реакции, (энергия)/моль
R	- газовая постоянная
T	- температура, °C или K
V <sub>m</sub>	- количество газа, адсорбированное до полного монослоя, (длина) <sup>3</sup> при НТД
V <sub>M</sub>	- анионная вакансия, расположенная над ионом металла M
z	- вероятность удаления D-атома из углеводорода (по отношению к H-атому)

#### Греческая символика

ΔT	- разность температуры
θ	- доля занятых поверхностных центров
φ	- молекулярная орбиталь
ψ	- волновая функция

#### Индексы

s	- твердый
---	-----------

#### 4-5. ЛИТЕРАТУРА

1. Anon., *Hydrocarbon Process.*, **52** (11), 99 (1973).
2. *Semenov N.N.*, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Clarendon Press, Oxford, 1935.
3. *Cullis C.F.*, *Hopton J.D.*, *Trimms D.L.*, *J. Appl. Chem.*, **18**, 330 (1968); *Cullis C.F.*, *Hopton J.D.*, *Swan C.S.*, *Trimms D.L.*, *ibid.*, **18**, 335 (1968); *Swan C.S.*, *Trimms D.L.*, *ibid.*, 340 (1968).
4. *Kuijpers F.P.J.*, Ph.D. thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1974.
5. *Taqi Khan M.M.*, *Martell A.E.*, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, vol. 1, p. 117. Academic, New York, 1974.
6. *Evin A.B.*, *Rabo J.A.*, *Kasai P.H.*, *J. Catal.*, **30**, 109 (1973).
7. *Sachtler W.M.H.*, *de Boer N.H.*, *Proc. 3d Int. Cong. Catal.*, p. 252, North-Holland, Amsterdam, 1965.
8. *Adams C.R.*, *Jennings T.*, *J. Catal.*, **2**, 63 (1963).

9. *Sachtler W.M.H.*, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 243 (1963).
10. *McCain C.C.*, *Gough G.*, *Godin G.W.*, *Nature*, **196**, 58 (1963).
11. *Voge H.H.*, *Wagner C.D.*, *Stevenson D.P.*, *J. Catal.*, **2**, 58 (1963).
12. *Sixma F.L.J.*, *Duinste E.F.S.*, *Hemkens J.L.J.P.*, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 901 (1963).
13. *Grasselli R.K.*, *Suresh D.D.*, *J. Catal.*, **25**, 273 (1972).
14. *Sachtler W.M.H.*, *Dorgelo G.J.H.*, *Fahrenfort J.*, *Voorhoeve R.J.H.*, *Proc. 4th Int. Cong. Catal.*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
15. *Sachtler W.M.H.*, *Catal. Rev.*, **4** (1), 27 (1970).
16. *Buiten J.*, *J. Catal.*, **10**, 188 (1968); **27**, 232 (1972).
17. *Moro-Oka Y.*, *Takita Y.*, *Ozaki A.*, *J. Catal.*, **27**, 177 (1972).
18. *Moro-Oka Y.*, *Tan S.*, *Ozaki A.*, *J. Catal.*, **12**, 291 (1968); **17**, 125, 132 (1970).
19. *Moro-Oka Y.*, *Takita Y.*, *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, p. 1025, North-Holland, Amsterdam, 1973.
20. *Haber J.*, *Sochacka M.*, *Grzybowska B.*, *Golzbiewski A.*, *J. Molec. Catal.*, **1**, 35 (1975).
21. *Mars P.*, *van Krevelen D.W.*, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3**, 41 (1954).
22. *Aykan K.*, *J. Catal.*, **12**, 281 (1968).
23. *Jiru P.*, *Wichterlova B.*, *Tichy J.*, *Proc. 3d Int. Cong. Catal.*, p. 199, North-Holland, Amsterdam, 1965.
24. *Simons Th.G.J.*, *Verheyen E.J.*, *Batist P.A.*, *Schuit G.C.A.*, *Adv. Chem. Ser.*, **76** (II), 261 (1968).
25. *Боресков Г.К.*, доклад на 2-м японско-советском семинаре по катализу, Токио, 1973.
26. *Sancier K.M.*, *Wentrede P.R.*, *Wise H.*, *J. Catal.*, **39**, 141 (1975).
27. *Keulks G.W.*, *J. Catal.*, **19**, 232 (1970).
- 27a. *Keulks G.W.*, *Krenzke L.D.*, 6th Int. Cong. Catal., London, 1976, prepr. B-20.
28. *Lunsford J.H.*, *Catal. Rev.*, **8**, 135 (1973).
29. *Hooff J.H.C. van*, Ph.D. thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1968.
30. *Winter E.R.S.*, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 2889.
31. *Klier K.*, *Nováková J.*, *Jiru P.*, *J. Catal.*, **2**, 479 (1963).
32. *Nováková J.*, *Catal. Rev.*, **4**, 77 (1970).
33. *Боресков Г.К.*, *Музыкантов В.С.*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **213**, 137 (1973).
34. *Stone F.S.*, paper presented at Int. Summer Sch. Fundam. Princ. Heterogeneous Catal., Venice, September - October, 1972.
35. *Barry T.J.*, *Stone F.S.*, *Proc. R. Soc.*, **A265**, 124 (1960).
36. *Wragg R.D.*, *Ashmore P.G.*, *Hockey J.A.*, *J. Catal.*, **22**, 19 (1971).
37. *Казанский В.Б.*, *Шеец В.А.*, *Копь М.Я.*, *Нухиша В.В.*, *Шелимов Б.Н.*, *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, p. 1423, North-Holland, Amsterdam, 1973.
38. *Yoshida S.*, *Matsuzaki T.*, *Ishida S.*, *Tarama K.*, *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, p. 1049, North-Holland, Amsterdam, 1973.
39. *Akimoto M.*, *Echigoya E.*, *J. Catal.*, **29**, 191 (1973); **31**, 278 (1973).
40. *Герей С.В.*, *Рожкова Е.В.*, *Гороховатский Я.Б.*, *J. Catal.*, **28**, 341 (1973).

41. Kilty P.A., Rol N.C., Sachtler W.M.H., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 929, North-Holland, Amsterdam, 1973.
42. Callahan J.L., Grasselli R.K., Milberger E.C., Streker H.A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **6**, 134 (1970).
43. Hucknall D.J., Selective Oxidation of Hydrocarbons, pp. 55 – 69, Academic, London, 1974.
44. Batist P.A., Prette H.J., Schuit G.C.A., J. Catal., **15**, 267 (1969).
45. Batist P.A., van der Heyden P.C.M., Schuit G.C.A., J. Catal., **22**, 411 (1971).
46. Колчин И.К., Белеков С.С., Марголис Л.Я. – Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 301.
47. Lankhuijzen S.P., Florack P.M., van der Baan H.S., J. Catal., **42**, 20 (1976).
48. Batist P.A., der Kinderen A.H.W.M., Leeuwenburgh Y., Metz F.A.M.G., Schuit G.C.A., J. Catal., **12**, 45 (1968).
49. Matsuura I., Schuit G.C.A., J. Catal., **20**, 19 (1971).
50. Matsuura I., Schuit G.C.A., J. Catal., **25**, 314 (1972).
51. Matsuura I., J. Catal., **33**, 420 (1974).
52. Matsuura I., J. Catal., **35**, 452 (1974).
53. Matsuura I., 6th Int. Cong. Catal., London, 1976, prepr. B-21.
54. Callahan J.L., Grasselli R.K., Am. Inst. Chem. Eng. J., **6**, 755 (1963).
55. Voge H.H., Adams C.R., Adv. Catal., **17**, 151 (1967).
56. Sleight A.W., in: Burton J.J., Garten R.L. (eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic, New York, 1977.
- 56a. Linn W.J., Sleight A.W., Ann. N.Y. Acad. Sci., **272**, 22 (1976).
57. Aykan K., Halvorson O., Sleight A.W., Rodgers D.B., J. Catal., **35**, 401 (1975).
58. Otsubo T., Miura H., Morikawa Y., Shirasaki T., J. Catal., **36**, 240 (1975).
59. Haber J., Grzybowska B., J. Catal., **28**, 489 (1975).
60. Grasselli R.K., Suresh D.D., Knox K., J. Catal., **18**, 56 (1970).
- 60a. Aykan K., Sleight A.W., J. Am. Chem. Soc., **53**, 427 (1970).
61. Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry, 3d ed., Oxford University Press, London, 1962.
62. Simons T.G.J., Houtman P.N., Schuit G.C.A., J. Catal., **23**, 1 (1971).
63. Sasaki T., Nakamura Y., Moritani K., Morri A., Saito S., Catalyt (Jap.), **14**, 191 (1972).
64. Боресков Г.К., Веньяминов С.А., Дзисько В.А., Тарасова Д.В., Диндоян В.М., Сазанова Н.В., Оленькова Ш.П., Кефели Л.М. – Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 1109.
65. Yoshino T., Saito S., Sobukawa B., Japanese Patent 7103438 (1971).
66. Yoshino T., Saito S., Ishikara J., Sasaki T., Sofugawa K., Japanese Patent 7102802 (1971).
67. Скалкина Л.В., Суздаев Л.П., Колчин И.К., Марголис Л.Я. – Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 378.
- 67a. Kriegsmann H., Ohlmann G., Scheve J., Ulrich F.J., 6th Int. Cong. Catal., London, 1976, prepr. B-23.
68. Veatch F., Callahan J.L., Milberger E.C., Actes 2<sup>me</sup> Cong. Int. Catal., p. 2647. Edition Technip, Paris, 1961.
69. Veatch F., Callahan J.L., Idol J.D., Milberger E.C., Chem. Eng. Prog., **56** (10), 65 (1960).
70. Эрман Л.Я., Гальперин Е.Л., Колчин И.К., Добржанский Г.Ф., Чернышев К.С. – Ж. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 1174.
71. Гельбштейн А.Я., Строева С.С., Кулькова Н.В., Вашкин Ю.М., Лапидус В.Л., Севастьянов Н. – Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 909.
72. Bleyenberg A.C.A.M., Lippens B.C., Schuit G.C.A., J. Catal., **4**, 581 (1965).
73. Blasse G., J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1124 (1966).
74. Trifiro F., Hoser H., Scarle R.D., J. Catal., **25**, 12 (1972).
75. Grzybowska B., Haber J., Komorek J., J. Catal., **25**, 25 (1972).
76. Batist P.A., Bouwens J.F.H., Schuit G.C.A., J. Catal., **25**, 1 (1972).
77. Batist P.A., Lankhuijzen S.P., J. Catal., **28**, 496 (1973).
78. Kepert D.L., The Early Transition Metals, Academic, New York, 1972.
79. Zemann J., Heidelberg Beitr. Mineral. Petrogr., **5**, 139 (1956).
80. van den Elzen A.F., Rieck G.D., Acta Crystallogr., **B29**, 2436 (1973).
81. Cesare M., Perego G., Zazzetta A., Manare G., Notari B., J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 3595 (1971).
82. van den Elzen A.F., Rieck G.D., Acta Crystallogr., **B29**, 2433 (1973).
83. van den Elzen A.F., Rieck G.D., Mat. Res. Bull., **10**, 1163 (1975).
84. Batist P.A., Kapteijns C.J., Lippens B.C., Schuit G.C.A., J. Catal., **7**, 33 (1967).
85. Batist P.A., Prette H.J., Schuit G.C.A., J. Catal., **15**, 267 (1969).
86. Batist P.A., Bouwens J.F.H., Matsuura I., J. Catal., **32**, 362 (1974).
87. Wragg R.D., Ashmore P.G., Hockey J.A., J. Catal., **31**, 293 (1973).
88. Matsuura I., Ishikawa K., Schut R., to be published.
89. Oeffelen D.J. van, Sawatzky S., to be published.
90. Brongersma H., to be published.
91. Grasselli R.K., discussion at Manchester Conf. Oxid., April 1975.
92. Kondo T., Saito S., Tamaru K., J. Am. Chem. Soc., **96**, 6857 (1974).
93. Batist P.A., to be published.
94. Cathala M., Germain J., Bull. Soc. Chim. Fr., **1970**, 2167.
95. Grasselli R.K., Heights G.H., Callahan J.L., U.S. Patent 3414631 (1968).
96. Grasselli R.K., Heights G.H., Hardman H.F., U.S. Patent 3642930 (1972).
97. Standard Oil Company of Ohio, Dutch patent application 7401362 (1974).
98. Nippon Kayaku Kabushihiki, Dutch patent application 7006454 (1970).
99. Wolfs M.W.J., Batist P.A., J. Catal., **32**, 25 (1974).
100. Wolfs M.W.J., Ph. D. thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1974.
101. Matsuura I., Wolfs M.W.J., J. Catal., **37**, 174 (1975).
102. Wolfs M.W.J., van Hooff J.H.C., paper presented at the Int. Symp. Prep. Heterogeneous Catal., Brussels, 1975.
103. Smith G.W., Ibers J.A., Acta Crystallogr., **19**, 269 (1965).

104. *Sleight A.W., Chamberland B.L.*, Inorg. Chem., **7**, 1671 (1968).  
 105. *Abrahams S.C., Reddy J.M.*, J. Chem. Phys., **43**, 2533 (1965).  
 106. *Oganowski W., Hanusa J., Jezowska-Trerbiatowska B., Wryszca J.*, J. Catal., **39**, 161 (1975).  
 107. *Пясова Л.М., Кефели Л.М.*, Неорг. мат., **3**, 812 (1967).  
 108. *Fagherazi G., Perricone N.*, J. Catal., **16**, 321 (1970).  
 109. *Batist P.A., van de Moesdijk C.G.M., Matsuura I., Schuit G.C.A.*, J. Catal., **20**, 40 (1971).  
 110. *Sleight A.W., Jeitschko W.*, Mat. Res. Bull., **9**, 951 (1974).  
 111. *Lo Jacono M., Notermann T., Keulks G.W.*, J. Catal., **40**, 19 (1975).  
 112. *Callahan J.L., Gertisser B.*, U.S. Patent 3198750 (1965).  
 113. *Grasselli R.K., Callahan J.L.*, J. Catal., **14**, 93 (1965).  
 114. *Anon.*, Hydrocarbon Process., **52** (11), 100 (1973).  
 115. *Hadley D.J., Stewart D.G.*, British Patent 835962 (1958).  
 116. *Standard Oil Company (Ohio)*, British Patent 965351 (1964).  
 117. *Denn M.M.*, Stability of Reaction and Transport Processes, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974.  
 118. *Kramers H., Westerterp K.R.*, Elements of Chemical Reactor Design and Operation, pp. 133 – 136, Academic, New York, 1963.  
 119. *Froment G.F.*, paper presented at Manchester Conf. Oxid., April 1975.

## 4-6. ЗАДАЧИ

4-1. Величина  $z$ , рассмотренная на стр. 415, определяется данными на стр. 414, что это за величина? Каковы выходы двух конечных продуктов, рассмотренных на схеме стр. 414?

4-2. Используйте данные [49] для определения  $V_m$ , энтропии адсорбции и энтальпии адсорбции бутена-1 на  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ . Каково минимальное давление бутена-1, которое дает монослойное покрытие при каждой температуре, указанной на рисунке в этой статье?

4-3. Сравните требования к твердому катализатору вакуер-процесса и методы создания твердого полимерного катализатора (гл. 2), предложите структуру полимерного катализатора вакуер-процесса и путь его синтеза.

4-4. Окисление тетралина, вероятно, катализируется полиэтиленом. Моди и сотр. [Mody et al., J. Catal., **31**, 372 (1973)] предположили, что свободнорадикальная реакция происходит в растворе с иницированием путем переноса радикалов от поверхности полиэтилена ( $p$ ) к тетралину (RH):



Предложите дальнейший механизм реакции с образованием гидропероксида тетралина в качестве продукта и кинетикой, соответ-

вующей кулевному порядку по  $\text{O}_2$ , порядку  $\frac{1}{2}$  по количеству полиэтилена и порядку  $\frac{1}{4}$  по RH.

4-5. Используйте данные табл. 4-5, чтобы сделать приблизительный расчет конструкции реактора с псевдооживленным слоем производительностью 5 млн. кг акрилонитрила в год. Представьте, что реактор имеет 5 отделений, диаметр 20 см, а в качестве теплоносителя используют расплав соли.

4-6. До сих пор идет спор, является ли окисление меркаптанов, катализируемое  $\text{Cu}$ , согласованным двухэлектронным процессом или радикальным, одноэлектронным процессом. Предложите механизм последнего и эксперименты для определения того, какой механизм преобладает.

4-7. Введение  $\text{D}_2\text{O}$  в реакцию пропилена с  $\text{O}_2$  в присутствии катализатора окислительного аммонолиза приводит к включению D в пропилен [92, 93]. Этот результат можно отнести к обратимости образования аллила



и диссоциативной адсорбции  $\text{D}_2\text{O}$



с обменом H и D.

а) Каково максимальное число введенных D-атомов, если аллил связан симметрично, как показано на рис. 4-10? Каково это число, если он  $\sigma$ -связан, как показано в разд. 4-2.3.2 (формулы I или II)?

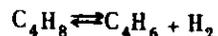
б) Согласуются ли процессы (1) и (2) с предположением, что стадия отрыва первого H-атома определяет скорость реакции?

4-8. Более реальный путь, чем путь, предложенный для определения параметра активности атомов кислорода в объеме (рис. 4-10), — это рассмотреть реакцию



Используйте справочные данные по стандартным энтальпиям образования для расчета энтальпии реакции и покажите, что последовательность, представленная в данной главе, остается неизменной.

4-9. Представьте использование  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве донора кислорода вместо  $\text{O}_2$ , написав реакцию



как

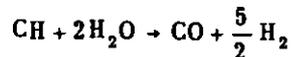


где  $MO_{g+1}$  – оксидный катализатор, который может отдавать O с образованием  $MO_g$ .

Исходя из теории Баландина, следует ожидать, что максимум активности будет при равных скоростях реакций (а) и (б). Выразите этот критерий математически, предполагая, что изменения стандартных свободных энергий двух реакций одинаковы. Эти выражения содержат  $\Delta H_f^\circ(MO_{g+1}) - \Delta H_f^\circ(MO_g)$  [ $= -Q_0$  уравнения (41)]; рассчитайте эту величину и проверьте, какой оксид удовлетворяет критерию. Проверьте, согласуется ли этот результат с обычно используемым катализатором.

**4-10.** Температура реакции, при которой можно получить бутadiен, равна  $627^\circ\text{C}$ . Рассчитайте из данных задачи 4-9 отношение  $C_{H_2O}/C_{C_4H_8}$ , чтобы получить 50%-ную конверсию при этой температуре и давлении 1 атм. Что получится с  $Fe_2O_3$ -катализатором, если это отношение равно 0?

**4-11.** При газификации кокса пар используется как донор кислорода для образования  $H_2$ . Используйте бензол в качестве модели кокса и представьте реакцию как



Примените метод, данный в задаче 4-9 для нахождения возможного оксидного катализатора. Какова причина того, что  $H_2O$  не всегда используется в окислении?

**4-12.** Найдено, что реакция  $C_4H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$  при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  и в присутствии висмутмолибдатных катализаторов имеет первый порядок по парциальному давлению бутена с энергией активации около 12 ккал/моль. При более низких температурах скорость уменьшается гораздо быстрее, чем предсказано уравнением Аррениуса, что обычно относят к ингибированию получаемым бутadiеном. Матсуура нашел, что теплота адсорбции бутadiена около 23 ккал/моль. Составьте уравнение скорости Ленгмюра – Хиншельвуда для реакции и выведите кинетику при температурах около  $200^\circ\text{C}$ , для которых поверхностное покрытие бутadiеном почти полное: выведите энергию активации для этой температуры. Существует ли альтернативное объяснение увеличения энергии активации? Примечание: см. результаты Кеулкса [27, 27а].

**4-13.** Кеулкс и Кренчке определили по концентрации  $^{18}O$  в акролене, полученном окислением пропилена на  $Bi_2MoO_6$ , что

$^{18}O_2$  адсорбируется на центре, отличном от центра окисления пропилена [27а]. Они пришли к заключению, что  $O_2$ - диффундирует через решетку или вдоль поверхности от одного центра к другому. В окислительном дегидрировании  $C_4H_8$  в  $C_4H_6$  или окислении  $C_2H_6 + NH_3$  в акрилонитрил нет кислорода, введенного в углеводородный продукт; он вводится только в  $H_2O$ . Предложите альтернативный механизм перехода кислорода от адсорбционного центра к каталитическому. Каковы следствия этого механизма?

**4-14.** Матсуура рассчитал энтропию адсорбции бутена-1, ведущую к утрате трех поступательных степеней свободы [52]. Посмотрите ссылку и проведите расчет для проверки значения энтропии адсорбции.

**4-15.** Принимая число активных каталитических центров на основании данных Матсууры равным  $10^{18}/\text{м}^2$ , оцените скорость образования молекул бутadiена на  $1 \text{ м}^2$  при температуре  $700 \text{ K}$ . Предположите, что энергия активации равна 12 ккал/моль и что происходит утрата трех поступательных степеней свободы реагента при образовании переходного состояния.

## ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ

## 5-1. ВВЕДЕНИЕ\*

Развитие технологии переработки нефти в последние два десятилетия привело к тому, что реакции, относящиеся к гидроенизационным процессам, приобрели столь же важное значение, как крекинг и реформинг. В процессах гидрирования компоненты нефти каталитически взаимодействуют с водородом. Одним из наиболее важных примеров таких процессов является гидрокрекинг, который включает крекинг и гидрирование углеводородов с образованием продуктов (топлив), обладающих меньшими молекулами и более высокими отношениями Н/С. Наиболее важным применением гидроенизационных процессов является гидрообессеривание, которое включает реакции, ведущие к удалению серы из соединений нефти, путем их превращения в  $H_2S$  и углеводородные продукты.

Эта глава, посвященная гидрообессериванию, начинается с вводного описания реакций, катализаторов и процессов с последующим подробным изложением химизма и технологии процесса. Гидрообессеривание — один из наименее хорошо освещенных разделов этой книги, но оно представляет чрезвычайно большой интерес с точки зрения промышленности. Катализаторы, сравнимые по своей сложности с катализаторами неполного окисления, образованы из смесей соединений переходных металлов. Более или менее ясные представления о структуре катализаторов и механизме поверхностной реакции начали появляться только в последние несколько лет. Кинетика и данные технологических процессов почти полностью носят качественный характер, так как значительная доля важной информации остается в руках ее владельцев. Тем не менее технологические проблемы в настоящее время достаточно определены. Они включают сложность структуры катализатора; старение катализатора при химических и физических процессах; конструкции реакторов, содержащих газовую, жидкую и твердую фазы при смешанном потоке компонентов; опасность взрыва при некоторых экзотермических реакциях.

Реакции гидрообессеривания относятся к следующему классу: органическое серосодержащее соединение +  $H_2 \rightarrow H_2S$  + обессеренное

\* Эта глава заимствована из обзорной статьи, опубликованной в *AIChE J.*, 19, 417 (1973).

органическое соединение. Гидрообессеривание легких фракций нефти проводится с различными целями, среди них предварительная обработка сырья каталитического реформинга для предотвращения отравления Pt-содержащих катализаторов серой, что обсуждается в гл. 3, и обработка бензина, образующегося при каталитическом крекинге, для получения обессеренных и стабильных продуктов. Обессеривание тяжелых фракций нефти дает продукты, включающие дизельное и реактивное топливо, котельное топливо и остаточный топливный мазут. В настоящее время существует мощный стимул для удаления серы из котельных топлив, так как сгорание серосодержащих топлив является первопричиной загрязнения атмосферы  $SO_2$ . Это загрязнение наиболее велико на востоке Соединенных Штатов, в Японии и Западной Европе. Необходимость очистки ископаемых топлив распространяется и на уголь; за последние несколько лет были сделаны попытки создания процессов превращения угля в малосернистые жидкие топлива для сжигания их на электростанциях.

## 5-1.1. СЫРЬЕ

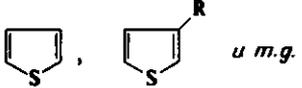
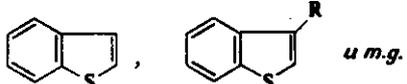
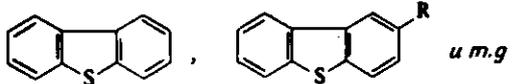
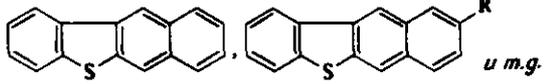
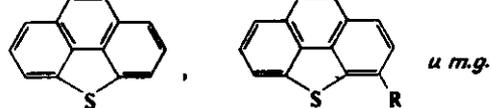
В этой главе мы рассматриваем легкие фракции нефти, для которых технология обессеривания хорошо разработана и широко используется, и тяжелые фракции, включая нефтяные остатки и продукты ожигания угля, относительно новая технология переработки которых претерпевает быструю эволюцию. В табл. 5-1 приведены приблизительные интервалы температур кипения легких и тяжелых фракций нефти, используемых в процессах гидрообессеривания.

Нефтяное сырье включает серосодержащие соединения, пере-

Таблица 5-1. Нефтяные фракции

Фракции	Приблизительный интервал температуры кипения, °C
Легкие:	
легкий бензин	< 80
нафта (сырье для реформинга)	80 — 160
керосин (реактивное топливо)	150 — 230
газойль (дизельное и котельное топливо)	170 — 370
Тяжелые:	
остаточные масла (топливо)	> 350

Таблица 5-2. Некоторые серусодержащие соединения нефти

Класс соединений	Строение
Тиолы (меркаптаны)	RSH
Дисульфиды	RSSR'
Сульфиды	RSR'
Тиофены	
Бензотиофены	
Дибензотиофены	
Бензонафтотиофены	
Бензо-[def]-дибензотиофены	

численные в табл. 5-2; в продуктах ожигания угля найдены только соединения класса тиофена. Классы соединений перечислены примерно в порядке уменьшения реакционной способности при гидрообессеривании: тиолы очень активны, а соединения класса тиофенов гораздо менее активны. Кинетика и схемы реакций гидрообессеривания этих соединений рассматриваются ниже.

### 5-1.2. РЕАКЦИИ

Здесь приведены наиболее важные классы реакций, протекающих в процессах гидрообессеривания. Сами реакции гидрообессеривания описаны в следующем разделе. Реакция гидрогенолиза приводит к разрыву связи C-S, например:



В условиях промышленного проведения процесса гидрогенолиз может также приводить к разрыву связи C-C; например, происходит

реакция гидрокрекинга

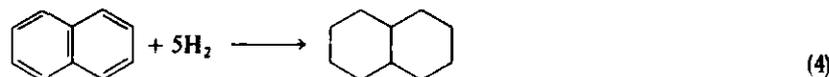


Другой тип реакции гидрогенолиза - гидродеазотирование, например



Реакции этого типа эффективны для удаления азота из топлив, что часто необходимо перед проведением гидрокрекинга, так как азотсодержащие соединения основного характера отравляют кислотные центры бифункциональных гидрокрекирующих катализаторов, которые обладают как крекирующей, так и гидрирующей активностью.

При гидрообессеривании происходит также гидрирование ненасыщенных соединений, причем скорости этих реакций существенны по сравнению с гидрообессериванием, например



Последние три типа реакций влияют на технико-экономические показатели процесса, поскольку в них расходуется дорогостоящий водород без удаления серы.

Реакции термического крекинга также могут иметь место при относительно высоких температурах, что приводит к понижению молекулярной массы.

Важное значение имеют реакция деметаллизации, протекающие наряду с гидрообессериванием нефтяных остатков. Наиболее тяжелые фракции некоторых нефтей содержат значительные концентрации металлоорганических соединений, особенно V и Ni. Они реагируют с образованием твердых сульфидов металлов, которые аккумулируются в реакторе и полностью закупоривают поры катализатора или пустоты неподвижного слоя частиц катализатора.

Реакции коксообразования, характерные практически для всех реакций углеводородов, как описано в гл. 1 и 3, происходят и при гидрообессеривании. Кокс не только отравляет поверхность катализатора, но и способствует блокированию пор катализатора и пустот неподвижного слоя. Однако в противоположность неорганическим соединениям V и Ni кокс можно выжигать из катализатора так же, как и в процессе каталитического крекинга, что приводит к успешной регенерации катализатора.

Реакции гидрообессеривания фактически необратимы при обычных используемых температурах и давлениях, примерно 300 - 450°C и до 200 атм. Реакции экзотермичны с теплотами реакций порядка 10 - 20 ккал/моль потребляемого водорода, или приблизительно 50 - 100 Вт на один стандартный куб. фут потребленного водорода (Вт - британская тепловая единица = 1055,06 Дж. - Ред.).

## 5-1.3. КАТАЛИЗАТОРЫ

Катализаторы обессеривания разработаны на основе катализаторов, применявшихся в довоенной Германии для гидрирования угля и каменноугольной смолы. Они представляют собой оксиды Co и Mo, нанесенные на  $Al_2O_3$  и обычно сульфидированные в процессе гидрообессеривания. Катализаторы этого типа часто называют кобальт-молибдатными, что является жаргонным термином. Промышленные катализаторы могут содержать 10 – 20% Co и Mo. Иногда используются и другие металлы, например Ni и W вместо Co и Mo. В противоположность нанесенным платиновым и полиметаллическим содержащим Pt катализаторам, используемым в процессе реформинга, катализаторы гидрообессеривания обладают гидрирующей активностью в присутствии высоких концентраций сернистых соединений; однако характерно, что их активность ниже активности платиновых катализаторов на несколько порядков.

Катализаторы обессеривания используются в виде пористых частиц или экструдатов, обычно имеющих размеры от 1,5 до 3 мм. Размер частиц и геометрия пор оказывают значительное влияние на активность катализатора, особенно при переработке тяжелых фракций, так как массоперенос внутри частиц сильно влияет на скорость реакций.

При переработке легких фракций нефти сырье в паровой или жидкой фазе совместно с водородом движется вниз через частицы твердого катализатора в реакторе с фиксированным слоем. Конструкция этих реакторов для новых видов сырья известна, так

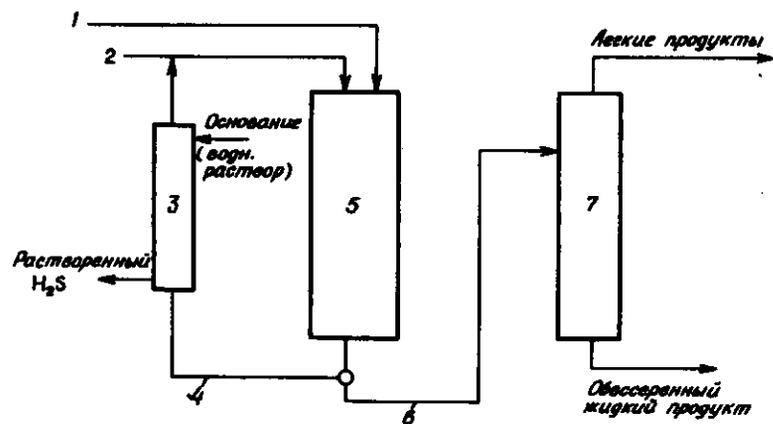


Рис. 5-1. Принципиальная схема процесса гидрообессеривания. 1 - нефтяное сырье; 2 - водород; 3 - скруббер; 4 - циркулирующий газ; 5 - реактор с неподвижным слоем; 6 - фазовый разделитель высокого давления; 7 - колонна отгона легких фракций.

Таблица 5-3. Примерные технологические условия в каталитическом гидрообессеривании<sup>а</sup>

Технические условия	Сырье		
	Легкая нефть (дистиллят)	Тяжелая нефть (кубовый остаток)	Уголь
Температура, °C	300 – 400	340 – 425	400 – 460
Интервал давления, атм	35 – 70	55 – 170	135 – 270
Объемная скорость подачи сырья (LHSV), объем сырья / (объем катализатора · ч)	2 – 10	0,2 – 1	~1
Скорость рециркуляции водорода (рисайкл), фут <sup>3</sup> /баррель	300 – 2000	2000 – 10 000	> 25 000
Время жизни катализатора, годы	~ 10	$\frac{1}{2}$ – 1	Не определялось

<sup>а</sup> Технологические условия обобщены на основании многих литературных источников. [1 фут = 0,3048 м, 1 баррель нефтяной (США) = 158,988 дм<sup>3</sup>. - Перев.]

как все реакторы по существу одинаковы, и имеется большое количество данных о работе промышленных установок. Упрощенная схема процесса показана на рис. 5-1. Непрореагировавший водород из потока продуктов очищается от  $H_2S$  и возвращается в цикл. Приблизительные условия, показывающие жесткость процесса переработки легких и тяжелых фракций, даны в табл. 5-3.

В ходе работы установки температура постепенно повышается, чтобы компенсировать падение активности, вызванное накоплением кокса. В процессах регенерации кокс периодически выжигается с катализатора, который может выдержать несколько межрегенерационных пробогов и иметь время жизни до 10 лет. Стоимость катализатора гидрообессеривания легких фракций составляет менее 10% стоимости всего процесса, и поэтому имеется лишь небольшой стимул для разработки новых катализаторов. Маловероятно, чтобы в ближайшем будущем появились значительные изменения в технологии этого хорошо разработанного процесса.

Если гидрообессериваемая нефтяная фракция (например, газойль) находится в условиях процесса в жидкой фазе, то реактор содержит газовую, жидкую и твердую фазы и называется *струйным реактором*. Наиболее широкое применение этот тип реактора находит в процессах гидрообессеривания тяжелых нефтяных фракций.

Как показано в табл. 5-3, при переработке этих менее активных фракций применяются более жесткие условия. Ранее упомянутые реакции коксования и деметаллизации особенно важны в случае переработки нефтяных остатков. Отложение кокса и неорганических соединений металлов легко образуется, причем накопление металлосодержащих отложений препятствует регенерации катализатора. Применение нерегенерируемых катализаторов в некоторых процессах гидрообессеривания нефтяных остатков является уникальной особенностью этих процессов среди промышленных каталитических процессов превращения углеводородов.

Именно проблемы старения катализатора отличают гидрообессеривание тяжелых фракций от других процессов гидрообессеривания. Технология этих процессов рассматривается в последующих разделах этой главы при обсуждении проблем достижения эффективного контакта между сырьем и катализатором, однородности температуры слоя катализатора и эффективного использования катализатора при наличии значительного сопротивления массопереносу.

К другому типу реакторов, используемых в промышленных процессах гидрообессеривания, относится *реактор с псевдооживленным слоем* катализатора. Этот реактор отличается от реактора каталитического крекинга, так как он в отличие от последнего кроме газа и твердого тела содержит жидкость. Его можно также назвать *реактором с кипящим или суспендированным слоем*, так как частицы катализатора поддерживаются в суспендированном состоянии восходящим потоком жидкого сырья в смеси с водородом. Существует несколько преимуществ такого типа реактора: 1) дезактивированный катализатор может быть удален и заменен непрерывно (как в каталитическом крекинге); 2) могут использоваться малые частицы катализатора, и они более эффективны, чем большие частицы, когда значительно сопротивление массопереносу между частицами (частицы с размерами менее 0,7 мм стараются не применять в неподвижном слое из-за слишком высоким падением давления); 3) содержимое реактора с псевдооживленным слоем, по-видимому, очень хорошо перемешивается, что предполагает установление однородной температуры (напомним, что это преимущество особенно важно для реакторов неполного окисления).

В то же время реактору с кипящим слоем присущи некоторые недостатки: 1) высокая степень перемешивания реагентов в направлении потока требует более высоких температур или более низких скоростей потока через контактное пространство, чем в неподвижном слое, для достижения одинаковых степеней превращения; 2) в связи с более высокими температурами сильнее протекают нежелательные побочные реакции, такие, как гидрокрекинг,

что приводит к более высокому потреблению водорода; 3) сложные проблемы поддержания стабильной работы реактора, в котором в трехфазной системе при высоких температурах и давлениях протекают экзотермические реакции с участием водорода, еще не решены до конца.

## 5-2. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 5-2.1. РЕАКЦИИ

#### 5-2.1.1. Введение

Нефть и продукты ожигения угля содержат много различных соединений, способных к гидрообессериванию, и во многих случаях большинство их должно подвергаться превращениям. Сера может быть связана с одним C-атомом, как, например, в тиолах и дисульфидах, с двумя атомами углерода алкильных групп, как в сульфидах, или с двумя углеродными атомами ароматических колец, как в тиофене и дибензотиофене. Существует несколько основных вопросов, касающихся гидрообессеривания этих соединений: какие стабильные промежуточные соединения образуются в процессе гидрообессеривания, т.е. какова схема реакции? Какова активность различных классов серосодержащих соединений и каково влияние заместителей на активность внутри данного класса? Какова структура поверхности катализатора и адсорбированных промежуточных соединений? Эти вопросы рассматриваются в следующем разделе данной главы.

#### 5-2.1.2. Схемы реакций

Соединения ряда тиофена — наименее активные сернистые соединения нефти, и поэтому наиболее просто и легко получаемое соединение этого класса, а именно сам тиофен часто выбирают для исследований в качестве модельного соединения. Гидрообессеривание тиофена изучали в серии кинетических исследований Амберг и сотр. [1-6]. Катализаторами были промышленный  $Co-Mo/Al_2O_3$  (1,3% Co и 6,1% Mo),  $Cr_2O_3$  и некоторые дисульфиды Mo. Кинетику реакции изучали в импульсном микрореакторе и в проточном реакторе (при стационарном состоянии и низких, < 0,5%, степенях превращения). Продукты реакции вводили в исходное сырье для определения ингибиторов реакции и стабильных промежуточных соединений. Некоторые данные по конверсии и распределению продуктов в стационарном проточном реакторе [6] приведены в табл. 5-4 и 5-5.

Оуэнс и Амберг [1] также использовали микрореактор с  $Cr_2O_3$  катализатором для определения конверсии индивидуальных соеди-

Таблица 5-4. Каталитическая активность в гидрообессеривании тиофена [6] [Copyright by the National Research Council of Canada.]

Катализатор	Удельная поверхность (по БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Кажущаяся скорость реакции <sup>а,б</sup> , моль/(м <sup>2</sup> ·с)
MoS <sub>2</sub>	3,3	0,9
MoS <sub>2</sub> + 1% Co	3,3	0,5
MoS <sub>2</sub> из MoS <sub>3</sub> , нагретого до:		
400°C	154	11,0
700°C	67	1,6
800°C	12	1,5
Co — Mo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	241	1,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	2,0

<sup>а</sup> Скорость реакции значительно изменяется в интервале конверсий 0 — 0,005. Табличные значения представляют средние скорости между этими двумя конверсиями.

<sup>б</sup> Результаты получены в реакторе со стационарным потоком при 288°C. Парциальные давления водорода и тиофена 1,00 и 0,003 атм соответственно. Скорость потока водорода поддерживали равной примерно 3 · 10<sup>-4</sup> м<sup>3</sup>/с. Количество катализатора варьировали, чтобы получить площадь поверхности от 2 до 5 м<sup>2</sup>.

Таблица 5-5. Распределение продуктов в гидрообессеривании тиофена<sup>а</sup> [6]

Катализатор	Углеводород C <sub>4</sub> в продукте, мол. %				
	Бутадиен	Бутен-1	цис-Бутен-2	транс-Бутен-2	Бутан
MoS <sub>2</sub>	6,9	42,5	22,3	19,2	8,8
MoS <sub>2</sub> + 1% Co	8,4	55,6	14,0	17,4	4,7
MoS <sub>2</sub> из MoS <sub>3</sub> , нагретого до:					
400°C	7,2	39,9	16,7	23,5	12,7
700°C	4,0	28,5	22,0	36,5	9,5
Co — Mo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	47,5	19,8	24,3	6,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	31,3	11,8	11,8	37,4

<sup>а</sup> Продукты получены в реакторе со стационарным состоянием потока при 0,5% конверсии тиофена; другие условия описаны в табл. 5-4. [Copyright by the National Research Council Canada.]

Таблица 5-6. Распределение продуктов в реакциях на катализаторе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>а</sup> [1]

Реагенты	Углеводород C <sub>4</sub> в продукте, мол. %				
	Изобутан	н-Бутан	Бутен-1 + изобутен <sup>б</sup>	транс-Бутен-2	цис-Бутен-2 + бутадиен
Тиофен	0,0	8,6	30,1	27,4	33,9 <sup>в</sup>
Бутадиен-1,3	0,0	2,0	23,1	36,7	38,2 <sup>в</sup>
Бутен-1	0,0	8,9 <sup>г</sup>	42,1	26,6	22,4
транс-Бутен-2	0,0	1,9	22,3	52,4	23,5
цис-Бутен-2	0,0	2,0	21,2	37,6	39,2
Изобутен	2,0	0,0	98,0	0,0	0,0
н-Бутан	—	100,0	0,0	0,0	0,0
н-Бутены <sup>д</sup>	—	—	20	48	32

<sup>а</sup> Импульсный микрореактор, температура 415°C. [Copyright by the American Chemical Society.]

<sup>б</sup> Изобутен должен отсутствовать, когда отсутствует изобутан.

<sup>в</sup> Бутадиен присутствует.

<sup>г</sup> Значение, возможно, завышено.

<sup>д</sup> В условиях газового равновесия.

нений, перечисленных в табл. 5-6. Данные табл. 5-5 и 5-6 согласуются со схемой реакции, изображенной на рис. 5-2 для гидрообессеривания тиофена, катализируемого Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co — Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Предположение о том, что первой реакцией тиофена по первому реакционному пути является расщепление связи C — S с образованием бутадиена-1,3, а не гидрирование связи C = C, подтверждается дальнейшими исследованиями Дезикана и Амберга [5]. Их результаты показывают, что гидрированное соединение с незатронутыми связями C—S (тетрагидроотиофен) дает продукты гидрообессеривания, отличные от тех, какие наблюдались для тиофена.

Амберг и сотр. также наблюдали, что H<sub>2</sub>S ингибирует реакцию тиофена и гидрирование бутена, но оказывает лишь небольшое влияние на цис, транс-изомеризацию, перемещение двойной связи или превращение бутадиена в бутены. Эти результаты позволили предположить, что в гидрообессеривании участвует более чем один тип активных центров. Ниже мы вернемся к этому предположению.

Схемы реакций, протекающих при гидрообессеривании замещенных бензотиофенов, изучали Гивенс и Венуто [7]. Конверсию исследовали в стационарных условиях в проточном реакторе, напол-

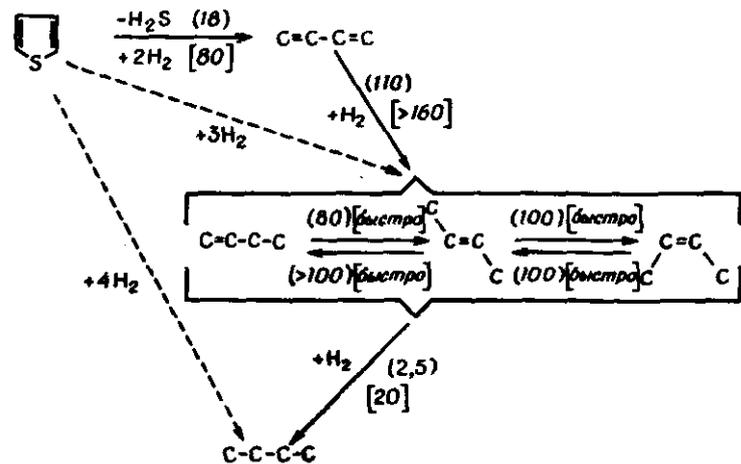
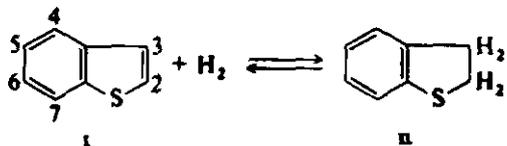


Рис. 5-2. Схема реакции гидрообессеривания тирфена [1]. Числа в скобках — приближенные скорости [ммоль/(г · с)]; в круглых скобках — для катализатора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре  $415^\circ\text{C}$ , в квадратных скобках — для катализатора  $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ . [Copyright by the American Chemical Society.]

ненном частицами промышленного  $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, содержащего 2,4%  $\text{Co}$  и 6,7%  $\text{Mo}$ . Данные по распределению продуктов для нескольких видов сырья приведены в табл. 5-7. Наряду с обессеренными и необессеренными продуктами были найдены некоторые соединения, которые не удалось идентифицировать.

Гивенс и Венуто наблюдали установление равновесия в реакциях гидрирования — дегидрирования с более высокой скоростью по сравнению со скоростью обессеривания:



Скорости обессеривания обоих соединений были примерно одинаковы, поэтому не удалось установить, является ли одно промежуточным продуктом при обессеривании другого.

Эти данные, а также то, что гидрированное соединение II (дигидробензо[b]тиофен) было обнаружено как продукт реакции бензотиофена (I) при низкой температуре ( $300^\circ\text{C}$ ) и высокой скорости потока через контактное пространство ( $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ), показывают, что гидрированное соединение является промежуточным продуктом гидрообессеривания соединения I. Аналогичные резуль-

Таблица 5-7. Распределение продуктов гидрообессеривания замещенных бензотиофенов [1]. Катализатор  $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $400^\circ\text{C}$

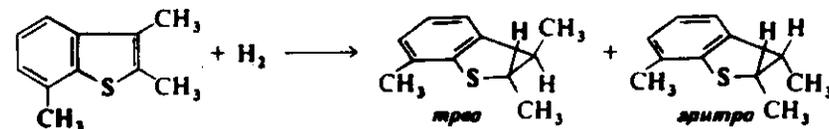
Приблизительное содержание продукта, мол. %	Реагенты							
	R=H	R=CH <sub>3</sub>	R=H	R=CH <sub>3</sub>	R=H	R=CH <sub>3</sub>	R=H	R=CH
	-	2	0,5	2	5	2	4	1
	-	4	0,5	0,5	0,5	-	-	-
	96	86	6	7	10	10	3	1
	-	-	5	3	42	22	2	2
	-	-	75	54	18	10	8	4
Неидентифицированные соединения, не содержащие S	-	0,5	1	4	1	0,5	5	10

Приблизительное содержание продукта, мол. %	Реагенты			
	R = H R = CH <sub>3</sub>			

		1	8	2	11	-	2	
	-	-	18	26	15	14		
	-	-	9	14		15	17	
	-	-	-	-	-	-	-	
Неидентифицированные сернистые соединения	-	7	2	9	3	19	12	32

<sup>a</sup> Данные получены на расчеты хроматографических пиков неправильной формы; катализатор предварительно не сульфировали, но обрабатывали в водороде в течение 10 800 с при температуре 800° С; отношение водород/бензотиофен в сырье составляет 3 : 5; давление близко к атмосферному. [Copyright by the American Chemical Society.]

таты были получены, когда реагентом служил 2,3,7-триметилбензо[*b*]тиофен; были обнаружены два продукта, идентифицированные как *эритро*- и *трео*-2,3-дигидро-2,3,7-триметилбензо[*b*]тиофен:



Поэтому мы считаем, что гидрированные бензотиофены (замещенные и незамещенные) образуются быстро из бензотиофенов, и отсюда следует, что первые могут быть промежуточными соединениями при гидрообессеривании, хотя однозначно установить это не удастся. Такое заключение противоречит результатам Амберга, которые показывают, что гидрированные соединения не являются промежуточными продуктами гидрообессеривания тиофена.

Возможные пути обессеривания гидрированного соединения 1-метилдигидробензо[*b*]тиофена показаны на рис. 5-3а. Ни один из постулированных промежуточных меркаптанов не был обнаружен, но ни один путь нельзя исключить, так как в условиях реакции меркаптаны в 10 - 100 раз превращаются быстрее, чем бензотиофен, из которого, они могли бы образоваться.

Гивенс и Венуто смогли исключить реакции обессеривания, включающие разрыв связи С-С, показав, что соответствующие продук-

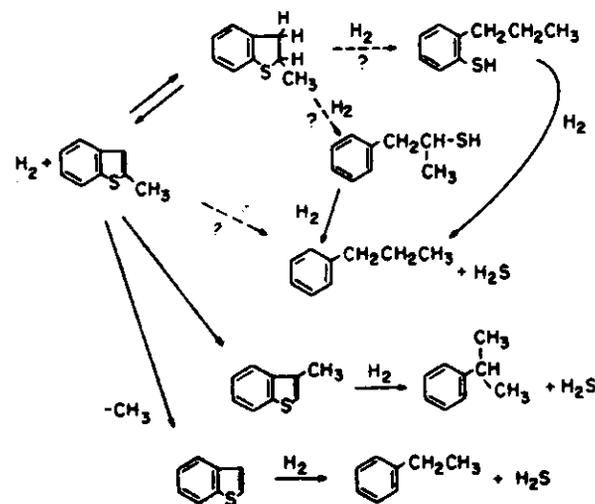


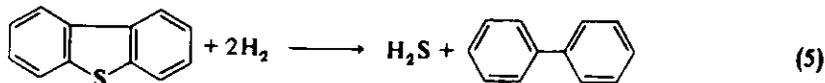
Рис. 5-3а. Схема реакции гидрообессеривания замещенного бензотиофена; катализатор - Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. [Copyright by the American Chemical Society.]

ты не образовались. Было найдено, что насыщение ароматического кольца не обязательно для того, чтобы происходил разрыв связей между серой и атомом углерода ароматического кольца.

Используя подходящие промежуточные соединения (рис. 5-3а) в качестве исходных, Гивенс и Венуто показали, что вытеснение первичной серы, миграция алкилов в кольце тиофена и дезалкилирование тиофенового кольца имеют место при гидрообессеривании 2-метилбензо[*b*]тиофена при 400°C и атмосферном давлении.

Данные для родственных видов сырья (табл. 5-7) согласуются с этой схемой; они далее показывают, что ни дезалкилирование, ни миграция метильных заместителей в бензольное кольцо бензо[*b*]тиофена не происходят в заметной степени в условиях реакции.

Гидрообессеривание дибензотиофена в противоположность гидрообессериванию бензотиофена происходит с высокой селективностью как при низких [8], так и при высоких [8а] давлениях:



Подробное представление реакционной схемы, включающей дибензотиофен и водород в присутствии сульфидированного  $\text{CoO} - \text{MoO}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 300°C и 100 атм, дано на рис. 5-3б.

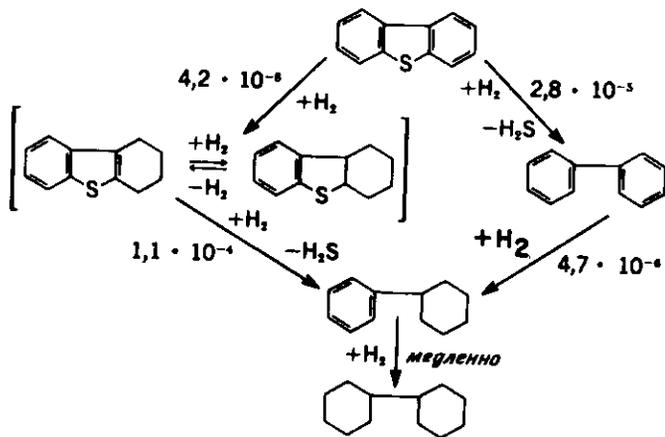


Рис. 5-3б. Схема реакции гидрообессеривания дибензотиофена [8а]. Катализатор — сульфидированный  $\text{Co} - \text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 300°C и давлении 102 атм; числа над стрелками — константы скорости реакции псевдопервого порядка (в  $\text{м}^3 / \text{кг}$  катализатора · с) [8а].

### 5-2.1.3. Кинетика

Тщательное количественное изучение кинетики гидрообессеривания, охватывающее широкий диапазон температур и давлений и включающее влияние всех реагентов и продуктов, все-таки в общем недостаточно. О частичном определении кинетики гидрообессеривания тиофена в отсутствие влияния массопереноса сообщали Саттерфилд и Робертс [9], которые использовали катализатор  $\text{Co} - \text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3$  содержащий около 3% Co и 7% Mo. Данные о скорости реакции были получены при низких конверсиях в проточно-циркуляционном реакторе при стационарном состоянии. Давление слегка превышало атмосферное, температура была от 235 до 265°C, и потоки содержали различные концентрации тиофена и  $\text{H}_2\text{S}$ ; парциальное давление водорода изменялось лишь незначительно. Наблюдаемые продукты соответствуют реакционной схеме Амберга (рис. 5-2). Данные о скоростях исчезновения тиофена (гидрогенолиза) и образования бутана (гидрирования бутена) были представлены уравнениями скорости Ленгмюра — Хиншельвуда

$$r_{\text{гидрообес}} = \frac{k_P P_{\text{H}_2}}{(1 + K_T P_T + K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}})^2} \quad (6)$$

$$r_{\text{гидрир}} = \frac{k' P_B P_{\text{H}_2}}{(1 + K'_B P_B + K'_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}})} \quad (7)$$

Значения параметров уравнений скорости представлены в табл. 5-8. Хотя применимость этих уравнений точно не установлена с помощью полученных данных, несколько важных качественных результатов подтверждается опубликованными данными: 1)  $\text{H}_2\text{S}$  ингибирует как гидрогенолиз, так и гидрирование; 2) значительные количества тиофена и бутена адсорбируются на поверхности катализатора конкурентно с  $\text{H}_2\text{S}$ ; 3) менее ясен, но более важен вывод о том, что реакции гидрогенолиза и гидрирования происходят на разных каталитических центрах, что согласуется с результатами Амберга, упомянутыми ранее.

О кинетическом изучении гидрообессеривания легкого газодля (кипящего в интервале 180 – 330°C) каталитического крекинга сообщали Фрай и Мосби [10]. Они использовали проточный реактор, содержащий частицы промышленного  $\text{Co} - \text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора неопределенного состава. Интервалы изменения изученных переменных даны в табл. 5-9. Газохроматографический анализ сырья и продуктов позволил получить данные для оценки кинетики превращения индивидуальных сернистых соединений в сырье. На рис. 5-4 показаны хроматограммы сырья и продуктов. Резуль-

Таблица 5-8. Кинетика гидрообессеривания тиофена: значения параметров для уравнений (6) и (7) [9]

Температура, °C	$10^5 \times k_0$ МОЛЬ Г · АТМ <sup>3</sup> · С	$10^{-1} \times K_T$ АТМ <sup>-1</sup>	$10^{-3} \times K_{H_2S}$ АТМ <sup>-1</sup>	$10^6 \times K'$ МОЛЬ Г · АТМ · С	$10^{-2} \times K_B$ АТМ <sup>-1</sup>	$10^{-1} \times K_{H_2S}'$ АТМ <sup>-1</sup>
235	1,5	4,3	3,1	3,0	9,8	9,1
251	1,6	2,3	1,3	12,2	1,2	1,9
265	1,8	2,5	0,56	-	~0	1,3

Таблица 5-9. Интервалы значений параметров при гидрообессеривании нефти, содержащей циклические углеводороды [10]

Температура, °C	260 – 370
Парциальное давление водорода, атм	7 – 38
Скорость водородного сырья, м <sup>3</sup> (при НТД)/(м <sup>3</sup> масла)	89 – 356
$10^4 \times$ (Скорость через контактное пространство), (г масла)/(г катализатора · с)	4,2 – 28
Содержание серы в нефти, масс. %	0,4 – 2,0

таты иллюстрируют общее правило: низкомолекулярные соединения легче обессериваются, чем соединения с высокими молекулярными массами. Подробные данные для трех компонентов – триметилбензотиофена (А), другого триметилбензотиофена (В) и дибензотиофена – показаны на рис. 5-5. Для каждого серусодержащего соединения логарифм доли непревращенного сырья уменьшается пропорционально обратной величине скорости потока через контактное пространство. Это свидетельствует о том, что гидрообессеривание является реакцией первого порядка по концентрации сернистого соединения.

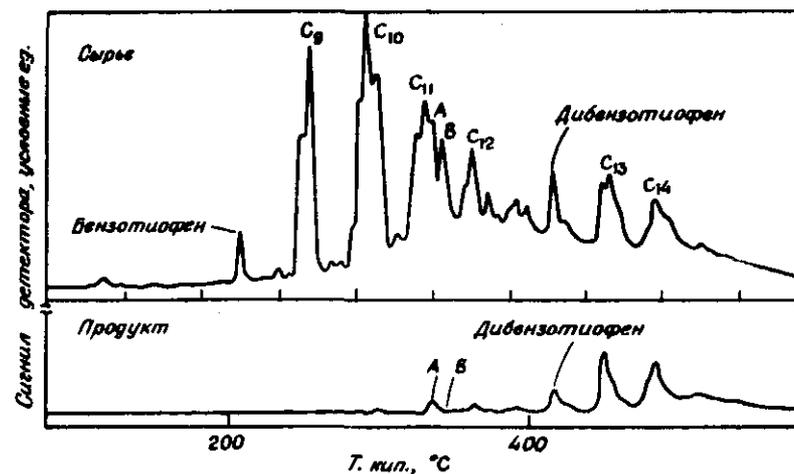


Рис. 5-4. Газохроматографические анализы бензотиофена и дибензотиофена в обессеренном и необессеренном газояле. Реакция проведена при 330°C и 20 атм [10]. (А и В – см. текст.)

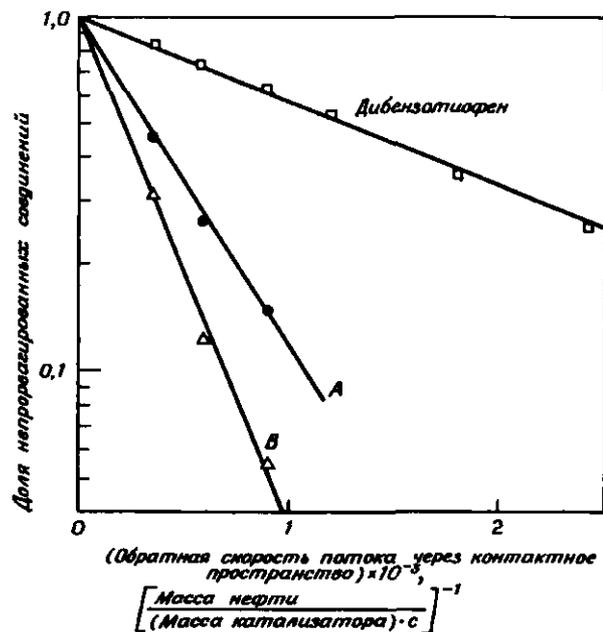


Рис. 5-5. Псевдопервый порядок гидрообессеривания бензотиофена и дибензотиофена в нефти, содержащей циклические углеводороды, при 290 °С и 15 атм [10]. (А и В — триметилбензотиофен; см. текст.)

Фрай и Мосби обнаружили, что гидрообессеривание ингибируется сероводородом и ароматическими углеводородами, включая те, которые подвергаются гидрообессериванию; эти результаты согласуются с уравнением (6) и многими другими опубликованными данными. Фрай и Мосби также нашли, что гидрообессеривание имеет первый порядок по парциальному давлению водорода, подтверждая предположение, включенное в уравнение (6).

Результаты Фрая и Мосби представлены следующим уравнением скорости, полный набор параметров которого не был дан:

$$r_{\text{гидробес}} = \frac{k P_S P_{H_2}}{(1 + K_{Ar} P_{Ar} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (8)$$

При более точном анализе член, обозначающий конкурентную адсорбцию ароматических углеводородов ( $K_{Ar} P_{Ar}$ ), может быть заменен суммой членов для отдельных ароматических соединений, включая серосодержащие соединения. Это уравнение имеет ту же форму, что и уравнение (6), а его подтверждение исследователями неза-

висимо друг от друга в различных условиях указывает на его высокую надежность.

Об изучении кинетики гидрообессеривания соединений, найденных в очень легких дистиллятах, сообщал Филлипсон [11]. Катализатором служил  $Co - Mo/Al_2O_3$ , содержащий 2%  $Co$  и 8%  $Mo$ . Парообразное сырье состояло из гептана, смешанного с диметилсульфидом, фенилмеркаптаном, диэтилсульфидом, тетрагидротиофеном или тиофеном. Стационарные конверсии не зависели от линейной скорости прохождения через слой катализатора, что показывает отсутствие значительного сопротивления массопереносу реагентов. Сопротивление массопереносу внутри частиц может быть значительным, однако результатов, подтверждающих реализацию этой возможности, получено не было. Данные, приведенные на рис. 5-6.

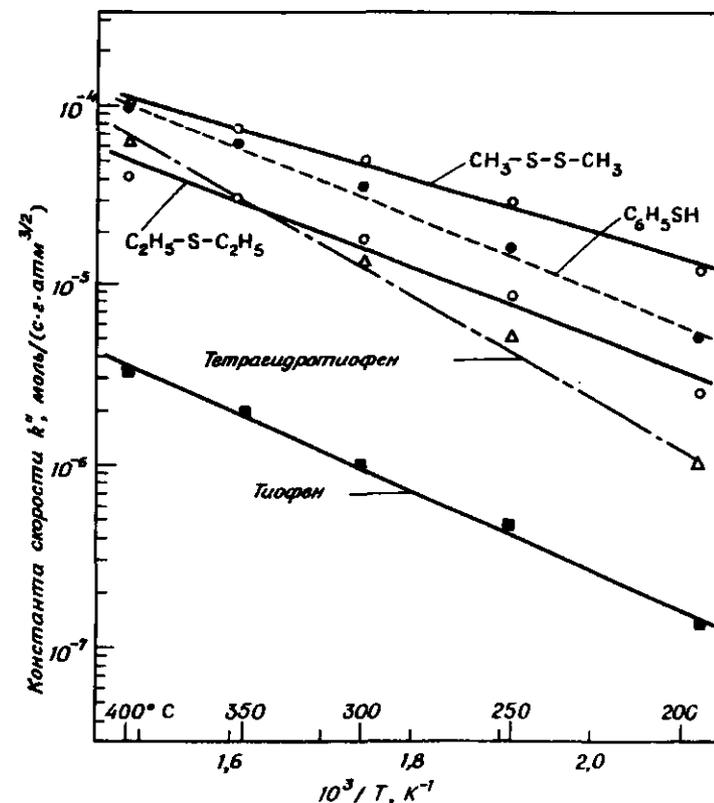


Рис. 5-6. Аррениусовские кривые для гидрообессеривания соединений в легких нефтяных дистиллятах. Константа скорости  $k''$  определена по уравнению (9). По данным [11, 12]. ( $T$  — температура.)

описываются следующим эмпирическим уравнением скорости, которое показывает зависимость скорости от общего давления и, что удивительно, указывает на ингибирование углеводородом — гептаном:

$$r_{\text{гидрообес}} = \frac{k'' P_S P_{H_2}^{1/2} P_{\text{общ}}^{1/2}}{P_{HC}^{1/2} \left(1 + 0,21 \frac{P_{H_2S}}{P_{\text{общ}}}\right)} \quad (9)$$

Такое уравнение трудно объяснить с теоретических позиций, поэтому необходимо пользоваться им с осторожностью. Результаты, приведенные на рис. 5-6, представляют интерес, поскольку показывают, по крайней мере приблизительно, что реакционная способность тиофена низка по сравнению с меркаптанами, сульфидами и дисульфидами. Филлипсон [11] сообщил, что эти данные полезны при проектировании реакторов обессеривания легких дистиллятов, но они малоприменимы для более тяжелых дистиллятов, таких, как керосин или газойль, содержащих значительные количества менее реакционноспособных соединений.

Необходимы эксперименты для определения кинетики гидрообессеривания менее реакционноспособных соединений в промышленных условиях. Имеются некоторые результаты, показывающие относительную реакционную способность: Фрай и Мосби [10] сообщили о пятикратном изменении скорости для соединений с одинаковой молекулярной массой, как, например, для замещенных бензотиофенов. Подобным образом Гивенс и Венуто [7] наблюдали, что конверсия бензотиофенов зависела от положения и числа метильных заместителей, как показано в табл. 5-10. С другой стороны, данные, полученные в импульсном микрореакторе при атмосферном давлении, по-видимому, противоречат этим результатам и показывают, что конверсия тиофена, бензотиофена, метилзамещенных бензотиофенов и дибензотиофена приблизительно одинаковые [13]. Данные, полученные при низких давлениях, по-видимому, не соответствуют реакционной способности компонентов, существующей в практических условиях процесса.

Влияние метильных заместителей на скорость гидрообессеривания дибензотиофена было изучено недавно [13, 14]. Результаты показывают значительное уменьшение реакционной способности по мере введения метильных групп в два положения, ближайшие к S:

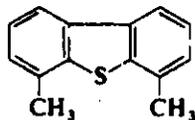


Таблица 5-10. Конверсия и селективность при обессеривании замещенных бензо[*b*]тиофенов<sup>a</sup> [7]

Положение реагирующих метильных групп	Доля реагента		Селективность, обессеренный реагент
	превращенного	обессеренного	превращенный реагент
Нет	0,91 – 0,99	0,91 – 0,99	1,00
7	0,60	0,57	0,95
2	0,74	0,66	0,89
2,7	0,54	0,43	0,80
3	0,43	0,32	0,75
3,7	0,47	0,24	0,51
2,3	0,39	0,15	0,38
2,3,7	0,47	0,16	0,34

<sup>a</sup> Условия реакции приближены к условиям реакции, описанным в табл. 5-7 [Copyright by the American Chemical Society.]

Метильные группы в других положениях мало влияют на реакционную способность (табл. 5-11). Эти результаты можно понять на основе стерических препятствий адсорбции. Они обсуждены далее и предполагают, что некоторые более замещенные дибензотиофены, особенно с объемистыми заместителями, могут быть гораздо менее активными, чем соединения, для которых получены эти данные. Такие соединения с сильно разветвленными заместителями могут преобладать в нефтяных остатках по сравнению с продуктами ожигения угля.

Ингибирующее влияние  $H_2S$  было определено количественно Меткалфом [15] для гидрообессеривания дистиллята, катализируемого  $Co-Mo/Al_2O_3$ :

$$k_{\text{eff}} = k \frac{1}{1 + 21 (P_{H_2S}/P_{\text{общ}})} \quad (10)$$

где  $k$  — константа скорости псевдопервого порядка,  $k_{\text{eff}}$  — исправленное значение константы, включающее влияние ингибирования  $H_2S$ . Когда концентрация  $H_2S$  в реакционной газовой смеси составит 0,3 мол.%, скорость реакции уменьшается примерно на 5%; эти величины могут представлять законченную реакцию негетифеновых сернистых соединений легких дистиллятов [11].

Таблица 5-11. Относительная активность дибензотиофена (ДБТ) и метилзамещенного ДБТ<sup>a</sup> [14]

Заместитель в ДБТ	$k$ (замещенный ДБТ)
	$k$ (ДБТ)
4-Метил	0,16
4,6-Диметил	0,1
3,7-Диметил	1,5
2,8-Диметил	2,6

<sup>a</sup> Катализатор реакции свежий, сульфидированный  $\text{CoO} - \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; температура  $300^\circ\text{C}$ , давление 103 атм; каждая реакционная смесь содержала ДБТ, метилзамещенный ДБТ, *n*-гексадекан и растворенный водород; каждая реакция гидрообессеривания имеет первый порядок по серосодержащим соединениям. [Copyright by the American Chemical Society.]

Ингибирование реакций многих видов сырья сероводородом было представлено той же формой уравнения [16]. Скорость реакции неидентифицированного газойля уменьшалась почти в 2 раза при содержании 10 мол.%  $\text{H}_2\text{S}$  в газовом потоке. Соответственно укорость уменьшалась бы на 5%, если бы газ содержал 0,5%  $\text{H}_2\text{S}$ , что показывает, количественное сходство результатов с результатами Меткалфа для легких дистиллятов.

#### 5-2.1.4. Упрощенная кинетика для переработки промышленного сырья

Многие кинетические результаты, опубликованные для чистых соединений, как правило, наблюдаются при гидрообессеривании дистиллятов и остатков. Реакция ингибируется образующимся сероводородом и имеет первый порядок по парциальному давлению водорода. Данные Сесила и сотр. [16], представленные на рис. 5-7, показывают, например, что на неидентифицированном катализаторе скорость гидрообессеривания остатка ближневосточной нефти пропорциональна парциальному давлению  $\text{H}_2$  в интервале 0 - 140 атм, однако некоторые данные показывают, что реакция протекает по нулевому порядку относительно парциального давления водорода при давлении около 100 атм [17].

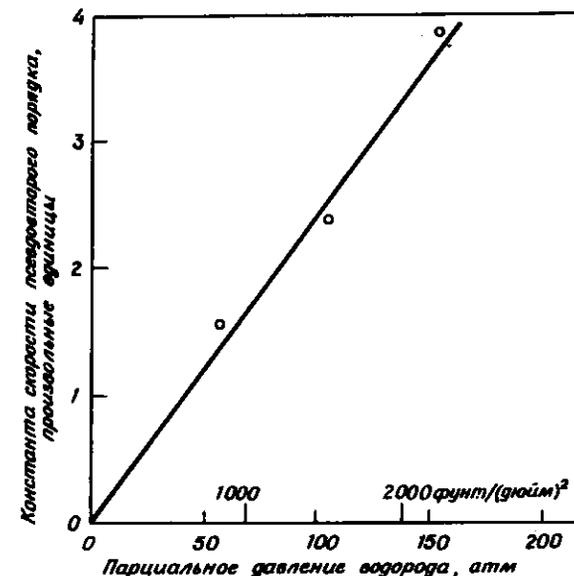


Рис. 5-7. Зависимость скорости гидрообессеривания от парциального давления водорода для неидентифицированного нефтяного остатка (Ближневосточная нефть) [16].

Скорость реакции гидрообессеривания любого сырья в общем описывается уравнением реакции первого порядка для каждого ряда серосодержащих соединений, что следовало ожидать из предшествующего обсуждения. Результаты Сесила и сотр. (рис. 5-8) показывают типичную кривую общей концентрации серы как функции, обратной скорости потока через контактное пространство. Форма кривой близка к ожидаемой для зависимости второго порядка скорости от общего содержания серы в сырье. Этот результат наблюдался часто, и он полезен при разработке промышленного процесса, но приближение перестает действовать при высоком фракционном удалении серы, когда действительная конверсия меньше, чем предсказано экстраполяцией кривой для кинетики второго порядка.

Более тщательный анализ включает рассмотрение сырья как смеси серосодержащих соединений, каждое из которых реагирует со скоростью, пропорциональной его концентрации. Часто зависимость общего содержания серы от времени контакта аппроксимируется, как в случае, если бы существовало только два реакционно-способных компонента, хотя третий может потребоваться при более высоких конверсиях. Две прямые на рис. 5-8 указывают на

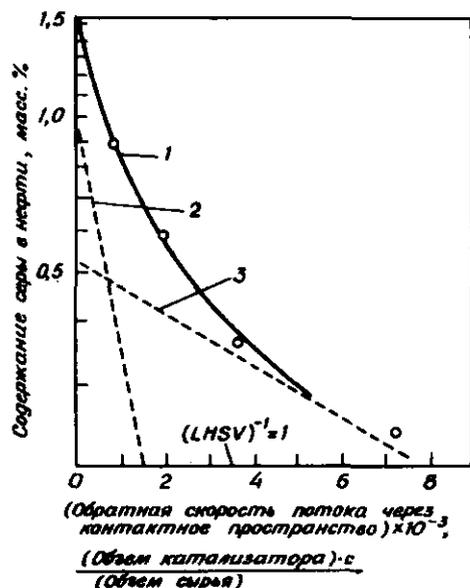


Рис. 6-8. Гидрообессеривание внесульфидного вакуумного газойля (двухкомпонентный); кинетика реакции псевдопервого порядка [18]. 1 — общее содержание серы; 2 — преобразованная фракция; 3 — непереработанная фракция.

реакцию первого порядка каждого из двух гипотетических компонентов; эти прямые суммируются в кривую, представляющую данные. Мы можем написать следующее уравнение скорости:

$$r_{\text{гидрообес}} = \alpha_1 k_1 c_S + \alpha_2 k_2 c_S \quad (11)$$

Упрощенное представление кинетики имеет силу только тогда, когда парциальные давления водорода и  $\text{H}_2\text{S}$  поддерживаются постоянными; эти величины включены в  $k_1$  и  $k_2$ .

В большинстве применяемых конструкций реакторов предусмотрено почти полное удаление наиболее активной фракции из продуктов, и конструкция может быть рассчитана на другую фракцию (рассматриваемую как неактивная). Это упрощение значительно снижает сложную кинетику до первого порядка. Нельзя считать неактивной фракцией одно только серосодержащее соединение. Регулируемые параметры  $\alpha_2$  и  $k_2$  нужно определять экспериментально для каждого сырья и катализатора.

Следует ожидать, что  $\alpha_2$  — фракция серосодержащих соединений, которые относительно неактивны, — будет увеличиваться с увеличением интервала кипения сырья; соответственно  $k_2$  — константа скорости для неактивной фракции — будет уменьшаться с увеличением интервала кипения.

Кинетику, характерную для всех видов сырья, можно описать следующим уравнением, которое объясняет приблизительно все отмеченные выше эффекты:

$$r_{\text{гидрообес}} = \frac{\alpha_2 k_2 P_{\text{H}_2} c_S}{1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}} + K_{\text{Ar}} P_{\text{Ar}}} \quad (12)$$

Член  $K_{\text{Ar}} P_{\text{Ar}}$  представляет ароматические соединения, включая серосодержащие. Уравнение может быть улучшено, если знаменатель возвести в квадрат. Так как оно написано только для неактивной фракции серы, уравнение полезно лишь для высоких конверсий, обычно встречающихся в промышленной практике. Ингибирование реакций сероводородом и ароматическими соединениями объясняется выражением в знаменателе. Гидрообессеривание имеет первый порядок по водороду при низких значениях парциального давления и нулевой порядок при высоких значениях.

Главный недостаток рассмотренных практических представлений состоит в том, что они требуют эмпирического определения параметров для каждого вида сырья. В принципе можно ожидать аналогичную форму уравнения скорости для каждого соединения, подвергающегося гидрообессериванию, и каждое соединение может быть охарактеризовано соответственной константой скорости [10]. Зная эти константы скоростей, скорость гидрообессеривания нового сырья можно предсказать, если известен его состав. Такая подробная информация вполне доступна для легких фракций, но трудности анализа делают ее непрактичной для тяжелых фракций.

Альтернативный анализ основан не на рассмотрении индивидуальных соединений, а на характеристике компонентов сырья, определенных по их интервалам кипения и растворимости. Этот метод проиллюстрирован Мосби и сотр. [18], которые охарактеризовали нефтяной остаток серосодержащими соединениями в следующих интервалах кипения: 180 – 340, 340 – 540 и > 540 °C. Остаток, кипящий при температуре выше 540 °C, делится на группы: экстрагируемые растворителями масла, смолы и асфальтены. (Масла растворимы в бутане, смолы — в бутане нерастворимы, но растворяются в пентане, а остающиеся асфальтены растворимы в бензоле.) Соответствующие значения констант скоростей компонентов нефтяных остатков нефти западного Техаса и Хаджи показаны в табл. 5-12. Наименее активный компонент для каждой нефти — асфальтены. Константы скоростей для каждой группы этих двух видов сырья почти одинаковы. Это указывает на то, что приближенная форма, используемая для анализа, удовлетворительна и что скорости гидрообессеривания для новых видов сырья могут быть предсказаны из анализа содержания серы в каждом компоненте.

Таблица 5-12. Относительные величины константы скорости для компонентов нефтяных остатков<sup>a</sup> [18]

Компонент	Месторождение	
	Западный Техас	Хафджи
Фракция, кипящая в интервале температур 340 – 540°C	1,56	1,00
Фракции, кипящие при температуре > 540°C		
масла	1,00	0,98
смолы	1,00	0,82
асфальтены	0,25	0,16

<sup>a</sup> Ни точная форма кинетики, ни абсолютные значения любых констант скорости не указаны.

Скорости реакции, предсказанные уравнениями, аналогичными предложенным выше, не достаточны для расчетов конструкционного оформления процесса. Необходимо также учитывать эффекты массопереноса и старения катализатора, которые влияют как на массоперенос, так и на кинетику реакции. Эти эффекты рассматриваются в разделе о процессах и технологии.

### 5-2.2. КАТАЛИЗАТОРЫ

Многие промышленные катализаторы гидрообессеривания имеют состав 4% CoO – 12% MoO<sub>3</sub> на носителе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Некоторые катализаторы содержат Ni вместо Co, а некоторые – W вместо Mo. В процессе гидрообессеривания оксиды переходных металлов восстанавливаются и частично или полностью сульфидируются, а некоторые продажные катализаторы уже находятся в сульфидированной форме.

Оказалось, что Mo или W являются необходимыми компонентами катализатора гидрообессеривания, тогда как ни Co, ни Ni в отдельности не обладают сколько-нибудь значительной активностью. Сочетания Co (или Ni) с Mo (или W) более активны, чем Mo или W в отдельности, и поэтому Co и Ni обычно рассматривают как промоторы.

Чтобы понять действие катализаторов гидрообессеривания, необходима структурная модель, которая объясняла бы не только активность в гидрообессеривании, но и влияние промоторов и необходимость использования  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителя.

Предложенные модели можно разделить на две группы:

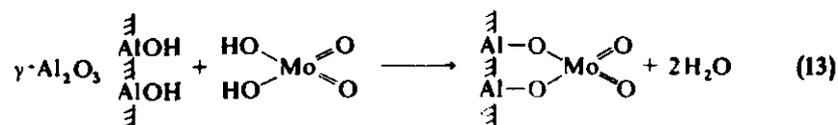
1. Модели, исходящие из структуры оксидного катализатора и основанные на предположении, что эта структура сохраняется после восстановления и сульфидирования, за исключением частичного замещения кислорода серой. Эти модели обычно выводятся из модели структуры  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как обычно только она используется в качестве носителя.

2. Модели, сонованные на предположении о полном превращении оксидов переходных металлов в структуру, содержащую сульфиды Co (или Ni) и Mo (или W), но не родственные структуре  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти модели должны также объяснять, почему только  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используется в качестве носителя.

#### 5-2.2.1. Структуры оксидных катализаторов

Физические методы характеристики твердого носителя применялись к катализаторам гидрообессеривания в ряде исследований, начиная с работы Ричардсона в 1964 г. [19]. В результате мы сейчас в состоянии представить достаточно точную модель структуры оксидной формы катализатора.

В первом приближении катализатор без промотора MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоит из монослоя: MoO<sub>3</sub> на поверхности носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20]. Монослой должен находиться в соответствии с лежащей под ним твердой структурой, как показано с помощью следующей простой модели, предложенной Дюфо и сотр. [21] для реакции образования монослоя:



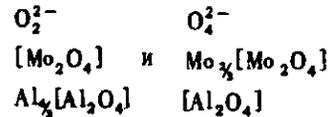
Если известны структура и плоскость поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то структура монослоя может быть выведена. Структуру  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удобно рассматривать исходя из структуры шпинелей. Элементарная ячейка шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> представлена в книге [22] и на рис. 3-46; она состоит из кубической плотной упаковки анионов кислорода с одной октаэдрической и двумя тетраэдрическими пустотами на анион. Половина октаэдрических пустот занята ионами Al<sup>3+</sup>, а ионы Mg<sup>2+</sup> расположены в тетраэдрических положениях (один Mg<sup>2+</sup> на 8 пустот).

Вводя обозначения, в которых скобки отвечают октаэдрическому положению, а отсутствие скобок – тетраэдрическому, мы пишем структуру шпинели как Mg [Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. Описание  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получим, если заменим один Mg на 2/3 Al, т.е. Al<sub>2/3</sub>[Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. (Эта структура  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако, точно не установлена, и фактически могут существовать более тетраэдрически и менее октаэдрически окруженные ионы Al<sup>3+</sup>.) Различное распределение ионов Al<sup>3+</sup> в

двух типах окружений может объяснить различие свойств разных форм оксида алюминия, таких, как  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [23, 24].

Приготовление  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  включает образование хорошо окристаллизованного бемита и последующее кальцинирование, ведущее к образованию тонкого слоя, который преимущественно ориентирован в плоскости (110). Таким образом, кристалл можно рассматривать как совокупность двух типов плоскостей: С-слоев, содержащих все тетраэдрические места рядом с октаэдрическими, и D-слоев, состоящих только из октаэдрических мест. Эта структура представлена на рис. 3-44. С-слоями является  $\text{Al}_4[\text{Al}_2\text{O}_4]$ , а D-слоями —  $(\text{Al}_2\text{O}_4)$ . Плоскости поверхности могут быть или С- или D-слоями, предположительно покрытыми достаточным числом OH-групп для достижения электронейтральности.

Структура монослоя  $\text{MoO}_3$ , основанная на этой модели  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , была постулирована Шуйтом и Гейтсом [12]. Они предположили, что при пропитке образуются два типа поверхностных слоев эпитаксиально к поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :



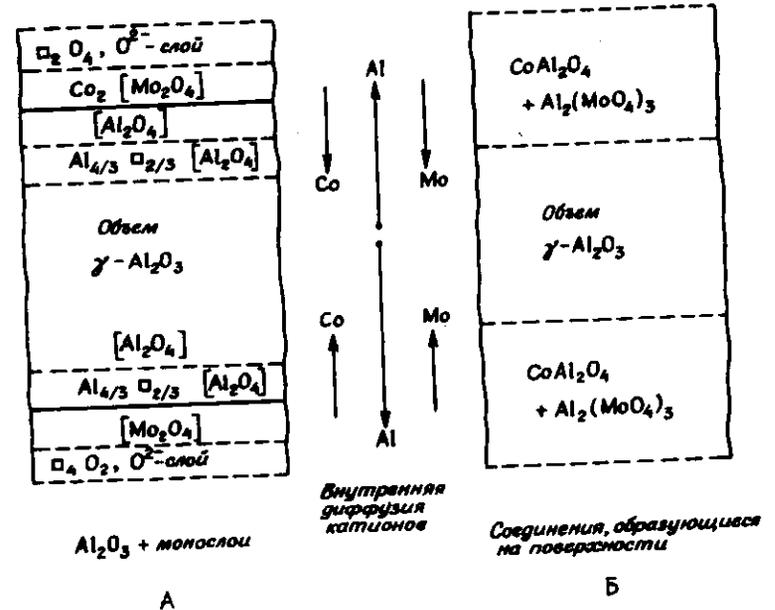
Дополнительные анионы кислорода, показанные над слоем  $\text{Mo}$ , необходимы для компенсации более высокого заряда катиона  $\text{Mo}$ .

Расчитанная на основе этой модели площадь поверхности на группу  $\text{MoO}_3$  составляет около  $18 \text{ \AA}^2$ , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами Сонеманса и Марса [20]. Это совпадение дает некоторое подтверждение модели монослоя, но другие данные заставляют усомниться в справедливости такой модели. При высоком содержании  $\text{MoO}_3$  всегда наблюдается  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Это показывает, что взаимодействие между  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  включает образование более чем монослоя. УФ-видимый спектр отражения, полученный Эшлеем и Митчеллом [25], дает доказательства только тетраэдрической конфигурации  $\text{Mo}$ , что имеет место в  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Исследование люминесценции благодаря присутствию следов ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Mo}$ -содержащем оксиде алюминия дало спектр, сходный со спектром  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  с добавкой  $\text{Cr}$ , даже при таких малых концентрациях  $\text{MoO}_3$ , как 3%. Все эти результаты заставляют предположить, что некоторое количество ионов  $\text{Al}^{3+}$  диффундирует в монослой, что, по-видимому, компенсируется диффузией ионов  $\text{Mo}^{6+}$  в объем и сопровождается частичным преобразованием внешних слоев.

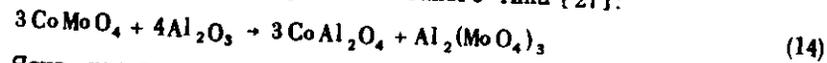
Структура катализатора, содержащего не только  $\text{Mo}$ , но и ионы промотора, такого, как  $\text{Co}$ , очевидно, более сложна. Выяснение взаимодействий между ионами носителя и промотора было пред-

метом многих исследований, начиная с работы Ричардсона [19], который обнаружил, что при пропитке  $\text{Co}^{2+}$  оказывается включенным в некоторой степени в объем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Образуется структура, сходная со шпинелью  $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ , с ионами  $\text{Co}^{2+}$ , расположенными в тетраэдрических пустотах. Недавние исследования методами УФ-ЭПР-спектроскопии, изучение магнитной восприимчивости и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина [25, 27 - 31] привели к общему заключению, что при пропитке  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  сначала присоединяются к поверхности, образуя структуры, сходные с вышеупомянутой моделью монослоя. Если добавлено только небольшое количество промотора, все ионы включены в монослой. Однако, когда добавляются большие количества, образуются соединения, такие, как  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Прокаливание, особенно при высокой температуре порядка  $600^\circ\text{C}$ , ведет к диффузии ионов промотора в объем, причем  $\text{Ni}^{2+}$  диффундирует быстрее, чем  $\text{Co}^{2+}$ .  $\text{Co}^{2+}$  оказывается расположенным в основном в тетраэдрических местах, как в  $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ , но более 75% ионов  $\text{Ni}^{2+}$  занимают октаэдрические места.

На основании этих результатов мы могли бы предложить монослойную модель, определенную структурой А, но очевидно, что более реальна модель, определенная схемой В, с ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ , включенными в объем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :



Процесс встречной диффузии катионов не может изменить число анионов кислорода, необходимых для установления равновесия зарядов. Он также не может изменить соотношение  $Co/Mo$  (равно  $1/2$ , как предполагает структура А), которое приблизительно равно обычно используемой величине. Симметрия катионов в слое  $Co[Mo_2O_4]$  отличается от симметрии катионов в молибдате кобальта  $CoMoO_4$ . В приведенном изображении слоя  $Mo$  окружен октаэдрически, а  $Co$  — тетраэдрически, тогда как в  $CoMoO_4$   $Mo$  окружен октаэдрически, а в  $\beta-CoMoO_4$  — тетраэдрически с  $Co$ , остающимся в октаэдрических местах. Нагревание  $CoMoO_4$  с  $\gamma-Al_2O_3$  приводит к его разложению, что предположительно можно представить твердофазной реакцией такого типа [27]:



Ясно, что в катализаторе фактически отсутствует молибдат кобальта.

#### 5-2.2.2. Структуры сульфидированных катализаторов

Центральный вопрос о структуре катализаторов касается сульфидированной формы, которая получается из оксидной структуры до или во время начальных стадий процесса гидрообессеривания. Предварительная обработка смесью  $H_2 + H_2S$  при тщательном контроле условий или применение катализатора в гидрообессеривании приводят к частичному восстановлению и замещению ионов  $O^{2-}$  ионами  $S^{2-}$ . Если бы восстанавливались лишь ионы  $Mo$  (или  $W$ ), их степень окисления в конечном счете была бы  $+3$ . Если бы ранее отмеченное эпитаксиальное расположение оставалось нетронутым, обмен  $O-S$  ограничивался бы лишь внешним слоем анионов. Так как ионы  $S^{2-}$  (радиус  $1,84 \text{ \AA}$ ) заметно больше ионов  $O^{2-}$  (радиус  $1,32 \text{ \AA}$ ), максимум заполнения серой должен был составлять два атома серы на одну ячейку, т.е.  $0 < S/Mo < 1$ . Примером такого ограничения служат структуры, предложенные Шуйтом и Гейтсом (рис. 5-9а и 5-9б). Эти структуры, предположительно стабилизированные ионами промотора в лежащем под ними носителе, рассматривались как каталитические центры гидрообессеривания.

Однако вопреки предположениям, основанным на этой монослойной модели, де Бир и сотр. [28] обнаружили, что в сульфидированном катализаторе содержание серы соответствует приблизительно соединениям  $Co_9S_8 + MoS_2$ . Такой результат указывает на сильную деструкцию монослоя. Это также показывает, что катионы, которые должны были войти в решетку носителя  $\gamma-Al_2O_3$ , диффундируют в обратном направлении на поверхность, где образуются новые структуры. Отсюда следует, что структура сульфидированного

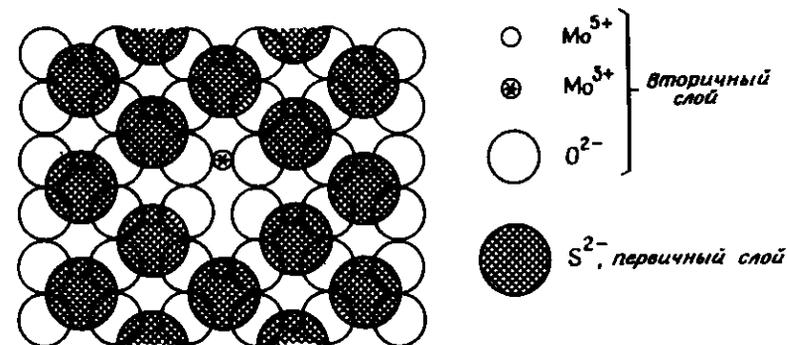


Рис. 5-9а. Сульфированные монослои на  $\gamma-Al_2O_3$ , промотированном  $Co$ ; поверхностный слой представляет собой С-слой [12].

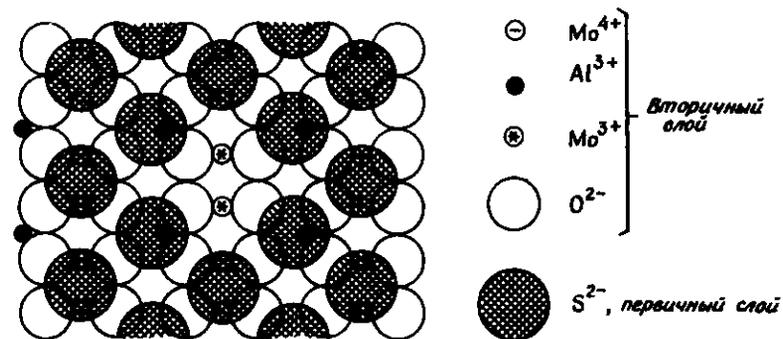


Рис. 5-9б. Сульфированные монослои на  $\gamma-Al_2O_3$ , промотированном кобальтом; поверхностный слой — D-слой [12]. Монослои в этих структурах изображены так плотно, как возможно, за исключением единичных центров, на которых существует вакансия аниона серы. Предположено, что эти центры каталитически активны.

катализатора может полностью отличаться от структуры оксидного катализатора, из которого она образовалась.

Таким образом, хотя многослойная модель полезна для объяснения структуры катализатора на ранних стадиях его действия, она не может быть применена к описанию его работы в большинстве процессов гидрообессеривания. Однако мы отмечаем, что реакции гидродеазотирования в отличие от гидрообессеривания происходят как на оксидных, так и на сульфидированных формах катализатора, хотя сульфидированные формы более часто используются для гидродеазотирования [20]. Поэтому структура поверхности, необходимая для образования активного центра для удале-

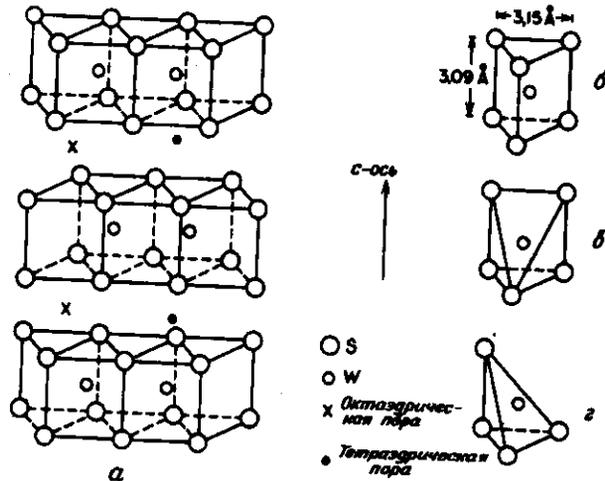


Рис. 5-10. Структура  $WS_2$  [326]. а – упаковка слоев, иллюстрирующая положение октаэдрических пор, которые могут быть частично заняты Ni; б – симметрия окружающей  $W^{3+}$ -ионов в объеме; в – на боковой грани; г – на ребре, параллельном с-оси. [Copyright by Academic Press.]

ния гетероатома в процессе гидрогенолиза, не требует сульфидирования, и монослойная модель может быть использована для объяснения каталитической активности.

Не оставляющая сомнений структура сульфидированной формы катализаторов гидрообессеривания была предложена Ворхевом в 1971 г. [32] и развита далее Фаррагером и Косси [33]. Модель Ворхева – Фаррагера – Косси в противоположность рассмотренным выше, была выведена из структур группы сульфидных соединений, известных как твердые соединения внедрения.

Сульфиды четырехвалентных переходных металлов, такие, как  $NiS_2$ ,  $TaS_2$ ,  $MoS_2$  и  $WS_2$ , имеют слоистые структуры, как показано на рис. 5-10 и 5-11. Катионы находятся в шестикратном тригональном призматическом окружении. Анионы серы в слое плотноупакованы, а места катионов находятся между двумя плотноупакованными слоями. Однако заполнена только половина пустот, и последовательность заполнения следующая:

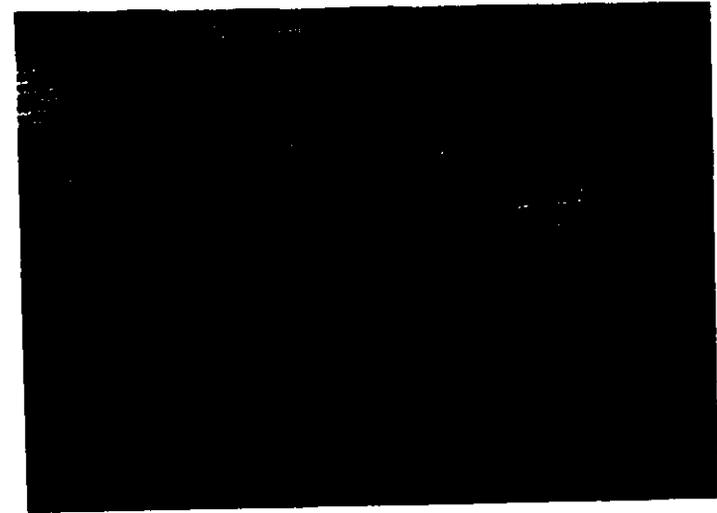
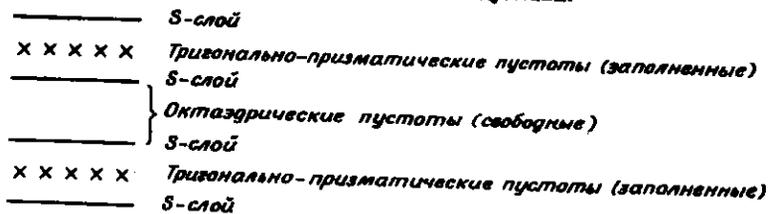
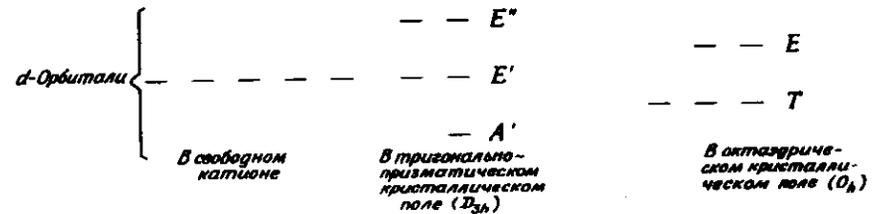
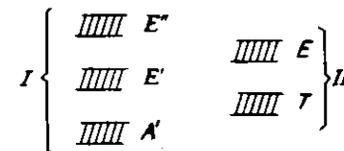


Рис. 5-11. Модель небольшого кристаллита  $WS_2$  [326]; белые шары – ионы серы, черные – вольфрам. Стерическое препятствие адсорбции вызвано атомами серы, обозначенными на рисунке крестиками. [Copyright by Academic Press.]

Вырождение  $d$ -орбиталей ионов переходных металлов в пустотах частично повышено, но различными путями для тригональных призматических и октаэдрических пустот [34, 35]:



При взаимодействии орбиталей катионов, расположенных в соседних пустотах, орбитали сходной симметрии образуют энергетические зоны (слои):



(I – зоны для тригональной призматической симметрии, II – зоны для октаэдрической симметрии).

Для катионов, таких, как  $Nb^{4+}$ , только 1 электрон приходится на атом, а А'-слой поэтому заполнен наполовину, причем Е-слой остаются пустыми. Для  $Mo^{4+}$  и  $W^{4+}$  А-слой заполнен целиком.

Известно, что соединения  $NbS_2$  и  $TaS_2$  могут включать атомы таких металлов, как Cu и Ag, которые располагаются в незаполненных октаэдрических пустотах. Внедренные атомы отдают электроны  $Nb^{4+}$  или  $Ta^{4+}$ , которые восстанавливаются до трехвалентного состояния, причем электроны располагаются в частично заполненном А-слое. Этот процесс, известный как внедрение, может происходить, так как сопровождается понижением свободной энергии, когда электроны внедренных атомов располагаются в низкоэнергетическом А-слое. Очевидно, менее вероятно, что внедрение происходит в  $MoS_2$  и  $WS_2$ , так как их А-слои уже заполнены. Однако ситуация изменилась бы, если бы все пустоты были октаэдрическими, поскольку триплетно вырожденный уровень Т давал бы достаточную возможность акцептированным электронам вести к образованию (гипотетического)  $MoS_2$  с  $Mo^{3+}$  в октаэдрических пустотах. Известно даже соединение  $CoMo_2S_4$ , для которого наблюдается такая ситуация, но оказалось, что оно неактивно в гидрообессеривании [36].

Хотя внедрение между слоями серы не происходит в объеме  $MoS_2$  и  $WS_2$ , Ворхев, Фаррагер и Косси предположили, что оно может происходить на гранях слоев, где окружение серы неполное и симметрия центра ниже. Аргументы Ворхева для этого предположения выведены главным образом на основании полученного для  $WS_2$  при 3250 эрстед ЭПР-сигнала, который Ворхев относит к ионам  $W^{3+}$ . В случае стехиометрического  $WS_2$  сигнал имел очень низкую интенсивность, но он четко проявлялся в серадефицитном  $WS_2$ . Интенсивность сигнала росла с увеличением площади поверхности, что указывает на его принадлежность некоторым центрам на поверхности. Сигнал также увеличивается с увеличением количества металлического Ni, включенного в небольших количествах в поверхностный слой. При этом протекает реакция  $Ni^0 + 2W^{4+} \rightarrow Ni^{2+} + 2W^{3+}$ . Например, образец  $WS_2$  давал около  $10^{14} - 10^{15}$  спинов ( $W^{3+}$  ионов) на  $1 \text{ м}^2$ . Добавление только 0,16 атомов Ni на атом W приводило к стократному увеличению концентрации спинов. Далее, при высоких содержаниях Ni концентрация спинов была пропорциональна площади поверхности образца.

Таким образом, существует много доказательств, подтверждающих гипотезу Ворхева, но отнесение спина к  $W^{3+}$  остается сомнительным, хотя и вполне вероятным. Заключительное доказательство того, что внедрение действительно происходит на гранях слоев, было дано Фаррагером и Косси [33], которые с помощью электронной микроскопии обнаружили явное изменение

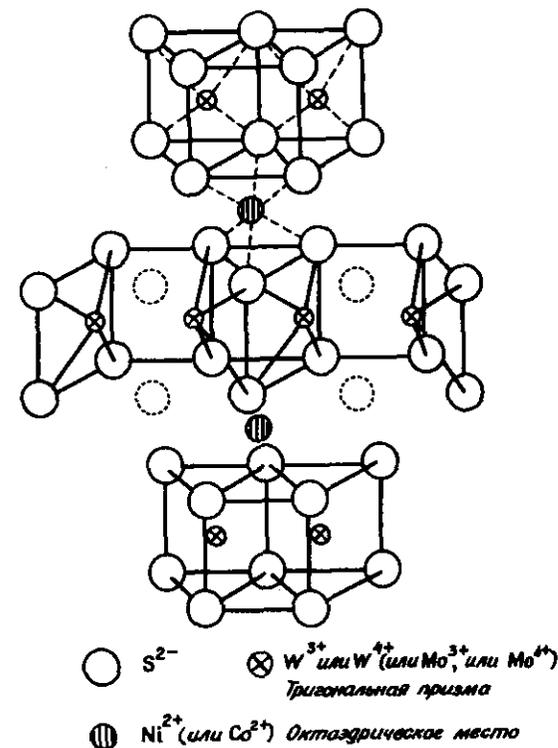


Рис. 5-12. Модель Фаррагера – Косси поверхностной структуры, образованной включением Ni (или Co) в кристалл  $WS_2$  (или  $MoS_2$ ) [33].

формы на гранях кристаллов  $WS_2$  после введения небольших количеств Ni.

Модель структуры граней кристаллов с учетом внедрения Ni, предложенная Фаррагером и Косси [33], показана на рис. 5-12.

### 5-2.2.3. Каталитические центры

Было сделано предположение, что структура, показанная на рис. 5-12, является каталитическим центром гидрообессеривания. Однако нет экспериментальных доказательств связи этих поверхностных центров с соответствующей каталитической активностью. Ворхев [32], а также Фаррагер и Косси [33] не приводят данных по гидрообессериванию, но ссылаются вместо этого на гидрирование бензола, предполагая, что эта реакция может служить модельной. Гидрирование циклогексана, а также бензола, было изу-

чено Ворхевом и Стюйвером [32]. Они нашли, что первая реакция протекала в 10 раз быстрее, чем вторая. Скорость каждой реакции увеличивалась при добавлении Ni к катализатору, но влияние промотора было гораздо более сильным в случае гидрирования бензола. Ворхев, наблюдая линейную зависимость константы скорости гидрирования бензола от интенсивности спектра ЭПР, указывает на присутствие ионов  $W^{3+}$  в серии нанесенных и ненанесенных Ni —  $WS_2$ -катализаторов (рис. 5-13). Поскольку подобная зависимость не наблюдалась в случае гидрирования циклогексена, хотя эта реакция также промотировалась Ni, Ворхев пришел к выводу, что эти две реакции протекают на различных типах центров (напомним, что доказательство наличия двух видов активных центров, упоминалось ранее).

Предполагают, что центры реакций гидрирования и гидрообессеривания связаны с анионными вакансиями на краях кристаллов, как это принято для центров полимеризации по Циглеру — Натта,

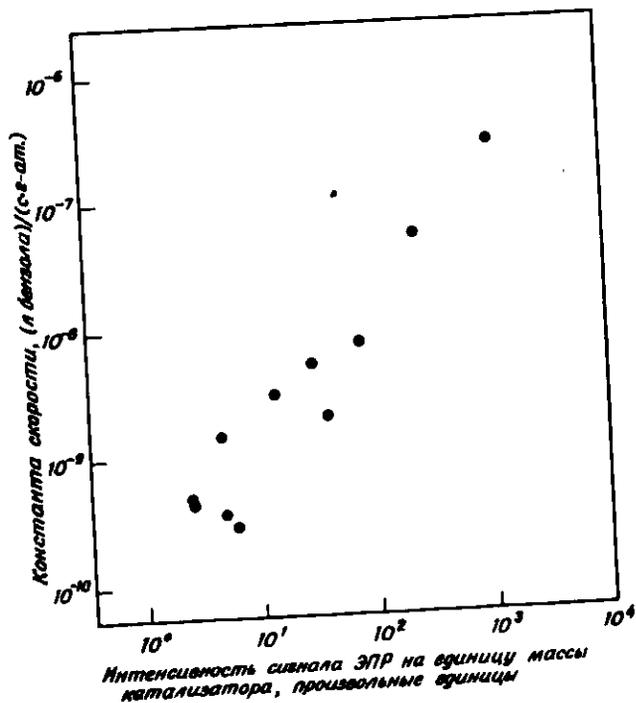
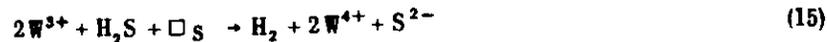


Рис. 5-13. Корреляция каталитической активности гидрогенизации бензола с интенсивностью сигнала спектра ЭПР вольфрама [32]. [Copyright by Academic Press.]

рассмотренных гл. 2. При замещении серой катионы подвергаются действию газовой фазы и образование анионных вакансий легко объясняется как монослойной моделью (рис. 5-9), так и системой внедрения (рис. 5-12). Анионная вакансия может быть заполнена серой из  $H_2S$  в соответствии с реакцией



где  $\square_S$  — вакансия иона серы. Теперь понятно ингибирование сероводородом, и взаимодействие с серосодержащими соединениями, такими, как тиофен, легко можно себе представить как аналогичную реакцию.

Все доказательства, приведенные в поддержку модели внедрения, основаны на данных для катализаторов  $WS_2$ . Недавно Фуримским и Амбергом [37] получены данные, указывающие на то, что эта модель также важна и для  $MoS_2$ . Эти авторы изучили конверсию тиофена, катализируемую ненанесенными кристаллами  $MoS_2$ , пропитанными  $Co(NO_3)_2$  в жидком аммиаке и затем сульфидированными в потоке  $H_2 + H_2S$  при более высоких температурах. Площадь поверхности катализатора почти не изменялась при небольшом содержании Co, однако имелся некоторый дефицит S по сравнению с составом  $MoS_2 + Co_9S_8$ . Дальнейшее увеличение содержания Co привело к увеличению активности с одновременным увеличением площади поверхности; активность на единицу площади поверхности при этом почти не изменялась. При дальнейшем увеличении содержания Co активность и площадь сильно уменьшались. Данные, полученные при низких содержаниях Co, можно объяснить с точки зрения модели внедрения; увеличение количества Co, внедренного в решетку, приводило к увеличению числа каталитических центров. Влияние Co при высоких концентрациях трудно понять; возможно, что кристаллы  $MoS_2$  разлагаются при дальнейшем добавлении Co.

Модель внедрения опирается на более твердую основу, чем любая другая модель. Однако имеются некоторые экспериментальные результаты, которые нелегко согласовать с этой моделью. Например, Хагенбах и сотр. [38] наблюдали, что тщательно перемешанная смесь  $Co_9S_8$  и  $MoS_2$  была более активна в гидрообессеривании тиофена, чем комбинации индивидуальных соединений, смешанных менее тщательно. Максимум активности проявляла смесь с соотношением  $Co/(Co + Mo) = 0,2 - 0,3$ . Именно в этом интервале состава Фуримский и Амберг наблюдали максимум активности и относительно большую площадь поверхности. Никакого объяснения этого увеличения активности при смешении  $Co_9S_8$  и  $MoS_2$  дано не было, но обычно отношение Co/Mo для максимального промотирования значительно превышает то, которого следовало бы ожидать согласно модели граничных включений.

Для преодоления этих затруднений можно предположить протекание процесса, родственного явлению спилловера, описанному в гл. 3. Этот процесс заключается в переносе атомов водорода (или протонов и электронов) от одного твердого соединения к другому, главным образом потому, что одно соединение (промотор сульфид) способствует активации  $H_2$ , а другое (непосредственно катализатор) – акцептированию серы. Если бы эта гипотеза спилловера была справедлива, то это означало бы, что идеальный активный центр представлял бы собой расположенные рядом центры активации  $H_2$  и принятия S. Предложенная структура подобного центра дана на рис. 5-14. Эта гипотетическая структура выведена из модели Фаррагера – Косси (рис. 5-12) удалением двух крайних анионов. Катионы промотора и катализатора находятся в непосредственной близости вследствие их расположения в следующих один за другим слоях. Один тип катионов, скажем  $Co^{2+}$ , может принимать электроны при восстановительной адсорбции  $H_2$ , а другой катион, скажем  $Mo^{3+}$ , может переносить электроны к реагирующей молекуле, причем реакция завершается переносом  $H^+$  к реагирующей молекуле и электронным переносом от  $Co^0$  к  $Mo^{4+}$ . Если бы подвижность протона была достаточно высокой, а электронный перенос быстрым (что следует из полупроводниковых свойств сульфидов), то разделение двух каталитических разновидностей уменьшало бы влияние промотора, но не ликвидировало бы его полностью и не изменило бы стехиометрического соотношения  $Co/Mo = 1/2$ .

Если модель внедрения следует рассматривать как хорошее

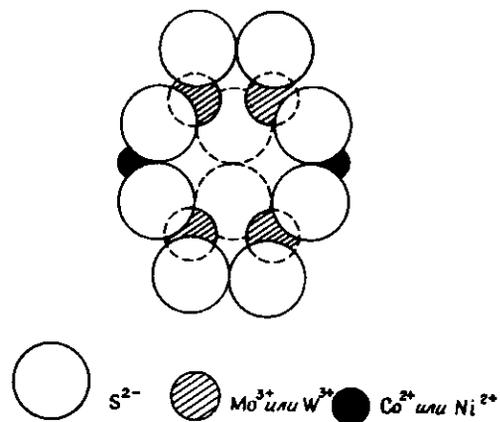


Рис. 5-14. Упрощенная модель каталитического центра для гидрообессеривания на псевдovключенной грани  $MoS_2$  (или  $WS_2$ ).

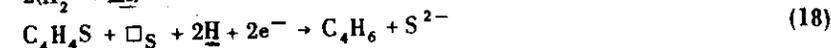
представление о реальном катализаторе, то необходимо объяснить исключительное использование  $\gamma-Al_2O_3$  в качестве носителя. Важные результаты были получены де Биром и сотр. [39], которые использовали  $SiO_2$  и другие носители и наблюдали образование  $CoMoO_4$ . Это соединение не образуется на  $\gamma-Al_2O_3$ , как упоминалось ранее. Очевидно, что оно образуется на других носителях, и его сульфидирование приводит к образованию неактивных сульфидных систем, например такой, как  $CoMo_2S_4$ . Хотя не вполне понятно, почему это соединение не активно, факт его образования на  $SiO_2$  объясняет пассивность катализаторов, нанесенных на силикагель. Этот вывод подтвержден результатами экспериментов де Бира по модифицированию способа приготовления. Последовательная пропитка  $SiO_2$  соединениями  $(NH_4)_2MoO_4$  и  $Co(NO_3)_2$  (или наоборот) с промежуточной обработкой  $H_2 + H_2S$  превращала образование  $CoMoO_4$  и приводила к образованию катализатора такого же активного, как на  $\gamma-Al_2O_3$ . Эти результаты предполагают, что такой метод разделения носителя и активного катализатора мог бы позволить синтетическим путем включить и другие каталитические функции в отношении "гидропроцессов", сопровождающихся гидрированием фракций искусственного жидкого топлива из угля, для которых необходимы как гидрокрекинг, так и гидрообессеривание (хотя сомнительно, чтобы подобные катализаторы сохраняли свою крекирующую активность продолжительное время).

#### 5-2.2.4. Механизмы реакций на промотированных катализаторах

Первой реакцией, протекающей при гидрообессеривании тиофена, как показано на рис. 5-2, является



Имеющаяся информация о кинетике реакции [например, уравнение (8)] и о структуре катализатора предполагает, что адсорбированные интермедиаты включают водород,  $H_2S$  и серусодержащие соединения, причем последние два занимают анионные вакансии. Мы предполагаем, что реакция на поверхности протекает по крайней мере через три элементарные стадии:

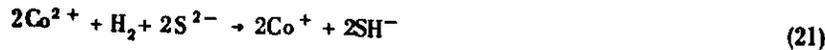


где  $H$  – адсорбированный атом H,  $\square_S$  – анионная вакансия,  $e^-$  – электрон.

Допустим, что адсорбированный Н образуется путем восстановительной адсорбции:



или



т.е. адсорбированный Н находится в группах  $\text{SH}^-$ . Подача электронов может быть описана реакцией



Понятно, что  $\text{Ni}^{2+}$  может заменить  $\text{Co}^{2+}$ , а  $\text{W}^{3+}$  — заменить  $\text{Mo}^{3+}$  в этих уравнениях.

Исходя из этих представлений, мы предполагаем, что реакция гидрообессеривания состоит из двух отдельных окислительно-восстановительных стадий, причем одна поставляет атомы Н, а другая дает электроны. Молекула тиофена адсорбируется на сероанионной вакансии, как обсуждалось ранее, где она может принимать электроны и протоны от ионов  $\text{Mo}^{3+}$  и групп  $\text{SH}^-$  соответственно. Тогда может происходить электронный переход от  $\text{Co}$  к  $\text{Mo}^{4+}$ . На рис. 5-15 схематически показан механизм реакции, который включает версию одномерной модели центра, предложенную на рис. 5-14. Раздельный способ переноса электронов и протонов — удобная, но произвольная схема; альтернативно перенос может включать Н-атомы. Эксперименты, проведенные Смитом и сотр. [40], показали, что тиофен, реагирующий в присутствии  $\text{D}_2$ , дейтерировался в  $\alpha$ -положениях. Миковский и сотр. [41] обнаружили, что при реакции тиофена с  $\text{D}_2$  первым продуктом был  $\text{H}_2\text{S}$ . Эти результаты указывают на то, что восстановление протекает как многостадийный последовательный процесс, т.е. с переносом вначале одного атома Н (или одного протона и одного электрона), причем органический интермеднат остается на поверхностном центре, где он принимает по крайней мере два атома Н. Многоступенчатый механизм мог бы также предложить вероятное объяснение существования сигнала ЭПР, отнесенного к  $\text{Co}^+$  ( $g = 2,17$ ) в  $\text{Co-Mo}$ -катализаторах [38, 42].

На рис. 5-15 показано, что такое соединение, как дибензотиофен, может адсорбироваться в конфигурации, сходной с конфигурацией, показанной для тиофена, а процесс, аналогичный представленному на рис. 5-15, объяснил бы образование  $\text{H}_2\text{S}$  и дифенила. Включение метильных групп в положения кольца, ближайšie к сере, приводит к образованию структуры, адсорбция которой показанным способом стерически затруднена. Это стерическое ограничение объясняет ранее упомянутое уменьшение скорости гидрообессеривания в результате введения метильных заместителей.

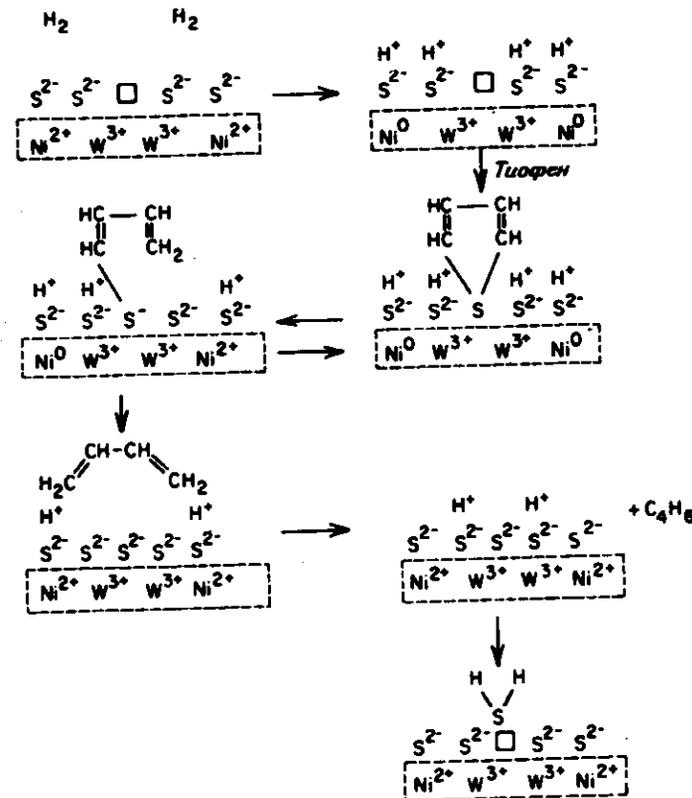


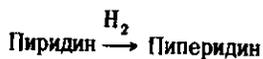
Рис. 5-15. Предполагаемый механизм гидрообессеривания тиофена. □ анионная вакансия; штриховой прямоугольник означает, что на включенных катионах могут находиться (частично) депокализованные электроны.

Гидрирование ароматических углеводородов на этих сульфидных катализаторах еще менее понятно, чем гидрообессеривание [43], но оно, вероятно, происходит по сходному механизму, первоначально включающему подачу электрона ионом  $\text{Mo}^{3+}$  и затем протона группой  $\text{SH}^-$ , связанной с  $\text{Co}$ . Для симметричных молекул, таких, как бензол, первичную адсорбцию можно рассматривать как образование плоской или "полусэндвичевой" частицы, параллельной поверхности, расположенной над катионами  $\text{Mo}$ . Анионная вакансия, необходимая для образования такой частицы, может быть слишком мала, чтобы вместить более крупные ароматические молекулы. Тогда такие молекулы будут адсорбироваться на краях перпендикулярно поверхности или в плоскости в положениях, где

достаточное место может быть получено за счет удаления большего числа близлежащих атомов серы, что может быть достигнуто в результате применения высоких парциальных давлений водорода.

И гидрообессеривание тиофена, и гидрирование бензола предположительно включают образование первичных продуктов, имеющих природу циклодиена. Обычно наблюдается быстрое гидрирование этих продуктов, но информация о механизме отсутствует. Мы предполагаем два правдоподобных механизма, показанные на рис. 5-16.

Гидродеазотирование гетероциклов, таких, как пиридин, происходит по реакционной схеме, отличной от схемы, встречающейся в гидрообессеривании [20, 44, 45]. Во-первых, полное гидрирование предшествует удалению азота, т.е.



Реакция удаления азота в корне отличается от удаления серы, и, как отметил Гудриан [44], она является результатом крекинга на кислотном носителе, предположительно требующем спилловера водорода с оксида.

Интересной особенностью, общей для всех этих реакций гидрирования и гидродеазотирования, является то, что они протекают как на оксидах, так и на сульфидах (причем сульфиды более активны) и для них благоприятно промотирование кобальта или никеля. Принимая механизм, приведенный выше, можно предположить, что подача H должна происходить через восстановительную адсорбцию H<sub>2</sub>. Так как обычно наблюдается, что соединения Co не-

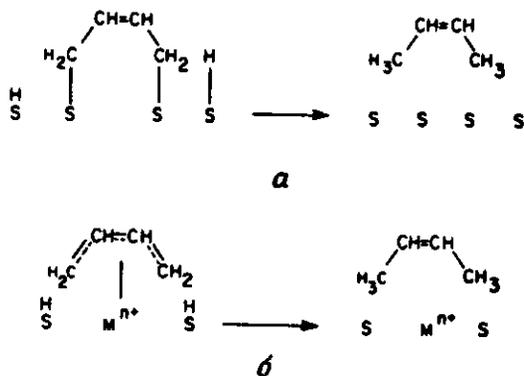


Рис. 5-16. Предполагаемые механизмы гидрогенизации олефинов на сульфидированных катализаторах. В промежуточном соединении образуется с поверхностью σ-связь (а) или π-связь (б).

сколько труднее восстанавливаются, чем соединения Ni, причем восстановление соединений Mo<sup>4+</sup> или W<sup>4+</sup> еще более затруднено, можно предположить, что эффект промотирования происходит от более или менее легкого восстановления со скоростью, увеличивающейся в последовательности Mo<sup>4+</sup> < W<sup>4+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup>. С другой стороны, происходит подача электронов катионами Mo<sup>3+</sup> и W<sup>3+</sup>; Mo<sup>3+</sup>, как известно, имеет тенденцию к спариванию из-за образования связей Mo—Mo, как ясно показано на примере соединения CoMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [36]. Если Mo присутствует в такой форме, подача электрона должна будет происходить со связывающей молекулярной орбитали и поэтому будет более затруднительна. (Это предположение может объяснить упомянутую ранее пассивность CoMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> как катализатора гидрообессеривания.) В общем случае следует ожидать, что соединения Mo менее активны, чем соединения W. Поэтому ожидаемый ряд активности такой: MoS<sub>2</sub> < WS<sub>2</sub> < сульфиды Co—Mo < сульфиды Ni—Mo < сульфиды Ni—W. Тот факт, что контакты на основе сульфидов Ni—W не находят применения в качестве катализаторов гидрообессеривания, можно объяснить их тенденцией к одновременному гидрированию ароматических углеводородов, что нежелательно из-за увеличенного потребления водорода. (Кроме того, Ni—W-катализаторы более дорогие, чем Co—Mo- и Ni—Mo-катализаторы.)

### 5-3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА

#### 5-3.1. ВВЕДЕНИЕ

Общее описание процессов гидрообессеривания, данное ранее, требует некоторого дополнения при обсуждении процесса гидрообессеривания легких дистиллятов. Обзор промышленных процессов, включая устройство реактора и оборудования, а также эксплуатационных показателей процессов был опубликован Листером [46]. Некоторые его данные обобщены в табл. 5-13. Конверсии серы не указаны, но они, несомненно, были несколько меньше конверсий, достигаемых на современных установках очистки сырья реформинга, в котором содержание серы может составлять величину лишь нескольких миллионных долей; это соответствует конверсиям, ограниченному равновесием (т.е. около 99,97%). Более подробное описание этих процессов можно найти в других работах [47, 48].

В следующем разделе придается особое значение технологическим вопросам гидрообессеривания более тяжелых фракций, таких, как нефтяные остатки и продукты ожигания угля. Так как переработка этих видов сырья поставила большие и сравнительно новые инженерные задачи, соответствующая литература гораздо беднее. Наша цель — определить технологические проблемы, чтобы оценить

Таблица 5-13. Заводы гидрообессеривания дистиллята [46]<sup>a</sup>

Месторасположение	Прибыль-изготовление конструирования	Условия процесса				Характеристика слоя катализатора						
		10 <sup>3</sup> × (Загрузка сырья), м <sup>3</sup> /с	LHSV	Давление, атм	Температура, °C	Скорость циркуляции газа, м <sup>3</sup> (НТД)/м <sup>3</sup> сырья	Диаметр, м	Глубина, м	Объем, м <sup>3</sup>	Внутр. диаметр реактора, м	Длина, м	Тип реактора
Кумана	1952	11,5	8	69	416	720	1,2	4,2	4,6	1,2	5,2	A
Гамбург	1954	13,3	1,4	47	366-382	260	2,0	9,9	31,4	2,0	11,9	B
Кент	1955	20,4	3	42	388-416	450	1,8	2,7	7,0	2,06	3,4	C
Актверден	1957	13,3	4	36	416	360	1,6	5,4	11,0	1,6	6,8	B
Венеция	1958	20,4	8	69	416	180	1,8	3,6	8,6	1,9	4,3	C
Рур	1961	7,8	8	69	421	180	1,4	2,3	3,4	1,4	3,2	D
Велфаст	1962	30,7	4	36	421	360	2,2	6,5	25,3	2,5	6,7	C

<sup>a</sup> Данные Листера были даны в баррелях на стандартный день; один стандартный день предполагается равным 7,76 · 10<sup>6</sup> с. Три слоя, каждый глубиной 3,3 м.

<sup>b</sup> Три идентичных реактора (общий объем катализатора 21 м<sup>3</sup>).

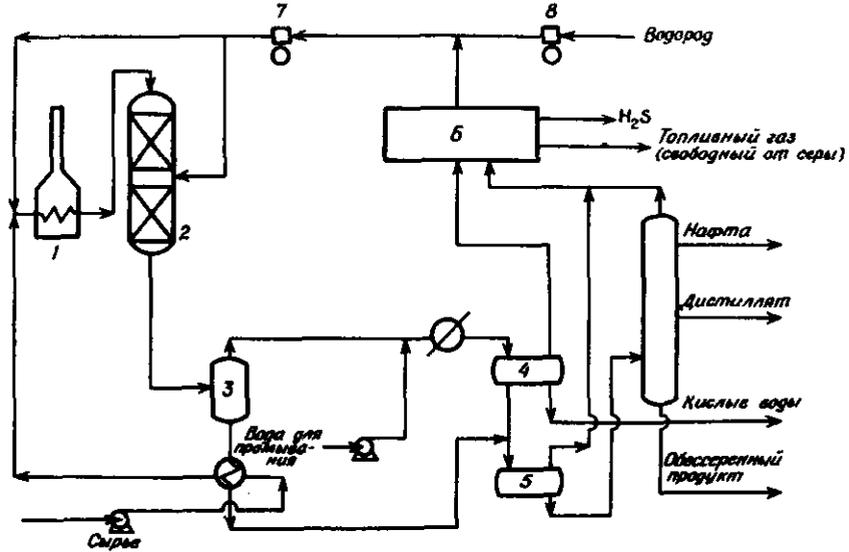


Рис. 5-17. Принципиальная технологическая схема процесса гидрообессеривания нефтяных остатков [46]. Перед главным реактором может быть установлен форконттактный реактор. 1 — котел; 2 — реактор(ы); 3, 4 — сепаратор высокого давления; 5 — сепаратор низкого давления; 6 — скруббер (H<sub>2</sub>S); 7, 8 — компрессор.

их важность и указать читателю литературу, которая дает подробное описание методов. Часто публикуются лишь качественные оценки, поскольку количественных данных не хватает.

### 5-3.2. ПРОЦЕСС ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Схема процесса гидрообессеривания нефтяных остатков показана на рис. 5-17. Свойства нескольких видов сырья, используемых в таких процессах, приведены в табл. 5-14. Важными различиями между разными видами сырья являются содержание серы и особенно содержание Ni + V, так как они большей частью определяют требуемую жесткость режима проведения процесса.

Во время пробега среднюю температуру процесса постепенно повышают, чтобы компенсировать падение активности катализатора. Соответствующие диаграммы показаны на рис. 5-18. Температуры точно не указаны, но мы можем оценить, что основная температура была около 350°С.

Некоторые свойства и выходы продуктов представлены в табл. 5-15, а данные по потреблению водорода показаны в этой таблице и на рис. 5-19 и 5-20. Эти результаты показывают, что

Таблица 5-14. Анализ нефтяных остатков

Нефтяные остатки	Хафджи [18]	Джах Саран [18]	Западный Техас [18]	Венесуэла [16]	Запад- ное по- бережье США [50]	Кувейт [50]
Элементный анализ						
S, масс. %	4,3	2,40	3,65	2,17	1,73	3,66
N, масс. %	0,27	0,46	0,23	—	0,90	0,20
H, масс. %	11,01	11,44	11,08	11,43	—	—
C, масс. %	83,87	86,48	85,04	85,93	—	—
Ni, 10 <sup>-4</sup> %	32	60	16	37	75	11
V, 10 <sup>-4</sup> %	93	160	25	290	63	38

## Компонентный состав, масс. %

Насыщенные углеводороды	—	—	—	—	20,6	26,7
Ароматика	—	—	—	—	41,2	50,4
Полярные ароматические углеводороды	—	—	—	—	22,9	10,4
Асфальтены	—	—	—	—	10,7	6,3
Серусодержащие ненасыщенные углеводороды	—	—	—	—	22	34
в ароматических	—	—	—	—	0,94	2,36
в полярных ароматических углеводородах	—	—	—	—	—	—
в асфальтенах	—	—	—	—	0,41	0,59
	—	—	—	—	0,22	0,38

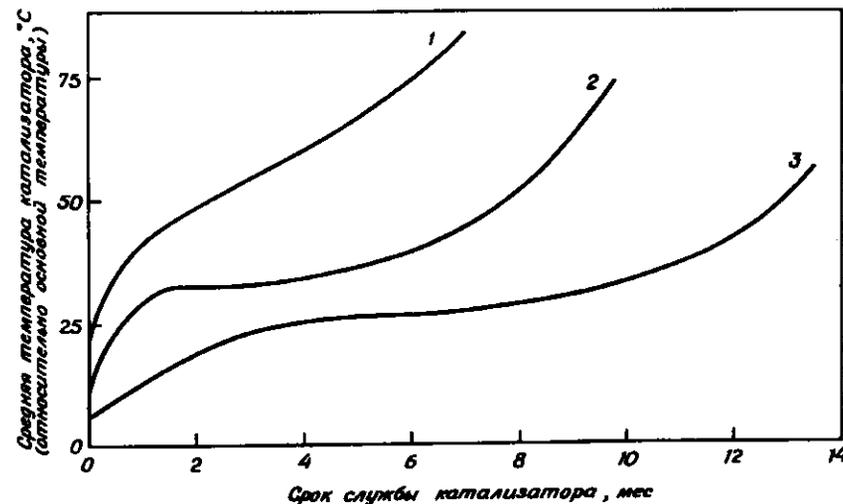


Рис. 5-18. Кривые гидрообессеривания нефтяных остатков, показывающие увеличение температуры процесса для компенсации старения катализатора с целью получения постоянного содержания серы (1 масс. %) в продукте [51]. 1 — RWSV = 1,6 (RWSV — относительная массовая скорость потока через контактное пространство в 1 ч), относительное давление 1,0 [Кувейт]; 2 — RWSV = 1,03, относительное давление 1,04 [Хафджи]; 3 — RWSV = 1,0, относительное давление 1,0 [Кувейт].

Таблица 5-15. Выходы в процессе гидрообессеривания нефтяных остатков [18]

Сырье	Хафджи <sup>a</sup>	Западный Техас	
Продукты, содержащие серу, кипящие при температуре выше 343°С, масс. %	1,0	1,0	0,3
Выход продуктов, кипящих при температурах:			
< 182°С, масс. %	6,35	5,12	6,75
182 — 343°С, об. %	9,3	5,7	11,1
> 343°С, об. %	91	94	89
Расход водорода, (фут (НГД)) <sup>3</sup> /баррель	580	420	600

<sup>a</sup> Свойства сырья см. в табл. 5-14. (фут = 0,3048 м, 1 баррель = 158,988 дм<sup>3</sup>. — Перев.)

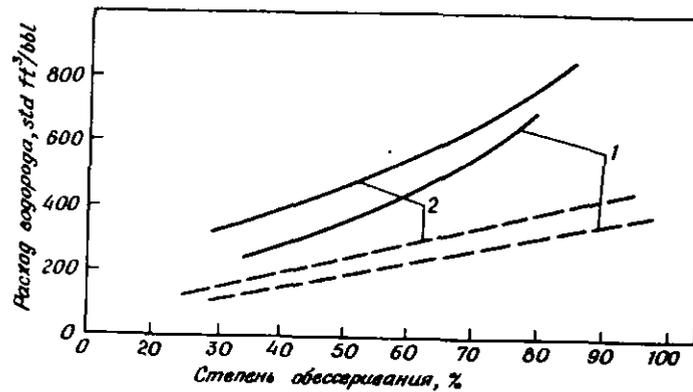


Рис. 5-19. Зависимость расхода водорода от степени обессеривания нефтяных остатков (Кувейт) [17]. — наблюдаемый расход; - - - расход, требуемый для полного удаления серы. 1 — нефтяной остаток при атмосферном давлении; 2 — вакуумный нефтяной остаток. [std — нормальные условия, НТД; 1 ft (фут) = 0,3048 м; 1 bbl (баррель нефтяной, США) = 158,988 дм<sup>3</sup>. — Перев.]

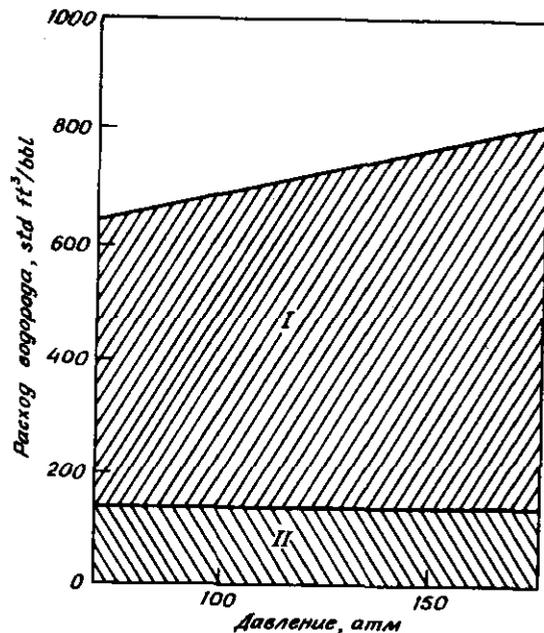


Рис. 5-20. Зависимость расхода водорода от давления в гидрообессеривании нефтяных остатков с содержанием серы 0,5 масс. % (Кувейт) [52]. I — водород, не используемый для удаления серы; II — водород, необходимый для обессеривания. (См. также рис. 5-19. — Перев.)

значительная часть водорода идет на насыщение ароматических ядер, а не на удаление серы. Доля водорода, расходуемая на реакции, отличные от гидрообессеривания, увеличивается с увеличением степени обессеривания (рис. 5-19) и с повышением давления (рис. 5-20).

### 5-3.3. ПРОЦЕССЫ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ УГЛЯ

Уголь может быть переведен в жидкость с помощью процессов ожигания и удаления твердых веществ. Большинство этих процессов включает пиролиз полимерной угольной матрицы и перераспределение водорода с образованием меньших молекул, многие из которых являются полициклическими ароматическими углеводородами. Обширная литература по каталитическим процессам ожигания угля была рассмотрена в обзоре Вейссера и Ланда [43]. В некоторых процессах, разрабатываемых в настоящее время [53], ожигание угля происходит в том же реакторе, что и каталитическое гидрообессеривание продуктов ожигания угля; использовались реакторы с кипящим и неподвижным слоем. Схемы процессов сходны со схемами процессов гидрообессеривания нефтяных остатков. Однако обычно ожигание осуществляют в одну стадию с последующим удалением твердых веществ (главным образом неорганических) и далее с каталитическим гидрообессериванием в отдельных струйных реакторах.

Разрушение органической матрицы угля — главным образом пиролитический (и некаталитический) процесс, сходный с термическим крекингом, описанным в гл. 1. Он может включать перенос водорода к угольным фрагментам от молекул, таких, как тетралин. После дегидрирования эти молекулы могут снова гидрироваться на каталитической поверхности по механизмам, обсужденным в предыдущем разделе. Уголь теряет небольшое количество органической серы при разрушении матрицы, но большая часть серы остается органически связанной в молекулах продуктов, таких, как дибензотиофен, бензоснафтогиофен и родственные соединения [13]. Эти соединения теперь достаточно малы, чтобы диффундировать в поры частицы катализатора, а на поверхности они подвергаются реакциям гидрообессеривания, подобным описанным выше.

Так как продукты ожигания угля высокоароматичны, для получения из них топлив высокого качества требуется дальнейшая переработка с помощью гидрокрекинга. Следовательно, условия процесса могут быть более жесткими, чем для гидрообессеривания нефтяных остатков (табл. 5-3), хотя гидрообессеривание соединений, присутствующих в продуктах ожигания угля, происходит быстрее, чем гидрообессеривание соединений в нефтяных остатках, так как последние имеют сильно разветвленные заместители, которые создают стерические препятствия реакции [54].

## 5-3.4. ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Методика очистки продуктов в промышленном процессе гидрообессеривания хорошо разработана. Газообразные и жидкие продукты разделяют при высоких давлениях в одну или две стадии, и гидрогенезат подвергают отпарке для удаления растворенных легких продуктов. Поток водорода из сепаратора эжируют раствором аммиака для удаления углеводородов и  $H_2S$ , который ингибирует реакцию.

Стандартная операция включает очистку циркулирующего потока водорода от  $H_2S$ . Можно также практиковать очистку путем установки промежуточного межстадийного реактора. Альтернативная методика межстадийной очистки включает селективную адсорбцию  $H_2S$  оксидом цинка [11].

Простота отделения продуктов жидкофазной реакции от твердых катализаторов — большое преимущество конструкции реактора с неподвижным слоем. В процессах с кипящим слоем малые частицы катализатора непрерывно уносятся вверх с продуктами. Возникают проблемы фильтрации, причем зачастую трудно избежать закупоривания фильтра. Проблема удаления твердых частиц особенно важна для разработки процессов ожигения и гидрообессеривания угля в реакторе с кипящим слоем, так как содержание неорганических веществ в угле приводит к высокому содержанию частиц в продуктах.

## 5-3.5. МАССОПЕРЕНОС

Эксперименты по гидрообессериванию в проточном реакторе в общем подтверждают предсказания соотношений массопереноса и показывают отсутствие влияния жидкофазного массопереноса. Например, Сесил и сотр. [16] провели эксперименты в опытной установке с несколькими дистиллятами, тяжелым вакуумным газойлем и остатком и не обнаружили влияния на скорость реакции изменений массовой скорости подачи сырья в интервале около  $0,13 - 0,54 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Средний размер частиц был, вероятно, около 3 мм. Так как внешнефазный массоперенос не влияет на скорость гидрообессеривания в хорошо сконструированном реакторе опытной установки и массовые скорости больше в реакторах промышленного масштаба, что показано в табл. 5-16, ожидается, что внешнефазное сопротивление в общем пренебрежимо мало.

Наоборот, в порах катализатора сопротивление массопереносу значительно для всех видов сырья: от легких дистиллятов до остатков. Скорости переноса водорода или, более вероятно, серосодержащих молекул сырья в порах, заполненных жидкостью, могут быть меньше по сравнению со скоростями реакции. Это влияние можно обычно удовлетворительно объяснить с помощью модели Тиле для диффузии и изотермической реакции первого порядка в порах ката-

Таблица 5-16. Предельно допустимые скорости потока, используемые в гидрообессеривании [55]

Скорости подачи жидкости, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$	Скорость подачи газа					
	фут(НТД)/ч		$\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$			
	A <sup>a</sup>	B <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>	B <sup>a</sup>		
Пилотная установка <sup>b</sup>	1 до 30	0,08 до 2,5	180 до 5400	890 до 27 000	0,0013 до 0,040	0,0066 до 0,20
Промышленная установка	Ю до 300	0,8 до 25	1800 до 54 000	8900 до 270 000	0,013 до 0,40	0,066 до 2,0

<sup>a</sup> Значения скорости газа были получены для 1000 (A) и 5000 (B) фут<sup>3</sup> баррель в предположении, что все сырье находится в жидкой фазе. Линейная скорость рассчитывалась для НТД.

<sup>b</sup> Размер (длина) реактора пилотной установки составлял 1/10 размера (длины) реактора промышленной установки.

литических частиц. Стандартной экспериментальной проверкой для оценки сопротивления массопереносу внутри частиц является серия определений скоростей реакций с частицами катализатора разных размеров при постоянстве прочих условий. Реактор с идеальным перемешиванием подходит для получения таких данных, так как позволяет определять скорости реакций при любой конверсии. Катализатор наилучшим образом можно содержать в центрифужной корзине (реактор Carberry).

Эдлингтон и Томпсон [56] оценили, что факторы эффективности для гидрообессеривания при  $415^\circ\text{C}$  и 35 атм были около 0,6 для таблетированного катализатора диаметром 3,2 мм. Их оценки показали, что фактор эффективности не изменяется заметно с изменением интервала кипения сырья. Этот результат предполагает, что уменьшение реакционной способности более тяжелых сернистых соединений приблизительно компенсируется их пониженными коэффициентами диффузии. Влияние размеров частиц катализатора на скорости гидрообессеривания нефтяных остатков нефти Ближнего Востока измерили Сесил и сотр. [16]. Они обнаружили, что фактор эффективности равен 0,4 для цилиндрических частиц с диаметром 1,6 мм. Если средний диаметр пор увеличивался от 78 до 103 Å, то оцененный фактор эффективности увеличивался до 0,8.

Хотя количество имеющихся данных недостаточно, можно почти наверняка заявить, что для многих видов сырья и катализаторов

факторы эффективности в реакциях гидрообессеривания чуть меньше. 1. Правую часть уравнения (12) нужно умножить на фактор эффективности, величину которого необходимо определить экспериментально для каждого катализатора и компонента сырья.

Фактор эффективности может значительно изменяться при старении катализатора: старение вызывается частично реакциями деметаллизации, которые также зависят от массопереноса внутри частиц, что обсуждается в следующем разделе в связи со старением катализатора.

### 5-3.6. ПОТОК РЕАГЕНТОВ И СМЕШИВАНИЕ

Поведение проточного реактора можно приблизительно представить в виде простого уравнения, аналогичного уравнению для поршневого проточного реактора с одной реагирующей фазой, при выполнении следующих условий:

1. Жидкость протекает через реактор, как будто это поршень, и полностью смачивает все частицы катализатора.
2. Влияние массо- или теплопереноса на скорость реакции отсутствует.
3. Реакция псевдопервого порядка и протекает изотермически на поверхности катализатора, а не в пространстве между частицами катализатора.
4. Конденсация или испарение пренебрежимо малы.

Для этого случая уравнение массового баланса, написанное для реагента в области дифференциального элемента объема реактора, принимает вид

$$\ln \frac{(C_s)_{\text{внутри}}}{(C_s)_{\text{вне}}} = \frac{3600 k_V}{LHSV} \quad (23)$$

Здесь  $k_V$  — константа скорости реакции псевдопервого порядка, отнесенная к объему катализатора.

Существует много доказательств, показывающих, что значения  $k_V$ , определенные из данных для проточного реактора, увеличиваются с увеличением скорости потока жидкости. Иными словами, фракционная конверсия увеличивается с увеличением скорости потока, хотя уравнение (23) не предсказывает изменений. Отклонение от идеальности вызывается недостатками в контактировании сырья с катализатором, например из-за неравномерного распределения потока жидкости (канального проскальзывания) и неоднородного смачивания катализатора жидкостью.

Для того чтобы приблизительно учесть эффективность контактирования, мы определяем кажущуюся константу скорости  $k_{\text{app}}$ . Она определяется из данных для проточного реактора с использованием

уравнения (23). Следуя Саттерфилду [55], эффективность контактирования определяют как отношение  $k_{\text{app}}/k_V$ . Имеется мало данных, но Саттерфилд использовал их как основу для предположения предварительной корреляции, предсказывающей зависимость эффективности контактирования от скорости потока жидкости, как показано на рис. 5-21. Эта корреляция предсказывает, что при скоростях потока, обычно встречающихся в промышленных реакторах гидрообессеривания (табл. 5-16), эффективность контакта составляет около 1. Для ползуаводских реакторов, однако, эффективность, по-видимому, значительно меньше, что предполагает, что в масштабные расчеты обычно вводится фактор надежности, основанный на равных скоростях потока через контактное пространство в реакторах ползуаводских установок и промышленных реакторах.

Тем не менее было обнаружено, что одна или несколько крупных промышленных установок имеют эффективности контакта значительно меньше, чем ожидаемые на основании опыта ползуаводских установок [57]. Эти результаты считаются аномальными, указывающими на недостатки в распределении жидкости из-за плохой конструкции распределительных устройств. Ряд работников промышленности подчеркивали необходимость хорошей конструкции распределительных устройств и преимущество перераспределения жидкости между слоями катализатора в реакторе. Мы заключаем, что к режиму идеального струйного реактора можно максимально приблизиться в крупных масштабных реакторах с правильной конструкцией распределительных устройств; правильная конструкция не указана в доступной литературе.

Предшествующие параграфы дают не более чем поверхностное представление о сложном явлении смешения жидкостей в струйном

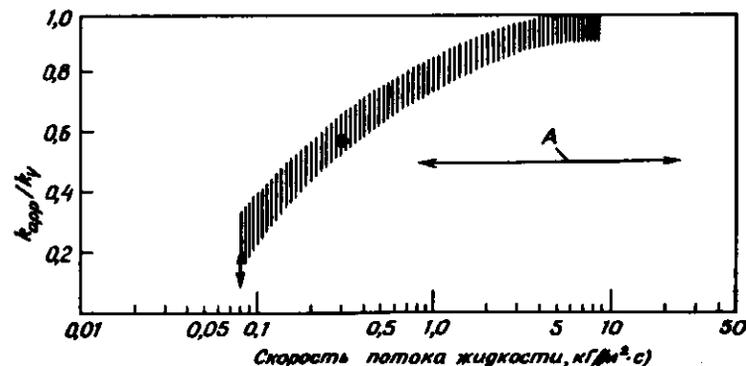


Рис. 5-21. Предварительная корреляция контактной эффективности [55]. А — область промышленного нефтяного процесса.

реакторе. Влияние скорости газового потока, старения катализатора, теплот реакции и процессов испарение – конденсация в часто сверхкритических жидкостях также важны. Небольшое количество работ, имеющих в этой области, критически рассмотрено в обзоре Саттерфилда [55].

В случае отсутствия отклонений от режима поршневого потока и внешнефазного сопротивления массопереносу уравнение скорости (12) можно непосредственно интегрировать, чтобы оценить конструкцию реактора с учетом старения катализатора.

Распределение потока в реакторах гидрообессеривания с кипящим слоем недостаточно изучено. Вероятно, в первом приближении сырье и катализатор хорошо перемешиваются в реакторе. Поток водорода, протекающий в виде пузырьков через суспензию, может быть близок к поршневому.

Следствия этого смещения прореагировавших и непрореагировавших соединений в жидкости очевидны. Например, для реакции обессеривания псевдотретьего порядка в реакторе с идеальным перемешиванием требуемый объем реактора приблизительно в два раза больше, чем у реактора с поршневым потоком при конверсии 40%, и в 5 раз больше – при конверсии 80%. Объем реактора в процессе с кипящим слоем может быть значительно уменьшен, если использовать многократные стадии. Можно также использовать высокотемпературные реакторы и, следовательно, более высокие скорости реакций. Такой выбор наиболее желателен, когда предстоит гидрокрекинг остатка, поскольку гидрокрекинг в присутствии давно работающего катализатора, по-видимому, включает главным образом термические (а не каталитические) реакции [51], которым благоприятствует высокое отношение объема реактора с кипящим слоем к объему катализатора. Такой реактор особенно привлекателен для гидрокрекинга угля, обсуждаемого в следующем разделе.

Конструкция распределительных устройств, несомненно, важна в процессах с кипящим слоем. Распределение пузырьков газа в слое и избежание сегрегации весьма существенны для поддержания псевдооживления и распределения температуры. Для обеспечения достаточной скорости для псевдооживления более тяжелых частиц катализатора можно использовать механическую рециркуляцию жидкого сырья [58].

**Пример 5-1.** Определение контактной эффективности полузаводского проточного реактора гидрообессеривания с использованием данных по конверсии, опубликованных Параскосом и сотр. [59], для определения контактной эффективности проточного реактора диаметром 2,5 см и длиной 100 см для гидрообессеривания нефтяных остатков (нефть Кувейта). В качестве катализатора применяли экструдаты диаметром 1,6 мм.

РЕШЕНИЕ использовали эмпирические результаты с целью вывода корреляций конверсии с LHSV (скоростью жидкого потока через контактное пространство;  $\text{ч}^{-1}$ ), и длиной слоя  $l$  в проточном реакторе. Результаты представлены Параскосом и сотр. в следующих уравнениях, которые справедливы для реакций первого порядка. Если неэффективность контактирования зависит от времени пребывания жидкости или от неравномерного смачивания катализатора, то

$$\ln \frac{(C_s)_i}{(C_s)_o} = \frac{kb l^\beta}{(\text{LHSV})^{1-\beta}} \quad (24)$$

где  $b$  и  $\beta$  – эмпирические константы. Альтернативно, если неэффективность контактирования зависит от обратного смешивания, то

$$\ln \frac{(C_s)_i}{(C_s)_o} = \frac{k}{\text{LHSV}} - \frac{k^2 d_s^2}{a(\text{LHSV})^{2+\alpha} l^{1+\alpha}} \quad (25)$$

где  $a$  и  $\alpha$  – эмпирические константы, а  $d_s$  – диаметр эквивалентной сферической частицы катализатора. В случае реакций второго порядка левая часть уравнения заменяется на  $1/(C_s)_o - 1/(C_s)_i$ .

Данные представлены зависимостью  $\ln [(C_s)_i/(C_s)_o]$  от времени контакта  $l/\text{LHSV}$  в логарифмических координатах на рис. 5-22 и зависимостью  $[1/(C_s)_o - 1/(C_s)_i]$  от  $1/\text{LHSV}$  в логарифмических координатах на рис. 5-23. Прямолинейная зависимость на первом графике и криволинейная на втором указывают на то, что данные

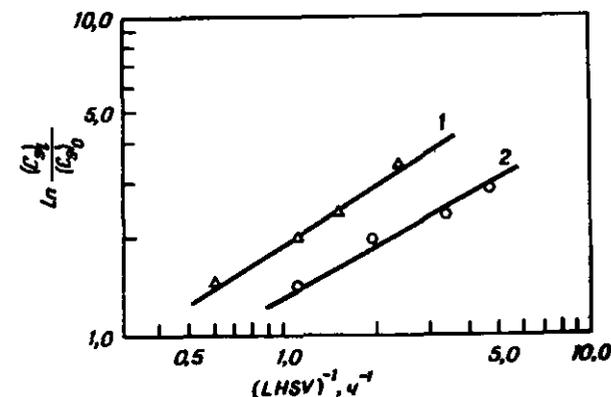


Рис. 5-22. Данные по конверсии, полученные Параскосом и сотр. [59] и представленные в виде графика для проверки контактной эффективности в реакции первого порядка. 1 – наклон 0,82, температура 416°C; 2 – наклон 0,53, температура 393°C. [Copyright by the American Chemical Society.]

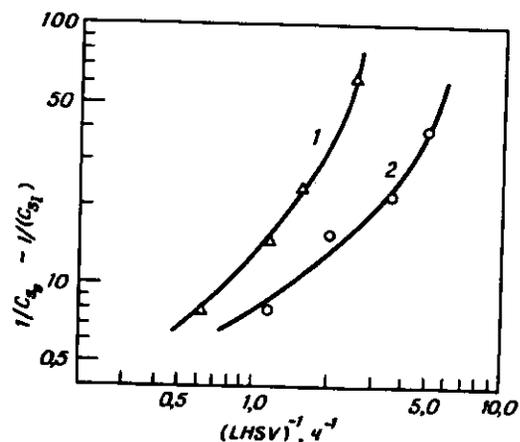


Рис. 5-23. Данные по конверсии, полученные Паркосом и сотр. [59] и представленные в виде графика для проверки контактной эффективности в реакции второго порядка. 1 — 416°C; 2 — 393°C. [Copyright by the Chemical Society.]

лучше описываются кинетикой первого, а не второго порядка. Личнейность первого графика согласуется с уравнением (24). Так как уравнение (25) предсказывает криволинейную зависимость, можно считать, что обратное смешивание не влияет на результаты. Можно также сказать, что значительная неэффективность контактирования имеет место под влиянием удерживания жидкости и неоднородности смачивания катализатора, так как наклон прямых около 0,5 и 0,6 и величина, соответствующая потоку идеального вытеснения, равна 1,0 [уравнение (23)].

### 5-3.7. СТАРЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Отложение кокса и сульфидов металлов вызывает потерю каталитической активности в результате химического изменения поверхности и физического блокирования пор и пустот неподвижного слоя. Образование кокса на катализаторе обессеривания нефтяных остатков относительно быстро протекает вначале. Этот процесс может приблизиться к стационарному уровню после нескольких недель работы в потоке [18]. Образование кокса замедляется при увеличении парциального давления водорода, как было показано в отношении каталитического крекинга в гл. 1.

Уникальные технологические проблемы, связанные с гидрообессериванием нефтяных остатков, возникают в результате присутствия металлоорганических соединений, содержащихся в основном в наиболее тяжелой (асфальтеновой) фракции нефтяных остатков. Изучение нефтяных остатков ближневосточной нефти, например, показало

содержание Ni + V порядка 100 миллионных долей, тогда как газойль содержал около 1 миллионной доли Ni + V. Если металлы почти полностью содержатся в остаточной фракции, то содержание серы во всех фракциях практически одинаково.

Природу соединений V и Ni в нефти обсуждали Ларсон и Бойтер [60], Дикки и Йен [61]. Считается, что металлы в асфальтеновой фракции присутствуют в виде металлоорганических соединений, ассоциированных в форме мицеллоподобных структур. Асфальтеновые структуры плохо изучены, но схематическое представление о них предложено на рис. 5-24. Асфальтены также образуются при ожигении угля, но их свойства отличаются от свойств асфальтенов, найденных в нефти. Асфальтены, диаметр которых может составлять 40 — 50 Å, слишком велики, чтобы проходить через многие поры частиц катализаторов гидрообессеривания, основные физические свойства которых приведены в табл. 5-17.

Обычно V удаляется быстрее Ni, что подтверждается кинетическими данными, представленными на рис. 5-25. Эти данные показывают, что скорости реакций демецеллизации для соединений V и Ni увеличиваются с уменьшением размеров частиц катализатора. Они тем самым подтверждают более ранние результаты Хименца [64], который обнаружил, что неорганический V, отложившийся в порах частиц катализатора, используемого для гидрообессеривания нефтяных остатков иранской нефти, концентрировался по периферии частиц. Внешний слой, содержащий V, включал только около 8% объема пор катализатора. Хименц обнаружил, что отложенный Ni более однородно распределялся в частице катализатора, занимая внешние 18% объема частицы; распределение отложившегося угля (кокса) было однородным.

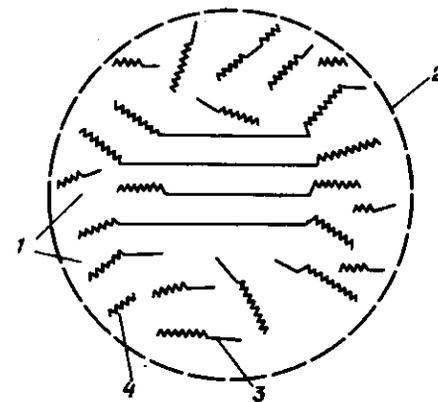


Рис. 5-24. Схематическое изображение асфальтена [60]. [Copyright by the American Chemical Society.] 1 — спиралообразные молекулы; 2 — нечетко выраженный край, за пределами которого — межмицеллярная жидкость; 3 — конденсированные ароматические фрагменты; 4 — углеродные цепи или нафтеновые фрагменты.

Таблица 5-17. Катализаторы для гидроочистки остатков [62]

Фирма-изготовитель	Используемые металлы	Содержание SiO <sub>2</sub> в алюмосиликате, масс. % (плюс другие компоненты)	Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Esso	Ni + Mo или Co + Mo	1 - 6	< 0,70	> 0,25	30 - 70	> 150
UOP	Ni + Mo	10 - 40, 10 - 25 <sup>a</sup>	0,625 - 0,875	0,3 - 0,5	60 - 100	150 - 250
Standard Oil Indiana	Co - Mo <sup>b</sup>	1 - 10 <sup>a</sup>	-	> 0,5	100 - 200	150 - 500
Gulf	Mo + Co + Ni	0	-	0,46	Нормальное распределение пор 0 - 240; средний диаметр 140 - 180	300 - 350 <sup>a</sup> 165 - 220
Texasco	Ni или Co + Mo или Ni + W	2 - 30	0,5 - 0,7	0,6 - 0,8	-	300 - 800
UOP	Ni + Mo	10 - 90 (борофосфат) <sup>c</sup>	0,15 - 0,35	1,23	125	
Shell	Ni - Co - W - Mo	70 - 90 <sup>a</sup>	0,71	-	90	292
Chevron	Группы VI и VIII	Практически нет (+ фосфаты металлов)	-	Пористость > 60%	> 60	> 100

Продолжение табл. 5-17

Фирма-изготовитель	Используемые металлы	Содержание SiO <sub>2</sub> в алюмосиликате, масс. % (плюс другие компоненты)	Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Nippon Oil Co.	Co - Mo или Ni - W	0	-	0,3 пор > 75 Å	Много пор 1000 - 50 000	-
Hydrocarbon Research	Co - Mo (+Ni)	0 - 100	-	0,45 - 0,5	60 - 70 + каналы, > 1000	260 - 355
Girdler G-35B	Co - Mo	-	0,96	0,22	В основном	270
Pro Catalyse Co.	Co - Mo	-	0,5	0,78	Нормальное распределение до 10 000 + большие поры	283
IFDHR 304						
Davison Chemical Co.	Ni - Co - Mo	-	0,64	0,39	Максимум 400	222

<sup>a</sup> Наиболее предпочтительные значения.<sup>b</sup> Возможно содержание цеолитов.<sup>c</sup> Борофосфат, вероятно, обеспечивает механическую прочность катализаторов низкой плотности.

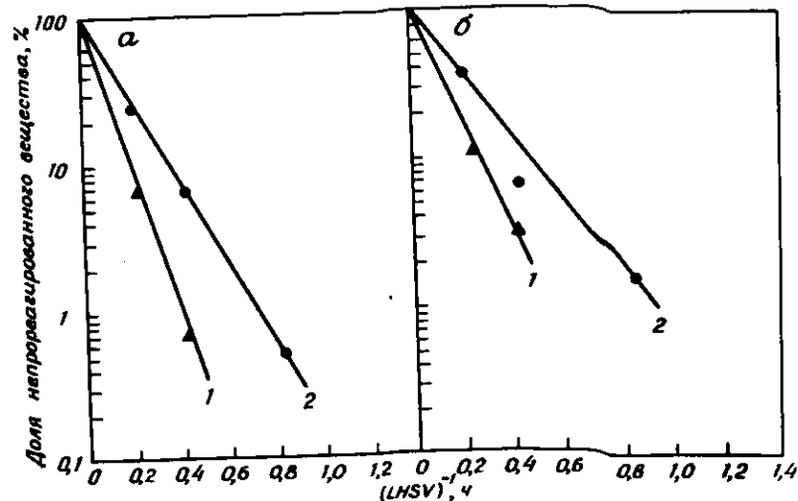


Рис. 5-25. Реакция деметаллизации первого порядка нефтяных остатков (Агха Джари) в присутствии включений марганца при 398°C и 137 атм [63]. а) — ванадий: 1)  $k = 11,5 \text{ ч}^{-1}$ ; 2)  $k = 6,43 \text{ ч}^{-1}$ ; б) — никель: 1)  $k = 8,54 \text{ ч}^{-1}$ ; 2)  $k = 5,06 \text{ ч}^{-1}$ . ● частицы 14 — 30 меш; ▲ частицы 60 — 80 меш. [Copyright by the American Chemical Society.]

Количественные данные, в общем подтверждающие эти наблюдения, стали доступны с применением электронной микроскопии — метода, в котором луч электронов вторгается приблизительно на 1 мкм твердого тела, давая рентгеновские лучи и анализ образца на глубину около 1 мкм. Результаты, полученные таким способом (рис. 5-26), указывают на массивные отложения V и Ni (в виде сульфидов) в порах катализатора, особенно около периферии частицы.

Эти результаты ясно показывают, что отложения Ni и особенно V образуются внутри пор катализатора гидрообессеривания. Эти отложения приводят к ограничению пути диффузии реагирующих молекул, полному блокированию этого пути и необратимой дезактивации катализатора.

Существование этого процесса блокирования пор определяет преимущество катализаторов с большими порами и увеличенным объемом пор, что обеспечивает легкую доступность и большую емкость для неорганических соединений металлов. При поиске оптимальных решений следует помнить, что большие поры и увеличенный объем пор можно получить в ущерб малым порам и площади поверхности, а следовательно, за счет существенного уменьшения каталитической активности. Увеличение объема пор, достигнутое увеличением пористости катализатора, приводит к понижению ме-

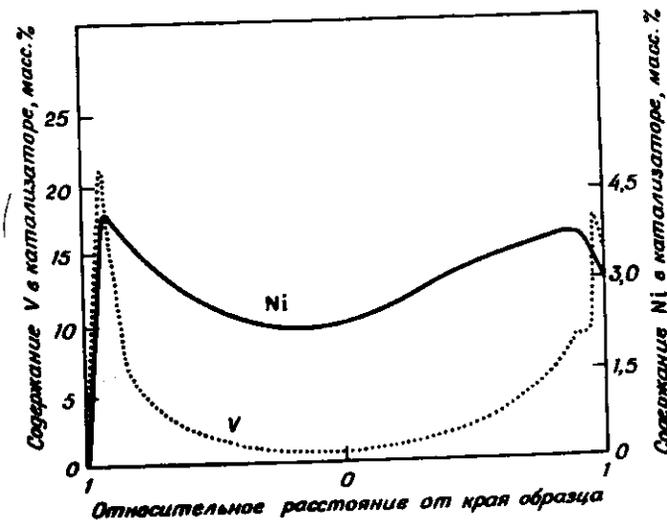


Рис. 5-26. Электронно-микроскопический анализ круглого образца состарившегося катализатора для процесса гидрообессеривания нефтяных остатков [49]. Профили кривых показывают, что V осаждается предпочтительно в порах около периферийных частиц, в то время как Ni осаждается почти равномерно. Размеры частиц не указаны, но типичные частицы — это, вероятно, цилиндры диаметром около 1,5 мм.

ханической прочности частиц. До сих пор неизвестно оптимальное распределение пор по размерам для какого-либо конкретного применения. Патентная литература содержит много противоречивых сообщений [50]. Данные табл. 5-17 иллюстрируют широкие вариации, применяемые в промышленности. Ясно, однако, что катализаторы с большим объемом пор применяются при необходимости поглощения больших количеств отложений: катализатор Мосби аккумулирует примеси по массе почти в 1,5 раза больше массы исходного катализатора, в основном в виде сульфидов металлов [18].

Отложение металлов в порах катализатора может также происходить при ожигении и гидропереработке угля. Проблема не решена количественно, но были найдены отложения Ti в порах используемых катализаторов [65]. Считают, что они образовались из металлоорганических соединений, содержащихся в угле.

Сообщалось, что фракционное удаление V+Ni сходно с фракционным удалением серы с неопределенным "условным" катализатором, используемым для гидрообессеривания нефтяных остатков кувейтской нефти [66]. Однако на точно не указанном, но улучшенном катализаторе наблюдалось удаление только около половины количества металла; следовательно, старение катализатора было менее быстрым, и количество серы, удаленной до замены катализатора, увеличилось. Эти и полученные сравнительно недавно результаты [50] показывают

возможности применения катализаторов с молекулярно-ситовыми свойствами. Большинство пор имеет диаметр достаточно малый, чтобы исключить металлосодержащие асфальтены, тогда как большинство серусодержащих молекул может входить в поры катализатора и проникать внутрь частицы.

Эти результаты наводят на мысль о селективных по форме цеолитных катализаторах крекинга, рассмотренных в гл. 1. Наиболее вероятно, что селективные катализаторы гидрообессеривания основаны на  $Al_2O_3$ , с правильно выбранной структурой пор, но существует возможность применения цеолитных катализаторов. В патентной литературе [67] описан двухстадийный процесс гидрокрекинга нефтяных остатков с использованием цеолитов для достижения желаемых результатов. На первой стадии металлы и другие примеси частично удаляются по реакции, катализируемой  $Co-Mo/Al_2O_3$ , имеющим средний диаметр пор 80 Å; на второй стадии палладий-замещенный цеолит (типа Y) используется для дальнейшей селективной реакции меньших молекул, отсеивающей крупные металлосодержащие частицы, которые иначе реагировали бы с образованием отложений неорганических материалов и кокса.

Тогда как накопление неорганических веществ в порах катализатора вызывает необратимую потерю каталитической активности, одновременно образующиеся отложения кокса не дают такого эффекта. Регенерация с помощью контролируемого окисления обычно применяется при работе с легкими фракциями, которые содержат очень мало металлов при условии, что подобран необходимый режим процесса и исключены продукты коррозии. Например, Ван-Дамтер [68] наблюдал быстрое снижение активности катализатора  $Co-Mo/Al_2O_3$  после того, как около  $1,5 \cdot 10^7$  кг газа было гидрообессерено на  $1 \text{ м}^3$  слоя катализатора. Катализатор полностью восстановил активность, когда кокс был выжжен в строго контролируемых условиях. Быстрое падение активности было, вероятно, связано с блокированием пор коксом.

Значительные технологические проблемы связаны не только с отложениями в порах катализатора, но и с отложениями в пустотах неподвижного слоя. Листер [46] привел данные о неоднородном распределении потока и чрезмерном перепаде давления в результате отложения твердых веществ в верхней части реактора с фиксированным слоем при гидрообессеривании дистиллятов. Необходимо избегать загрязнения сырья хлоридом натрия и продуктами коррозии, так как они быстро образуют отложения у входа в реактор. Листер рекомендовал установку сетчатых корзин в верхней части реактора с неподвижным слоем. Эти корзины должны быть наполнены рыхло упакованным твердым веществом, обеспечивающим высокую пустотную емкость для откладываемого материала. Корзины можно периодически заменять.

Отдельный защитный реактор перед основным реактором служит тем же целям. Такая конструкция нашла применение для процесса гидрообессеривания нефтяных остатков [69]. Слой защитного катализатора должен иметь высокую активность в отношении деметаллизации, как, например, марганцевые конкреции (рис. 5-25), и большой объем пустот, так что бы он мог аккумулировать максимальное количество металлосодержащих отложений. Данные Кубички [70], Мосби и сотр. [18] показывают достоинства реактора с защитным слоем. Твердые отложения (особенно железо и окалина), как было обнаружено, концентрируются около входа в слой. V более сильно концентрируется у входа, чем Ni, что соответствует большей реакционной способности ванадийорганических соединений.

Преимущество реактора с кипящим слоем состоит в непрерывном удалении твердого материала, образующегося при реакции. Это преимущество может быть особенно важным при охлаждении и гидропереработке угля в одном реакторе. Из минеральных составляющих угля образуются большие количества отложений, и неясно, можно ли сконструировать реактор с фиксированным слоем, способным аккумулировать все отложения [65]. Как упоминалось ранее, отделение твердых продуктов от жидких также представляет существенную проблему, особенно в случае угля.

### 5-3.8. СТАБИЛЬНОСТЬ РЕЖИМА РАБОТЫ РЕАКТОРА

Теплота реакции гидрообессеривания нефтяных остатков достаточна, чтобы повысить температуру реагентов на  $20 - 80^\circ\text{C}$  в типичных условиях работы [58]. Для компенсации повышения температуры в реакторе с неподвижным слоем между слоями добавляется холодный водород. Тем не менее на существование локальных перегревов, подобных описанным в гл. 4, часто указывалось в литературе, и такие локальные перегревы определялись как симптомы старения катализатора, вызывающий плохое распределение потока [46]. Возможно, что неконтролируемые температурные отклонения могут происходить в реакторах с неподвижным слоем вследствие протекания высокоэкзотермических побочных реакций, таких, как гидрокрекинг. Эти реакции протекают при температурах ненамного более высоких, чем обычно встречающиеся при гидрообессеривании.

Неустойчивость, казалось бы, наименее вероятна для реакторов с кипящим слоем и обратным перемешиванием, так как там перенос тепла происходит очень быстро. Максимальная разность температур между двумя любыми точками реактора, как сообщалось, обычно менее  $3^\circ\text{C}$  [58]. И все же известно, что имел место взрыв в случае промышленного реактора гидрообессеривания с кипящим слоем [71]. Можно предположить, что взрыв был результатом локального перегрева в реакторе. Такой перегрев должен был произойти, если в неко-

тором месте не установилось псевдооживление. Потенциальный риск указывает на ясную необходимость действенных данных и анализа нестабильной работы реактора.

#### 5-4. ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a* — эмпирическая константа в уравнении (25)  
*b* — эмпирическая константа в уравнении (24)  
*c* — концентрация, масс. %  
*d<sub>s</sub>* — эквивалентный диаметр сферической частицы катализатора  
*K* — параметр в уравнении скорости, (длина)<sup>2</sup> / (сила)  
*k* — константа скорости реакции, размерность изменяется  
 LHSV — скорость потока жидкости через контактное пространство (объем потока жидкости) / (объем катализатора) · ч  
*l* — длина слоя катализатора  
*P* — давление; парциальное давление, (сила) / (длина)<sup>2</sup>  
*r* — скорость реакции, размерность изменяется  
*T* — температура, °C или K  
 WHSV — скорость потока жидкости через контактное пространство (масса жидкого потока) / (масса катализатора) · ч

#### Греческая символика

- $\alpha$  — эмпирическая константа в уравнении (25)  
 $\alpha_1$  — доля серы, которая относительно реакционноспособна  
 $\alpha_2$  — доля серы, которая относительно нереакционноспособна  
 $\beta$  — эмпирическая константа в уравнении (24)  
 $\sigma$  — пустая часть реактора

#### Сокращения

- arr — кажущийся  
 Ar — ароматический  
 B — бутен  
 HC — углеводород  
 i — в  
 o — из  
 S — серусодержащие соединения или сера  
 T — тиофен  
 V — отнесенный к единице объема катализатора

#### 5-5. ЛИТЕРАТУРА

- Owens P.J., Amberg C.H., Adv. Chem. Ser., **33**, 182 (1961).
- Owens P.J., Amberg C.H., Can. J. Chem., **40**, 941 (1962).
- Owens P.J., Amberg C.H., Can. J. Chem., **40**, 947 (1962).

- Desikan P., Amberg C.H., Can. J. Chem., **41**, 1966 (1963).
- Desikan P., Amberg C.H., Can. J. Chem., **42**, 843 (1964).
- Kolboe S., Amberg C.H., Can. J. Chem., **44**, 2623 (1966).
- Givens E.N., Venuto P.B., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **15**(4), A183 (1970).
- Bartsch R., Tanielian C., J. Catal., **35**, 353 (1974).
- Houalla M., Nag N.K., Sapre A.V., Broderick D.H., Gates B.C., to be published.
- Satterfield C.N., Roberts G.W., Am Inst. Chem. Eng. J., **14**, 159 (1968).
- Frye C.G., Mosby J.F., Chem. Eng. Prog., **63**(9), 66 (1967).
- Phillipson J.J., paper presented at Am. Inst. Chem. Eng. Meet., Houston, 1971.
- Schuit G.C.A., Gates B.C., Am. Inst. Chem. Eng. J., **19**, 417 (1973).
- Kilanowski D.R., Teeuwen H., de Beer V.H.J., Gates B.C., Schuit G.C.A., Kwart H., J. Catal., to be published.
- Houalla M., Broderick D., de Beer V.H.J., Gates B.C., Kwart H., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **22**(3) 941 (1977).
- Metcalfe T.B., Chim. Ind. Gen. Chim., **102**, 1300 (1969).
- Cecil R.R., Mayer F.Z., Cart E.N., paper presented at Am. Inst. Chem. Eng. Meet., Los Angeles, 1968.
- Beuther H., Schmid B.K., Proc. 6th World Pet. Cong., sec. III, p. 297, Verein für Forderung des 6. Welt-Erdöl Kongresses, Hamburg, 1964.
- Mosby J.F., Hockstra G.B., Kleinhanz T.A., Sroka J.M., Hydrocarbon Process, **52**(5), 93 (1973).
- Richardson J.T., Ind. Eng. Chem. Fundam., **3**, 154 (1964).
- Sonnemans J., Mars P., J. Catal., **31**, 209 (1973).
- Dufaux M., Che M., Naccache C., J. Chim. Phys., **67**, 527 (1970).
- Kittel C., Introduction to Solid State Physics, p. 550, Wiley, New York, 1971.
- Lippens B.C., Ph.D. thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1961.
- Knözinger H., Ratnasamy P., Catal. Rev. Sci. Eng., in press.
- Ashley J.H., Mitchell P.C.H., J. Chem. Soc., **A 1968**, 2821; **A 1969**, 2730.
- Stork W.H.J., Coolegem J.G.F., Pott G.T., J. Catal., **32**, 497 (1974).
- Lipsch J.M.J.G., Schuit G.C.A., J. Catal., **15**, 163, 174, 179 (1969).
- de Beer V.H.J., van Sint Fiet T.H.M., van der Steen G.H.A.M., Zwaga A.C., Schuit G.C.A., J. Catal., **35**, 297 (1974).
- LoJacono M., Cimino A., Schuit G.C.A., Gazz. Chim. Ital., **103**, 1281 (1973).
- Kiviat F.E., Petrakis L., J. Phys. Chem., **77**, 1232 (1973).
- Mone R., Moscou L., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **20**(2), 564 (1975).
- Voorhoeve R.J.H., J. Catal., **23**, 236 (1971).
- 32a. Voorhoeve R.J.H., Stuijver J.C.M., J. Catal., **23**, 228 (1971).
- 32b. Voorhoeve R.J.H., Stuijver J.C.M., J. Catal., **23**, 243 (1971).
- Farragher A.L., Cossee P., Proc. 5th Int. Cong. Catal., p. 1301, Noth-Holland, Amsterdam, 1973.

34. Huisman R., deJonge J., Haas C., Jellinek F., J. Solid State Chem., **3**, 56 (1971).
35. Wilson J.A., Yoffe A.D., Adv. Phys., **18**, 193 (1969).
36. Berg J.M., van den, Inorg. Chim. Acta., **2**, 216 (1968).
37. Furimsky E., Amberg C.H., Can. J. Chem., **53**, 2542 (1975).
38. Hagenbach G., Courty P., Delmon B., J. Catal., **23**, 295 (1971); **31**, 264 (1973); Hagenbach G., Delmon B., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., **273**, 1489 (1971).
39. deBeer V.H.J., Schuit G.C.A., Ann. N.Y. Acad. Sci., **272**, 61 (1976).
40. Smith G.V., Hinckley C.C., Behbahmy F., J. Catal., **30**, 218 (1973).
41. Mikovsky R.J., Silvestry A.J., Heinemann H., J. Catal., **34**, 324 (1974).
42. Lofacono M., Verbeek J.L., Schuit G.C.A., J. Catal., **29**, 463 (1973).
43. Weisser O., Landa S., Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications, Pergamon, London, 1973.
44. Goudriaan F., Ph.D. thesis, Technical University of Twente, The Netherlands, 1974.
45. Satterfield C.N., Modell M., Mayer J.F., Am. Inst. Chem. Eng. J., **21**, 1100 (1975).
46. Lister A., 3d Eur. Symp. Chem. React. Eng., p. 225, Pergamon, Oxford, 1965.
47. Docksey P., Gilbert R.J.H., Proc. 7th World Pet. Cong., vol. 4, p. 153, Elsevier, Barking, Essex, England, 1967.
48. Schuman S.C., Shalit H., Catal. Rev., **4**, 245 (1970).
49. Oxenreiter M.F., Frye C.G., Hockstra G.B., Sroka J.M., paper presented at Jap. Pet. Inst. Meet., 1972.
50. Richardson R.L., Alley S.K., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **20**(2), 554 (1975).
51. Paraskos J.A., Montagna A.A., Brunn L.W., paper presented at Am. Inst. Chem. Eng. Meet., Washington, 1974.
52. Fant B.T., cited in Krasuk J.H., Andreu P., Barroeta N., Acta Cientif. Venez., **25**, 49 (1974).
53. National Academy of Sciences, Assessment of Technology for the Liquefaction of Coal, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
54. Larson O.A., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **19**(3), 417 (1974).
55. Satterfield C.N., Am. Inst. Chem. Eng. J., **21**, 209 (1975).
56. Adlington D., Thompson E., 3d Eur. Symp. Chem. React. Eng., p. 208, Pergamon, Oxford, 1965.
57. Ross L.D., Chem. Eng. Prog., **61**(10), 77 (1965).
58. Mounce E., Rubin R.S., Chem. Eng. Prog., **67**(8), 81 (1971).
59. Paraskos J.A., Frayer J.A., Shah Y.T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **14**, 315 (1975).
60. Larson O.A., Beuther H., Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **11**(2), B95 (1966).
61. Dickie J.P., Yen Y.F., Anal. Chem., **39**, 1847 (1967).
62. Vlugter J.C., van't Spijker P., Proc. 8th World Pet. Cong., vol. 4, p. 159, Applied Science, London, 1971.

63. Chang C.D., Silvestri A.J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **13**, 315 (1974).
64. Heimenz E., Proc. 6th World Pet. Cong., sec. III, p. 307, Verein für Förderung des 6. Welt-Erdöl Kongresses, Hamburg, 1964.
65. Stanulonis J.J., Gates B.C., Olson J.H., Am. Inst. Chem. Eng. J., **22**, 576 (1976).
66. Moritz K.H., Savage H.R., Traficante D., Weissman W., Young B.J., Chem. Eng. Prog. **67**(8), 63 (1971).
67. Arey W.F., Mason R.B., Paule R.C., U.S. Patent 3254017 (1966).
68. Deemter J.J. van, 3d Eur. Symp. Chem. React. Eng., p. 215, Pergamon, Oxford, 1965.
69. Ginneken A.J.J. van, Kessel M.M. van, Pronk K.M.A., Renstrom G., Oil Gas J., April 28, 1975, p. 59.
70. Kubicka R., Cir J., Novák V., Veprek J., Brennst. Chem., **49**, (10), 308 (1968).
71. Davis J.C., Chem. Eng., July 10, 1972, p. 36.

## 5-6. ЗАДАЧИ

**5-1.** Параскос и сотр. [51] сообщили о гидрообессеривании нефтяных остатков с образованием продуктов, в которых концентрация серы сохранялась постоянной при повышении температуры катализатора с целью компенсации его старения. Авторы наблюдали, что выход жидких продуктов в определенном диапазоне кипения уменьшался в течение относительно короткого времени работы, проходя через минимум, и затем увеличивался с увеличением температуры. Что можно сказать на основании этих результатов о химизме гидрокрекинга?

**5-2.** Об уравнении (9) было сказано, что теоретически его трудно объяснить. Почему это так?

**5-3.** Некоторые данные Мосби и сотр. [18] о конверсии при гидрообессеривании нефтяных остатков приведены на рис. 5-27. Покажите, что реакция псевдотортого порядка по общему содержанию серы не является хорошим отражением этих результатов. Предложите уравнение для объяснения наблюдаемой зависимости конверсии от скорости потока через контактное пространство.

**5-4.** Предложите предварительный реактор демеетализации, работающий вначале при 400°C для удаления 50% V+Ni из тяжелого остатка. Для оценки используйте данные рис. 5-25.

**5-5.** Данные рис. 5-25 относятся к частицам катализатора, размер которых соответствует двум интервалам; средний диаметр частиц в каждом интервале составляет приблизительно 1,0 и 0,2 мм. Оцените факторы эффективности этих частиц для удаления V и Ni соответственно. Сравните, чему равны приблизительно усредненные по времени факторы эффективности для частиц, представленных на рис. 5-26.

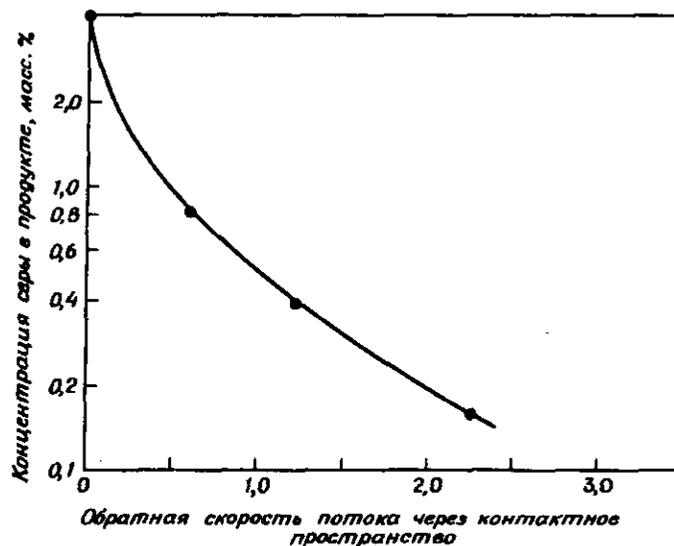


Рис. 5-27.

**5-6.** Время жизни катализатора гидрообессеривания может быть ограничено его способностью удерживать сульфиды металлов. Согласно эмпирическому правилу время жизни катализатора определяется содержанием в сырье V+Ni, при условии, что эта величина превышает 100 м.д.; другими словами, время жизни определяется коксообразованием. Оцените время жизни катализатора, используемого для гидрообессеривания нефтяных остатков (Хафджи), чтобы полученный продукт содержал 1,0%. Предполагается, что фактор эффективности, показанный на рис. 5-26, характеризует весь реактор для любого момента времени. Также предполагается, что 50% V+Ni удаляется с помощью предварительного реактора и что частичное удаление V+Ni в главном реакторе равно частичному удалению серы. Оцените физические свойства катализатора из табл. 5-17. Предполагается, что величина LHSV равна 1.

**5-7.** Рассмотрите гидрообессеривание тиофена при 250 °C и 1 атм, катализируемое Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предположите, что состав сырья представлен эквимолярными количествами гептана, H<sub>2</sub> и тиофена, и сравните первоначальные скорости гидрообессеривания, т.е. скорости на входе в реактор, предсказанные уравнением Саттерфилда и Робертса (6) и Филипсона (9).

**5-8.** Активность катализатора в гидрокрекинге сильно понижается, если исходное сырье содержит высокие концентрации таких веществ, как хинолин. Объясните почему следует проводить процесс гидрокрекинга, чтобы свести к минимуму этот эффект?

**5-9.** При условии, что Mo в типичном катализаторе гидрообессеривания Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится вблизи поверхности в форме включенных кристаллитов MoS<sub>2</sub>, оцените приблизительно размер кристаллитов.

**5-10.** Было найдено, что остаток катализатора гидрообессеривания, спрессованный в форму, имеющую тот же профиль, что и у листа клевера, применяется в промышленности. В чем заключается преимущество такой формы?

**5-11.** Предложите механизм для объяснения результата, полученного Миковским и др. [41], показавших, что в реакции между тиофеном и D<sub>2</sub> первоначально образуется H<sub>2</sub>S.

**5-12.** Так как старение катализатора вызывается металлами, предложите альтернативное направление процесса для получения топлива с низким содержанием металлов.

**5-13.** Отклонение от поршневого потока (представленного как осевое рассеивание) оказывает огромное влияние на работу реактора при высокой конверсии. Оцените степень конверсии для реактора гидрообессеривания легких фракций, для которого отклонением от поршневого потока можно пренебречь. Используйте критерий Мирза [Chem. Eng. Sci., 26, 1361 (1971)]

$$\frac{H}{d_p} > \frac{20n}{Pe} \ln \frac{(C_s)_0}{(C_s)_i}$$

где  $H$  — высота реактора,  $d_p$  — диаметр частиц катализатора,  $n$  — порядок реакции. Предположите, что число Пеклета  $Pe$  приблизительно равно 0,1, и оцените порядок искомой величины, используя информацию, данную в тексте главы.

**5-14.** В процессе гидрообессеривания дистиллятов, используемых в качестве сырья для реакторов реформинга, было обнаружено, что повышение температуры в реакторе, предназначенное для увеличения конверсии, обычно приводит к понижению конверсии, даже если старение катализатора заметно не ускоряется. Объясните эти наблюдения.

**5-15.** Полагают, что, как показано на рис. 5-15, реакция тиофена на катализаторе гидрообессеривания, протекает через адсорбцию "end-on", включающую взаимодействие атома серы с анкионной вакансией поверхности. Подразумевая, что ароматические вещества, такие, как бензол, являются ингибиторами реакции гидрообессеривания и также подвергаются гидрогенизации, предложите альтернативный способ адсорбции тиофена и других ароматических серосодержащих соединений. Какие доказательства существуют в подтверждение каждой из двух моделей адсорбции?

**5-16.** Какие изменения поверхности катализатора гидрообессеривания можно ожидать при изменении отношения парциальных давлений водорода и H<sub>2</sub>S?

**5-17.** Было обнаружено, что при субатмосферных давлениях реакционная способность тиофена, бензотиофена и дибензотиофена в реакции гидрообессеривания приблизительно одинакова, в то время как при 100 атм тиофен и бензотиофен гораздо более реакционно-способны, чем дибензотиофен. Дайте объяснение этим наблюдениям.

**5-18.** Некоторые авторы утверждают, что многослойная модель наилучшим образом описывает катализатор гидрообессеривания. Приготовьте совокупность доказательств справедливости этого утверждения, используя [39] и статью Мэссота [J. Catal., 50, 190 (1977)].

**5-19.** Предложите конструкцию реактора гидрообессеривания легких фракций, содержащих 50 м.д. тиофена и 150 м.д. меркаптанов (1 м.д. =  $10^{-4}\%$ . - Ред.), сульфидов и дисульфидов. Предполагается, что парофазные реагирующие вещества контактируют с катализатором при  $370^{\circ}\text{C}$  и 20 атм с молярным отношением водород/углеводород, равным 1. Концентрация серы в продукте должна составлять 0,5 м.д. Старением катализатора в этих условиях можно пренебречь.

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие . . . . .	7
Глава 1. Крекинг . . . . .	9
1-1. Введение . . . . .	9
1-1.1. Процессы . . . . .	9
1-1.2. Реакции . . . . .	12
1-1.3. Катализаторы . . . . .	14
1-2. Каталитическая химия . . . . .	14
1-2.1. Реакции крекинга . . . . .	14
1-2.1.1. Введение . . . . .	14
1-2.1.2. Термический крекинг . . . . .	16
1-2.1.3. Каталитический крекинг . . . . .	19
1-2.1.4. Краткие выводы о химии каталитического крекинга . . . . .	59
1-2.2. Катализаторы крекинга . . . . .	60
1-2.2.1. Введение . . . . .	60
1-2.2.2. Аморфные катализаторы . . . . .	60
1-2.2.3. Кристаллические катализаторы (цеолиты) . . . . .	63
1-2.2.4. Связь каталитической активности со свойствами поверхности катализаторов . . . . .	86
1-2.3. Алюмосиликаты и цеолиты . . . . .	98
1-2.3.1. Активность катализатора . . . . .	98
1-2.3.2. Селективность катализатора . . . . .	101
1-2.3.3. Диффузионные ограничения и селективный катализ . . . . .	107
1-3. Инженерное решение процесса каталитического крекинга . . . . .	112
1-3.1. Лифт-реактор . . . . .	113
1-3.2. Регенератор . . . . .	123
1-4. Обозначения . . . . .	126
1-5. Литература . . . . .	128
1-6. Задачи . . . . .	132
Глава 2. Катализ комплексами переходных металлов: вакер-процесс, синтез винилацетата, оксосинтез, карбонилирование метанола, процессы Циглера - Натта . . . . .	140
2-1. Введение . . . . .	140
2-1.1. Катализаторы и процесса . . . . .	140
2-1.2. Химическая связь в комплексах переходных металлов . . . . .	143
2-1.3. Классификация лигандов . . . . .	145
2-1.4. Координация металла лигандами . . . . .	148
2-1.5. Теория граничных орбиталей . . . . .	151
2-1.6. Структура каталитических комплексов . . . . .	155
2-1.7. Реакции и каталитические свойства металлоорганических комплексов . . . . .	155

2-1.7.1. Обмен лигандов . . . . .	158
2-1.7.2. Окислительное присоединение . . . . .	158
2-1.7.3. Реакция внедрения . . . . .	159
2-2. Процессы . . . . .	160
2-2.1. Вакер-процесс: окисление этилена в ацетальдегид . . . . .	160
2-2.1.1. Реакции и катализаторы . . . . .	160
2-2.1.2. Кинетика реакции . . . . .	161
2-2.1.3. Распределение продуктов . . . . .	164
2-2.1.4. Механизм реакции . . . . .	164
2-2.1.5. Технология процесса . . . . .	167
2-2.2. Синтез винилацетата . . . . .	170
2-2.2.1. Реакции и катализаторы . . . . .	170
2-2.2.2. Кинетика реакции . . . . .	171
2-2.2.3. Механизм реакции . . . . .	171
2-2.2.4. Технология процесса . . . . .	172
2-2.3. Оксосинтез: гидроформилирование олефинов . . . . .	174
2-2.3.1. Реакции и катализаторы . . . . .	174
2-2.3.2. Кинетика реакции . . . . .	174
2-2.3.3. Распределение продуктов . . . . .	177
2-2.3.4. Механизм реакции . . . . .	178
2-2.3.5. Технология процесса . . . . .	180
2-2.4. Карбонилирование метанола . . . . .	182
2-2.4.1. Реакция и катализатор . . . . .	182
2-2.4.2. Кинетика реакции . . . . .	183
2-2.4.3. Распределение продуктов . . . . .	183
2-2.4.4. Механизм реакции . . . . .	183
2-2.4.5. Технология процессов . . . . .	184
2-2.5. Процесс Циглера – Натта: стереоспецифическая полимеризация $\alpha$ -олефинов . . . . .	186
2-2.5.1. Реакции и катализаторы . . . . .	186
2-2.5.2. Кинетика реакции . . . . .	188
2-2.5.3. Распределение продуктов . . . . .	193
2-2.5.4. Механизм реакции . . . . .	194
2-2.5.5. Технология процесса . . . . .	206
2-3. Расчеты процессов и многофазные реакторы . . . . .	208
2-3.1. Влияние массопереноса . . . . .	208
2-3.2. Гомогенный катализ . . . . .	216
2-3.3. Многофазные реакторы и технологическая реализация катализаторов . . . . .	217
2-3.3.1. Растворы катализаторов в порах твердых тел . . . . .	217
2-3.3.2. Катализ комплексами, химически связанными с матрицей . . . . .	218
2-4. Обозначения . . . . .	220
2-5. Литература . . . . .	221
2-6. Задачи . . . . .	224

Глава 3. Реформинг . . . . .	227
3-1. Введение . . . . .	227
3-1.1. Реакции . . . . .	227
3-1.2. Термодинамика . . . . .	230
3-1.3. Кинетика . . . . .	232
3-1.4. Катализаторы . . . . .	233
3-1.5. Условия переработки . . . . .	234
3-1.6. Расчет реакторов . . . . .	235
3-2. Химия каталитических процессов . . . . .	239
3-2.1. Переходные металлы и их каталитическая активность . . . . .	239
3-2.1.1. Введение . . . . .	239
3-2.1.2. Связь в металлах . . . . .	240
3-2.1.3. Образование связи с поверхностью металлов . . . . .	249
3-2.1.4. Реакции хемосорбированных частиц . . . . .	254
3-2.1.5. Сплавы . . . . .	263
3-2.1.6. Теоретическое обсуждение . . . . .	280
3-2.1.7. Современные исследования . . . . .	290
3-2.2. Катализаторы реформинга . . . . .	291
3-2.2.1. Металл . . . . .	291
3-2.2.2. Оксид алюминия как носитель . . . . .	307
3-2.3. Реакции реформинга . . . . .	319
3-2.3.1. Реакции, катализируемые металлами . . . . .	320
3-2.3.2. Реакции, катализируемые оксидом алюминия . . . . .	337
3-2.3.3. Бифункциональный катализ в реакциях реформинга . . . . .	343
3-3. Технология процесса . . . . .	354
3-3.1. Технологическое оформление и эксплуатация катализаторов . . . . .	354
3-3.2. Технология . . . . .	360
3-3.2.1. Введение . . . . .	360
3-3.2.2. Моделирование реактора . . . . .	361
3-4. Обозначения . . . . .	381
3-5. Литература . . . . .	383
3-6. Задачи . . . . .	390
Глава 4. Неполное окисление углеводородов. Окислительный аммонолиз пропилена . . . . .	399
4-1. Введение . . . . .	399
4-2. Химия окисления . . . . .	404
4-2.1. Некаталитическое окисление . . . . .	404
4-2.2. Окисление, катализируемое координационными комплексами переходных металлов . . . . .	406
4-2.3. Окисление, катализируемое поверхностями оксидов . . . . .	412
4-2.3.1. Углеводородные поверхностные интермедиаы . . . . .	412
4-2.3.2. Связывание поверхностных интермедиаатов . . . . .	417
4-2.3.3. Структура поверхности оксидов . . . . .	419
4-2.3.4. Введение кислорода. Механизм Марса – Ван-Кревелена . . . . .	420
4-2.3.5. Резюме . . . . .	426

4-3. Окислительный аммонолиз пропилена . . . . .	426
4-3.1. Катализаторы . . . . .	426
4-3.2. Реакции . . . . .	428
4-3.3. Кинетика . . . . .	428
4-3.4. Адсорбция . . . . .	430
4-3.5. Проблема селективности . . . . .	432
4-3.6. Механизм реакции. Упрощенная интерпретация . . . . .	435
4-3.7. Структура катализаторов окислительного аммонолиза . . . . .	439
4-3.7.1. Катализатор $UO_3-Sb_2O_4$ . . . . .	440
4-3.7.2. Механизмы реакций на $USb_3O_{10}$ . . . . .	444
4-3.7.3. Катализаторы $FeSbO_4$ . . . . .	446
4-3.7.4. Висмутмолибдатные катализаторы . . . . .	447
4-3.7.5. Многокомпонентные молибдатные катализаторы . . . . .	459
4-3.8. Химия процесса. Резюме . . . . .	462
4-3.9. Конструкция процесса . . . . .	463
4-3.9.1. Процессы и условия работы . . . . .	463
4-3.9.2. Процессы разделения . . . . .	465
4-3.9.3. Конструкция реактора . . . . .	466
4-4. Обозначения . . . . .	468
4-5. Литература . . . . .	468
4-6. Задачи . . . . .	472
<b>Глава 5. Гидрообессеривание . . . . .</b>	<b>476</b>
5-1. Введение . . . . .	476
5-1.1. Сырье . . . . .	477
5-1.2. Реакции . . . . .	478
5-1.3. Катализаторы . . . . .	480
5-2. Механизм каталитических реакций . . . . .	483
5-2.1. Реакции . . . . .	483
5-2.1.1. Введение . . . . .	483
5-2.1.2. Схемы реакций . . . . .	483
5-2.1.3. Кинетика . . . . .	491
5-2.1.4. Упрощенная кинетика для переработки промышленно- го сырья . . . . .	498
5-2.2. Катализаторы . . . . .	502
5-2.2.1. Структуры оксидных катализаторов . . . . .	503
5-2.2.2. Структуры сульфидированных катализаторов . . . . .	506
5-2.2.3. Каталитические центры . . . . .	511
5-2.2.4. Механизмы реакций на промотированных катализато- рах . . . . .	515
5-3. Технология процесса . . . . .	519
5-3.1. Введение . . . . .	519
5-3.2. Процесс гидрообессеривания нефтяных остатков . . . . .	521
5-3.3. Процессы гидрообессеривания угля . . . . .	525
5-3.4. Процессы разделения . . . . .	526
5-3.5. Массоперенос . . . . .	526
5-3.6. Поток реагентов и смешивание . . . . .	528

5-3.7. Старение катализатора . . . . .	532
5-3.8. Стабильность режима работы реактора . . . . .	539
5-4. Обозначения . . . . .	540
5-5. Литература . . . . .	540
5-6. Задачи . . . . .	543

Б. ГЕЙТС, ДЖ. КЕТЦЕР, Г. ШУЙТ  
ХИМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Научный редактор *И. Беленькая*  
Мл. научный редактор *Ю. Сергеевская*  
Художник *Н. Пьяных*  
Художественный редактор *М. Кузьмина*  
Технический редактор *Л. Бронзберг*  
Ст. корректор *И. Максимова*

ИБ №2439

Подписано к печати 15.05.81. Формат 60 × 90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная Печать роталитная. Объем 17,25 бум. л. Усл. печ. л. 34,50. Усл. кр.-отт. 34,50. Уч.-изд. л. 34,61. Изд. №3/1017. Тираж 3 000 экз. Зак. 434. Цена 5 р. 50 к.

Издательство "Мир"  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР, по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
г. Тула, проспект им. В.И. Ленина, 109