

В. Ф. ТРЕТЬЯКОВ, Р. М. ТАЛЫШИНСКИЙ

**КИНЕТИКА И ДИНАМИКА
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**



Москва
МИТХТ
2012

УДК 541.128+662.754
ББК 35.514
Т66

Рецензент:

член-корреспондент НАН Азербайджана, заведующий лабораторией
"Бифункциональные катализаторы" Института химических
проблем НАНА, д. х. н., профессор *Ю. Н. Литвишков*

Третьяков В. Ф. , Талышинский Р. М.

Т66 Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов.— Москва: Издательство МИТХТ, 2012.— 192 с.

ISBN 978-5-904742-07-2

В монографии проанализированы кинетика и динамика нефтехимических процессов превращения углеводородов, на основе которых представлены пути математического моделирования, оптимизации процессов и конструирования реакторов.

Представлены научные взгляды на катализ с точки зрения общей эволюции и самоорганизации системы. С позиции глобальных проблем энергетики и экологии авторами детально рассмотрены процессы каталитического превращения низших спиртов — альтернативного источника биотоплива и мономеров синтетического каучука.

Все формулировки и выводы основаны на длительном опыте работы в указанной области обоих авторов и являются теоретическим и практическим обобщением. Работа вносит вклад в фундаментальное развитие науки о катализе, содержит важные полезные сведения о научных основах и проектировании гетерогенных каталитических процессов и реакторов.

Книга предназначена для студентов химических высших учебных заведений, для аспирантов, инженеров производства.

Печатается по решению редакционного совета Московского государственного университета тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова

УДК 541.128+662.754
ББК 35.514

ISBN 978-5-904742-07-2

© Третьяков В. Ф., Талышинский Р. М., 2012
© Писаренко Ю. А., оригинал-макет, 2012
© Издательство МИТХТ, 2012

Авторы выражают глубокую признательность
профессору *Ерофееву В. У.*
за сотрудничество в области синтеза
цеолитных катализаторов конверсии биоэтанола
и профессору *Таджи-Касумову В. С.*
за совместные работы в области
окислительного дегидрирования углеводородов

Содержание

Введение	7
Символы и сокращения, встречающиеся в тексте	8
Глава 1. Теория гетерогенного катализа в ее развитии	9
Глава 2. Конструирование гетерогенных катализаторов	13
Глава 3. Сложные многомаршрутные реакции	19
Глава 4. Кинетика и механизм гетерогенно-каталитических многомаршрутных процессов	28
4.1. Окислительное дегидрирование углеводородов (<i>n</i> -бутан, изопентан, этилбензол) с получением основных мономеров синтетического каучука	28
4.1.1. Каталитические превращения <i>n</i> -бутана	28
4.1.2. Каталитические превращения изопентана	33
4.1.3. Каталитическое превращение этилбензола	33
4.2. Окислительный аммонолиз углеводородов и их производных	37
4.2.1. Окислительный аммонолиз циклогексанона в адипонитрил.....	37
4.3. Алкилирование фенола метиловым спиртом	39
4.4. Окисление монооксида углерода	44
Глава 5. Связь генезиса катализатора с кинетическими параметрами реакции — отправная точка в разработке гетерогенных катализаторов	51
5.1. Окислительное дегидрирование углеводородов	53
5.2. Дегидрирование изопентана	61

5.3. Окислительный аммонолиз циклогексанона	64
5.4. Алкилирование фенола метиловым спиртом	66
5.5. Окисление монооксида углерода	66
Глава 6. Математическое моделирование и оптимизация гетерогенно-каталитических процессов как основа конструирования химических реакторов	68
6.1. Аппаратура одностадийного окислительного дегидрирования <i>n</i> -бутана в дивинил	68
6.2. Аппаратура одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен	70
6.3. Аппаратура окислительного дегидрирования этилбензола в стирол	72
6.4. Аппаратура окислительного аммонолиза циклогексанона в адипонитрил	72
Глава 7. Кинетические аспекты дезактивации катализаторов в ходе реакции и при длительной эксплуатации	74
Заключение о научных основах синтеза гетерогенных катализаторов	76
Глава 8. Феноменологические аспекты индукции, инициирования и катализа	79
Глава 9. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода	85
Макрокинетические особенности протекания процесса в адиабатических реакторах	101
Заклучение о влиянии химического сопряжения на катализ	108
Глава 10. Каталитические превращения биоэтанола	110
10.1. Производство биодизеля	115
10.2. Производство этилена	122
10.3. Производство этилацетата	123
10.4. Производство диэтилового и других простых эфиров	125
10.5. Производство дивинила	127
10.6. Этилирование бензола и других ароматических соединений	128
10.7. Одностадийный синтез углеводов из этанола	129
10.8. Закономерности процесса конверсии этанола в жидкие углеводороды	138

Глава 11. Перспективные каталитические процессы превращения низших спиртов (биоэтанола)	144
11.1. Приготовление и исследование образцов высококремнеземных цеолитов (ВКЦ)	144
11.2. Адсорбционные свойства цеолитных катализаторов ..	159
11.3. Процесс гидрирования продуктов конверсии биоэтанола	163
Заключение	168
Литература	173

Введение

Теория и практика гетерогенного катализа связана с разработкой взаимостимулирующих направлений. Это, прежде всего, собственно теория гетерогенного катализа с ее проблемами и перспективами развития, а также кинетика, механизм процессов, знание которых существенно помогает в осознанном подборе и разработке катализаторов, в управлении процессами и, наконец, конструирование реакторов, стимулирующее, в свою очередь, доработку катализаторов с учетом новых условий и возможностей их эксплуатации. Таким образом, разработка промышленного каталитического процесса — это комплексная научная задача, для решения которой требуется информация о механизме реакции, ее кинетических особенностях, технологии синтеза катализаторов и технологии процесса в целом.

В настоящей работе авторами обобщен опыт по изучению реакций окислительного дегидрирования, окислительного аммонолиза и окисления, алкилирования углеводородов различных классов и их производных. Рассмотренные процессы объединены по степени сложности систем: многомаршрутные реакции и трехкомпонентные оксидные катализаторы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и цеолитсодержащие системы. Во всех случаях рассматриваемые аспекты проанализированы с кинетической точки зрения. Затронуты феноменология катализа и динамические проблемы химического сопряжения.

Книга написана для широкого круга читателей. Как методическое пособие она может пригодиться преподавателям высших учебных заведений и студентам химических факультетов. Исследователи и изобретатели могут использовать информацию для развития и разработки каталитических процессов. В частности, обсуждаются новшества в синтезе катализаторов с применением электроактивированных водных растворов при минерализации носителя, вопросы дезактивации–реактивации, общие проблемы иммобилизации поверхности. И, наконец, в книге затронуты вопросы, решение которых может представить интерес для химических заводов и катализаторных фабрик.

Символы и сокращения, встречающиеся в тексте

- C — мольная концентрация вещества;
 R — универсальная газовая постоянная;
 P_i — парциальное давление i -го вещества в газовой фазе;
 R_j — скорость по j -му маршруту;
 T — температура, К;
 w — скорость образования формальдегида, л/л·ч;
 w_i — скорость изменения концентрации i -го вещества;
 Ω — производительность катализатора по целевому продукту реакции, г/(г кат)ч;
ИК — инфракрасная спектроскопия;
П. п. — полоса поглощения вещества;
РФА — рентгенофазовый анализ;
ЭСДО — электронные спектры диффузного отражения;
ЭСМ — электронная сканирующая спектроскопия.

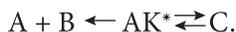
Глава 1

Теория гетерогенного катализа в ее развитии

Одной из главных дискуссий в области современной химии является затянувшийся спор о границах катализа. Есть крайние точки зрения об отсутствии и наличии катализа во всех химических реакциях. Из-за возможности протекания пограничных явлений, обуславливающих химическое сопряжение или динамику химических процессов, очень сложно эти границы оценить. Тем более, что критерии, их определяющие (см., например, обсуждение детерминанты сопряжения в [1]), очень условны, если не произвольны.

По самому определению, катализ возможен в присутствии веществ, не влияющих на сдвиг равновесия в системе, а только ускоряющих его достижение. При этом, в классическом смысле, катализаторы, проходя цикл изменений в ходе протекания реакции, при ее завершении, должны возвращаться к первоначальному состоянию. Скорость же «старения» катализаторов должна быть бесконечно малой по сравнению со скоростью целевого процесса, если, конечно, речь идет не об обычной дезактивации катализаторов, скорость которой соизмерима со скоростью реакции. В последнем случае говорят либо о «квазистационарном» состоянии катализатора, либо, наряду с кинетикой, исследуют динамику реакции, учитывающую функцию дезактивации. Поскольку реально все перечисленные условия в определении катализатора не могут быть строго выполнимыми, то на практике говорят о псевдокатализе, протекающем в квазистационарных условиях. Сама же теория, основанная на предположении так называемого промежуточного активированного комплекса, форма которого не должна зависеть от направления элементарной стадии реакции, не раз подвергалась справедливой критике. Логическое восприятие сосуществования одновременно двух термодинамически взаимоисключающих на-

правления реакции, осуществляемой через этот комплекс, затруднено (рис. 1). Другими словами, здесь приходится жертвовать принципом наглядности при большей степени абстрактности:



Выходом из этой ситуации было бы представление о превращении в две стадии через интермедиат АК:



но оно находилось бы в противоречии с классическим определением активированного комплекса AK^* , энергия образования которого на бесконечно малую величину превышает энергию активации реакции в любом ее направлении (такое классическое определение AK^* необходимо для объяснения его очень быстрого разрушения, значительно превышающего скорость его образования). Другими словами, в определении AK^* есть признаки, отличные от интермедиата АК, образующегося и превращающегося в двух стадиях катализа и не имеющего отношения к определению энергии активации, в принципе ограниченного одной конкретной медленной элементарной стадией процесса.

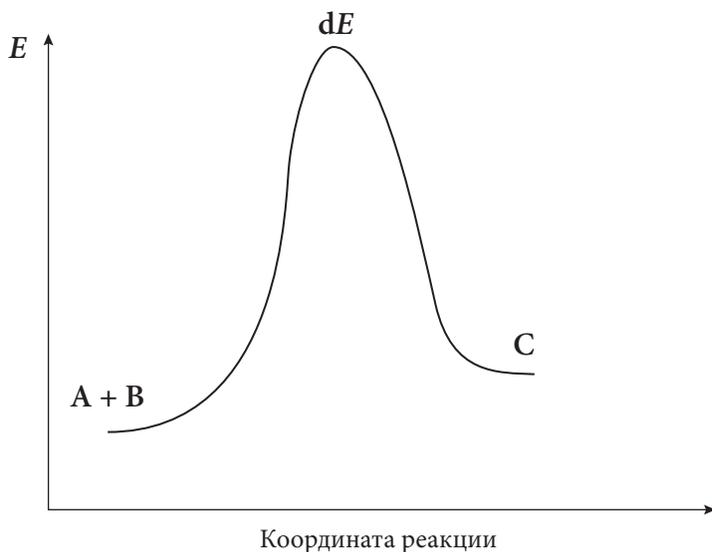


Рис. 1. Классическая интерпретация переходного состояния в теории активированного комплекса

При всей степени абстрактности теории активированного комплекса, она, тем не менее, весьма удобна для расчетов энергии активации E и для интерпретации влияния механизма катализа на значение E . Разбивка процесса на промежуточные стадии, осуществляемая введением катализатора, позволяет, увеличивая число активированных комплексов, снижать потенциальный барьер медленной стадии, определяющей скорость процесса в целом. Энергия активации такой лимитирующей стадии значительно меньше потенциального барьера некаталитического процесса, однако, она по величине может быть существенно выше энергий активации остальных стадий. Если учесть, что константа скорости реакции связана с двумя кинетическими параметрами известной формулой Аррениуса

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (1)$$

то станет понятным физический смысл константы скорости каталитического процесса. Природа катализатора характеризуется числом активных центров, обеспечивающих частоту столкновений химически активных молекул (K_0 – фактор соударений), и качеством этих центров, характеризуемых более низким, относительно некаталитического пути, уровнем E . Отсюда ясно, что необходимо стремиться создавать катализаторы с большим значением K_0 и меньшим значением E в целевом направлении. Следует помнить, что низкие значения E в каталитических процессах возможны при переходе в диффузионную область, т. е. когда определяющей стадией становится массоперенос к активным центрам. Поэтому следует стремиться в целях эффективного управления процессом работать в кинетической области. Идеальными катализаторами в этом смысле могут быть ферменты, работающие при низких температурах.

Следует также помнить, что ускорение реакций достигается не только каталитическим механизмом, описываемым независимыми элементарными стадиями. Так, значение скорости процесса может значительно возрасти, в частности, за счет сопряжения стадий, что в принципе, не исключено, и в ходе катализа. Достаточным условием (признаком) сопряжения является наличие медиатора [1] — промежуточного соединения, которое, образовавшись в одном линейно-независимом маршруте, участвует в формировании другого. Сопряжение, являясь разновидностью сложного взаимного влияния в системе [2], наряду, собственно, с классическим катализом, может ускорить протекание процесса. Однако разделить и исследовать в отдельности эти механизмы ускорения реакции, как правило, бывает весьма затрудни-

тельно, а алгоритмы для физического и математического решения подобных задач пока никто не предложил. Имеющиеся для этих целей критерии на сегодняшний день не надежны.

Косвенным методом оценки наличия в каталитической системе сопряжения мог бы быть теоретический анализ динамических моделей, основанный на экспериментальных кинетических данных. Однако, такой подход скорее служит для более наглядной научно-обоснованной интерпретации управления процессом, чем для получения достоверной истинной информации, оставляя большее место для феноменологической спекуляции и метафизических неточностей. Следует также отметить, что в последнее время появилось много работ, посвященных синергетике и самоорганизующейся материи. Катализу в них отведена ключевая роль в эволюции живой природы и переходе от неживой материи к живой самоорганизующейся [3–7]. При этом сам стадийный каталитический механизм моделирует такую возможность и устраняет известные противоречия в науке, базирующиеся на классической равновесной термодинамике.

Резюмируя изложенное, отметим, что степень приближенности современной теории катализа и отсутствие принципиально новых физико-химических инструментов для исследования тонкого механизма ограничивает возможности для непосредственного наблюдения за истинным механизмом, о чем не следует забывать при постановке задач и обсуждении результатов. Тем не менее, численное значение кинетических параметров, несмотря на некоторый произвол их выбора, позволяет в ряде случаев довольно успешно изыскивать управляющие воздействия на ход процесса, на способ синтеза гетерогенных катализаторов и конструировать химические реакторы.

Глава 2

Конструирование гетерогенных катализаторов

О синтезе катализатора сегодня можно говорить и как об искусстве, и как о науке. Существующие методы приготовления классифицируются по признакам отсутствия или наличия носителя (массивные или нанесенные), делятся на «сухие» и «мокрые». Эту классификацию можно еще дополнить специфическими подходами к предварительной активации или иммобилизации поверхности носителя, а также к способу нанесения активной массы. Научные основы синтеза находятся в стадии развития. Известная, в частности, теория приготовления Криворучко (Новосибирск, Институт катализа СО РАН) используется для получения катализаторов путем осаждения. В ее основе заложен принцип «зародышеобразования» в ходе формирования фаз при осаждении в щелочной среде. Имеются и другие направления, носящие частный характер, например, для приготовления многокомпонентных нанесенных катализаторов методом пропитки растворами солей активных компонентов в кислой среде [8]. Формирование активной поверхности в перечисленных случаях специфично, как и управление сопровождающимися в ходе синтеза процессами. В общем случае при изучении многофазных процессов в пористой среде носителя можно говорить о формировании центров брэнстедовского или льюисовского типов, в зависимости от среды предкатализаторов, условий сушки и прокаливания композиций, природы ингредиентов. Из методов, позволяющих наблюдать и контролировать ход синтеза, можно отметить следующие:

- ① спектрофотометрия [9], рН-метрия для наблюдения за концентрацией адсорбируемых компонентов в ходе пропитки (в динамике и статике);
- ② рентгенофазовый анализ (РФА) образцов в статике, после сушки и после прокаливания и *in situ*;

- ③ термогравиметрия — в динамике сушки и прокаливания;
- ④ ИК-спектроскопия;
- ⑤ электронная сканирующая микроскопия (ЭСМ) для определения профиля макроскопического распределения активных компонентов по радиусу зерна катализатора.

Кроме того, выводы о распределении фаз в пространстве гранул можно делать исходя из численного анализа модели пропитки [10]. Удельная поверхность и пористая структура образцов контролируются традиционными методами.

При синтезе катализаторов методом пропитки носителя растворами солей активных компонентов следует иметь в виду, что в зависимости от степени сорбируемости активной фазы на стадии пропитки получают катализаторы «сорбционного», либо «импрегнированного» типов. В первом случае характерна сильная сорбция активного компонента (в многокомпонентной системе — хотя бы одного из компонентов раствора) с фиксацией определенного профиля макроскопического распределения, не нарушаемого в ходе дальнейших операций термообработки. При этом профиль распределения компонента не следует путать с фазовым профилем, который может меняться в ходе термообработки. Во втором случае происходит диффузионная пропитка, и все активные компоненты, оказавшиеся в капиллярной структуре пористого носителя, перемещаются при операциях сушки и прокаливания вдоль радиуса зерна, образуя многофазную систему.

По мнению авторов [9], в настоящее время уже имеются предпосылки для перехода от обычного приготовления на более высокий уровень — конструирование катализаторов, под которым понимается системное решение следующего круга вопросов:

- ① Синтез поверхностных соединений (фаз) в соответствии с представлениями о структуре активных центров.
- ② Оптимизация химического и фазового состава, а также пористой структуры носителя.
- ③ Формирование активной поверхности реакционной средой.
- ④ Оптимизация формы, размера и прочности гранул.

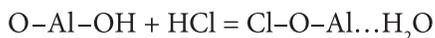
Для нанесенных катализаторов принципиально существует четыре типа макроскопического профиля распределения активной фазы в грануле (рис. 2).

Для регулирования макрораспределения обычно используют метод сорбции из двухкомпонентных растворов [10]. Роль конкурирующего сорбата состоит в ослаблении прочности связи предшественника с поверхностью и уменьшении его сорбции. В качестве таких конку-



Рис. 2. Типы макроскопического распределения активных компонентов в сферической грануле катализатора

рентов можно указать, в частности, ряд электролитов (HCl, анолит и т. п.) [11]. Наряду с указанным выше эффектом «конкурентной адсорбции» Маатмана (хроматографический эффект) [10], можно наблюдать и минерализационный эффект воздействия ионов электролита на поверхность носителя. Так, если поверхность γ -оксида алюминия моделируется кластером O–Al–OH, то воздействие ионов Cl^- , OCl^- , OH^- , H^+ существенно модифицирует поверхность в плане концентрирования гидроксильного покрова, а также частичного замещения или блокирования гидроксильных групп [8]. При этом можно говорить о регулировании базовой льюисовской (или бренстедовской) кислотности самого носителя. В зависимости от модификации носителя регулируется макро- и микрораспределение активных фаз соответственно в пространстве гранулы и активного центра. Активная поверхность в нанесенных катализаторах, по многим данным, в десятки-сотни раз меньше удельной поверхности носителя. В настоящее время отсутствуют корреляции активности с распределением активных компонентов. Это направление исследований находится в стадии развития. Биографическая поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется преимущественно льюисовской кислотностью по пиридину. Число льюисовских центров составляет от 2.2 мкмоль/ м^2 , увеличиваясь по мере роста содержания активаторов — катионов металлов [12]. Введение же анионов может приводить к бифункциональности носителя, т. е. к существованию двух типов кислотности (льюисовской и бренстедовской [8]):



При эксплуатации неподвижных слоев нанесенных катализаторов могут возникать трудности, связанные с гидравлическим сопротивлением газовому потоку реагентов. Поэтому ряд исследователей переключились на поиск носителей с металлической основой. Была показана возможность [13] плазменного напыления порошка композиции, содержащей предшественник оксида алюминия, на основу из фольгированной стали X15Ю5 слоем до 50 мкм. Метод нанесения обеспечивал высокую адгезионную прочность связи носителя с металлической основой, возрастающую с увеличением температуры прокаливания.

В развитие новых направлений синтеза имеется еще активация носителей и катализаторов, позволяющая регулировать фазовый состав воздействием на тонкую кристаллическую структуру. Однако такая активация не всегда оказывается выгодной и прогнозируемой из-за полифункциональности многокомпонентных композиций. Имеются общие проблемы генезиса, возникающие при разработке нанесенных и массивных систем. Так, в зависимости от наличия и природы анионов (например, гидроксила или сульфат-ионов) в предкатализаторах, возможно модифицирование кристаллической решетки, обеспечивающее более эффективное проникновение в конечную структуру активных компонентов на последующих стадиях синтеза. Формирование же оксидных фаз при прокаливании не всегда приводит к прочным и стабильным стехиометрическим соединениям типа Me_aMeO_c . Чаше эти соединения под влиянием температуры и химической среды могут трансформироваться в индивидуальные оксиды различной валентности и обратно ассоциироваться в ходе процесса, обуславливая *динамику неравновесных поверхностных явлений и, возможно, топохимию катализа*.

Наглядное представление об элементарном физическом объеме, катализирующем химическую реакцию, в известной мере является условным. В CuO-ZnO -оксидном катализаторе, по мнению авторов [14], активным центром является твердый раствор оксидов меди и цинка. Каталитическая активность этих композиций определяется количеством ионов меди, растворенных в оксиде цинка. Хлорид- и сульфид-ионы в предкатализаторной массе оказывают существенное влияние на скорость и степень восстановления катализатора водородом. Анализ температурной зависимости скорости восстановления указывает на компенсационный эффект — рост энергии активации зародышеобразования с одновременным пропорциональным увеличением предэкспоненциального множителя.

Введение в предкатализаторную массу хлорид- и сульфид-ионов вызывает увеличение концентрации центров зародышеобразования и усиление прочности межатомных связей. Рентгенофазовым анализом показано, что введение в предкатализатор соединений хлора и серы вызывает распад твердого раствора и образование как индивидуальных фаз оксидов меди и цинка, так и их шпинелей. Установлено, что хлорид-ионы разрушают активные центры с большей интенсивностью. Сопоставление каталитических свойств чистых и отравленных каталитических систем в реакции окисления водорода показало наибольшее снижение скорости процесса при отравлении соединениями хлора.

Формирование твердых растворов на основе оксидов с различным типом кристаллической решетки связано с перестройкой ближней координационной сферы катионов. Термодинамическая оценка перестройки кислородных полиэдров меди и цинка показывает, что формируются метастабильные твердые растворы ($G > 0$), в которых наиболее вероятно изменение структуры ближайшего окружения ионов меди из плоскочувствительного в октаэдрическое. По мнению авторов [15], это означает, что катализатор обладает «избыточной энергией, запасенной в структуре активного компонента» (очевидно, имеется в виду неравновесность и динамичность поверхностной структуры композиции, обуславливающая в ходе каталитического процесса *непрерывный спектр фазовых переходов*). На такую возможность в последние годы обращает внимание все большее число исследователей, что подготавливает почву для уточнения представлений о катализе и катализаторах.

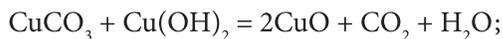
Если общую энергию образования твердого раствора принять за 100 %, то на основе термодинамического анализа можно оценить вклады:

- перестройка ближней координационной сферы ионов меди — 10–15 %;
- изменение параметров тонкой кристаллической структуры — 0.5–2 %;
- энергия катион-катионного взаимодействия — 80–90 %.

При этом максимальное значение энтальпии образования твердого раствора наблюдается при соотношении $\text{Cu}/\text{Zn} = 0.5$ и составляет 35–37 кДж/моль. Добавка катиона кальция стабилизирует активный центр, изменяя характер зависимости энтальпии образования активного центра и ее максимальную величину.

Удельная каталитическая активность оксидных медьсодержащих композиций оценивалась по скорости тестовой реакции конверсии монооксида углерода. Сопоставление каталитических свойств и энтальпии образования твердого раствора медьсодержащих оксидных катализаторов показало, что их зависимости от соотношения Cu/Zn имеют высокую степень корреляции.

Формирование активной фазы возможно с использованием сопряженных реакций:



На этой основе синтезированы катализаторы с регулируемой степенью восстановления оксида меди [16]. Механохимическое окисление металлов является самостоятельной проблемой, обеспечивающей по-

лучение чистого гидроксида и водорода. Трудности в осуществлении сопряженных реакций подобного рода сводятся к управлению скоростями и тепловыделением реакций, протекающих зачастую по цепному механизму.

Приведенные данные по конструированию гетерогенных катализаторов свидетельствуют о большом разнообразии технологических вариантов осуществления их синтеза, что заставляет исследователей быть предельно осторожными при воспроизведении патентных аналогов с ограниченной информацией о рецептуре и, что не менее важно, при отсутствии детального изложения способа приготовления. Эти моменты, наряду с наличием большого количества ложных патентов, позволяют утверждать, что основой конструирования катализаторов является разработка научных основ их синтеза.

Глава 3

Сложные многомаршрутные реакции

Теоретические основы многомаршрутных многокомпонентных реакций разрабатывались Темкиным, Хиншельвудом, развивались Островским, Снаговским и Киперманом [2]. Теория базируется на методе стационарных концентраций в сочетании с правилами, определяющими число уравнений материального баланса (правило Гиббса) и кинетики (правило Гориути). Принципиально существует три варианта анализа подобных объектов. Это химико-аналитический, матричный и графический способы наглядного описания механизмов.

В общем случае рассматривается система участников реакции, по числу которых (M) и количеству химических элементов, из которых они состоят (C), можно определить, в соответствии с правилом Гиббса, число линейно-независимых маршрутов сложной реакции:

$$G = M - C. \quad (2)$$

Число итоговых маршрутов (P) стехиометрического базиса определяется правилом Гориути:

$$P = S - J + l, \quad (3)$$

где S – число стадий механизма, записанных с учетом соблюдения условий стационарности (т. е. при сложении стадий получаются итоговые маршруты без промежуточных поверхностных, экспериментально не наблюдаемых соединений, называемых интермедиатами); J – число интермедиатов; l – число дополнительных условий стационарности, означающее $\sum x_i = 1$, где x_i – концентрация i -го связанного с поверхностью катализатора интермедиата. При этом подразумевается, что поверхность однородна в химическом и энергетическом отношении, либо между всеми типами неоднородных мест поверхности существуют связывающие их равновесные стадии. В случае наличия в схеме нескольких типов независимых биографических центров их число равно числу дополнительных условий стационарности.

Интермедиаты не следует путать с «боденштейновскими» молекулярными промежуточными продуктами в газовой фазе, наблюдаемая концентрация которых в стационарных условиях также равна 0. Таким образом, $(J-1)$ здесь число независимых интермедиатов. Вполне очевидно, что по мере увеличения числа независимых биографических центров катализа число независимых интермедиатов на столько же уменьшается, а число Гориути соответственно возрастает.

Графически правило Гориути интерпретируется как число итоговых циклов (P), равное числу ребер графа (S) за минусом независимых вершин графа ($J-N$), где N – число дополнительных условий стационарности.

В общем случае имеет место условие $P = G + N$, где N – число «пустых» маршрутов (или «объездов» в графе механизма). При этом под «объездом» в графе мы будем понимать ребро с вершинами или петлю, которые, не внося формальных изменений в итоговый маршрут, оказывают влияние на кинетику в связи с наличием в них медленных этапов. Именно поэтому имеет место в общем случае условие

$$G < P.$$

Для некоторых характерных случаев ниже приводится графическая оценка числа Гориути (рис. 3).

	Обычный граф $P = 2 - 2 + 1 = 1$
	Граф с „петлей“ $P = 3 - 2 + 1 = 2$
	Сопряженный граф с отсутствием (а) или наличием (б) равновесной стадии, связывающей два типа центров: а) $P = 4 - 4 + 2 = 2$ б) $P = 4 - 4 + 1 = 1$
	Граф с „объездом“, не приводящим к появлению нового вещества — участника реакции: $P = 3 - 2 + 1 = 2$

Рис. 3. Типичные графы механизмов

Объезд, таким образом, сводится к пустому маршруту с итоговым превращением $0 = 0$. Смысл его учета в том, что внутри такого

объезда имеется медленная стадия, влияющая на кинетику процесса в целом.

Как видно из приведенного примера одномаршрутной трехстадийной реакции окислительного дегидрирования *n*-бутилена (рис. 4), для графического изображения механизма нет необходимости указывать абсолютно все промежуточные соединения соответствующими вершинами графа. Граф изображается в базисном исполнении (без указания места поверхности, где адсорбируется дивинил — C_4H_6). Вершина C_4H_6Z в нашем случае как бы растворена в ребре 1. Таких «растворенных» вершин в принципе может быть очень много, но если они не являются результатом протекания медленных кинетических стадий, то опускаются.

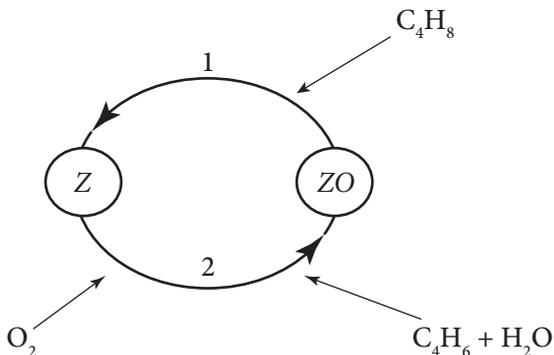
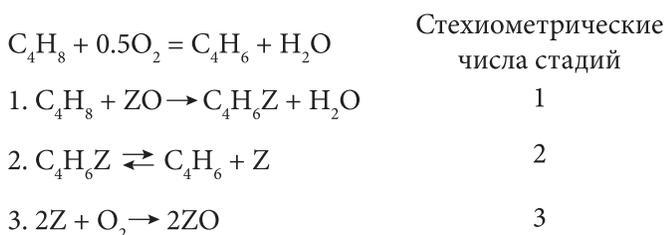


Рис. 4. Механизм каталитического дегидрирования бутилена в дивинил

При подсчете числа Гориути, исходя из схемы на рис. 4, имеем:

$$P = S - J + 1 = 3 - 3 + 1 = 1,$$

а в случае графа

$$P = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т. е. цикл графа соответствует маршруту реакции.

Приведенный механизм считается линейным, поскольку в схеме нет взаимодействия между двумя интермедиатами. Если же такое вза-

имодействие допустить, то механизм будет называться нелинейным (см. стадию 2), и его граф в этом случае можно представить так (рис. 5):

	Стехиометрические числа стадий
1. $C_4H_8 + Z \rightleftharpoons C_4H_8Z$	1
2. $C_4H_8Z + ZO \rightleftharpoons C_4H_8ZO + Z$	1
3. $C_4H_8ZO \rightarrow C_4H_6Z + H_2O$	1
4. $C_4H_6Z \rightleftharpoons C_4H_6 + Z$	1
5. $2Z + O_2 \rightarrow 2ZO$	$\frac{1}{2}$

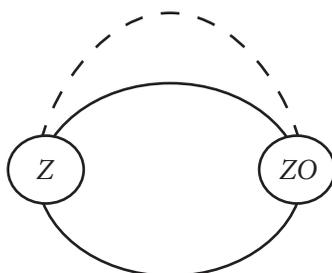


Рис. 5. Простейший нелинейный механизм каталитической реакции дегидрирования *n*-бутилена

Наличие нелинейной стадии 2 в графе изображается пунктирной линией, которая не считается ребром при графическом подсчете числа Гориути. Более подробно для наглядности можно указать интермедиат C_4H_8Z , с которым сталкивается окисленный центр ZO ,

$$P = 3 - 3 + 1 = 1,$$

то есть, в результате опять система описывается тем же итоговым стехиометрическим маршрутом реакции окислительного дегидрирования *n*-бутена в дивинил.

Переход к нелинейному механизму диктуется необходимостью адекватного кинетического описания, если все попытки управлять процессом с помощью линейной схемы оказываются недостаточно эффективными.

Математическое описание кинетики на основе записанной стадийной схемы (или графа) осуществляется, как мы уже упоминали,

с привлечением известного классического метода стационарных концентраций, в основе которого лежит допущение, что накопления интермедиатов на поверхности катализатора не происходит, то есть

$$\frac{dX_i}{dt} = 0,$$

где X_i – поверхностная концентрация i -го интермедиата, $i = 1, \dots, n$.

Граф с «петлей» не всегда означает наличие «пустого» маршрута. «Петля» может символизировать также и линейно-независимый маршрут, осуществляемый непосредственно на центре адсорбции (рис. 6).

	Стехиометрические числа стадий по маршрутам	
	I	II
1. $C_4H_8 + Z \rightarrow C_4H_6Z + H_2$	0	1
2. $C_4H_6Z \rightarrow C_4H_6 + Z$	1	1
3. $C_4H_8 + ZO \rightarrow C_4H_6Z + H_2O$	1	0
4. $2Z + O_2 \rightarrow 2ZO$	$\frac{1}{2}$	0

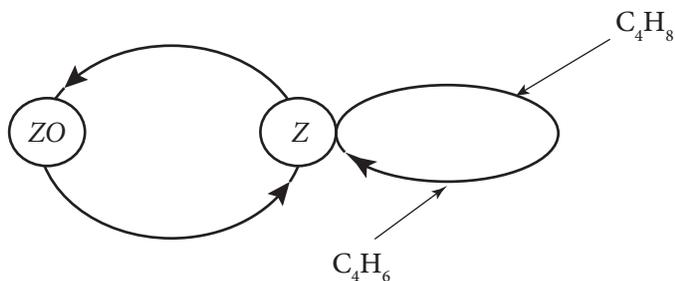
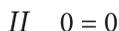


Рис. 6. Смешанный механизм дегидрирования с участием и без участия кислорода

Таким дополнительным маршрутом в данном случае является реакция обычного дегидрирования, без участия кислорода. По мере появления в системе новых линейно-независимых итоговых маршрутов, связанных с возникновением новых веществ-участников реакции, объем матрицы стехиометрических чисел стадий (чисел оборотов стадий, обеспечивающих стационарное протекание реакции) увеличивается.

Под «петлей» может подразумеваться и «объезд», характеризующий наличие «пустого» маршрута (если при этом новое вещество не возникает) (рис. 7).



Стадии	<i>I</i>	<i>II</i>
1. $\text{Z} + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}\text{Z}$	0	-1
2. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Z} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{Z} + \text{H}_2$	0	-1
3. $\text{H}_2 + \text{ZO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$	0	-1
4. $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{Z} + \text{H}_2\text{O}$	1	1
5. $2\text{Z} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZO}$	$\frac{1}{2}$	0
6. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Z} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{Z}$	1	0

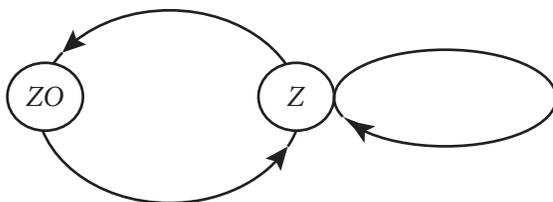


Рис. 7. Окислительно-восстановительный механизм с «петлей»

Отметим, что вероятность равновесия стадии 5 в реальных условиях (~600 °С) на поверхности обычного гетерогенного катализатора ничтожно мала, а схема приведена только для пояснения феномена «пустого» маршрута, приведенного в примере на рис. 7.

В другом варианте второй маршрут может быть описан стадиями, приводящими к стехиометрическому маршруту *I* (см. след. стр.).

В этом случае «объезд» в механизме выражен линейно-зависимым маршрутом.

Необходимость учета объезда возникает лишь в том случае, когда в нем заложена медленная стадия, без которой невозможно корректно описать кинетику сложной реакции. Отметим также, что возможна ситуация, когда подобный объезд может рассматриваться как

разновидность химического сопряжения стадий линейно-зависимых маршрутов. А сопряжение, как известно, может оказывать влияние на скорость целевого процесса вследствие химической интерференции. Другими словами, сопряжение можно рассматривать как одно из явлений катализа. Хотя в общем случае оно может осуществляться независимо от катализа!

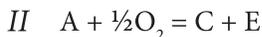
Стадии	Числа оборотов стадий
1. $Z + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_{10}Z$	0
2. $C_4H_{10}Z \rightarrow C_4H_8Z + H_2$	0
3. $H_2 + ZO \rightarrow H_2O + Z$	0
4. $C_4H_{10} + ZO \rightarrow C_4H_8Z + H_2O$	1
5. $2Z + O_2 \rightleftharpoons 2ZO$	½
6. $C_4H_8Z \rightarrow C_4H_8 + Z$	1

Если центр Z на поверхности формируется под влиянием реакционной среды, а точнее под воздействием дополнительного цикла реакции с небольшим (бесконечно малым) выходом побочных продуктов, то это приводит к сопряженному графу (рис. 8).

Такой механизм имеет место, например, в процессе окислительно-го дегидрирования этилбензола на NiVSb/ γ -Al₂O₃-катализаторе в присутствии водяного пара в температурной области 600–650 °С.

Побочная реакция, связанная с образованием CO₂ и продуктов уплотнения, протекает с незначительной селективностью, но тот минимум активных центров, которые образуются при этом, вполне достаточен для стимулирования основного процесса [17].

По-видимому, здесь речь идет о классическом сопряжении химических реакций, а не об иницировании процесса, поскольку в последнем случае нет необходимости в постоянном воспроизведении стадии $A + Z \rightarrow Z_k + B$, а было бы достаточно только импульса появления «Z_k». Оба явления (сопряжение и иницирование) могут протекать независимо от процесса катализа или участвуя в нем. Критерии участия на сегодняшний день размыты. Этот вопрос является дискуссионным как в феноменологическом плане, так и в физическом смысле, что требует теоретического осмысления и развития.



Стадии	I	II
1. $A + Z \rightleftharpoons Z_k + B$	0	0
2. $A + Z_k O \rightarrow C + Z_k + E$	1	0
3. $2Z + O_2 \rightarrow 2Z_k O$	$\frac{1}{2}$	0

здесь А и Е – молекулы углеводорода и воды соответственно; Z_k – закоксованный под влиянием реакционной среды центр.

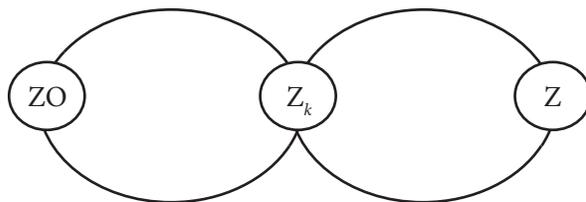


Рис. 8. Окислительно-восстановительный механизм на неоднородной поверхности (сопряженный граф)

Инициирование возможно в окислительном катализе, например, в реакции окисления монооксида углерода на $CuCrMn/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторе. В результате миграции кислорода в глубину гранулы в силу динамического преобразования многофазного макроскопического профиля, неравновесная энергия поверхности может оказаться достаточной для перевода молекулы кислорода из триплетного состояния в синглетное. Такой цикл инициирования возникает на первых стадиях механизма без расходования (в абсолютном смысле) субстрата на образование дополнительных побочных продуктов в системе. Таким образом, признаком инициирования реакции, отличающего его от чисто химического непрерывного сопряжения, является, по крайней мере, отсутствие химических маршрутов, ведущих к появлению побочных веществ, сопутствующих целевому назначению процесса, а само инициирование осуществляется импульсивно под влиянием «энергетического» маршрута в общем случае не только химического происхождения. Это может быть источник излучения применительно к цепным

процессам и/или «блуждающая» энергия фазовой перестройки поверхности катализатора и т. п.

До сих пор, обсуждая механизмы гетерогенно-каталитических реакций, мы упоминали только матрицы стехиометрических чисел, но для полного кинетического описания необходимо также знать матрицу стехиометрических коэффициентов итоговых уравнений, отражающую материальный баланс молекулярных веществ-участников реакции и общие признаки механизма: параллельные, последовательные превращения субстрата и их комбинация.

Если при стехиометрическом анализе мы упоминали число Гиббса при определении необходимого и достаточного для описания материального баланса числа итоговых стехиометрических (линейно-независимых) уравнений, то в матричной алгебре это число определяется рангом матрицы стехиометрических коэффициентов итоговых маршрутов (наибольшее число не равных нулю миноров). Однако, в дальнейшем, в целях соблюдения принципа наглядности в механизме сложных многомаршрутных реакций, мы будем пользоваться химической феноменологией, основанной на изложенных выше правилах Гиббса и Гориути.

Глава 4

Кинетика и механизм гетерогенно-каталитических многомаршрутных процессов

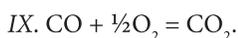
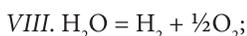
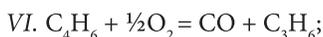
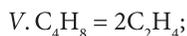
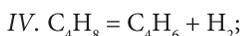
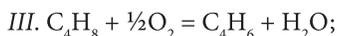
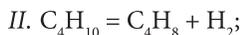
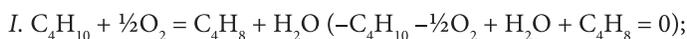
Эта глава написана исходя из личного опыта кинетического анализа сложных процессов на основе экспериментальных (кинетических и спектральных) данных. Все рассматриваемые процессы имеют промышленное значение. Ряд изобретений по катализаторам запатентован, а процессы испытаны на производстве в пилотном или полупромышленном масштабах.

4.1. Окислительное дегидрирование углеводородов (*n*-бутан, изопентан, этилбензол) с получением основных мономеров синтетического каучука

На $\text{NiVSb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе различных модификаций в широком интервале варьирования парциальных давлений углеводорода, кислорода и водяного пара в безградиентном реакторе в температурной области 580–650 °С изучались кинетические закономерности реакций одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана, изопентана и этилбензола в соответствующие мономеры синтетического каучука: дивинил, изопрен, стирол. Судя по составам контактных газов в широком интервале варьирования концентрации кислорода на входе, вплоть до нуля, в общем случае в системах наблюдалось сочетание маршрутов классического и окислительного дегидрирования, деструктивных превращений с образованием продуктов парциального окисления, крекинга, полного и неполного сгорания.

4.1.1. Каталитические превращения *n*-бутана

Стехиометрический базис итоговых маршрутов в случае дегидрирования *n*-бутана сводится к девяти реакциям, одновременно осуществляемых в схеме механизма:



Связь наблюдаемых значений скоростей (W_i) изменения концентраций веществ-участников реакции со скоростями по маршрутам (R_j) (i и j – номер вещества и маршрута) в соответствии со стехиометрической моделью определяется исходя из матрицы стехиометрических коэффициентов (табл. 1).

Таблица 1. Стехиометрические коэффициенты веществ-участников реакции по маршрутам

Маршруты	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_3H_6	C_2H_4	CH_4	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	O ₂
I	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	-0.5
II	-1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0.0
III	0	-1	1	1	0	0	0	0	0	1	-0.5
IV	0	-1	1	1	0	0	0	0	1	0	0.0
V	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
VI	0	0	-1	-1	1	0	1	0	0	0	-0.5
VII	0	0	0	0	0	-1	1	0	2	0	-0.5
VIII	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-0.5
IX	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0	-0.5

Судя по рангу матрицы, равному 8, для решения задачи материального баланса достаточно выбрать лишь 8 ключевых концентраций веществ-участников реакции и, соответственно, 8 маршрутов. Выбор ключевых веществ, в известной степени, произволен. Обычно рекомендуется использовать вещества, за изменением концентрации кото-

рых удается следить с большей степенью точности, хотя в некоторых случаях возникает необходимость наблюдать и за менее корректными величинами. Несложно заметить, что ранг матрицы численно равен числу Гиббса:

$$G = M - C = 11 - 3 = 8. \quad (6)$$

Однако, при кинетическом изучении механизма (т. е. при моделировании кинетики) возникает необходимость учета линейно-зависимого маршрута VIII слабой конверсии водяного пара, в связи с изменением знака скорости по кислороду в случае варьирования его концентрации на входе до нуля [19].

Поэтому число Гориути в этой схеме на единицу превышает число Гиббса.

Исходя из приведенной матрицы стехиометрических коэффициентов, имеем систему уравнений (7):

$$\begin{aligned} W_1 &= -R_1 - R_2 - R_{-2}, \\ W_2 &= R_1 + R_2 - R_{-2} - R_3 - R_4 + R_{-4} - R_5, \\ W_3 &= R_3 + R_4 - R_{-4} - R_6, \\ W_4 &= 2R_5 + R_6 - R_7 + R_{-7}, \\ W_5 &= R_6 + R_7 - R_{-7} - R_9, \\ W_6 &= R_9, \\ W_7 &= -\frac{1}{2}(R_1 + R_3 + R_6 + R_7 - R_{-7} + R_{-8} - R_8 + R_9), \\ W_8 &= R_2 - R_{-2} + R_4 - R_{-4} + 2R_7 - 2R_{-7} + R_8 - R_{-8}, \\ W_9 &= R_1 + R_3 - R_8 + R_{-8}. \end{aligned} \quad (7)$$

(W_4 – суммарная скорость по крекингу с образованием углеводородов $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$).

В соответствии со скоростями для парциальных давлений P_i примем идентичную индексацию:

1 – *n*-бутан; 2 – *n*-бутилены; 3 – дивинил; 4 – CH_4 (единственное индексное различие); 5 – CO; 6 – CO_2 ; 7 – O_2 ; 8 – H_2 ; 9 – H_2O .

В табл. 2 приведена стадийная схема механизма, согласующаяся с базисом итоговых маршрутов и экспериментом.

Таблица 2. Стадийная схема механизма дегидрирования *n*-бутана.*Матрица стехиометрических чисел стадий по маршрутам*

Стадии	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1. $C_4H_{10} + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_8ZO_n + H_2O$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2. $C_4H_8ZO_n \leftrightarrow C_4H_8 + ZO_n$	1	1	0	0	0	0	0	0	0
3. $C_4H_8 + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_6ZO_n + H_2O$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
4. $C_4H_6ZO_n \leftrightarrow C_4H_6 + ZO_n$	0	0	1	1	0	0	0	0	0
5. $C_4H_{10} + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_8ZO_n + H_2$	0	1	0	0	0	0	0	0	0
6. $C_4H_8 + ZO_n \leftrightarrow C_4H_6ZO_n + H_2$	0	0	0	1	0	0	0	0	0
7. $C_4H_8 + ZZO_{2n} \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_4ZZO_{2n}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
8. $C_2H_4ZZO_{2n} \leftrightarrow C_2H_4 + ZZO_{2n}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
9. $C_4H_6 + ZO_{n+1} \rightarrow CO + C_3H_6ZO_n$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
10. $C_3H_6ZO_n \leftrightarrow C_3H_6 + ZO_n$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
11. $CO + ZO_n \leftrightarrow COZO_n$	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
12. $COZO_n + H_2 \leftrightarrow CH_2OZO_n$	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
13. $CH_2OZO_n + H_2 \leftrightarrow CH_4 + ZO_{n+1}$	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
14. $ZZO_{2n} + H_2O \leftrightarrow ZO_n - O - ZO_n + H_2$	0	0	0	0	0	0	0	1	0
15. $ZZO_nO - ZO_n \leftrightarrow 2ZO_{2n} + O_2$	0	0	0	0	0	0	0	½	0
16. $CO + ZO_{n+1} \rightarrow CO_2 + ZO_n$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17. $ZZO_n + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+1}$	½	0	½	0	0	½	½	0	½

В предположении умеренных степеней заполнения поверхности продуктами парциального окисления, оксидами углерода, водяным паром и индуцированной неоднородности, классифицированной по типам адсорбции ключевых веществ, запишем систему кинетических уравнений модели (8):

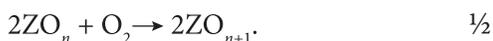
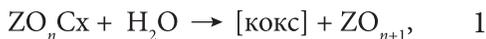
$$\begin{aligned}
 R_3 &= \frac{K_3 P_2 P_7^{0.5}}{1 + b_2 P_3}, & R_4 &= \frac{K_4 P_2}{1 + b_2 P_3}, & R_{-4} &= \frac{K_4 P_3}{1 + b_2 P_3}, \\
 R_5 &= \frac{K_5 P_2}{1 + b_3 P_3}, & R_3 &= \frac{K_6 P_3 P_7^{0.5}}{1 + b_2 P_9}, & R_3 &= \frac{K_7 P_4 P_7^{0.5}}{1 + b_3 P_5}, \\
 R_5 &= \frac{K_7 P_5}{1 + b_3 P_5}, & R_3 &= \frac{K_8 P_8 P_7^{0.5}}{1 + b_2 P_9}, & R_5 &= \frac{K_8 P_9}{1 + b_5 P_9},
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$R_9 = K_9 P_7^{0.5}.$$

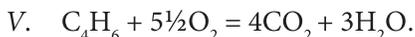
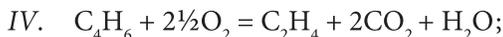
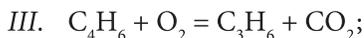
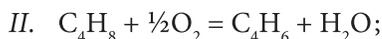
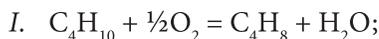
Здесь i – номера веществ-участников реакции (1)–(9); b_i – адсорбционный коэффициент i -го вещества; K_j – эффективная константа скорости по j -му маршруту.

С учетом термодинамических условий равновесия (их в системе пять: маршруты II, IV, V, VII и VIII) и относительных адсорбционных характеристик, полученных на основе термодесорбционного анализа ($b_1:b_2:b_3:b_4:b_5 = 0.2:0.5:1:10^3:1$), задача поиска численных значений констант предложенной модели становится более корректной.

При переходе в область относительно высоких парциальных давлений кислорода маршруты образования CH_4 , CO и H_2 исчезают, и перестает ощущаться маршрут слабой конверсии водяного пара, имеющий место при отсутствии кислорода на входе в реактор и осуществляемый по механизму:



В результате модель становится менее громоздкой и сводится к пятимаршрутному [20–22] базису итоговых уравнений реакции:



Кинетические уравнения (9) выводятся исходя из более простых представлений о малых степенях заполнения экспоненциально неоднородной поверхности:

$$\begin{aligned} R_1 &= K_3 P_1 P_7^{0.5}, & W_1 &= -R_1, \\ R_2 &= K_2 P_2 P_7^{0.5}, & W_2 &= R_1 - R_2, \\ R_3 &= R_4 = K_3 P_2 P_7^{0.5}, & W_3 &= R_2 - R_3 - R_4 - R_5, \\ R_5 &= K_4 P_3 P_7, & W_4 &= R_3 + R_4 = 2R_2, \\ & & W_6 &= R_3 + 2R_4 + 4R_5. \end{aligned} \quad (9)$$

Полученные в этой области концентраций кислорода экспериментальные данные [21] свидетельствуют о преобладании окислительного превращения *n*-бутиленов в дивинил, который в данном случае гораздо в большей степени, чем другие присутствующие в системе углеводороды, подвержен деструкции и глубокому окислению.

Скорости суммарных и частных реакций зависят от парциальных давлений соответствующего углеводорода и кислорода. Численные значения констант, рассчитанные на ЭВМ, приведены ниже:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= 2.48 \cdot 10^{22} \exp(-61250/RT), \\ K_2 &= 1.16 \cdot 10^{21} \exp(-150570/RT), \\ K_3 &= K_4 = 1.36 \cdot 10^{22} \exp(-135900/RT), \\ K_5 &= 8.62 \cdot 10^{19} \exp(-93400/RT). \end{aligned} \right\} l(\text{лкат})^{-1} \text{ч}^{-1} \text{Па}^{1.5}$$

Результаты моделирования кинетики более подробно изложены в гл. 5.1.

4.1.2. Каталитические превращения изопентана

Кинетическая модель одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен на том же катализаторе и в тех же условиях [22] подобна описанной для *n*-бутана (см. гл. 5.1).

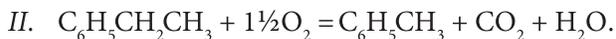
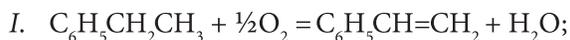
Выбор удобного для управления процессом стехиометрического базиса может быть осуществлен с помощью стехиометрического анализа при транспонировании матрицы стехиометрических коэффициентов путем соответствующей инверсии базиса итоговых маршрутов [23].

4.1.3. Каталитическое превращение этилбензола [17]

При проведении реакции в отсутствие кислорода на входе скорость превращения снижается примерно в 1.5 раза, однако показатели активности сохраняются в течение 2.5–3 ч.

При вводе стирола в контактную зону в количествах, соответствующих его выходу в реакции, скорость образования CO_2 заметно снижается при неизменной скорости образования стирола, не оказывая влияния на основную реакцию.

Вклад консеквативного механизма глубокого окисления в рассмотренных условиях (873–893 К, время контакта 1–2 с, мольное соотношение $\text{ЭБ}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0.3\text{--}0.5:12\text{--}16$) невелик, и реакция может быть корректно описана схемой параллельных превращений:



и кинетическими уравнениями

$$R_1 = K_1 P_1 P_6^{0.5}, \quad R_2 = K_2 P_1 P_6 \quad (10)$$

при индексной нумерации парциальных давлений 1 – этилбензол, 6 – кислород.

Обнаруженная слабая температурная зависимость скорости протекания второго маршрута объяснима возможным замедлением стадии миграции кислорода на внутренней поверхности катализатора через плотную упаковку коксовых отложений (данные микроскопии) к центрам с максимальной степенью окисления ZrO_2 . Наличие диффузионного торможения подтверждено независимыми экспериментами по обнаружению влияния степени зернения катализатора на скорость протекания побочного маршрута. При переходе к мелкосферическому носителю ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $d = 0.1$ мм против 1.0–1.5 мм) селективность по CO_2 заметно выше.

Продукты окислительного уплотнения, а также наличие медленной (диффузионной) стадии миграции кислорода оказывают существенное влияние на кинетику реакции, которая протекает при малых степенях заполнения на индуцированной коксом поверхности с наличием «мертвой» зоны в центральной части зерна.

Проведем стехиометрический анализ механизма реакции. Поскольку количество диоксида углерода, по данным хроматографии, эквимолекулярно толуолу (факт соответствует маршруту II), то число стехиометрически независимых веществ-участников реакции уменьшается на единицу ($6 - 1 = 5$) и, в соответствии с принципом Гориути, число линейно-независимых маршрутов

$$G = M - C = 5 - 3 = 2. \quad (11)$$

Матрица стехиометрических коэффициентов приведенного выше базиса итоговых маршрутов запишется следующим образом (табл. 3).

Таблица 3. Матрица стехиометрических коэффициентов итоговых маршрутов при окислительном дегидрировании этилбензола

Маршрут	Этилбензол 1	Стирол 2	CO_2 3	Толуол 4	H_2O 5	O_2 6
I	1	1	0	0	1	-0.5
II	-1	0	1	1	1	-0.5

Связь (12) наблюдаемых значений скоростей со скоростями по маршрутам R_j запишется так:

$$W_1 = -R_1 - R_2, W_2 = R_1, W_3 = R_2. \quad (12)$$

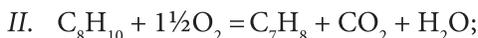
С учетом уравнений кинетики из анализа относительной (W_3/W_2) селективности образования CO_2 и избирательности по стиролу можно легко прийти к зависимостям:

$$W_3/W_2 \approx P_6^{0.5} \text{ и } 1/S_2 = 1 + K_2/K_1 \times 1/P_6^{0.5}, \quad (13)$$

которые подтвердились экспериментально.

Приведенному базису соответствует стадийная схема механизма (табл. 4), дополненная материально не значимыми маршрутами образования водорода и кокса:

$$K_6 \rightarrow 0, K_8 \rightarrow 0$$



где концентрации H_2 и кокса соизмеримы с небалансом по этилбензолу; Z^* – закоксованная продуктами окислительного уплотнения (ПОУ) поверхность: $\text{кокс}Kt = Z^*$.

Таблица 4. Стадийная схема процесса окислительного дегидрирования этилбензола

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам			
	I	I*	II	II*
1	2	3	4	5
1. $C_8H_{10} + Z^*O \rightarrow C_8H_8Z^* + H_2O$	1	0	0	0
2. $C_8H_8Z^* \leftrightarrow C_8H_8 + Z^*$	1	0	0	0
3. $C_8H_{10}ZO_2 \rightarrow C_8H_{10}ZO_2$	0	0	1	1
4. $C_8H_{10}ZO_2 + ZO \leftrightarrow ZC_7H_8Z + O_2 + H_2O$	0	0	1	1
5. $ZC_7H_8Z \rightarrow Z + C_7H_8$	0	0	1	0
6. $C_8H_{10} + Z \leftrightarrow C_8H_8Z + H_2$	0	1	0	0
7. $C_8H_8Z \leftrightarrow C_8H_8 + Z$	0	1	0	0
8. $ZC_7H_8Z + (2x + y - 3)/2ZO_2 \rightarrow \text{ПОУ}Z_6$	0	0	0	1

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
9. $\text{POUZ}_6 \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O} + \text{Z}^*$	0	0	0	1
10. $2\text{Z} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZO}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
11. $\text{Z} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{ZO}_2$	0	0	1	$2x + y - \frac{1}{2}$
12. $2\text{Z}^* + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Z}^*\text{O}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0

При расчете численных значений констант скорости реакции по маршрутам I и II на ЭВМ получено низкое, соизмеримое с диффузионным, значение энергии активации маршрута глубокого окисления. Независимо от температуры:

$$K_2 = (0.36-0.38) \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^{-2},$$

константа, связанная с образованием стирола,

$$K_1 = 2.98 \cdot 10^6 \exp(-99440/RT), \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^{1.5},$$

где $R = 8.137 \text{ Дж/моль град}$.

Низкое значение энергии активации маршрута глубокой деструкции этилбензола ($E_{II^*} = 6000-7000 \text{ Дж/моль}$) можно объяснить торможением миграции кислорода из внутренней поверхности через плотную упаковку коксовых отложений (ПОУ) к центрам с максимальной степенью окисления ZO_2 .

О наличии диффузионного торможения медленной стадии маршрутов II, II* свидетельствует влияние величины зерен катализатора на скорость глубокого окисления: с уменьшением диаметра зерна увеличивается приток кислорода к центрам, заблокированным коксом. Выход толуола и общая конверсия сырья при этом возрастают с уменьшением селективности по стиrolу.

Таким образом, кокс, с одной стороны, катализирует основной процесс образования стирола, а с другой — оказывает диффузионное торможение на протекание побочной реакции.

Из четырех базисных маршрутов в механизме превращения этилбензола только два вносят реальный вклад в материальный баланс. В результате протекания побочной реакции центры деструкции ZO и ZO_2 модифицируются реакционной средой в центр Z^* , ответственный за осуществление целевого маршрута.

Продукты окислительного уплотнения, а также медленные стадии в циклах I* и II* (в частности, миграция кислорода) оказывают существенное влияние на кинетику реакции.

Кинетическая модель отвечает протеканию основной реакции во внешнекинетической области при малых степенях заполнения на индуцированной коксом экспоненциально неоднородной поверхности с наличием «мертвой» зоны в центральной части зерна.

Способность поверхности к реокислению связана с двумя факторами:

- ① наличием избытка водяного пара;
- ② морфологией поверхности, обеспечивающей ускорение миграции кислорода. Существование коксовых отложений подтверждено независимыми данными оптической микроскопии и электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ).

Интенсивность образования ПОУ оценивалась по данным термовивометрии. О плотной упаковке кокса свидетельствует также тот факт, что на поверхности катализатора, заблокированной коксовыми отложениями, после проведения реакции с этилбензолом не протекает окислительное дегидрирование *n*-бутана. В то же время, осуществление окислительного дегидрирования этилбензола непосредственно после реакции с *n*-бутаном не оказывает практически никакого влияния на выход стирола. Последний факт свидетельствует о влиянии реакционной среды на структуру и упаковку образующихся коксовых отложений.

4.2. Окислительный аммонолиз углеводов и их производных

Полный обзор по окислительному аммонолизу углеводов складывается из информации, приведенной в трех монографиях, написанных Суворовым, Мехтиевым и Ризаевым (совместно с Шейниным и Висловским). Большое внимание в этих работах уделено превращению ароматических углеводов. Достаточно подробно обсуждаются катализаторы, процессы и технология, обеспечивающие получение бензонитрила, фталонитрила и других важных ароматических нитрилов. Поэтому в нашем обзоре мы уделим внимание кинетике процесса, стоящего несколько особняком в рассматриваемой группе реакций. Это — окислительный аммонолиз циклогексанона с целью получения адипонитрила.

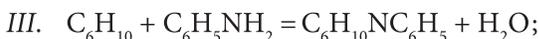
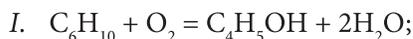
4.2.1. Окислительный аммонолиз циклогексанона в адипонитрил

Окислительный аммонолиз (окислительное аминирование, аммоксидирование) представляет собой сопряженное окисление углеводов и аммиака молекулярным кислородом с образованием нитрилов или синильной кислоты.

Ниже рассмотрены результаты, полученные при изучении кинетики реакции аммоксидирования циклогексанона с образованием адипонитрила в паровой фазе в присутствии катализатора.

Кинетика реакции была изучена на оптимальном $\text{SnVSb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе. Опыты проводили при 683–753 К, парциальных давлениях циклогексанона на входе $P_{10} = 4.15 \text{ кПа}$, кислорода $P_{60} = 0.67\text{--}5.81 \text{ кПа}$, времени контакта $\tau = 0.5\text{--}2 \text{ с}$ [24].

В ходе исследования была обнаружена зависимость соотношения скоростей образования адипонитрила и CO_2 от соотношения парциальных давлений циклогексанона и фенола. Кроме того, пропорциональными по отношению друг к другу оказались соотношение скоростей образования фенилциклогексиламина и адипонитрила с соотношением парциальных давлений анилина и кислорода. Эти результаты позволили предположить последовательную схему побочных превращений циклогексанона в фенилциклогексилламин через анилин и в CO_2 через фенол при параллельном целевом маршруте образования адипонитрила. Независимость скоростей образования анилина и фенилциклогексиламина от парциального давления кислорода свидетельствует о нулевом порядке по кислороду в этих маршрутах. Дожиг фенола усиливается с увеличением времени контакта и температуры. Стехиометрическая модель сводится к пятимаршрутному базису:



С учетом предложенной в [24] стадийной схемы механизма кинетическая модель описывается системой уравнений:

$$R_1 = K_1 P_1 P_6,$$

$$R_2 = K_2 P_2,$$

$$R_3 = K_3 P_1 P_3,$$

$$R_4 = K_4 P_1 P_6 \text{ (скорость образования адипонитрила),}$$

$$R_5 = K_5 P_2 P_6,$$

где R_j – скорость по j -му маршруту; K_j – эффективные константы скорости; P_1, P_2, P_3, P_6 – парциальные давления циклогексанона, фенола, анилина и кислорода, соответственно.

Нулевой порядок по кислороду в случае маршрута II образования анилина и первый в I, IV и V маршрутах связаны, по-видимому, со спецификой центров, ответственных за их протекание.

При решении обратной кинетической задачи поиска констант на ЭВМ были получены следующие численные значения:

$$K_1 = 3.80 \cdot 10^6 \exp(-80\,000/RT), \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^2,$$

$$K_2 = 2.74 \cdot 10^2 \exp(-45\,600/RT), \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^{-1},$$

$$K_3 = K_4 = 1.26 \cdot 10^2 \exp(-30\,800/RT), \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^2,$$

$$K_4 = 2.57 \cdot 10^5 \exp(-65\,400/RT), \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^2,$$

$$K_5 = 1.44 \cdot 10^5 \exp(-39\,100/RT), \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ кПа}^2,$$

где $R = 8.137 \text{ Дж/моль град}$.

Судя по совокупности спектральных и кинетических исследований, можно полагать, что центры адсорбции включают стабильные фазы SnO_2 и V_2O_5 , а центры, ответственные за протекание основного IV маршрута, дополнительно содержат ионы Sb^{3+} и V^{4+} в виде отдельных фаз и фазу ванадата сурьмы.

Наличие же сурьмы в более высоких степенях окисления стимулирует протекание I и V маршрутов.

Отличительной особенностью рассмотренной реакции относительно ароматических углеводородов является необходимость ее осуществления в присутствии водяного пара для предотвращения интенсивного коксования поверхности $\text{MeVSb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов.

4.3. Алкилирование фенола метиловым спиртом

Одной из реакций, нашедших практическое применение в производстве синтетического *o*-крезола и 2,6-ксиленола, является алкилирование фенола метиловым спиртом на тройной оксидной системе [25]. Исследование кинетических закономерностей проводили в проточно-циркуляционной установке с дифференциальным реактором в интервале температуры 603–663 К при варьировании исходных парциальных давлений фенола и метилового спирта соответственно

$P_{10} = 0.019-0.037$ МПа и $P_{20} = 0.006-0.034$ МПа, их мольном отношении (1.5–2) : 1, времени контакта до 10 с.

Попытка замены водорода на азот или другие инертные разбавители привела к заметному снижению избирательности за счет усиления побочных реакций образования метилформиата и кокса. Поэтому окончательно в качестве разбавителя был выбран водород.

Было установлено, что продукты реакции практически не влияют на скорости суммарных и частных превращений. Увеличение времени контакта и температуры в реакционной зоне, начиная с определенного момента, приводило к усилению побочных реакций, что дало основание предположить некоторый вклад последовательных актов на поверхности катализатора. Выход *o*-крезола на пропущенный и разложенный фенол достигает 20–26 и 68–80 % соответственно.

Анализ экспериментальных данных позволил использовать следующий базис итоговых стехиометрических маршрутов:

- I. $C_6H_5OH + CH_3OH = C_6H_5OCH_3 + H_2O$;
- II. $C_6H_5OH + CH_3OH = o\text{-HOC}_6H_4CH_3 + H_2O$;
- III. $o\text{-HOC}_6H_4CH_3 + CH_3OH = \text{HOC}_6H_3(\text{CH}_3)_2 + H_2O$;
- IV. $\text{HOC}_6H_3(\text{CH}_3)_2 + CH_3OH = \text{HOC}_6H_2(\text{CH}_3)_3 + H_2O$;
- V. $CH_3OH = \frac{1}{2}\text{HCOOCH}_3 + H_2$.

В качестве ключевых веществ [2] выбрано пять участников реакции: фенол (1), метанол (2), *o*-крезол (3), ксиленол (4) и анизол (5), матрица стехиометрических коэффициентов которых представлена в табл. 5.

Таблица 5. Матрица стехиометрических коэффициентов итоговых маршрутов алкилирования фенола метиловым спиртом

Маршрут	Номер вещества				
	1	2	3	4	5
I	-1	-1	0	0	1
II	-1	-1	1	0	0
III	0	-1	-1	1	0
IV	0	-1	0	-1	0
V	0	-1	0	0	0

Число Гиббса (или ранг приведенной квадратной матрицы) равно

$$G = 5.$$

Связь наблюдаемых значений скоростей накопления в системе ключевых веществ (W_i) со скоростями по маршрутам (R_j) определяется в данном случае следующей системой уравнений (14):

$$\begin{aligned} W_1 &= -R_1 - R_2, \\ W_2 &= -R_1 - R_2 - R_3 - R_4 - R_5, \\ W_3 &= R_2 + R_4 - R_{-4} - R_6, \\ W_4 &= R_3 - R_4, \\ W_5 &= R_1. \end{aligned} \quad (14)$$

Независимость селективности образования анизола от парциальных давлений веществ-участников реакции, вытекающая из простого алгебраического анализа кинетических уравнений

$$\begin{aligned} R_1 &= K_1 P_1 P_2, \\ S_5 &= R_1/R_1 + R_2 = K_1/K_1 + K_2 = Const, \end{aligned}$$

где $R_2 = K_2 P_1 P_2$, согласуется с экспериментом; S_5 – селективность по анизолу.

Задав форму кинетических уравнений для маршрутов III и IV в виде выражений

$$\begin{aligned} R_3 &= K_3 P_3 P_2, \\ R_4 &= K_4 P_4 P_2 \end{aligned} \quad (15)$$

можно также убедиться в их правомерности из сопоставления с экспериментом вычисленной на основании кинетической модели формулы суммарной селективности по *o*-крезолу и ксиленолу:

$$S_{3,4} = K_2/K_1 + K_2 - K_4/K_1 + K_2 P_4/P_1. \quad (16)$$

Таким образом, стехиометрический анализ селективности является косвенным подтверждением вида кинетических уравнений. С приведенным анализом согласуется стадийная схема (табл. 6), из которой вытекает стехиометрический базис итоговых маршрутов.

Таблица 6. Стадийная схема механизма алкилирования фенола

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам				
	I	II	III	IV	V
1. $C_6H_5OH + Z \leftrightarrow C_6H_5ONZ$	1	0	0	0	0
2. $C_6H_5ONZ + CH_3OH \rightarrow C_6H_5OCH_2Z + H_2O$	1	0	0	0	0
3. $C_6H_5OCH_2Z \leftrightarrow C_6H_5OCH_3 + Z$	1	0	0	0	0
4. $C_6H_5OH + Z \leftrightarrow C_6H_5ONZ$	0	1	0	0	0
5. $C_6H_5ONZ + CH_3OH \rightarrow HOС_6H_4CH_2ZH + H_2O$	0	1	0	0	0
6. $HOС_6H_4CH_2ZH \leftrightarrow o-HOС_6H_4CH_3 + ZH$	0	1	-1	0	0
7. $HOС_6H_4CH_2ZH + CH_3OH \rightarrow HOСH_3(CH_2)_2ZH + H_2O$	0	0	1	0	0
8. $HOСH_3(CH_2)_2ZH \leftrightarrow HOСH_3(CH_2)_2 + ZH$	0	0	1	0	0
9. $CH_3OH + Z \leftrightarrow CH_3ONZ$	0	0	0	1	1/2
10. $CH_3ONZ \leftrightarrow HOС_6H_3(CH_3)_2 \rightarrow HOС_6H_2(CH_3)_2Z + H_2O$	0	0	0	1	0
11. $HOС_6H_2(CH_3)_2Z \leftrightarrow HOС_6H_2(CH_3)_3 + Z$	0	0	0	1	0
12. $CH_3ONZ + CH_3OH \leftrightarrow HCOOCH_3Z + 2H_2$	0	0	0	0	1/2
13. $HCOOCH_3Z \rightarrow HCOOCH_3 + Z$	0	0	0	0	1/2
14. $2Z + H_2 \leftrightarrow 2HZ$	0	0	0	0	0

В качестве медленных стадий выбраны 2, 5, 7, 10, 12. Остальные акты приняты быстрыми равновесными. Для учета равновесия между двумя типами центров поверхности введена стадия 14.

Согласно правилу Гориути, число стехиометрических маршрутов, отвечающих стадийной схеме

$$P = S - J + 1 = 14 - 10 + 1 = 5. \quad (17)$$

Поскольку в данном случае $P = G$, то в стадийной схеме «пустые» маршруты отсутствуют.

Скорость по базисному маршруту V определяется из стадийной схемы (стадия 12):

$$R_5 = 1/\nu K_5 P_2 = 2K_5 P_2, \quad (18)$$

где ν – стехиометрическое число медленной стадии 12.

Минимизацией на ЭВМ среднеквадратичных отклонений между наблюдаемыми и рассчитанными по модели значениями скоростей получены следующие значения констант:

Стадия 2	$K_1 = 2.14 \cdot 10^2 \exp(-29860/RT)$, моль см ⁻³ ч ⁻¹ МПа ⁻² ,
Стадия 5	$K_2 = 2.67 \cdot 10^{12} \exp(-137640/RT)$, моль см ⁻³ ч ⁻¹ МПа ⁻² ,
Стадия 7	$K_3 = 1.76 \cdot 10^5 \exp(-56150/RT)$, моль см ⁻³ ч ⁻¹ МПа ⁻² ,
Стадия 10	$K_4 = 5.20 \cdot 10^3 \exp(-33730/RT)$, моль см ⁻³ ч ⁻¹ МПа ⁻² ,
Стадия 12	$K_5 = 0.16 \cdot 10^2 \exp(-34020/RT)$, моль см ⁻³ ч ⁻¹ МПа ⁻² .

Варьирование кинетических порядков в модели, а также транспонирование матрицы с целью получения более корректного базиса оказались неэффективными.

Для наглядности обсуждения механизма каталитического действия в дальнейшем был использован базисный граф (рис. 9)

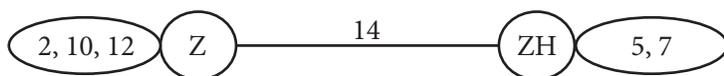


Рис. 9. Граф механизма каталитического алкилирования фенола с равновесной стадией 14

с двумя вершинами, характеризующими активные центры поверхности различной степени восстановленности водородом. Число Гориути из этого графа определяется разницей между числом ребер (число петель относительно соответствующих вершин принято с учетом медленных стадий в процессе) и вершин, имея в виду одно дополнительное условие стационарности:

$$P = 6 - 2 + 1 = 5.$$

Близкие численные значения энергий активации стадий 2, 10, 12 свидетельствуют в пользу относительной однородности менее восстановленных центров Z, ответственных за протекание маршрутов I, IV, V. Напротив, более восстановленные центры ZH энергетически менее однородны при осуществлении II и III маршрутов (см. энергии активации медленных стадий 5 и 7).

Наличие в механизме равновесной стадии 14 объясняет указанный выше факт целесообразности использования водорода в качестве разбавителя.

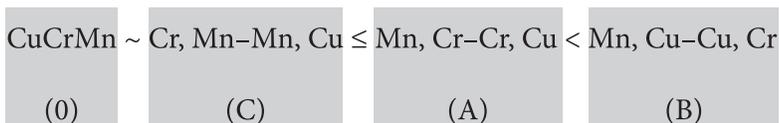
Введение в систему водорода сдвигает равновесие в сторону образования ZH , что обеспечивает больший вклад целевого маршрута. Таким образом, селективность контакта существенно зависит от соотношения между менее и более восстановленными участками поверхности.

4.4. Окисление монооксида углерода

Традиционными катализаторами очистки выхлопных газов от монооксида углерода являются благородные металлы. Однако в последние годы появляется все больше работ, посвященных исследованию оксидных систем, зачастую сложного многокомпонентного состава. Среди них наиболее часто встречаются медьсодержащие контакты в сочетании с оксидами цинка, хрома, марганца и др., преимущество которых перед традиционными системами доказано экспериментально и теоретически. В то же время ввод новых систем в эксплуатацию сопряжен с затратами на переоборудование катализаторных фабрик и риском из-за отсутствия полной информации и надежности их использования в течение длительного времени в оптимальных режимах при уточненном химическом составе и способе синтеза. В этом плане углубление представлений о механизме реакции на основании зависимости ее кинетических параметров от структурных особенностей катализатора и установление количественных критериев связи численных значений параметров выбранной кинетической модели со способом синтеза композиции представляет известный методический и практический интерес.

В работе [18] на основании кинетических закономерностей реакции окисления CO на катализаторе $CuCrMn/\gamma-Al_2O_3$ разного генезиса, а также данных по раздельному взаимодействию реагентов с окисленной и восстановленной поверхностью предложен механизм процесса, демонстрирующий возможность направленного синтеза системы с заданными свойствами.

Как было показано в работе [26], дробное последовательное с промежуточной термообработкой нанесение ингредиентов по так называемым «бинарным разрезам» тройной композиции заданного количественного состава способствует повышению активности в ряду



(справа в каждой серии указывается бинарная композиция, наносимая на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в первую очередь, до термообработки при 383–673 К, 2 ч). Последовательность нанесения бинарных сочетаний — оптимальная для каждой серии образцов.

С целью углубления представлений о механизме и активации реагирующих на поверхности $\text{CuCrMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ молекул, отдельно рассмотрены с использованием масс-спектрометрии акты взаимодействия CO с окисленной и восстановленной (заблокированной CO) поверхностью при 393 К.

Поскольку при взаимодействии циркулирующего в системе CO с окисленной поверхностью катализатора при 393 К в газовой фазе отсутствовал O_2 , то накопление в системе CO_2 можно объяснить участием поверхностного кислорода в дожигании монооксида углерода.

При взаимодействии восстановленного катализатора с циркулирующим в системе кислородом при 393 К диоксид углерода в газовой фазе не обнаружен. Это означает, что в данных условиях поверхностный CO не взаимодействует с кислородом газовой фазы.

Рассмотренные результаты позволяют считать, что при взаимодействии кислорода с восстановленной поверхностью требуется его транспорт в глубь зерна к центрам, ответственным за активацию, осуществляемую при более высоких температурах.

Термопрограммированный нагрев реакционной системы ($2\text{CO} + \text{O}_2$) в температурном интервале 393–573 К показал, что образование CO_2 связано с освобождением поверхностных центров от CO с повышением температуры. Об этом свидетельствует асимбатный ход кривых накопления CO_2 и расходования CO . Подъем температуры до 460 К в отсутствие кислорода не приводит к десорбции CO . Полученные данные скорее свидетельствуют в пользу активации молекулярного кислорода при более высокой температуре с последующим актом взаимодействия его с CO , но не о простой термодесорбции монооксида углерода.

Механизм окисления CO изучен при температурах 390–500 К импульсным методом с использованием масс-спектрометрического анализа. Сопоставление скоростей катализа и восстановления поверхности проводили для катализатора, выведенного на состояние стационарной активности. Критическая температура, при которой скорости катализа и восстановления становятся равными, зависит от генезиса. Для наиболее активного образца (*B*) эта температура минимальна — 425 К, а для наименее активного (*0*) эта температура достигает 460 К. В зависимости от генезиса меняется также и скорость реокисления поверхности при практической независимости ее от температуры. Мож-

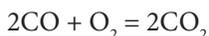
но полагать, что при температурах выше 430 К механизм катализа в принципе сводится к схеме попеременного окисления–восстановления поверхности. Приведенные в [26] данные согласуются с [27] и позволяют предположить механизм реокисления поверхности, включающий быстрые стадии миграции и активации молекулярного кислорода.

Кинетические закономерности реакции изучали в безградиентном реакторе на образцах $\text{CuCrMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора разного генезиса в температурной области 393–473 К при исходных концентрациях $P_{\text{CO}_2}^0$ от 0.5 до 2 $\kappa\text{Па}$, $P_{\text{O}_2}^0$ от 0.1 до 7.5 $\kappa\text{Па}$ и объемной скорости газовой смеси 1000–48000 ч^{-1} . Для всех образцов тенденции влияния объемной скорости, температуры и концентрации кислорода оказались идентичными.

На основании кинетических данных с учетом предварительной информации о механизме и структуре поверхности [26] предложена стадийная схема процесса (табл. 7):

Таблица 7. Стадийная схема механизма окисления монооксида углерода на $\text{CuCrMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $Z + \text{O}_2^* \leftrightarrow \text{ZO}_2$	1	1	0
2. $\text{ZO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{ZO}$	0	1	0
3. $\text{CO} + Z \rightarrow \text{ZCO}$	0	1	0
4. $\text{ZCO} + \text{ZO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Z}$	0	1	0
5. $\text{ZO}_2 + \text{Zv} \leftrightarrow \text{ZvO}_2 + \text{Z}$	1	0	0
6. $\text{ZvO}_2 \rightarrow \text{Zv} + \text{O}_2^*$	1	0	0
7. $\text{CO} + \text{Zv} \leftrightarrow \text{ZvCO}$	0	0	2
8. $\text{ZvCO} + \text{O}_2^* \leftrightarrow \text{ZvCO}$	0	0	2
9. $2\text{ZvO} \leftrightarrow 2\text{Zv} + \text{O}_2$	0	0	0



При напуске газовой смеси (маршрут I) поверхностный центр Z адсорбирует кислород (стадия 1). Этот кислород, слабо связанный с поверхностью [28], мигрирует в объем гранулы к центрам Zv (стадия 5). На стадии 6 в объем гранулы десорбируется активированный кислород (O_2^*), диффундирующий в обратном направлении. Участи-

ем медиатора [1] ZО обеспечивается сопряжение во втором (основном) маршруте второй и четвертой стадий образования CO_2 . Масс-спектрометрические данные подтверждают, в частности, возможность протекания высокотемпературных процессов ($T > 443 \text{ K}$) — стадии 6 пускового (I) и медленной стадии 8 побочного (III) маршрутов. Иницирование реакции происходит в маршруте I, включающем стадии миграции и активации кислорода. Затем процесс переходит в устойчивый стационарный режим, обеспечиваемый при отсутствии в реакционной системе примесей углеводородов маршрутами I и II. Необходимость включения в систему интермедиатов ZvCO и ZvO отпадает, и схема сводится к шестистадийной. Таким образом, механизм иницирования ограничен начальными стадиями превращения и включает только в релаксационный период. Как только в системе возникает небольшое количество активированного кислорода, в первом предположении синглетного, подключается основной кинетический механизм, обеспечивающий стационарное протекание реакции с высокими степенями превращения в области 443–473 K. Маршруты протекают одновременно, но маршрут I, не внося собственного вклада в скорость окисления CO, иницирует в основном маршруте автокаталитическую стадию. Отметим, что «пусковой» маршрут I участвует в механизме на всем протяжении каталитического процесса, являясь сопряженным. Другими словами, этот маршрут только в пусковой момент иницирует процесс, оставаясь функционально индуцирующим на протяжении всего каталитического цикла. Условие активации выполняется при $K_5 < K_2 \ll K_6$, что и обеспечивает существование активного кислорода в объеме гранулы. Скорость медленной стадии 5 в релаксационный период при иницировании

$$R_5 = \frac{K_5 P_{\text{O}_2}}{1 + b P_{\text{CO}}}. \quad (19)$$

Это уравнение действует только в пусковой момент реакции.

Дискриминация побочного маршрута III вытекает из анализа стехиометрического числа лимитирующей (единственной в схеме медленной) стадии. Принимая обратимые стадии быстрыми равновесными и сопоставляя числа оборотов предполагаемых медленных стадий 2 и 8, можно с помощью более строгого расчета [29, 30] убедиться, что стехиометрическое число лимитирующей стадии равно 1.

Обозначив концентрации интермедиатов Z, ZO_2 , ZО и ZCO через X_1, X_2, X_3 и X_4 соответственно и полагая, что $X_1 + X_2 \gg X_3 + X_4$, запишем условия стационарности:

$$X_1 + X_2 = 1,$$

$$dX/d\tau = K_1 X_1 P_{O_2} - K_{-1} X_2 - K_2 X_2 P_{CO} = 0.$$

Скорость реакции в стационарных условиях определяется скоростью лимитирующей стадии:

$$R_2 = K_2 P_{CO} X_2. \quad (20)$$

Решив систему уравнений, отвечающих условию устойчивого стационарного состояния относительно

$$X_2 = K_1 P_{O_2} / K_{-1} + K_2 P_{CO} + K_1 P_{O_2} = 0, \quad (21)$$

получим:

$$R_2 = \frac{K_1 K_2 / K_{-1} P_{CO} P_{O_2}}{1 + K_2 / K_{-1} P_{CO} + K_1 / K_{-1} P_{O_2}}.$$

Поскольку условие быстрой активации выполняется в ходе катализа при индуцировании второго основного маршрута первым, то допустимо $K_1 \ll K_{-1}$. В то же время относительное смещение равновесия в стадии 1 вправо осуществляется благодаря сопряжению ее со стадией 6.

Таким образом, в рассмотренных условиях при лимитировании процесса стадией 2, для II маршрута методом стационарных концентраций выводится относительно простое кинетическое уравнение

$$R_2 = -W_{CO} = K P_{CO} P_{O_2} / (1 + b P_{CO}),$$

где $K = K_1 K_2 / K_{-1}$; $b = K_2 / K_{-1}$ – эффективные константы скорости и адсорбции. Численные значения констант приведены в табл. 8.

Таблица 8. Связь генезиса катализатора с кинетическими параметрами реакции

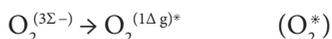
T, K	K, моль м ⁻² ч ⁻¹ КПа ⁻²			
	A	0	B	C
423	0.332	0.208	0.725	0.134
463	1.122	0.737	2.278	0.496
503	3.122	2.129	5.970	1.480
K_0	$4.4 \cdot 10^5$	$4.6 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^5$
E, КДж/моль	48.5	50.3	45.6	52.0
b, КПа ⁻¹	0.45	0.22	1.50	0.10

Максимальные отклонения в отдельных опытах не превышали ~5 %, а средняя величина составила 3.1 %. Результаты расчета показали, что использование кинетических уравнений иной формы не позволяет получить более удовлетворительные результаты:

Общий вид уравнения	Конкретная форма	Среднеквадратичное отклонение, %
$-W_{\text{CO}} = KP_{\text{CO}}^n$	$-W_{\text{CO}} = KP_{\text{CO}}$	50
($n = 0.5-1$)	$-W_{\text{CO}} = KP_{\text{CO}}^{0.5}$	43
$-W_{\text{CO}} = KP_{\text{CO}}^n P_{\text{O}_2}$	$-W_{\text{CO}} = KP_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}$	14.5
($n = 0.5-1$)	$-W_{\text{CO}} = KP_{\text{CO}}^{0.5} P_{\text{O}_2}$	14

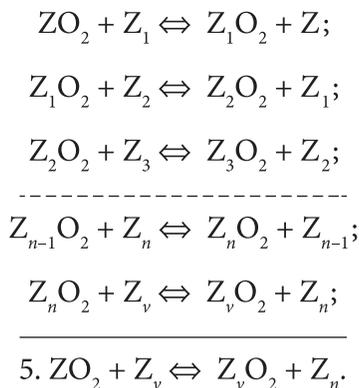
С учетом полученных результатов можно полагать, что активный кислород образуется за счет структурно-фазовых перегруппировок в приповерхностных слоях катализатора. Об этом свидетельствует более заметное влияние генезиса на энергию активации медленной стадии процесса и адсорбцию монооксида углерода, в то время как на предэкспоненциальный множитель (частотный фактор) способ синтеза заметно не влияет. Вероятнее всего, что способность к генерации активного кислорода связана с центрами адсорбции, на которых кислород адсорбирован в молекулярной форме. Этими центрами в нашем случае могут быть приповерхностные кластеры типа $Z\text{vO}_2$, обеспечивающие запуск реакции в релаксационный период. Таким образом, на поверхности присутствуют, как минимум, два типа центров, обеспечивающих базисные маршруты.

«Пустой» маршрут I сводится, строго говоря, к изменению энергетического состояния молекулы кислорода, в частности, в переходе от триплетного состояния молекулы к синглетному:



На основании данных по активности и спектральных данных можно полагать, что в оптимальном образце за активацию кислорода ответственен центр, включающий набор объемных фаз на основе оксидов меди и хрома. За активацию CO и адсорбцию кислорода из газовой фазы ответственность несет центр, включающий поверхностные ионы марганца и меди.

Стадия 5, по-видимому, является сложным этапом, включающим быстрые последовательные стадии переноса молекулярного кислорода в приповерхностном слое:



Изменение генезиса катализатора влияет на обратимость стадий 1, 5, 6 и 7 и смену лимитирующей стадии механизма, что обуславливает наличие граничных [31] стационарных состояний в системе.

Отметим, что пористость и удельная поверхность катализатора в нашем случае определяются в основном биографическими характеристиками носителя: $S_{\text{уд.}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.65 \text{ см}^3/\text{г}$, и практически не зависят от способа приготовления. Удельная поверхность образцов 0, А, В, С во всех случаях лежит в пределах $90 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $0.7 \text{ г}/\text{см}^3$.

Поскольку химический состав и удельная поверхность являются практически одинаковыми для всех рассмотренных образцов, то ощутимые различия в активности (до 30%) связаны только с такими макроструктурными характеристиками, как относительное расположение активных компонентов по объему сферической гранулы, обуславливающим (для 0, А, С) либо исключаяющим (для В) образование нежелательной Cr-Mn-фазы, формируемой в ходе термообработки.

Проведенное исследование свидетельствует в пользу гипотезы о динамическом характере каталитического действия многокомпонентных оксидных систем в многомаршрутных химических процессах, включающих сопряженные стадии и автокаталитические этапы (вспомним понятие «блуждающая поверхностная энергия»). В то же время единственность и устойчивость стационарного состояния, подтвержденные кинетическими исследованиями, обеспечиваются предложенным методом синтеза нанесенной Cu-Cr-Mn-композиции [32], отсутствием углеводородных примесей в газозвоздушной смеси и выбранным интервалом варьирования параметров.

Связь генезиса катализатора с кинетическими параметрами реакции — отправная точка в разработке гетерогенных катализаторов

Морфологическое исследование поверхности в условиях синтеза и эксплуатации многокомпонентных катализаторов является центральной проблемой, тесно связанной с вопросами активации, реактивации и дезактивации, так как фазы, трансформируясь и перераспределяясь в ходе гетерогенных превращений, меняют кристаллографическую структуру и ряд макроскопических свойств.

Промышленные катализаторы отличаются, как правило, значительной неоднородностью, полидисперсностью и многофазностью, что обуславливает специфику подхода к научным основам их синтеза. Минерализуя поверхность носителя и регулируя рН пропиточного раствора, можно добиваться существенного изменения степени связывания, дисперсности и распределения количественного соотношения сорбирующихся активных компонентов в ходе диффузионной пропитки в рабочей зоне зерна [8, 19]. В случае приготовления катализаторов импрегнированного типа, активные компоненты которого сорбируются не на стадии пропитки, а в момент термообработки, более эффективным представляется метод последовательного нанесения по бинарным разрезам ингредиентов [26].

Длительная эксплуатация приводит к редиспергированию и миграции активных компонентов, что отражается в большинстве случаев на необратимой дезактивации нанесенных катализаторов.

Комплексное исследование предкатализаторов, растворов активных компонентов на стадии пропитки и готовых нанесенных компо-

зиций до и после воздействия реакционной среды с привлечением потенциометрического и спектрального анализа позволяет получить наглядную информацию о происходящих явлениях.

На первом этапе исследования осуществляется подбор и модифицирование носителя электролитами. Эффект достигается замещением ионов носителя, поверхность которого моделируется кластером $-O-A1-OH$, ионами электролита. В частности, это замещение гидроксильных групп анионами хлора.

На следующем этапе изучаются сорбционные свойства наносимых ингредиентов и их изменения под воздействием минерализатора носителя. Если хотя бы один из активных компонентов ощутимо сорбируется, то катализатор относится к классу сорбционных, т. е. возникает возможность управления **фазовым профилем макроскопического распределения** по линейной координате в объеме гранулы a , следовательно, решения задачи оптимального синтеза **без изменения порядка нанесения** активных компонентов или их сочетаний при заданном количестве участвующих в синтезе исходных веществ. Стадия диффузионной пропитки является в данном случае ключевой стадией синтеза сорбционных многокомпонентных катализаторов. Причем, предварительно полученная информация о степени сорбируемости ингредиентов позволяет прогнозировать профиль распределения активных компонентов в сечении зерна. Если ни один из ингредиентов раствора не сорбируется на поверхности (катализатор импрегнированного типа), то в ходе пропитки происходит дренаж компонентов через систему капилляров в порах носителя. В этом случае следует, скорее всего, ожидать равномерного распределения активных компонентов в объеме гранулы. При этом, если при предварительном изучении активности бинарных сочетаний тройной системы какая-либо бинарная композиция на носителе окажется мало эффективной, то при конструировании тройной системы необходимо стремиться к исключению соответствующей нежелательной фазы. Это может быть достигнуто, в частности, упомянутым ранее [26] методом последовательного нанесения активных компонентов по бинарным разрезам тройной системы [32] с промежуточными стадиями термообработки. При отсутствии влияния профиля на активность нет необходимости в модифицировании носителя и усложнении способа пропитки [17].

Наконец, на последнем этапе сопоставляется каталитическая активность структурно или морфологически различающихся образцов и на основе моделирования кинетики решается обратная кинетическая задача с целью установления качественной связи численных

значений констант определяющих стадий механизма с генезисом катализатора.

Следует помнить, что сопоставление каталитической активности в конкретных условиях реакции возможно лишь для образцов заданного химического состава, приготовленных исходя из определенных ингредиентов, в ограниченном интервале рН пропиточного раствора (для исключения непрогнозируемой смены механизма).

При синтезе $\text{Me-V-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов на стадии пропитки в узком интервале рН образуются однотипные по структуре тартраты металлов, в связи с чем итоговые профили концентрации активных компонентов зависят при заданном химическом составе только от природы и концентрации конкурента-минерализатора на поверхности носителя. При замене винной кислоты в пропиточном растворе на другую органическую кислоту следует заново оценить адсорбционные способности ингредиентов, влияющие на прогнозирование профиля.

Модифицирование носителя катализатора сорбционного типа достигается за счет адсорбционного (хроматографического) эффекта Маатмана и минерализующего (путем ионного обмена) воздействия электролитов.

При синтезе катализаторов $\text{CuCrMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ импрегнированного типа [26] различие в генезисе достигается за счет дробного нанесения ингредиентов с целью исключения тех или иных фазовых сочетаний. В общем случае в итоге формируется поверхность, характеризующаяся определенным набором фаз, стабильных твердых растворов и валентных состояний элементов.

Изложенные факты свидетельствуют о необходимости ужесточения требований, предъявляемых к формулам изобретения катализаторов, ограниченных химической рецептурой без указания последовательности операций и условий синтеза, а также ингредиентов, участвующих в процессе приготовления, независимо от степени новизны указанных признаков. Вполне очевидно, что при соблюдении этих требований число имеющих место ложных патентов существенно сократится.

5.1. Окислительное дегидрирование углеводородов

С привлечением рентгенофазового анализа (РФА), потенциометрического титрования и оптической микроскопии нами была предпринята попытка [8] с помощью комплексного изучения каталитических и физико-химических свойств синтезируемых на основе модифицированного в кислой или щелочной средах оксида алюминия

образцов NiVSb-катализатора оценить причинно-следственные связи между распределением, дисперсностью и фазовым составом его поверхности с целью определения путей направленного воздействия на активность и избирательность.

Было установлено, что при пропитке модифицированного носителя, в зависимости от природы электролита, профили концентраций активных компонентов по радиусу зерна устанавливаются по-разному. Различны и устойчивости этих профилей к термообработке и воздействию реакционной среды. Природа возникающей энергетической неоднородности поверхности связана с типом распределения активных компонентов в объеме зерна. Специфичность профиля активных компонентов, в свою очередь, в ходе приготовления и разработки катализаторов влияет на формирование центров кислотного и основного типа, содержащих ионы металлов переменной валентности. Величина pH модифицирующего раствора электролита влияет на характер профиля по радиусу зерна.

Проведение реакции с *n*-бутаном в области повышенных концентраций кислорода предпочтительнее при щелочном (NH_4OH) модифицировании поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а переход в область более низких и умеренных концентраций кислорода создает ощутимые преимущества кислотного (HCl) модифицирования [11]. Как уже отмечалось выше (разд. 4.1), кинетическая модель процесса при низких значениях парциальных давлений кислорода значительно трансформируется в связи с появлением в системе в заметных количествах H_2 и CO. Кроме того, при отсутствии кислорода на входе в систему проявляется слабая (до 0.1%) конверсия водяного пара по маршруту $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, о наличии которого свидетельствуют специальные опыты, в интервале 853–903 K, но который наблюдается в рамках настоящего эксперимента только в присутствии углеводорода.

Кинетический эксперимент был выполнен на трех образцах NiVSb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора ($S_{\text{уд}} = 100 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$) заданного состава, отличающихся способом активации носителя перед нанесением активных компонентов:

- ① носитель активации не подвергали;
- ② носитель модифицирован раствором HCl (pH 2.5);
- ③ носитель модифицирован раствором NH_4OH (pH 11.5).

Нанесение активных компонентов производилось пропиткой сферического ($S_{\text{уд}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$, $d = 1.5\text{--}2 \text{ мм}$) γ -оксида алюминия растворами хлоридов никеля и сурьмы, а также метаванадата аммония в среде винной кислоты с последующей сушкой и прокаливанием по стан-

дартной методике [33, 34]. Атомное соотношение в готовых образцах $Ni : V : Sb = 1 : 0.4 : 1.3$.

Кинетические закономерности были изучены в безградиентном реакторе при 883–903 К и объемной скорости *n*-бутана 50 ч^{-1} , мольном соотношении $C_4H_{10} : O_2 : H_2O = 1 : (0-0.6) : (19-21)$. В этих условиях прослеживалось явное преимущество кислотной обработки. Отметим в то же время, что щелочная обработка приводит к перераспределению количеств продуктов парциального окисления в сторону образования *n*-бутиленов.

Численные значения кинетических параметров ранее приведенной модели с учетом полученного массива экспериментальных данных [19] приведены в табл. 9.

Таблица 9. Связь генезиса с кинетическими параметрами реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил при 893 К

Константа по маршруту, K_i	Катализатор 1	Катализатор 2	Катализатор 3	Размерность
K_1	279	460	423	Моль/м ² чМПа ^{1.5}
K_2	1.34	2.21	2.05	Моль/м ² чМПа
K_{-2}	0.126	0.209	0.18	Моль/м ² чМПа
K_3	1609	2690	2407	Моль/м ² чМПа ^{1.5}
K_4	19.28	31.54	29.19	Моль/м ² чМПа
K_{-4}	0.587	0.964	0.817	Моль/м ² чМПа
K_5	0.096	0.158	0.147	Моль/м ² чМПа
K_6	175 000	284 922	262 081	Моль/м ² чМПа ^{1.5}
K_7	11 400	19 613	17 046	Моль/м ² чМПа ^{1.5}
K_{-7}	7	11.4	10.46	Моль/м ² чМПа
K_8	10.5	18.74	14.30	Моль/м ² чМПа
K_{-8}	1130	2160	1967	Моль/м ² чМПа ^{1.5}
K_9	0.58	0.95	0.88	Моль/м ² чМПа ^{1.5}

При сопоставлении констант скоростей маршрутов парциально-го окисления из полученных данных видно преимущество образца 2, независимо от участия кислорода в отдельных стадиях. Совокупность результатов позволяет сделать вывод о структурной и каталитической

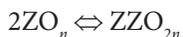
чувствительности рассматриваемого сложного оксидного катализатора к способу предварительной обработки носителя.

В работе [33] показано, что при сопоставлении эксперимента в стандартных условиях основные тенденции кислотной и щелочной предварительной обработки носителя NiVSb/ γ -Al₂O₃-катализатора в целом сохраняются при переходе от HCl к анолиту и от NH₄OH к католиту. Более же высокая избирательность при модифицировании носителя анолитом вполне объяснима влиянием активных сопутствующих ионов, содержащихся в анолите. Маршруты I и VIII образования этилена и слабой конверсии водяного пара, протекающие на двойном кластере, не сопряжены с основным процессом, т. е. являются химически независимыми. В то же время маршрут VIII получается линейной комбинацией (например, маршрутов I и II), в связи с чем в алгебраическом смысле он линейно зависимый:

$$P - G = 1.$$

Второй (II) и четвертый (IV) маршруты обычного («классического») дегидрирования протекают без участия кислорода на кластере ZO_n. А VI, VII и IX маршруты осуществляются на окисленном центре ZO_{n+1} с образованием CO и CO₂.

Увеличение числа стадий в схеме на 1 за счет введения равновесной стадии



не изменяет числа Гориути, так как параллельно уменьшается на 1 число дополнительных условий стационарности, суммируемых уже по единой группе центров:

$$P = 17 - 10 + 2 = 18 - 10 + 1 = 9 \text{ (число итоговых маршрутов базиса).}$$

Напомним, что дополнительное условие стационарности означает, что сумма концентраций всех типовых интермедиатов на поверхности равна 1.

Интенсификация образования продуктов глубокого окисления, как видно из полученных данных, происходит параллельно с увеличением скорости целевых превращений, как в связи с генезисом, так и с режимными условиями, что подтверждает правомерность допущения единого центра ZO_{n+1}, участвующего в парциальном окислении и в глубокой деструкции.

При переходе в область повышенных концентраций кислорода механизм дегидрирования в присутствии кислорода трансформиру-

ется в *механизм окислительного дегидрирования n -бутана в дивинил* (рис. 10).

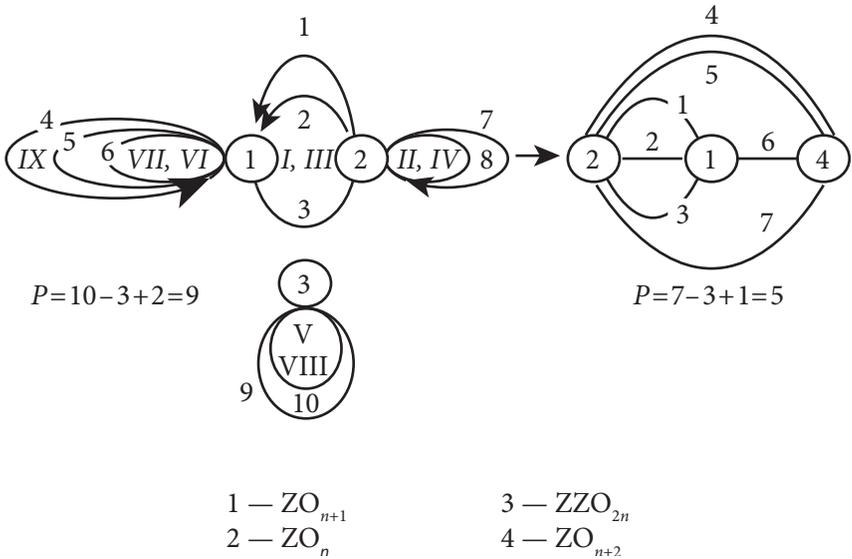


Рис. 10. Обобщенный граф механизма дегидрирования n -бутана в дивинил

Исчезновение сдвоенного центра ZZO_{2n} и появление более окисленного центра ZO_{n+2} отражает более глубокие изменения поверхностной структуры в зависимости от концентрации кислорода в реакционной зоне. При этом пятимаршрутный базис сводится к следующему механизму (табл. 10).

Таблица 10. Механизм пятимаршрутного базиса

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам				
	I	II	III	IV	V
1	2	3	4	5	6
1. $C_4H_{10} + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_8ZO_n + H_2O$	1	0	0	0	0
2. $C_4H_8ZO_n \leftrightarrow C_4H_8 + ZO_n$	0	1	0	0	0
3. $C_4H_8 + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_6ZO_n + H_2O^*$	0	1	0	0	0
4. $C_4H_6 + ZO_{n+2} \rightarrow C_4H_6 + ZO_n$	0	1	0	0	0
5. $C_4H_6 + ZO_{n+2} \rightarrow C_3H_6ZO_n + CO_2$	0	0	1	1	1

Продолжение таблицы 10

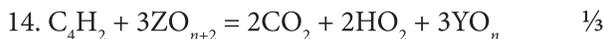
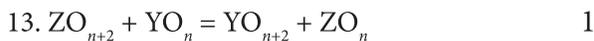
1	2	3	4	5	6
6. $C_3H_6ZO_n \leftrightarrow C_3H_6 + ZO_n$	0	0	0	1	1
7. $C_3H_6 + ZO_{n+2} \leftrightarrow C_2H_6ZO_n + CO_2$	0	0	0	1	1
8. $C_2H_6ZO_n + Z_{n+1} \rightarrow C_2H_4 + 2ZO_n + H_2O$	0	0	0	1	1
9. $C_2H_4 + ZO_{n+2} \rightarrow CH_3COONHO_n$	0	0	0	0	1
10. $CH_3COONHO_n + 2ZO_{n+2} \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 3ZO_n$	0	0	0	0	1
11. $2ZO_n + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+2}$	1/2	1/2	1/2	3/2	3
12. $2ZO_{n+1} + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+2}$	0	0	1/2	1	5/2

$$P = 12 - 8 + 1 = 5.$$

При выбранных медленных стадиях 1, 3, 5, 7, 9 нет необходимости введения дополнительно иной группы центров YO_n , YO_{n+1} , YO_{n+2} , чтобы объяснить биографической неоднородностью различие в численных значениях констант по маршрутам окислительного крекинга и глубокого окисления:

$$K_5/K_3 = 6.3 \cdot 10^{-3} \cdot e^{4200/RT}.$$

Это различие легко объясняется отличием в скоростях стадий 5 и 9. Таким образом, центр ZO_{n+2} участвует в консекутивном дожиге углеводорода через кислородсодержащие. Различие же в скоростях медленных стадий 5, 7, 9, протекающих на центре типа ZO_{n+2} , объяснимо различием в реакционной способности углеводородов, дожигаемых на этих стадиях, а также возможностью реокисления поверхности [35]:



где ZO_n и YO_n – частицы Ni^0 на поверхности и в приповерхностном слое, соответственно.

Введение двух дополнительных стадий с двумя интермедиатами (YO_n , YO_{n+2}), естественно, не вносит изменений в число Гориути и кинетическую модель, иллюстрируя лишь одну из возможностей объяснения различий в значениях эффективных констант глубокого окисления и крекинга. Как видно из графа (рис. 11), реокисление поверхности

является сопряженным процессом. Нелинейная стадия 8 и сложный этап 9 отражают процессы глубокого окисления в приповерхностном слое. Сопряжение здесь достигается «объездом», не приводящим к появлению «пустого» маршрута.

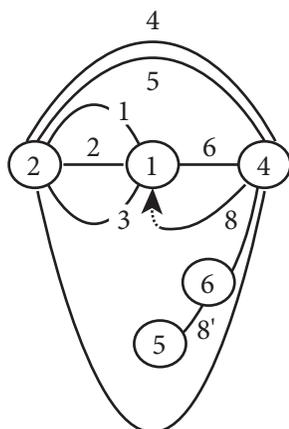


Рис. 11. Граф, иллюстрирующий нелинейный механизм сопряженного реокисления поверхности в процессе дегидрирования *n*-бутана в дивинил, с «объездом»

Об изменении степени заполнения поверхности в зависимости от концентрации кислорода в реакционной зоне свидетельствуют результаты изучения кинетики реакций изотопного обмена в *n*-бутане, *n*-бутиленах и дивиниле с дейтерием при 500–800 К, $v_{C_4H_{10}}^o = 80 \text{ ч}^{-1}$. При мольном соотношении $C_4H_{10} : O_2 : D_2 : H_2O = 1 : 0.8 : 8 : 4$ *n*-бутилены и дивинил обмениваются при гораздо меньших температурах, чем *n*-бутан, и скорости их обмена существенно превышают аналогичные величины для *n*-бутана, т. е. непредельные углеводороды десорбируются быстрее, чем исходный парафин. Эти закономерности сохраняются в широком интервале варьирования соотношения дейтерия

к углеводородам, что подтверждает обнаруженное в области высоких концентраций кислорода отсутствие торможения скорости продуктами реакции.

При переходе в область низких концентраций кислорода ($C_4H_{10} : O_2 : D_2 : H_2O = 1 : 0.4 : 8 : 5$) скорости изотопного обмена углеводородов становятся соизмеримыми, что свидетельствует о смене механизма реакции [21].

Способность катализатора к реокислению зависит существенно от профиля макроскопического распределения никеля на поверхности, о чем также свидетельствует заметное ускорение скоростей изотопного обмена *n*-бутиленов относительно *n*-бутана в области умеренных и низких концентраций кислорода для образцов NiVSb/ γ - Al_2O_3 -катализатора в случае предварительной обработки носителя соляной кислотой или анолитом. В этом случае существенно возрастает саморегенерирующая способность контакта, время непрерывной работы которого без заметного снижения активности при отсутствии кислорода на входе в систему составляет ~ 1 ч, в то время как без электролитической активации носителя выход и селективность по дивинилу начинают снижаться уже через 30 мин (при некотором возрастании селективности по *n*-бутиленам) и резком снижении конверсии *n*-бутана (табл. 11).

Таблица 11. Дегидрирование *n*-бутана при отсутствии кислорода на входе (условия работы: 883 К, $v_{C_4H_{10}}^o = 200$ ч⁻¹, мольное отношение $C_4H_{10} : H_2O = 1 : 20$)

Вариант генезиса катализатора	Время непрерывной работы без падения активности, мин	Конверсия, %	Выход дивинила, %	Селективность, % (C_4H_6, C_4H_8)	
Обычный носитель	30	10.3	5.0	48.5	18.4
Кислотная модификация (pH 2.5)	60	12.0	6.5	52.3	15.6
Щелочная модификация (pH 11.5)	25	11.3	6.0	53.0	20.0

Снижение вдвое количества водяного пара заметно усиливает скорость дезактивации поверхности, сохраняя соотносительные тенденции между образцами разного генезиса.

5.2. Дегидрирование изопентана

Опыты по изучению кинетических закономерностей реакции одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен в присутствии водяного пара на NiVSb/ γ -Al₂O₃-катализаторе оптимального состава проводили при $T = 863\text{--}903$ К, входных значениях парциальных давлений изопентана 1.9–13.5 *кПа*, кислорода 1.2–11.8 *кПа*, объемной скорости углеводорода 50–1000 ч^{-1} .

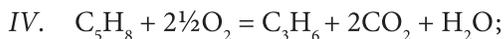
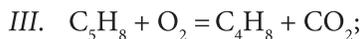
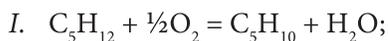
Контактный газ состоял из непрореагировавших изопентана и кислорода, изоамиленов (2-метилбутен-3, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1), *n*-бутиленов, этилена, пропилена, диоксида углерода и водяного пара. Изомерный состав изоамиленов был близок к равновесным значениям, скелетная изомеризация с образованием *n*-пентана, амиленов и пиперилена — незначительна.

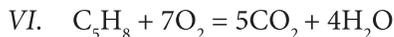
В отдельных опытах обнаруживались дивинил, циклопентадиен, метан, монооксид углерода, неопентан и водород в количествах, соизмеримых с небалансом по углеводороду. Выход растворимых в паровом конденсате кислородсодержащих соединений не превышал 0.6–0.7 % мол.

В рассмотренном интервале варьирования параметров тормозящее влияние продуктов реакции на скорости превращения по маршрутам не проявлялось. Как и в случае *n*-бутана, при значительных концентрациях кислорода на входе ввод олефинов заметно увеличивает наблюдаемый выход побочных продуктов и диена, повышение парциального давления которого интенсифицирует окислительный крекинг и глубокое окисление. С увеличением парциального давления кислорода усиливаются одновременно скорости парциального превращения и деструкции.

Роль водяного пара идентична процессу дегидрирования *n*-бутана: предотвращает образование кокса, участвует в реокислении поверхности, регенерируя катализатор, вымывая кокс и поставляя определенное количество кислорода в систему при пониженных концентрациях последнего на входе.

Совокупность полученных данных [36] адекватно описывается шестимаршрутным базисом итоговых уравнений:





и кинетическими уравнениями

$$R_1 = K_1 P_1 P_8^{0.5}, \quad K_1 = 1.80 \cdot 10^5 \exp(-140130/RT), \text{ л(лкат)}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{Па}^{-1.5},$$

$$R_2 = K_2 P_2 P_8^{0.5}, \quad K_2 = 3.56 \cdot 10^4 \exp(-145990/RT), \text{ л(лкат)}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{Па}^{-1.5},$$

$$R_3 = K_3 P_3 P_8, \quad K_3 = 1.09 \cdot 10^6 \exp(-184050/RT), \text{ л(лкат)}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{Па}^{-2},$$

$$R_4 = R_5 = K_4 P_3 P_8, \quad K_4 = 3.00 \cdot 10^6 \exp(-191420/RT), \text{ л(лкат)}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{Па}^{-2},$$

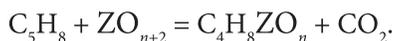
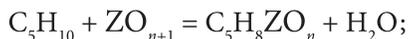
$$R_6 = K_5 P_3 P_8, \quad K_5 = 4.1 \cdot 10^2 \exp(-193890/RT), \text{ л(лкат)}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{Па}^{-2}$$

при индексации парциальных давлений веществ-участников реакции: 1 – изопентан; 2 – изоамилены; 3 – изопрен; 8 – кислород.

Кинетическая модель описывает процесс в области малых заполнений на экспоненциально неоднородной поверхности катализатора и одинаковом изменении теплот образования всех поверхностных соединений при переходе от одного участка поверхности к другому.

При длительном (~1 ч) отсутствии кислорода на входе в продуктах реакции обнаруживаются изоамилены, изопрен, неопредельные C_2 , C_3 , а также водород, монооксид углерода и метан, вплоть до появления на рентгенограммах линий, отвечающих металлическому никелю. Регенерация катализатора в токе кислорода практически полностью воспроизводит исходные показатели активности. Начиная с $P_{O_2}^0 > 1 \text{ кПа}$ снижения активности не наблюдалось.

Результаты экспериментального исследования кинетических изотопных эффектов [37] позволяют утверждать, что медленными в механизме являются стадии, протекающие с разрывом C–H-связи:



Десорбция продуктов реакции происходит быстро, что говорит об эффективности механизма реокисления в приповерхностном слое катализатора.

Стадия взаимодействия изопрена с центрами ZO_{n+2} одновременно лимитирует протекание III–VI маршрутов, поскольку рассчитанные

значения констант побочных маршрутов K^* , K_4 , K_5 , K_6 близки. Этот факт также свидетельствует об индуцировании реакционной средой энергетической однородности центров глубокого окисления и деструкции.

Нанесение оксидов Ni, V и Sb на модифицированную анолитом поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволило заметно снизить удельные расходы водяного пара и кислорода при одновременном уменьшении интенсивности протекания процессов крекинга и глубокого окисления. Попытки улучшить катализатор введением промоторов щелочной и редкоземельной природы не привели к более заметному по сравнению с кислотной обработкой (HCl или анолит, pH 2.5) модифицирующему эффекту.

При испытании стабильности катализатора, носитель которого предварительно обрабатывался анолитом, при длительной эксплуатации в реакции окислительного дегидрирования изопентана выход и селективность образования изопрена после 500 ч непрерывной работы (без регенерации) практически не меняются. Катализатор прошел экспериментальную проверку на производственном объединении «Нижнекамскнефтехим».

Отличительной особенностью разработанного NiVSb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора является его универсальность, позволяющая в рамках единой схемы реакторного узла проводить окислительное дегидрирование углеводородов C_4 или C_5 при любом соотношении парафин : олефин [38–44].

В случае дегидрирования этилбензола [17] механизм реокисления поверхности NiVSb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора существенно отличается от случаев превращения *n*-бутана и изопентана. Здесь принимают участие генерируемые реакционной средой продукты окислительного уплотнения (ПОУ) ароматического происхождения. Побочный маршрут деструкции углеводорода протекает во внутридиффузионной области в связи с наличием медленной стадии миграции кислорода через плотную упаковку ПОУ.

Испытание активности по бинарным разрезам тройной композиции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показало, что Ni-V- и V-Sb-контакты работают примерно на одном уровне, характеризуются высокой стабильностью даже при низких концентрациях кислорода. Весьма нестабильной оказалась система Ni-Sb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что связано с отсутствием саморегенерирующих функций, присущих V-содержащим системам (ион ванадила, как известно, является аккумулятором кислорода). Система Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ работает без регенерации несколько дольше (до 1 ч), затем, в результате накопления на поверхности нульвалентного никеля, происходит резкое снижение конверсии до ~20 %.

Введение промотров, а также предварительная обработка носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) тройной Ni-V-Sb-композиции в случае этилбензола неэффективны, что связано, по всей вероятности, с иным механизмом реокисления поверхности по отношению к парафиновым углеводородам.

Никель-ванадий-сурьмяная композиция была испытана в длительной эксплуатации в цеховой заводской лаборатории ПО «Нижекамскнефтехим» (300 ч), как в бескислородном режиме, так и в присутствии кислорода. В бескислородном режиме в присутствии водяного пара система работает в течение 50 ч стабильно. Затем происходит медленное снижение скорости на 10% отн. при сохранении избирательности на уровне 90%. В присутствии кислорода снижения активности не наблюдалось.

5.3. Окислительный аммонолиз циклогексанона

В ходе разработки катализаторов окислительного аммонолиза циклогексанона в адипонитрил и/или в анилин в качестве исходных солей использовались хлориды никеля, кобальта, сурьмы, олова, молибдена и вольфрама, нитрат висмута и метаванадат аммония. Первоначально, при 733–753 К была проведена серия затравочных экспериментов [24], позволившая сопоставить каталитическую активность и избирательность бинарных сочетаний элементов с оксидом ванадия на поверхности Mo_2O_3 :



Наиболее эффективными в реакциях образования анилина и адипонитрила оказались сочетания ванадия с сурьмой, оловом и висмутом.

С целью исключения возможности проявления синергетического эффекта при усложнении систем, наряду с прогнозируемыми аддитивно V-Sb-Bi- и V-Sn-Sb-, были также рассмотрены Ni-V-Sb- и Ni-V-Sn-композиции. При времени контакта 1 с, температуре 723 К, мольном соотношении циклогексанон : O_2 : NH_3 : H_2O : N_2 = 1 : 0.5 : 6 : 15 : 1.6 в пределах рассмотренной выборки элементов оптимальным оказался V-Sn-Sb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, на котором при конверсии циклогексанона 16.5% достигается избирательность по адипонитрилу 35.6%, а при последующем модифицировании поверхности носителя, оптимизации состава и условий проведения реакции эти показатели удалось заметно повысить до 24–28 и 40–45%, соответственно. Выход адипонитрила при этом был доведен до 10–11% на пропущенный циклогексанон. Оптимальная рецептура выбранного катализатора (% мас.): 5% V_2O_5 , 8% SnO_2 , 10% Sb_2O_3 , 77% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При изучении влияния способа предварительной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами модификаторов на показатели готового Sn–V–Sb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора использовались методические и технологические приемы, описанные для Ni–V–Sb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -контакта. Динамика и изотермы сорбции активных компонентов свидетельствуют о сорбции олова и сурьмы и впитывании ванадия капиллярами поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами активных компонентов в среде винной кислоты.

Полученные результаты позволили предсказать возможность регулирования фронта пропитки сорбирующихся компонентов под воздействием модификатора, что экспериментально было подтверждено данными электронной сканирующей микроскопии: смещение олова и сурьмы к периферии гранулы усиливалось кислотной и ослаблялось щелочной предварительной обработкой носителя.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии оксидов V_2O_5 и SnO_2 , а также SbVO_4 . Спектры ЭПР указывают на присутствие на поверхности ионов ванадила VO^{2+} , отсутствующих в массивных образцах. В массивной бинарной композиции Sn–Sb обнаружены фазы Sb_2O_3 , SnO_2 , Sn_2O_4 и Sb_6O_{13} .

При обработке катализатора реакционной смесью при пониженных концентрациях кислорода уровень поверхности фаз ванадата сурьмы и диоксида олова сохраняется практически неизменным, что свидетельствует об их высокой стабильности, однако появляются линии нульвалентной сурьмы. При изменении профиля макроскопического распределения, выраженного смещением к периферии активных компонентов под воздействием предварительной обработки носителя раствором соляной кислоты или анолита, полученного на основе водного дистиллята с микропримесью NH_4Cl , саморегенерирующие свойства контакта и способность к реокислению улучшаются за счет стабилизации ионов Sb^{5+} в решетке SnO_2 и концентрирования ионов ванадила в приповерхностном слое гранулы. Анализ полученных данных свидетельствует о зависимости активности и избирательности Sn–V–Sb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора от его генезиса.

Судя по совокупности спектральных и кинетических исследований [24], можно полагать, что включение в активный центр, наряду с SnO_2 и V_2O_5 , дополнительно ионов Sb^{3+} и V^{4+} в виде отдельных фаз, а также фазы ванадата сурьмы стимулирует протекание целевых маршрутов. Наличие сурьмы в более высоких степенях окисления способствует протеканию маршрутов образования фенола и CO_2 (I и V маршруты указанного в разд. 4.2 стехиометрического базиса).

5.4. Алкилирование фенола метиловым спиртом

Результаты кинетического исследования процесса алкилирования фенола, изложенные в разделе 4.3, позволяют, применительно к тройной оксидной композиции типа Fe–Cr–Mn/ γ -Al₂O₃, дать рекомендации к синтезу.

В данном случае исходными ингредиентами пропиточного раствора являются нитраты железа и хрома и хлорид марганца. Все эти соли легко растворимы в воде. По данным ЭСМ (электронной сканирующей микроскопии) образуется катализатор с «белковым» распределением активных компонентов в приповерхностном слое. Прокаливание в токе водорода позволяет получить образцы с минимальной валентностью ионов металлов. Такая обработка на порядок увеличивает предэкспоненциальные множители констант скоростей по маршрутам II и III.

Модифицирующее действие раствора HCl на носитель оказывает положительное влияние на активность Fe–Cr–Mn/ γ -Al₂O₃-катализатора в области относительно низких значений pH (до 1.5 и ниже), при которых поверхность носителя насыщается анионами хлора, прочно связанными с поверхностью оксида алюминия, вплоть до прокаливания при 673 К. Носителями активности в реакции алкилирования в данном случае, по-видимому, являются сочетания низковалентных ионов металлов с фазой AlCl₃. Природа синергетизма пока не установлена, и исследования находятся в стадии развития.

5.5. Окисление монооксида углерода

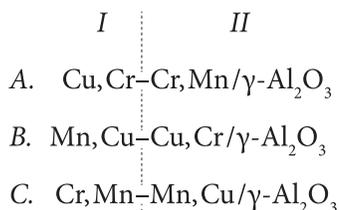
В работе [26] проведен подробный анализ фазовых и спектральных характеристик системы Cu–Cr–Mn/ γ -Al₂O₃ различного генезиса для увязки способа приготовления катализатора с кинетическими параметрами и механизмом реакции.

Валентное состояние ионов металлов и фазовый состав образцов Cu–Cr–Mn/ γ -Al₂O₃ различного генезиса изучали с помощью электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в области 30 000–10 000 см⁻¹ на спектрофотометре «Specord M-40» и рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «ДРОН-2».

В спектре образца Cu–Cr–Mn/ γ -Al₂O₃-катализатора, полученного разовой пропиткой, наблюдаются полосы поглощения (п. п.) при ~13 000 см⁻¹ и широкое бесструктурное поглощение в области 28 000–15 000 см⁻¹. Поглощение от ионов Cr³⁺, Cr⁵⁺, Mn²⁺ и Mn³⁺ отсутствует. Скорее всего, они маскируются более интенсивным фоновым поглощением в связи с равномерным фазовым распределением в объеме

контакта. П. п. при $13\,000\text{ см}^{-1}$ отнесены к ионам Cu^{2+} (ОН), которые преобладают на внешней поверхности. По данным РФА, в объеме гранулы фазы нанесенных оксидов рентгеноаморфны из-за высокой дисперсности равномерно распределенных по объему зерна фаз.

Для выяснения влияния распределения в тройной системе ионов меди, хрома и марганца были исследованы каталитические системы единой рецептуры с различной последовательностью попарного введения активных компонентов:



Как указывалось выше, вначале наносилась бинарная композиция (*I*) с половиной количества одного из компонентов, а затем, после термообработки, оставшаяся половина — с третьим активным компонентом (*II*). Используя промежуточную стадию термообработки, предполагалось свести к минимуму образование в объеме гранулы произвольных сочетаний ионов и нежелательных фаз. Выбор же порядка нанесения *I*, *II* диктовался соображениями о механизме реакции, установленном в ходе кинетических исследований в сочетании с данными ЭСМ.

По данным ЭСДО, в спектре оптимального образца *B* наблюдались п. п. от ионов Cu^{2+} (ОН) ($12\,800\text{ см}^{-1}$) и Mn^{2+} (ОН) ($25\,500\text{ см}^{-1}$), в то время как спектры образцов *A* и *C* характеризовались бесструктурным поглощением, что затрудняло интерпретацию полученных данных. Тем не менее, по данным РФА, катализаторы *A* и *C* содержали в объеме гранулы фазы Mn_3O_4 и Cr_2O_3 , а в катализаторе *B* обнаруживалась фаза CuCr_2O_4 , а также избыточное количество CuO .

Глава 6

Математическое моделирование и оптимизация гетерогенно- каталитических процессов как основа конструирования химических реакторов

Разработка катализаторов и конструирование реакторов являются взаимообуславливающими и взаимостимулирующими этапами совершенствования технологического уровня химических процессов. В этом плане каталитический процесс в целом сводится к разработке единой системы реактор–катализатор–реакционная среда. С другой стороны, информация о кинетике и механизме позволяет более сознательно конструировать такую систему. Например, выбор реактора с движущимся слоем стимулирует развитие катализатора в отношении его прочности. В неподвижном слое катализатора в хвостовой части реактора происходит закоксование поверхности, что заставляет исследователей большее внимание уделять реокислительной (саморегенирующей) функции контакта, либо добавлять в реактор элементы, обеспечивающие равномерное распределение кислорода по слою. При последовательном механизме превращения в присутствии водяного пара может иметь смысл его посекционное введение или сужение сечения реакционного аппарата по ходу движения реагентов.

Конструкция реактора, поэтому, определяется кинетикой, механизмом, природой катализатора, формой, размером его гранул и т. д.

6.1. Аппаратура одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил

С целью выбора контактного аппарата на первом этапе была проведена его теоретическая оптимизация, позволившая определить оп-

тимальный температурный профиль, обеспечивающий максимальный выход целевого продукта. В области 890–910 К при времени контакта 1.2 с выход дивинила теоретически достигает 25 % при селективности его образования 65 %.

Были рассмотрены два типа реакторов: адиабатический секционированный с отдельной подачей кислорода в каждый слой и аппарат с псевдооживленным слоем.

Процесс в стационарном слое описывался квазигомогенной моделью. Задача сводилась к поиску конструкции n -секционного реактора с минимальным временем контактирования в каждой секции при ограничениях, наложенных на режимные параметры и показатели процесса [39, 40].

Анализ полученных данных с учетом кинетической модели пятимаршрутного базиса позволил выбрать трехсекционный аппарат. Переход к полной дискретной модели показал, что эффективность послышной подачи кислорода начинает существенно проявляться, начиная с его парциальных давлений на входе в реактор ниже 6 $\kappa\text{Па}$. В этом случае критерием оптимизации служит уже не производительность аппарата, а селективность процесса по дивинилу.

В зависимости от принятых ограничений по входному значению концентрации кислорода можно обеспечить либо более высокую селективность по дивинилу (до 60 %) ценой снижения производительности по нему до 20 г/л·ч (область пониженных концентраций кислорода), либо относительно высокую (до 45 г/л·ч) производительность реактора ценой снижения селективности до 50 % и ниже.

Для оценки эффективности осуществления процесса окислительного дегидрирования n -бутана в псевдооживленном слое катализатора [41] была использована «простая» двухфазная модель [42] при заданной полноте превращения n -бутана, равной 25 %. Анализ процесса в условиях неограниченного межфазного обмена при $T = 880\text{--}920$ К показал, что селективность по дивинилу с ростом температуры имеет слабую тенденцию к снижению. Максимальный уровень селективности по сумме непредельных C_4 не превышает 85 %.

Снижение температуры в целом невыгодно сказывается на производительности, так как время контакта для достижения заданной степени превращения резко возрастает. При интенсификации межфазного обмена ускоряется подвод кислорода к поверхности катализатора, что приводит к повышению коэффициента использования контакта. В области слабого межфазного обмена селективность по дивинилу заметно снижается.

Анализ зависимости селективности процесса от интенсивности межфазного обмена показал, что критерием оптимизации должна быть селективность по сумме дивинил + бутилены, с максимумом которой согласуется максимум производительности реактора. В условиях организованного псевдооживленного слоя суммарная производительность по дивинилу и бутиленам достигает 250–300 г/л·ч, в то время как в обычных условиях она составляет лишь 40–50 г/л·ч.

Процесс одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил в принципе может быть осуществлен в организованном псевдооживленном слое при 880–900 К и относительно низких (~1:10) разбавлениях водяным паром исходного сырья. Однако практическая реализация такого технологического варианта ограничена на сегодняшний день прочностью разработанного контакта, в связи с чем более реальной представляется технология в неподвижном слое трехсекционного реактора.

Развитие процесса необходимо осуществлять по пути повышения прочности контакта и уровня инструментальных возможностей технологии в движущемся слое.

6.2. Аппаратура одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен

По аналогии с *n*-бутаном, с целью выбора промышленного реактора была проведена оптимизация процесса в секционированном реакторе с неподвижным слоем и промежуточным теплосъемом. Задача сводилась к выбору реактора с минимальным временем контактирования [43, 44], максимальной производительности при максимуме выхода изопрена.

При увеличении парциального давления изопентана от 4.05 до 8 кПа (за счет снижения разбавления водяным паром) при $T = 852$ К съём изопрена с единицы объема катализатора в пределах третьей секции увеличивается от 64 до 109 г/л·ч, что, однако, сопровождается резким падением селективности в парциальном окислении. При дальнейшем увеличении парциального давления изопентана от 8 до 13.5 кПа съём изопрена продолжает расти от 109 до 206 г/л·ч. Суммарное время контактирования снижается при этом от 0.5 до 0.4 с.

К увеличению производительности реактора по изопрену приводит также увеличение верхней границы температуры на входе в секции.

Оптimum значений входных параметров находится в области относительно высоких значений кислорода, изопентана и температуры.

С целью определения количества секций был проведен анализ выхода и производительности по изопрену. После второй секции при выбранных параметрах достигается минимальное время контакта (0,23 с), при котором съем дивинила относительно высок (300 г/л·ч) при селективности его образования 45 % и выходе на пропущенный изопентан 16 %. Для сравнения приводим показатели после первой секции: 0,1 с; 350 г/л·ч; 45 %; 5 %. Таким образом, без снижения избирательности по целевому продукту и незначительном уменьшении производительности выход возрастает втрое. Дальнейшее контактирование приводит к заметному снижению производительности (220 г/л·ч) и селективности (до 42 %).

В зависимости от специфики процесса возможны технологические разновидности адиабатических реакторов, классифицируемые по типу утилизации реакционного тепла и способу подачи кислорода. Так, по типу утилизации тепла аппараты могут быть сконструированы с промежуточной утилизацией и без нее, а по способу подачи кислорода — с разовой и посекционной подачей. Создание же эффективных реакционных аппаратов (равно как и катализаторов), универсальных по отношению к исходному сырью — одна из центральных проблем в развитии процессов получения основных мономеров синтетического каучука методами дегидрирования [45].

С целью наглядной оценки указанных конструктивных вариантов в реакции окислительного дегидрирования изопентан-изоамиленовых смесей была проведена оптимизация процесса. В основу математической модели положена система уравнений кинетики шестимаршрутного стехиометрического базиса и теплового баланса по маршрутам этой реакции [44] с граничными условиями:

$$15 < \text{Конверсия, \%} < 45;$$

$$P_{C_5H_{12}} : P_{C_5H_{10}} \geq 1; P_{O_2} : (P_{C_5H_{12}} + P_{C_5H_{10}}) \leq \min.$$

В качестве критерия оптимизации выбрана производительность катализатора по изопрену. При различных входных значениях парциальных давлений углеводорода и кислорода были сопоставлены адиабатические реакторы с промежуточным теплосъемом и без него. Было показано, что введение дополнительных секций при отсутствии межсекционного отвода тепла, хотя и способствует повышению выхода изопрена, но существенно отражается на уменьшении производительности. В целом можно сказать, что выбор количества секций в большей мере зависит от степени обогащения исходного сырья изоамиленами.

В предельном случае, при работе на парафиновом сырье, секционирование является обязательным условием.

Эффективность разработанных каталитических процессов одностадийного окислительного дегидрирования C_4 -, C_5 -парафиновых углеводородов в секционированных адиабатических реакторах подтверждена пилотными испытаниями в ПО «Нижекамскнефтехим».

6.3. Аппаратура окислительного дегидрирования этилбензола в стирол

Отличительные особенности механизма и кинетики реакции окислительного дегидрирования этилбензола, связанные с участием коксовых отложений в иницировании основной реакции, обуславливают специфические требования к разработке реактора. Оптимизация процесса [45] осуществлялась решением прямой кинетической задачи с ограничениями по селективности основной реакции не менее 85 %, парциальному давлению этилбензола на входе от 4 до 10 kPa в температурной области $T = 870-890$ К и фиксированном значении выхода стирола на пропущенный этилбензол 56 %. Критерием оптимизации служило время контакта до достижения проектного значения выхода стирола, а основная цель сводилась к поиску оптимального режима ведения процесса в неподвижном слое реактора.

Математическое описание процесса получено исходя из уравнений кинетической модели, материального и теплового балансов с учетом экспериментально обоснованной гидродинамики, допущений единой квазигомогенной системы, отсутствия продольного перемешивания, равенства температур твердой и газовой фаз в поперечном сечении реактора за счет эффективного теплообмена и конвекционной передачи тепла в направлении газового потока.

По мере прохождения углеводорода по слою, с разогревом, выход стирола возрастает до 40–60 %, в зависимости от входной концентрации кислорода. Проектное значение выхода стирола достигается при времени контакта 1 с и мольном соотношении $ЭБ : O_2 : H_2O = 1 : 0.54 : 8.5$. Проведенное исследование указывает на отсутствие необходимости дробной подачи кислорода и промежуточных закалочных зон.

6.4. Аппаратура окислительного аммонолиза циклогексанона в адипонитрил

Реализация каталитического парофазного процесса окислительного аммонолиза циклогексанона сопряжена с трудностями отвода

реакционного тепла и распределения кислорода в слое катализатора. Проведение процесса в кипящем слое осложнено необходимостью использования специальных циклонов для улавливания катализаторной пыли. Переход к стационарному слою предполагает создание условий для равномерного обогащения гранул контакта кислородом.

Испытание физической модели адиабатического реактора с внутренней перфорацией для равномерной подачи кислорода по слою V-Sb/ γ -Al₂O₃-катализатора при времени контакта 1 с, температуре 733 К и входной концентрации циклогексана 4.15 кПа показало заметное преимущество предложенной конструкции: выход адипонитрила на пропущенный и разложенный циклогексанон по отношению к обычному адиабатическому реактору удалось повысить на 30–40 % отн. [46].

Перфорированный реактор (имеется в виду перфорация внутреннего цилиндра) конструктивно приближается к аппарату идеального смешения по кислороду. Все остальные допущения при оптимизации процесса приняты по аналогии с математическим моделированием процессов окислительного дегидрирования углеводородов в адиабатических реакторах.

В основу решения задачи оптимизации были положены кинетические уравнения с известными численными значениями констант, дополненные уравнениями теплового и материального балансов при соответствующих ограничениях: $715 < T(\text{K}) < 740$; $\tau < 1.4$ с. Оптимум работы реактора соответствует времени контакта 1 с, при котором достигается выход адипонитрила 10.7 % при селективности его образования 37 %. Входное значение концентрации кислорода в этом случае составляет 4.97 кПа при мольном отношении кислород : циклогексан, равном 1.2 : 1.

Перспектива усовершенствования реакционного аппарата связана в настоящее время с разработкой технологии одновременной переработки циклогексана, циклогексана и циклогексанола. Приведенные примеры конструирования реакторов демонстрируют возможности кинетического подхода к системе реактор–катализатор–реакционная среда.

Результаты математического моделирования получения *o*-крезола алкилированием фенола в псевдооживленном слое катализатора приведено в [42]. В стадии развития находится разработка катализатора блочного типа для процесса дожига монооксида углерода. Замена известных фильтров очистки выхлопных газов автомобилей на медьсодержащие композиции позволит в дальнейшем избежать необходимости использовать для этой цели благородные металлы.

Глава 7

Кинетические аспекты дезактивации катализаторов в ходе реакции и при длительной эксплуатации

Прежде всего, необходимо различать процессы обратимой дезактивации и старения контактов.

При обратимой дезактивации наблюдается заметное снижение активности в течение относительно короткого времени, именуемого циклом реакции. В ходе этого цикла в процессе обычной регенерации активность возвращается к первоначальному значению.

При старении, которое происходит в течение астрономического времени, активность снижается чрезвычайно медленно, так что в ходе реакционного цикла его влиянием можно пренебречь. Старение промышленных контактов обычно происходит за 1–2 года, а затем требуется их замена или реактивация [48].

Известные модели учитывают функцию дезактивации в полуэмпирической форме без детального обоснования. Учет старения позволяет изыскать пути плавного изменения режимных параметров в течение длительного времени для поддержания заданной производительности и выхода целевых продуктов. В ряде случаев возможно варьирование в ходе работы каталитического реактора нагрузки по сырью, температуры, степени разбавления реагентов водяным паром и т. п. [49, 50].

В настоящем разделе мы рассмотрим лишь возможность анализа научно-обоснованной динамики процесса, учитывающей дезактивацию исходя из формы кинетического описания реакции в стационарных условиях. Рассмотрим такую возможность на примере простейших случаев кинетики нулевого и первого порядков.

Уравнение нулевого порядка:

$$-dc/d\tau = kc^0. \quad (24)$$

Вторая производная концентрации имеет физический смысл торможения реакции, что математически выражается второй производной концентрации по времени:

$$-d^2c/d\tau^2 = dk/d\tau, \quad (25)$$

т. е. функция дезактивации сводится к скорости уменьшения константы скорости определяющей стадии гетерогенного процесса.

Уравнение первого порядка:

$$-dc/d\tau = kc. \quad (26)$$

Вторая производная концентрации в этом случае равна

$$-d^2c/d\tau^2 = cdk/d\tau + kdc/d\tau. \quad (27)$$

Подставив вместо $dc/d\tau$ его значение ($-kc$), получим:

$$-d^2c/d\tau^2 = dk/d\tau - k^2c, \quad (28)$$

$$-d^2c/d\tau^2 = c(dk/d\tau - k^2).$$

Скорость дезактивации является здесь уже функцией двух переменных:

$$-d^2c/d\tau^2 = f(c, k). \quad (29)$$

То есть, замедление реакции в общем случае, по мере расходования во времени субстрата, происходит за счет изменения концентрации и константы скорости. Из приведенного анализа видно, что составляющая, учитывающая дезактивацию, всегда содержит $dk/d\tau$. Таким образом, независимо от формы кинетического уравнения, функция дезактивации сводится к изменению во времени константы скорости определяющей стадии маршрута.

Продифференцировав (26) по времени, получим уравнение

$$dc/d\tau = (dk_0/d\tau)e^{-E/RT} + (de^{-E/RT}/d\tau)k_0, \quad (30)$$

численный анализ которого позволяет в первом приближении исключить первое слагаемое, так как оно, как минимум, на три порядка ниже второго, изменяющегося по экспоненциальному закону:

$$dk/d\tau = k_0 de^{-E/RT}/d\tau, \quad (31)$$

откуда текущее значение константы

$$k = k_0 \int (de^{-E/RT}/d\tau) d\tau. \quad (32)$$

Проще говоря, можно использовать текущее значение энергии активации

$$E = \int (dE/d\tau) d\tau \quad (33)$$

в уравнении Аррениуса (1).

В работе [50] показана возможность учета старения контакта при длительной эксплуатации, которая подтверждена испытаниями в заводских условиях в соответствии с изобретением [49] в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен на катализаторе ИМ-2204.

Вопросы, связанные с регенерацией и реактивацией катализаторов, изучались в работах [48, 51], в соответствии с предложенными изобретениями. В частности, электрохимическая реактивация, связанная с применением анолита на базе микропримеси NH_4Cl , использовалась для реактивации катализатора $\text{Ni-V-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, старение которого ускорили имитационным методом в жестких условиях. Отметим также, что использование указанного метода электролитической активации и реактивации с применением анолита не ограничивается его использованием только в рамках алюмооксидных систем, но распространяется и на высококремнеземные цеолиты. В этих случаях при значительном ускорении процессов обмена и пропитки значительно сокращается концентрация в сточных водах иона NH_4^+ [52].

Заключение о научных основах синтеза гетерогенных катализаторов

С кинетических позиций рассмотрена возможность использования в практике синтеза гетерогенных нанесенных катализаторов методов предварительной электролитической активации носителей, а также нанесения ингредиентов сложной композиции по ее бинарным разрезам.

Метод электролитической активации, базирующийся на минерализации поверхности носителей модифицирующими растворами электролитов, в частности, анолита, является относительно новым направлением в синтезе и эксплуатации нанесенных оксидных многокомпонентных катализаторов. О перспективности этого метода свидетельствует фазовый состав нанесенных оксидных $\text{Me-V-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов сорбционного типа, обеспечивающих их наноструктуру. От характера пропитки и адсорбционной способности активных компонентов зависит формирование макроскопического профиля их распределения по радиусу зерна. Этот профиль позволяет достаточно надежно прогнозировать на качественном уровне поведение многокомпонентной композиции в зависимости от условий ее синтеза и эксплуатации системы. Разработанный метод активации носителя и реактивации

отработанного катализатора основан на модифицировании поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ электроактивированным водным раствором, содержащим стандартную микропримесь вещества, имеющего химическое сродство с ингредиентами пропиточного раствора. Этот метод также находит применение в процессе катионного обмена высококремнеземных цеолитов [52], используемых в качестве катализаторов крекинга и алкилирования. При этом существенно возрастает интенсивность обмена и повышаются экологические характеристики процесса. Нами в различных реакциях показано, что активация и реактивация также влияют на профиль макроскопического распределения активных компонентов в грануле за счет адсорбционного и минерализационного эффектов воздействия на поверхность носителя. Установлена аналогия в принципе воздействия растворов HCl и NH_4OH с соответствующими растворами анолита (pH 2.5) и католита (pH 11.5), полученными электролизом раствора бидистиллированной воды, содержащего стандартную микропримесь NH_4Cl , на профиль распределения активных компонентов и каталитические свойства $\text{Me-V-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов в окислительных реакциях дегидрирования и аммонолиза. Разработанный на этой основе $\text{Me-V-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор является универсальным и эффективным для процессов получения основных мономеров синтетического каучука (дивинила, изопрена и стирола) окислительным дегидрированием *n*-бутана, *n*-бутиленов, изопентана, изоамиленов и этилбензола. Выход и селективность по диену в процессах дегидрирования парафиновых углеводородов достигает 28–30 и 60–65% соответственно, а выход стирола 56–60% при селективности ~90%.

В тех же позициях при разработке синтеза предложен $\text{Sn-V-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор для процесса получения адипонитрила окислительным аммонолизом циклогексанона, обеспечивающий выход и селективность по целевому продукту 10–11 и 35–40% соответственно.

Все рассмотренные нами реакции окислительного дегидрирования, окислительного аммонолиза, алкилирования и окисления являются в кинетическом отношении сложными многомаршрутными процессами со спецификой детального механизма. Изучение их кинетических закономерностей позволило сформулировать ряд принципиальных общих подходов к синтезу подобного рода катализаторов. Прежде всего, нам удалось принципиально взглянуть на синтез многокомпонентного катализатора как на кинетическую проблему технологического процесса. Существенное влияние на саморегенерирующие и селективные свойства контактов оказывает, наряду с реакционной средой, профиль распределения активных компонентов в грануле и, как следствие,

стадии миграции реагентов вдоль линейной координаты зерна. Для окислительных процессов таким реагентом является кислород, а для алкилирования и гидрирования, в частности, водород, регулирующий и поддерживающий заданную степень восстановления металлов.

Специфика реакции окислительного дегидрирования этилбензола, связанная с иницирующим влиянием коксовых отложений, исключает обнаруженное в других окислительных процессах влияние макроскопического профиля на активность и избирательность контакта. Показана также особая регенерирующая роль водяного пара, проявляющаяся в высокотемпературных процессах каталитического дегидрирования углеводородов в условиях дефицита кислорода в неподвижном слое контакта, что имеет значение для трактовки механизма реакции и отражается на структуре кинетической модели.

Кинетические особенности окислительного аммонолиза ароматических углеводородов подробно изложены в [53]. В большинстве описанных случаев в качестве носителя используется оксид алюминия, а активными компонентами служат оксиды ванадия, сурьмы (молибдена), висмута (никеля, кобальта, олова).

Особое место среди рассмотренных нами реакций занимает традиционная тестовая реакция окисления монооксида углерода, исследованная с позиций конструирования композиции с учетом кинетики. Регулирование макроскопических характеристик здесь не удалось осуществить с применением принципов, изложенных для катализаторов сорбционного типа, поскольку один из оксидов марганца, входящий в структуру $\text{Cu-Cr-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, на стадии пропитки прочно не сорбировался. В этом случае эффективным оказалось дробное нанесение активных компонентов по бинарным разрезам тройной композиции, что позволило исключить нежелательное сочетание в кластере оксидов хрома и марганца.

При моделировании и оптимизации каталитических процессов мы учитывали глубокую связь, заложенную в принципах усовершенствования конструкций катализаторов и реакторов. Эта связь обосновала единый подход, учитывающий механизм и кинетику процесса, что получило дальнейшее развитие в работах [54–56].

Таким образом, кинетические, каталитические и технологические аспекты диалектически увязываются в едином комплексном исследовании процессов, составляя научную основу разработки всех предложенных изобретений (в частности, [38, 48, 57]).

Глава 8

Феноменологические аспекты индукции, инициирования и катализа

В последнее время, в связи с возросшим интересом [1, 2, 53–63] в области различного рода сопряжений, инициирования каталитических процессов, в частности, с использованием критических технологий (мембранные процессы, нанотехнологии и т. д.), возникла необходимость уточнить некоторые кинетические и динамические определения, которыми пользуются исследователи при обсуждении полученных результатов изучения гетерогенно-каталитических реакций.

Известно, что, согласно классическому определению, катализатор не сдвигает химическое равновесие, а лишь ускоряет достижение термодинамически возможной реакции. Введение в систему мембраны или сопряженного процесса (энергетическая или химическая индукция) переводит объект исследования катализатора в область изучения **каталитической системы**, или **автокатализаторов**. Автокатализаторы — это каталитические системы, сочетающие катализаторы и индукторы. Они могут возникать и в самом процессе, формируясь под влиянием реакционной среды.

Каталитическая система включает в общем случае элементы реакционной среды и дополнительные технологические элементы, которыми могут быть мембрана или реакционный аппарат. Каталитический или мембранный реактор могут быть частными случаями каталитической системы, к которой уже неприменимы классические определения катализа. К катализу в классическом понимании применимы элементарные стадии, подчиняющиеся принципу микроскопического равновесия [2]. Это означает, что несмотря на наличие в стадийной схеме гетерогенного каталитического механизма неравновесных стадий, наряду с равновесными этапами, в целом на дифференциальном уровне

систему моделируют в кинетическом отношении как равновесную, используя уравнения детального равновесия. В реальности, когда катализатор соприкасается с реакционной средой, система не гарантирована от возникновения внутренних индукторов или инициаторов, приводящих к динамическим явлениям, которые создают нестационарность, но по внешним признакам поведения система может быть описана псевдостационарной кинетической моделью. Фактически мы сталкиваемся в данном случае с неравновесными явлениями в катализе, которые ранее интерпретировались как автокатализ, нелинейный механизм, тоннельные эффекты, сопряженные или инициированные химические реакции, радикальные цепные процессы и т. д.

На протяжении десятилетий формировалась феноменология предмета каталитической динамики, причем разными исследователями одни и те же эффекты назывались различными терминами. Именно поэтому сегодня как никогда назрела необходимость выработать единый язык описания синергетических эффектов в катализе.

В этой связи при интерпретации полученных результатов следует говорить об исследовании *не катализатора, а каталитической системы в целом*.

При ферментативном катализе мы постоянно встречаемся с подобного рода явлениями синергизма. Специальный раздел в науке о катализе посвящен биомиметике, рассматривающей катализ с позиций природных явлений. Ферментативный катализ сам по себе уже предполагает наличие каталитической системы, а не классического катализатора. Поэтому долгое время попытки обобщить исследования в области гетерогенного и ферментативного катализа оканчивались неудачей [64, 65]. А энзимы были зачислены в круг катализаторов специфического действия. На самом-то деле именно в природном катализе уже имеет место комбинация собственно катализа с перечисленными выше явлениями химического, энергетического или мембранного сопряжения.

Во многом дискуссия, обозначившаяся в связи с публикацией О. В. Крылова «Конец науки?» [66], обязана именно тому обстоятельству, что феноменология предмета катализа в значительной степени устарела, и требуется ревизия ряда определений. На многие вопросы можно будет с легкостью ответить, если четко отделить понятие катализатор от понятия каталитическая система. При этом при моделировании механизма каталитического действия вовсе не обязательно разделять функции ускорения за счет классического вклада катализатора и работы сопряженной с основной реакцией технологической системы.

Если же в процессе развития инструментальных возможностей *in situ* в арсенале исследователей появятся новые спектральные кинетические методы, то и эту проблему можно будет успешно решить на количественном уровне.

Углубление наших знаний о синергизме природных явлений, проявляемых при комбинации классически определяемого катализа с различного рода сопряжением и инициированием (химическими и энергетическими) существенно проливает свет на происхождение жизни. И, наоборот, от степени проникновения в тайну возникновения жизни во многом зависит наша способность находить новые технологии, основанные на биомиметике, сочетающей различные приемы ускорения процессов и регулирования избирательности катализаторов.

По мнению Э. М. Галимова [67], в основе биологической эволюции лежит механизм ограничения свободы, определяющий путь от неорганических соединений к человеку разумному и ведущий нас к концу всего живого. Подобного рода рассуждения вполне логичны до определенного момента, называемого точкой бифуркации. А заблуждение сродни метафизическому выводу Клаузиуса о неизбежности тепловой смерти Вселенной. Только в последнем случае логика базировалась на втором начале классической термодинамики — науки, ограниченной известными постулатами. В нашем же случае речь идет о биохимической эволюции, которая также рассматривается абстрактно в отрыве от воздействия извне как закрытая система. На самом деле закрытых систем в абсолютном понимании не существует, как и абсолютно пустого пространства и абсолютного отсутствия движения в пространстве.

Основная же идея автора, вполне справедливая на наш взгляд, заключается в том, что прекрасной парой сопряженных реакций в живых организмах, ведущей к синергизму (самоорганизации системы), является, с одной стороны, гидролиз аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), который идет с поглощением воды, а с другой — сборка полимерных биомолекул, которая идет с выделением молекулы воды. Замечательно, что образование всех биологически важных полимеров из своих мономерных звеньев (аминокислот, нуклеотидов или моносахаридов) сопровождается выделением воды. Таким образом, при сопряжении или инициировании протекают две реакции — индуцирующая и основная.

В первой реакции энтропия возрастает, во второй снижается, то есть возрастает упорядочение. Искать нужно такую пару реакций, которая была бы достаточно универсальной, выполняя ключевую роль в

современных биосистемах, что могло бы указывать на ее присутствие при зарождении жизни. В [67], в частности, АТФ предложено называть ключевым предбиологическим соединением. Реакция гидролиза АТФ идет с большим выделением энергии: любую другую реакцию, сопряженную с ней, она с запасом обеспечит энергией. Второе свойство индуцирующей реакции состоит в том, что она идет с повышением энтропии, и поэтому основная реакция может идти с понижением энтропии. И третье, главнейшее ее качество — она связана с общим участником реакции, например, с водой. Система отбирает воду, которую выделяют собирающиеся в цепочки аминокислоты или нуклеотиды. Для того чтобы упорядочение было неизбежным, эти реакции должны носить формально линейный и стационарный характер. Такие выводы основаны на теории неравновесной термодинамики, разработанной Ильей Пригожиным [60]. Линейность механизма внешне характеризуется результатом, пропорциональным воздействию: в химических опытах, в которых с добавлением реагента соответственно увеличивается скорость реакции. Признаком нелинейности механизма процесса, например, является выпадение осадка при избытке реагента. Другой пример нелинейных процессов — топахимические или цепные реакции.

Стационарное состояние характеризуется двумя качествами: во-первых, стационарная система устойчива, то есть при отклонении она стремится вернуться обратно, во-вторых, производство энтропии принимает минимальное значение [61–74]. Для поддержания стационарного состояния в систему необходимо постоянно направлять энергию. Гидролиз АТФ замечателен именно высоким энергетическим выходом. В приведенных выше сопряженных реакциях (гидролиз АТФ и сборка полимера) условия стационарности и линейности выполнялись. В результате возникла маленькая молекулярная машина, непрерывно рождающая упорядочение. Суть упорядочения состоит в ограничении свободы. Беспорядок, хаос — это полная свобода, а порядок — ограничение свободы.

Развитие феноменологии каталитического синергизма выходит за пределы конкретного предмета, развивая наши представления о происхождении жизни. В биомиметике отмечалось, что гетерогенные катализаторы «учатся» у природных катализаторов (ферментов, или энзимов) самоорганизующей способности.

Организация в природе происходила в процессе эволюции. Законы развития жизни неизменны, только в начале развитие жизни было далеко не самым эффективным. Необходимо, чтобы катализатор обе-

спечивал высокую скорость протекания реакций, внешне сохраняя условия линейности и стационарности.

Катализ во всем его многообразии, как в нефтехимии, так и в биологии, является ключом для объяснения перехода от неживой природы к живой, что само по себе выходит за рамки настоящей монографии, позволяя осознать происхождение жизни, поскольку механизм каталитического процесса включает в себя функцию воспроизведения активных центров.

В природе аминокислотные последовательности обладают селективными каталитическими свойствами. Благодаря им упорядочение в мире органических соединений могло продвинуться гораздо дальше, чем при возникновении сопряженных процессов в неорганическом мире. Однако цепочки аминокислот не могли сами себя воспроизводить и размножаться. Поэтому любое достижение упорядочения без каталитической системы было обречено на деградацию. Логика эволюции упорядочения привела к естественному разрешению этого псевдопарадокса: для того чтобы эволюция двинулась дальше, аминокислотные последовательности должны были воспроизводиться опосредованно через нуклеотидные структуры. Для этого должно было установиться соответствие между данной аминокислотой и представляющим ее в мире нуклеотидов определенным набором нуклеиновых оснований. Это соответствие, найденное в ходе эволюции упорядочения, известно как генетический код, обнаруженный методом проб и ошибок, пока не получилось то, что полезно и что устойчиво. С появлением генетического кода завершился этап предбиологической эволюции и начался собственно этап эволюции жизни. Таким образом, с одной стороны, действует природный закон, такой же, как второй закон термодинамики,— закон разупорядочения. А с другой, есть закон непрерывного упорядочения в ловушке устойчивости. Эти два закона связаны, они сопряжены. В основе эволюции жизни лежат стационарные, линейные, а также итеративные, повторяющиеся системы. По мнению автора [67], если итеративная система линейна, она может жить бесконечно. Но если она содержит нелинейность, то имеет конец. При этом автор полагает, что в нелинейной системе любое возникающее отклонение начинается с каждым повтором увеличиваться. И через какое-то количество итераций начнутся такие отклонения, что они будут сравнимы с сигналом. Эта непохожесть и есть потеря идентичности, это конец. Казалось бы, нам нечего опасаться, у нас-то все линейно и так далее. Но идеальных линейных систем не бывает. И эта нелинейность, в конце концов, себя проявит.

Именно здесь и проявляется софизм в логике автора. Воспроизводимость системы связана с подпиткой энергией извне, как мы об этом упоминали в начале статьи. С другой стороны, в этой концепции проявляется фетишизм линейности в природе.

Работы А. С. Спирина [72, 74] и А. А. Хасина [73] свидетельствуют в пользу оптимистического отношения к перспективе возникновения и продолжения жизни, в соответствии со взглядами А. И. Опарина [75, 68–71]. При этом не следует забывать, что речь идет о достаточно длительном астрономическом времени, в течение которого возможна эволюция живых организмов, живой разумной самоорганизующейся материи, и реализуется вероятность проявления упорядочивания (самоорганизации) системы [76, 77].

Таким образом, каталитическая система, включающая собственно катализатор и реакционную среду, имеющую в своем составе индуктор и инициатор, представляет собой ключ к происхождению жизни и ее непрерывной трансформации от неживой системы к живой природе, и т. д.

Процессы хаотизации и самоорганизации всегда сосуществуют в соответствии с общим законом единства и борьбы противоположностей. Именно поэтому конца света в абсолютном понимании этой категории не существует, равно как и конца науке.

В области понимания сути катализа назревает формулировка научного открытия, которое неосознанно длительное время обсуждалось в разных несистематических формах, но до сих пор тормозилось отсутствием единого языка предмета каталитической динамики. Дать такую формулировку возможно, лишь расцепив понятия «катализатор» и «каталитическая система» на две принципиально разные категории предмета. Наличие сопряженных реакций является в общем случае скорее правилом, чем исключением в катализе.

В гетерогенном катализе реакция дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии катализатора и инициатора является удобным объектом для исследования научных основ сопряжения и иницирования. Результаты, полученные нами, изложены в следующей главе.

Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода

Дегидрирование метанола в формальдегид [78–88] является модельной реакцией, с помощью которой удобно изучать эффекты химической индукции и сопряжения [1].

В работах [87, 88] была испытана каталитическая активность модельного образца К-1 и нанесенной системы К-2. Хроматографический анализ проводился в соответствии с разработанной методикой [86].

Каталитическая активность катализатора К-1 без влияния инициаторов была изучена с целью дальнейшего сопоставления показателей процесса с применением иницирующих реагентов реакции. В табл. 12. показано влияние температуры, времени контакта и начальной концентрации метанола на показатели процесса (производительность и селективность) в отсутствие и с применением пероксида водорода.

Производительность катализатора К-1 в рассмотренном температурном интервале при варьировании времени контакта и разбавления метанола азотом была не выше 2.12 г/г·ч, а селективность образования формальдегида не превышала 43 %. Для достижения 50 %-ой степени превращения требовались повышенные начальные концентрации метанола и высокие температуры, что приводило к снижению активности катализатора в течение первых минут реакционного цикла.

Выход формальдегида, селективность процесса и конверсия при 850°С составили, по результатам предварительного изучения реакции, соответственно $V_{\text{CH}_2\text{O}} = 4.16\%$, $S_{\text{CH}_2\text{O}} = 17.7\%$ и $X = 23.5\%$. Выход и селективность при 900°С достигали 21.3 и 42.3 %, соответственно.

Высокая энергоемкость процесса побуждала нас к поиску новых технических решений, в частности, *инициированию пероксидом водорода* каталитического превращения метанола.

С учетом полученных закономерностей механизм дегидрирования метанола на коксующейся поверхности можно представить схемой (рис. 12):

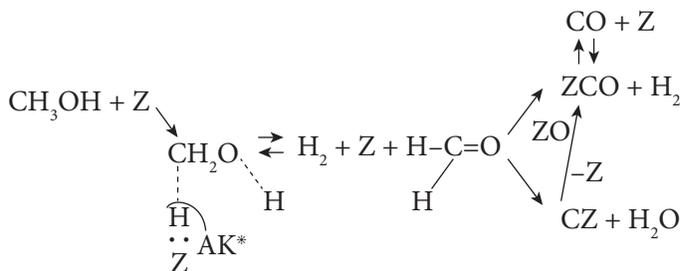


Рис. 12. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающего на коксующейся поверхности

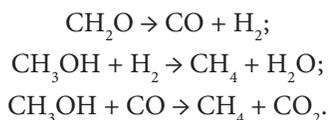
Исследование возможности осуществления инициированной реакции на катализаторе К-1 осуществлялось в температурной области 700–850°С при времени контакта 1.2 с, объемном отношении газообразного метанола к азоту в потоке 1:1. Количество пероксида водорода составляло 1.0% мас. в массе раствора, подаваемого с метанолом. Для сравнения показаны результаты испытания процесса в присутствии воды, количество которой было эквивалентно опыту с пероксидом водорода. С₂-Углеводороды подавались в эквимольных по отношению к метанолу количествах, поскольку введение их в инициирующих количествах на показателях процесса не отразилось.

При введении этилена, несмотря на заметное увеличение выхода формальдегида, через 10 мин накопление кокса приводило к резкому снижению селективности, что требовало последующей регенерации контакта в токе воздуха при 950°С в течение 3 ч. Введение этана оказалось еще менее эффективным, судя по выходу формальдегида в контактном газе.

Начиная с 800°С и выше, вклад деструктивных превращений формальдегида усиливался. При 850°С селективность по сумме оксидов углерода достигала 55% и выше. Выход метана во всех экспериментах при повышенных температурах был практически эквивалентен количеству СО₂. Следует отметить, что при низких температурах, ниже

800°С [88], резко усиливается образование метана и кокса на поверхности катализатора. Степень отложения кокса на поверхности в случае отсутствия инициатора, а также применения этана, этилена, в меньшей мере воды, оказалась высокой. В опыте без применения инициатора при температуре 800°С наблюдалось замедленное установление стационарного режима реакции, выраженное колебанием за первые 20 мин концентрации водорода в контактном газе в пределах $\pm 20\text{--}25\%$ отн. Начиная с 850°С, конверсия достигала среднего уровня в течение первых 20 мин, а с применением пероксида водорода стационарный режим устанавливался в течение 1–2 мин.

Побочные реакции, судя по полученным данным, протекают по маршрутам:



Из табл. 12 следует, что ниже 800°С конверсия резко снижается. Влияние пероксида водорода проявляется заметно, начиная с концентрации 1%.

Исходя из анализа предварительного экспериментального материала, рекомендуемый интервал кинетического исследования составил 820–890°С при времени контакта 0.01–1.0 с.

Основные закономерности влияния пероксида водорода на процесс дегидрирования метанола изучались в интервале варьирования температуры 800–950°С. Начальные концентрации метанола (C_0), достигаемые разбавлением в токе азота, составляли 8.6–58.7 кПа. Время контакта $\tau = 0.1\text{--}4.7$ с. Поскольку в реальных условиях при высоких степенях превращения метанола в адиабатических реакторах возникает градиент температуры, $\Delta T \sim 20^\circ$, для управления процессом с помощью математической модели необходимо знать профиль распределения температуры по слою катализатора.

Любая математическая модель, используемая при оптимизации, должна включать набор кинетических уравнений, уравнений материального и теплового балансов. В этой связи нами были детально изучены кинетические закономерности реакции, инициируемой пероксидом водорода, и предложена кинетическая модель процесса. Массив экспериментальных данных был получен первоначально для области низких конверсий на слое катализатора, длиной в 1 см (загрузка 3 см³), а затем были проведены дополнительные эксперименты в области конверсий до 30–50%.

Таблица 12. Влияние температуры, времени контакта, концентрации пероксида водорода и начальной концентрации метанола на показатели процесса (катализатор К-1)

Опыт	$T, ^\circ\text{C}$	C_0	τ, c	X	S_1	S_2	Примечания
1	800	45.3	4.7	17.3	39.7	60.3	0.5% H_2O_2
2	780	45.3	1.2	8.2	67.0	33.0	1.0% H_2O_2
3	750	47.8	2.4	1.1	0.0	100.0	без H_2O_2 , метан образуется, нестабильно
4	850	31.5	1.4	21.6	28.6	71.4*	0.5% H_2O_2
5	650	58.7	2.2	0.58	78.4	21.6**	2.0% H_2O_2
6	840	8.6	1.9	53.1	13.1	86.9	0.2% H_2O_2
7	820	45.4	2.5	17.3	39.7	60.9	1.0% H_2O_2
8	890	8.57	1.9	67.1	9.1	90.9*	без H_2O_2 , метан образуется
9	800	58.7	2.2	12.0	99.0	1.0***	1.5% H_2O_2
10	715	54.5	2.4	0.5	100.0	0.0	1.0% H_2O_2
11	750	8.57	1.9	3.7	94.6	5.4	0.5% H_2O_2
12	950	45.3	0.5	65.1	72.7	27.3	без H_2O_2
13	1000	45.3	0.5	80.2	77.8	22.2	без H_2O_2
14	850	45.3	0.5	75.5	80.4	19.6	1.0% H_2O_2
15	900	45.3	0.5	79.3	94.6	5.4	1.0% H_2O_2
16	850	45.3	0.1	30.2	98.0	2.0	1.0% H_2O_2
17	820	45.3	0.1	23.4	96.4	3.6	1.0% H_2O_2

* в это значение входит метан, до 3% отн.

** в это значение входит CO_2 до 3% отн.

*** диоксид углерода

Вторая суммарная селективность в данном случае включает CO , CO_2 и CH_4 .

Опыты проводились в температурном интервале 800–900°С при времени контакта 0.01–0.1 с.

В табл. 13 (основной массив экспериментальных данных) показано влияние 1% H_2O_2 в метаноле при разных температурах и принципиально решена обратная кинетическая задача поиска констант. Для наглядности приведены опыты вне этого интервала, где механизм реакции нарушается в силу указанных выше причин.

Таблица 13. Кинетический эксперимент (анализ чувствительного температурного интервала иницирования реакции). Катализатор К-1 (3 см^3)

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$	τ, c	%				
			X	S_1	S_2	S_3	S_4
1	2	3	4	5	6	7	8
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7	8
820	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0
	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0
850	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5
	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0
880	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8
	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5

1 – формальдегид, 2 – CO, 3 – CH₄, 4 – CO₂.

Рассмотрим механизм основных превращений в системе:



Графически этот механизм отображен на рис. 13, из которого разностью числа ребер и независимых ключевых вершин определяются два итоговых цикла: $4 - (3 - 1) = 2$.

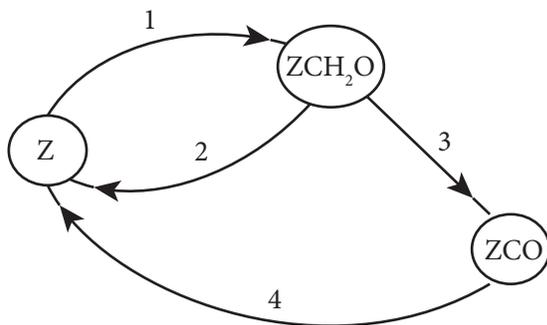


Рис. 13. Двухмаршрутный граф дегидрирования метанола

В случае образования метана добавляется вершина и два ребра в графе механизма (рис. 14).

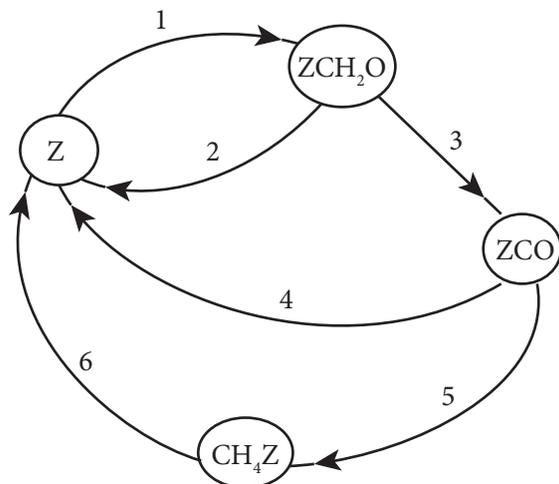


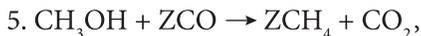
Рис. 14. Трехмаршрутный базисный граф механизма превращения метанола

Согласно правилу Гориути [59, 80], из стадийной схемы также следует $4 - 3 + 1 = 2$ итоговых стехиометрических маршрута, определяемых разностью чисел стадий и интермедиатов на поверхности катализатора плюс одно условие стационарности, выраженное балансом концентраций поверхностных промежуточных веществ, сумма долей которых равна 1.

При наличии ощутимого количества метана в контактном газе имеет место протекание третьего маршрута:



В этом случае имеют место дополнительные стадии:



а в графе (см. рис. 14) добавляются два ребра и одна вершина, связанные с протеканием адсорбции на поверхности метана: $6 - (4 - 1) = 3$ цикла графа или 3 соответствующих итоговых стехиометрических маршрута. В стадийной схеме, соответственно, добавляется две стадии и одно промежуточное поверхностное соединение CH_4Z .

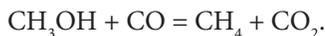
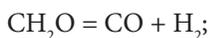
При отсутствии в системе метана задача облегчается и сводится практически к слежению за концентрациями двух веществ-участников реакции. Практически в этом случае достаточно хроматографии с определением количеств СО и водорода. А концентрация формальдегида в этом случае служит контрольным параметром для оценки точности анализа. В итоге задачу можно свести к определению газового состава исходя из идентификации продуктов в конденсате. При этом, зная концентрации метанола и формальдегида, рассчитывают концентрации водорода.

Полная стадийная схема механизма реакции в наиболее общем случае для наглядного обсуждения кинетики приведена ниже (табл. 14).

Таблица 14. Стадийная схема механизма превращения метанола

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1	0	0
2. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$	1	–	0
3. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZCO} + \text{H}_2$	0	1	0
4. $\text{ZCO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Z}$	0	1	–1
5. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZCO}_2 \rightarrow \text{ZCH}_4 + \text{CO}_2$	0	0	1
6. $\text{ZCH}_4 \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_4$	0	0	1

Стехиометрический базис итоговых (линейно независимых) маршрутов, в соответствии со стадийной схемой, запишется следующим образом:



Решение кинетических уравнений для двухмаршрутной модели при выбранных медленных стадиях приводит к уравнениям типа Ленгмюра [80–82]:

$$w = k_1^* C / (1 + bC_1), \quad (34)$$

$$w_{\text{CO}} = k_2^* C_1 / (1 + bC_1), \quad (35)$$

где w , w_{CO} – скорости превращения метанола и образования монооксида углерода; k_i^* – кажущиеся константы скорости, представляющие со-

бой комбинацию констант скоростей элементарных стадий стадийной схемы; b – адсорбционный коэффициент формальдегида; C , C_1 – концентрации метанола и формальдегида.

Следует отметить, что кинетические уравнения записаны в предположении протекания реакции в стационарной кинетической области.

Исходя из кинетических данных (при исключении третьего маршрута) при малых степенях заполнения поверхности задача сводится к решению системы кинетических уравнений превращения метанола и образования СО первого порядка по метанолу и формальдегиду:

$$w = k_1^* C, \quad (36)$$

$$w_{\text{CO}} = k_2^* C_1. \quad (37)$$

Скорость образования целевого продукта в этом случае описывается уравнением

$$|w_{\text{CH}_2\text{O}} = w - w_{\text{CO}}| = k_1^* C - k_2^* C_1. \quad (38)$$

При умеренных степенях заполнения поверхности, в общем случае имеем:

$$\left| w_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{k_1^* C - k_2^* C_1}{1 + bC_1} \right|. \quad (39)$$

Судя по экспериментальным данным, с увеличением времени контакта в интервале температур 750–900°С проявляются деструктивные превращения формальдегида и исходного метанола.

Решение обратной кинетической задачи поиска констант k_1 и b осуществляли методом минимизации среднеквадратичных отклонений скорости между расчетными и экспериментальными значениями в рассмотренном интервале варьирования параметров, в котором проявляется иницирующий эффект. Для наглядности приведены опыты вне этого интервала, где механизм реакции нарушается в силу указанных выше причин.

Для первого маршрута:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/моль},$$

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}.$$

Для второго маршрута:

$$E_2 = 141.3 \text{ кДж/моль},$$

$$k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}.$$

В промежутке 800–820°С энергия активации в первом маршруте значительно выше: 675.3 кДж/моль. В том же интервале энергетический барьер образования во втором маршруте монооксида углерода также не менее 323 кДж/моль. Однако процесс деструкции формальдегида протекает в этом интервале легче. Кроме того, судя по данным анализа, наблюдается большой выход метана, а катализатор коксуеться, несмотря на наличие в реакционной зоне пероксида водорода. Это свидетельствует об отсутствии образования иницирующих радикалов HO₂• при температурах ниже активации молекулы пероксида водорода. В то же время следует отметить, что выше 880°С энергия активации основного маршрута образования формальдегида составляет 60 кДж/моль. Такое низкое значение вполне очевидно может быть объяснимо переходом реакции в диффузионную область и протеканием при повышенной температуре смешанного гомогенно-гетерогенного цепного механизма. При анализе второго маршрута реакции образования СО также наблюдается энергия активации 260 кДж/моль, в то время как в рабочем интервале 820–880°С ее значение составляет 141.3 кДж/моль. Фактор соударений во втором маршруте в рабочем интервале исследования кинетических закономерностей составляет

$$k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1},$$

что на два порядка ниже по сравнению с маршрутом образования формальдегида.

Скорость накопления формальдегида равна разности между скоростями его образования и разрушения в ходе последовательного стадийного процесса:

$$w = w_1 - w_2, \quad (40)$$

$$w_1 = k_1 P / (1 + b P_1), \quad (41)$$

$$w_2 = k_2 P_1 / (1 + b P_1), \quad (42)$$

где P и P_1 – стационарные парциальные давления метанола и формальдегида в реакционной зоне.

Кинетическая модель, представленная в первом приближении указанными маршрутами, подтверждается также и анализом селективности образования формальдегида:

$$S_1 = w/w_1 = 1 - K_2 P_1 / K_1 P = 1 - b^* P_1 / P. \quad (43)$$

Скорость по первому маршруту численно равна суммарной скорости превращения метанола (без вычета из нее количества образо-

вавшегося СО). Скорость по второму маршруту — это скорость образования монооксида углерода. Численный сопоставительный анализ коэффициента b , полученного решением обратной кинетической задачи поиска констант, и b^* в уравнении селективности, показывает близость их значений. Так, при решении кинетической задачи $b = 0.053$, а из соотношения предэкспоненциальных множителей в маршрутах реакции

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кам})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1},$$

$$k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кам})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1},$$

$k_{02}/k_{01} = 0.021$. Отсюда можно сделать вывод, что адсорбционный коэффициент, входящий в ленгмюровское выражение скорости, пропорционален соотношению констант второго и первого маршрутов. В области, где выход метана и диоксида углерода становится незаметным, селективность по монооксиду углерода $S_2 = b^* C_1 / C$ прямо пропорциональна соотношению парциальных давлений формальдегида и метанола в реакционной зоне. Сопоставление наблюдаемых (w_i) и вычисленных ($*w_i$) значений с помощью модели значений скорости в представленных опытах показало, что расхождение в среднеквадратичных отклонениях в отдельных опытах не превышает 10–20% отн.

Значение эффективного адсорбционного коэффициента удерживания формальдегида на поверхности катализатора, в соответствии с расчетом, составило при усреднении статистических данных во всей области исследованных температур $b = 0.053$. Это значение прямо пропорционально адсорбционному фактору k_2/k_1 , численный контроль которого, в соответствии с предложенной нами кинетической моделью, приведен в табл. 15.

Таблица 15. Кинетический анализ значения адсорбционного фактора в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	k_2/k_1	$S_2, \%$	P_1/P
800	1.185	5.0	0.042
		12.5	0.217
820	0.575	16.0	0.278
		20.0	0.348
		18.5	0.348
850	0.531	22.4	0.422
		25.0	0.471
		26.6	0.543
880	0.491	28.3	0.578
		30.4	0.620
		34.0	0.485
900	0.702		

Как видно из табл. 15, при повышении температуры процесса в пределах от 800 до 900°С при монотонном повышении конверсии метанола селективность и производительность по формальдегиду проходят через максимум, соответственно при 850 и 880°С.

При решении задачи оптимизации селективность является более существенным фактором, влияющем на технико-экономические показатели процесса, в связи с чем нами рекомендуется температура в области 830–860°С.

Интересно отметить, что при сопоставлении инициированного дегидрирования с обычным процессом, подобного рода максимум по селективности обнаруживается при более низкой температуре (820°С), однако значение селективности и производительности достигается со значительно худшими показателями активности. В оптимальных условиях для каждого случая имеет место селективность, соответственно, 82 % против 65.2 % в отсутствие пероксида водорода.

В табл. 16 показано влияние на процесс концентрации H_2O_2 в метаноле при 850°С.

Таблица 16. Влияние концентрации пероксида водорода на показатели процесса при 850°С, времени контакта 0.1 с, парциальном давлении метанола 50 кПа

H_2O_2 , %	X , %	S_r , %	Производительность катализатора Ω CH_2O , г/г кат·ч
0.5	31.2	79.5	8.6
1.0	33.5	82.0	9.5
1.5	34.0	80.3	9.4
2.0	33.5	79.0	9.2

Оптимальной концентрацией, как показали результаты эксперимента, является концентрация 1%. Отметим, что опыты проводили при равных концентрациях воды в системе, искусственно добавляя воду в раствор 30%-го формалина в необходимом для сохранения постоянными прочих режимных параметров количестве. Время контакта при необходимости компенсировалось соответствующими изменениями линейной скорости потока азота.

Существенным в управлении процесса является разбавление метанола азотом. На рис. 15 приведены результаты изучения влияния концентрации метанола на входе в систему в пределах от 30 до 55 кПа.

При монотонном повышении конверсии при этом обнаружен оптимум при разбавлении метанола азотом 1:1. На рис. 15 прослеживается выраженный максимум по производительности и селективности при парциальном давлении метанола на входе в реактор $P_0 = 50$ кПа.

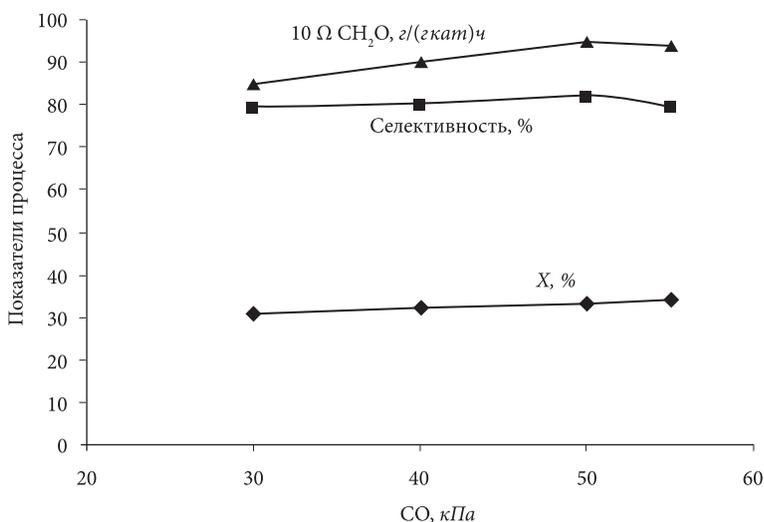


Рис. 15. Влияние начальной концентрации метанола на процесс его дегидрирования в формальдегид при 850°С, 0.1 с, 1% H₂O₂

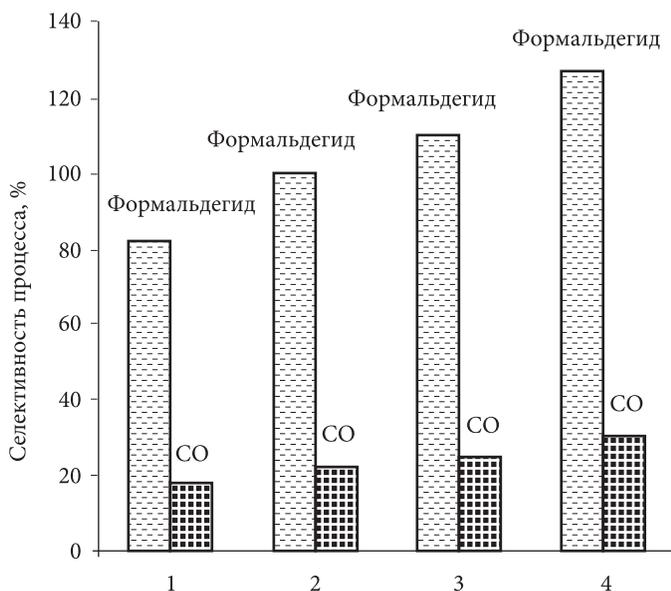
Более сильное влияние на процесс оказывает время контакта. В табл. 17 приведены результаты изучения времени контакта в пределах 0.1–1.0 с при разных температурах.

Таблица 17. Влияние времени контакта на показатели процесса при разных температурах, начальное парциальное давление метанола 50 кПа, 1% H₂O₂

T, °С	τ, с	X, %	S ₁ , %	Производительность катализатора Ω CH ₂ O, г/г кат-ч
820	0.01	5.0	97.8	1.7
	0.1	25.0	78.0	6.7
	1.0	32.0	68.0	7.5
850	0.01	7.0	87.0	2.1
	0.1	33.5	82.0	9.5
	1.0	50.4	62.5	10.9
880	0.01	10.0	88.0	3.0
	0.1	43.0	75.0	11.2
	1.0	65.0	46.2	10.4

Хотя максимальная селективность наблюдается при более высокой температуре (880°С), достигая значения 88%, однако низкая конверсия не позволяет принять эту температуру оптимальной. Производительность катализатора и селективность процесса в целом позволяют рекомендовать температуру 850°С, при которой производительность катализатора значительно выше (9.5 г/г.ч).

В связи с тем, что побочный маршрут образования монооксида углерода протекает по последовательному механизму, в котором доминирует медленная стадия превращения его из формальдегида, то имело смысл более подробно изучить влияние искусственно вводимых добавок целевого продукта в систему. Эти опыты важны, с нашей точки зрения, и потому, что в реальном процессе возникает задача рециркуляции непрореагировавшего метанола, при которой накопление в реакционной зоне формальдегида усиливается. На рис. 16 проиллюстрированы опыты, где мы попытались проанализировать возможное торможение процесса формальдегидом, которое численно проявилось при кинетическом исследовании, приведенном ранее.



Опыты в соответствии с экспериментом:

1. $P_{01} = 0$ кПа, $P_0 = 50$ кПа;
2. $P_{01} = 5$ кПа, $P_0 = 45$ кПа;
3. $P_{01} = 10$ кПа, $P_0 = 40$ кПа;
4. $P_{01} = 15$ кПа, $P_0 = 35$ кПа.

Рис. 16. Изучение влияния торможения основного процесса формальдегидом

Поскольку введение формальдегида формально увеличивает наблюдаемую селективность, то ее значение контролировалось в соответствии с выражением

$$100\Sigma S_i = [1 + C_{01}/(C_0 - C)]100. \quad (44)$$

Заданное количество формальдегида добавлялось в исходный метанол с расчетом сохранения входной концентрации сырья 50 кПа. При расчете выхода и селективности учитывалось изменение объема реакции в расчете на пропущенный метанол, как и во всех случаях с учетом водорода и, в данном случае, избыточного формальдегида.

Судя по рассчитанным из эксперимента значениям констант скоростей, выбранная кинетическая модель адекватно описывает эксперимент также и в области концентраций формальдегида выше, чем в исходном массиве эксперимента. Как видно из этого эксперимента, введение в реакционную зону дополнительного количества формальдегида приводит к накоплению избыточного количества монооксида углерода за счет разложения формальдегида, что также подтверждает справедливость версии выдвинутого последовательного механизма разложения метанола через формальдегид. Что касается торможения процесса формальдегидом, то оно не проявляется резко в области умеренных, а тем более малых степеней заполнения поверхности формальдегидом. Конверсия метанола (X) меняется незначительно, хотя тенденция к снижению проявляется. Скорость образования СО во втором маршруте реакции (w_2) также меняется незначительно с тенденцией увеличения за счет вводимого дополнительного количества формальдегида. Однако со снижением концентрации азота в системе до 50 кПа и ниже влияние адсорбционного коэффициента формальдегида (b) в уравнении Ленгмюра проявляется более заметно.

Влияние адсорбционных характеристик катализатора на кинетику процесса относительно удерживания формальдегида на поверхности контакта можно оценить путем анализа уравнения Аррениуса с позиции термодинамики [83].

Рассчитаем для температуры 850°С ($T = 1123$ К) энтропию активированного комплекса в маршруте образования формальдегида в соответствии с кинетическим экспериментом, исходя из формулы

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T} - \ln \frac{k_{01}}{k_1}. \quad (45)$$

Для температуры 850°С

$$\Delta H = 93500 \text{ Дж.}$$

Значения констант, полученных решением обратной кинетической задачи:

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1},$$

$$k_1 = 286 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}.$$

Отсюда имеем:

$$\Delta S^* = 83.26 - 18.1 = 65.16 \text{ Дж/град.}$$

В соответствии с термодинамикой, вне каталитического превращения энтропия активированного комплекса составляет 128.16 Дж/град. Таким образом, структура активированного комплекса на 63 Дж/град (почти вдвое) организованнее (энтропия ниже).

Отметим, что изменение энергии Гиббса в ходе реакции в соответствии с табличными данными термодинамики составляет при 850°С

$$\Delta G = -48 \text{ кДж,}$$

в то время как вычисленная по модели энергия активации существенно выше:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/моль.}$$

Это различие связано с наличием теплоты адсорбции веществ-участников реакции, и, в первую очередь, формальдегида, адсорбционный коэффициент (b) которого входит в кинетическое уравнение скорости по первому маршруту:

$$Q = 169 - 48 = 121 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота адсорбции, зависящая от природы каталитической поверхности, существенным образом влияет на коэффициент адсорбции формальдегида, который, как мы указывали ранее, пропорционален соотношению между константами скоростей по маршрутам, а, следовательно, отражается в итоге на селективности процесса в целом.

Главными показателями работы катализатора является его производительность, селективность процесса, время непрерывного реакционного цикла до снижения активности и срок службы [84]. Среди описанных в литературе систем особо отмечаются модификации на основе цинка и натрия. В этой связи нами была предпринята попытка повысить эффективность катализатора К-1. Катализатор К-2 изучался в тех же условиях, что изученный подробно катализатор К-1. Был проведен полный эксперимент в том же интервале варьирования параметров, за исключением дополнительных опытов по изучению торможения реакции формальдегидом. В табл. 18 сопоставлена активность катализаторов К-1 и К-2.

Эффект влияния пероксида водорода проявляется в случае катализатора К-2 более рельефно. Это связано с более высокой активностью и коксуемостью К-2 по сравнению с К-1.

Таблица 18. Сопоставительная активность катализаторов К-1 и К-2 в процессе инициированного дегидрирования метанола в формальдегид: 1 % H_2O_2 , 20–50 кПа CH_3OH , 800–900° С, время контакта 0.01–0.1 с. Объем загруженного в реактор катализатора 3 см^3

$T, ^\circ\text{C}$	$P_0, \text{кПа}$	$\tau, \text{с}$	Конверсия и селективность, %									
			Катализатор К-1					Катализатор К-2				
			X	S_1	S_2	S_3	S_4	X	S_1	S_2	S_3	S_4
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0	11.5	33.0	2.5	64.5	0
820	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8	28.0	85.8	13.5	2.3	2.6
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0	5.7	98.8	1.2	0	0
	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0	28.1	90.2	9.8	0	0
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0	26.7	89.7	10.3	0	0
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0	4.7	98.0	2.0	0	0
850	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0	39.2	89.2	10.8	0	0
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5	8.1	93.5	1.5	2.5	2.5
	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0	36.9	87.5	12.5	0	0
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0	36.0	85.2	14.8	0	0
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0	8.2	97.2	2.8	0	0
880	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1	50.0	76.0	24.0	0	1
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8	12.3	95.6	2.0	1.2	1.2
	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1	48.6	80.1	18.5	0.7	0.7
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0	47.2	79.0	21.0	0	0
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4	11.8	96.5	3.5	0	0.5
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5	44	61.0	34.0	1.6	1.6

Выбор чувствительного интервала проявления индукции практически совпал с интервалом, обнаруженным для исходного образца К-1. Кинетические параметры реакции для второго модифицированного образца при стационарном протекании процесса составили:

для сравнения с первым катализатором:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= 204 \text{ кДж/моль}; & (E_1 &= 169 \text{ кДж/моль}); \\
 k_{01} &= 1.3 \cdot 10^{12} \text{ л(л·кат)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}; & (k_{01} &= 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л(л·кат)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}); \\
 E_2 &= 183 \text{ кДж/моль}; & (E_2 &= 141.3 \text{ кДж/моль}); \\
 k_{02} &= 3.3 \cdot 10^{10} \text{ л(л·кат)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}; & (k_{02} &= 4.4 \cdot 10^8 \text{ л(л·кат)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}).
 \end{aligned}$$

Несмотря на очевидное преимущество в кинетических параметрах, вытекающее из анализа численных значений энергий активаций и частотных факторов соударений по маршрутам целевого и побочного превращений в стационарной области протекания реакции, катализатор К-2 требует дополнительной технологической доработки с целью увеличения длительности реакционного цикла без заметного падения активности.

Стабильность катализатора К-2 невысокая — 10 мин устойчивой работы с последующим резким снижением активности. Поэтому его

дальнейшая разработка должна идти по пути совершенствования технологии синтеза и подбора соответствующего специфического оборудования, обеспечивающего рециклы попеременного ведения процесса в режиме реакции и регенерации.

Макрокинетические особенности протекания процесса в адиабатических реакторах

В адиабатическом реакторе с неподвижным слоем при движении потока сверху вниз неизбежно возникает перепад температуры. Изучение этого градиента экспериментальным путем выявило следующую картину изменения производительности по длине слоя катализатора (рис. 17):

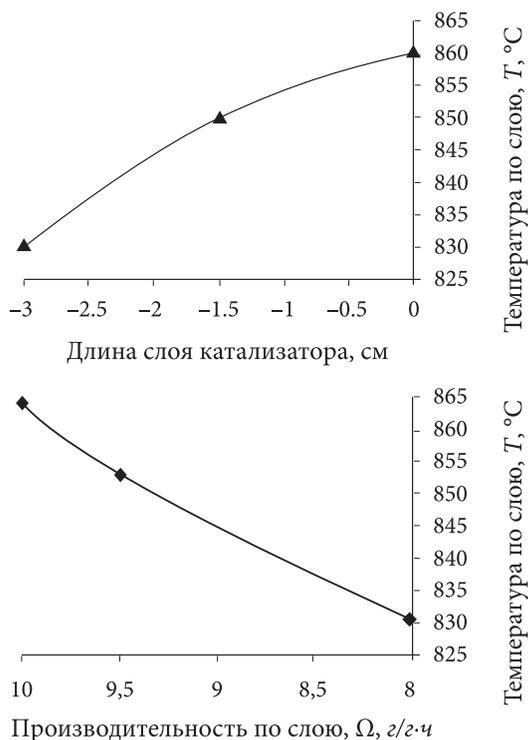


Рис. 17. Профили температуры и производительности по длине слоя катализатора К-1

Выявленное изменение производительности катализаторного слоя необходимо учитывать при оценке реальной эффективности технологической системы. Для более точного решения задачи оптимизации

ции необходимо решить систему уравнений, включающих уравнения кинетики, материально и теплового балансов с учетом теплоемкостей веществ участников реакции.

Попытки проведения длительного эксперимента с катализаторами, модифицированными цинком и рядом других элементов, не привели к положительным результатам. Более активные и селективные контакты быстрее теряют активность, и время их непрерывного цикла работы не превышает 5–10 мин. Это связано с высокой коксуемостью их поверхности. В этой связи цинковый катализатор, рассмотренный нами при испытании каталитической активности, можно рекомендовать только при использовании технологии с двумя аппаратами, включающими циклы попеременной регенерации и реакции. Кинетические эксперименты свидетельствуют о взаимосвязи адсорбционных свойств поверхности с каталитической активностью и стабильностью, характеризуемой длительностью реакционного цикла без заметного падения активности. Время установления стационарной активности, в зависимости от природы катализатора и концентрации пероксида водорода в системе, находится в пределах 2–15 мин. Поэтому в опытах с катализатором К-2, время реакционного цикла которого не превышает для свежего образца 10 мин, для выхода на стационарный режим требуется несколько циклов попеременной смены реакции и регенерации. Далее время реакционного цикла удлиняется, но не превышает 30 мин. При этом необходима регенерация в течение 30 мин. Катализатор К-1 проявил большую устойчивость, работая непрерывно более часа без заметного падения активности. Длительные пробеги этой каталитической системы в присутствии 1 % пероксида водорода в течение 6 ч без регенерации показали его практическую устойчивость к коксованию поверхности. При этом выход и селективность формальдегида меняются в незначительных пределах. Для более тщательного изучения стабильности изученных систем требуется проведение более длительных пробегов в течение 200 ч, а также изучение методом ТПД (термопрограммированной десорбции) адсорбционных свойств поверхности. Микроскопические исследования образцов К-1 после реакционного цикла показывают наличие отложений кокса (рис. 18).

После регенерации в течение 2 ч при 900°С поверхность практически полностью очищается. Продукты уплотнения на поверхности при частичном ее заполнении, на наш взгляд, не влияют на снижение активности, и до определенного момента могут участвовать в процессе катализа. Эти углеродистые уплотнения на поверхности К-2 можно рассматривать как разновидность нанокаталитических систем.

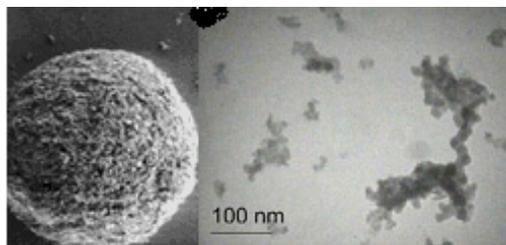


Рис. 18. Кокс на поверхности катализатора К-1 (SiO_2)

При малых степенях заполнения поверхности при длительных пробегах основное кинетическое уравнение описывается простым выражением первого порядка по метанолу. В дифференциальной форме оно может быть представлено следующим образом:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc. \quad (46)$$

Дифференцированием скорости по времени мы получаем вторую производную, которая имеет смысл замедления скорости реакции дегидрирования во времени [85]:

$$-\frac{d^2c}{d\tau^2} = k^* \frac{dc}{d\tau} + \frac{dk}{d\tau} c. \quad (47)$$

Решение этого уравнения относительно $dk/d\tau$ позволяет промоделировать скорость изменения псевдоконстанты (k) во времени, т. е. перейти в первом приближении к решению динамической задачи изучения реакции в нестационарной области:

$$-\frac{dk}{d\tau} = \frac{d^2c}{d\tau^2} + k^* \frac{dc}{d\tau}. \quad (48)$$

В численном отношении вторая производная скорости пренебрежимо мала по сравнению с самой скоростью реакции. Поэтому выражение упрощается

$$-\frac{dk}{d\tau} = k^* \frac{dc}{d\tau}. \quad (49)$$

Подставив скорость из выражения (46) в (49), получим:

$$-\frac{dk}{d\tau} = k^*(-kc), \quad (50)$$

откуда

$$\frac{dk}{k} = k^* \cdot dc. \quad (51)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим:

$$\ln \frac{k}{k_0} = k^*c, \quad (52)$$

и решение задачи сводится к системе экспоненциальных уравнений следующего вида:

$$k = k_0 e^{k^*c}, \quad (53)$$

$$c = c_0 e^{-k^*\tau}, \quad (54)$$

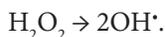
имея в виду, что в эксперименте (или исходя из стационарной кинетической модели) зависимость $c = f(\tau)$ наблюдаема. Таким образом, возникает возможность перейти к моделированию динамики реакции дегидрирования метанола.

Судя по этим полученным данным испытания активности, реакцию на катализаторе К-1 следует вести в температурном интервале 830–860°С в присутствии пероксида водорода [86–88].

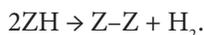
Реакции образования формальдегида, СО и коксовых отложений (моделируемых частицей CZ) протекают через единый активированный комплекс с большими или меньшими энергетическими затратами.

Метанол адсорбируется на sdвоенном центре с выделением на поверхности восстановленного водородом центра ZH.

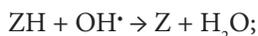
Механизм действия пероксида при умеренных и повышенных температурах (>800°С) осуществляется, по-нашему мнению, следующим образом. Реактивация в ходе реакции (с использованием в качестве инициатора пероксида водорода) возможна с образованием радикалов в зоне повышенных температур:

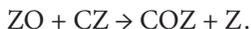
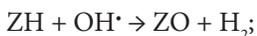


Восстановленный водородом центр ZH в отсутствие пероксида водорода десорбирует в газовую фазу водород с образованием в итоге его в молекулярной форме



При атаке гидроксильным радикалом из объема освобождается свободное для катализа место поверхности и образуется вода. С другой стороны, при этом есть вероятность образования окисленного участка поверхности (ZO), который в дальнейшем участвует в разблокировке зауглероженных участков поверхности:



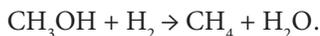


В итоге процесс сводится к одновременному протеканию иницирующей и целевой реакции с высокой селективностью по формальдегиду. Сдвоенный центр при этом более предпочтителен для ведения целевой реакции образования формальдегида, поскольку он более насыщен гидроксильными группами, имеющими место на поверхности кварца или высококремнеземного цеолита.

Суть иницирования сводится с кинетической точки зрения к разбиению процесса на два этапа: иницирование и собственно реакцию. При этом иницирование существенно предотвращает отложение кокса, а роль катализатора сводится к снижению энергии активации в благоприятных условиях, когда образование кокса сводится к минимуму благодаря атаке гидроксильными радикалами заблокированной поверхности.

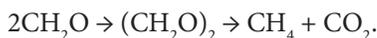
Таким образом, иницирование оказывает влияние на формирование активной поверхности, насыщая каталитические центры гидроксильными радикалами.

В ходе исследования реакции дегидрирования метанола с целью получения формальдегида на катализаторе К-1 было установлено, что образование побочных продуктов, таких как метан, СО и СО₂, зависит от температурной области протекания процесса. Исследование проводилось в широком интервале температур при варьировании мольного соотношения азота к метанолу от 1 : 1 до 10 : 1. Судя по стехиометрическому анализу продуктов реакции, нами обнаружено, в частности, что в диапазоне температур от 750 до 800°С метан кинетически в незначительных количествах предпочтительно образуется по маршруту



Водород, участвующий в этой реакции, образуется на стадиях дегидрирования метанола в формальдегид или СО.

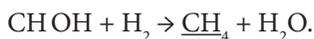
В интервале 750–800°С метан образуется в количествах, эквивалентных диоксиду углерода. Поскольку удерживание молекул формальдегида на поверхности повышается с температурой, эта возможность реализуется при протекании маршрута деструкции по схеме



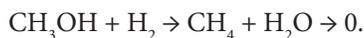
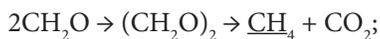
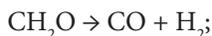
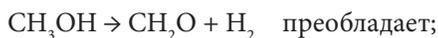
Таким образом, проблема селективности в реакции дегидрирования метанола в формальдегид сводится к управлению процессом,

характеризующимся множественностью стационарных состояний, реализуемых тремя альтернативными механизмами образования побочных продуктов. В этом смысле кинетика может быть раздельно описана тремя устойчивыми стационарными состояниями, стехиометрически выраженными ниже следующими схемами механизмов.

При низкой температуре



При высокой температуре

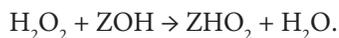


При умеренных температурах (820–880°С) процесс сводится к двум последовательным маршрутам образования формальдегида и СО в устойчивом кинетическом режиме дегидрирования и эффективном влиянии пероксида водорода.

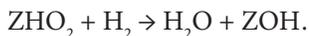
Кинетические различия в механизмах в разных температурных областях связаны с доминированием маршрута образования монооксида углерода и метана при низких температурах и усилением вклада целевого превращения в формальдегид при умеренных и высоких температурах. Второе отличие механизмов, характерных для трех областей температур, связано с тем, что метан образуется по принципиально различным маршрутам.

Введение в систему пероксида водорода инициирует процесс воздействием цепной реакции расщепления пероксида водорода на основную целевую реакцию образования формальдегида. Такое влияние эффективно проявляется при умеренных и высоких температурах, поскольку термодинамические ограничения не позволяют реально пероксиду водорода расщепиться на радикалы ниже температуры 800°С в условиях разбавления системы азотом.

Судя по полученным данным, при вводе в систему H_2O_2 происходит ее взаимодействие с гидроксильной поверхностью катализатора с образованием мобильных поверхностных радикалов, блокирующих образование кокса на поверхности:



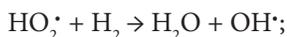
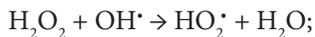
Цикл механизма замыкается при взаимодействии активного поверхностного радикала с водородом, образующимся в маршрутах дегидрирования метанола в формальдегид или в монооксид углерода:



В результате такого зажигания цепного гетерогенно-гомогенного процесса возникает инициирующая сопряженная реакция



которая способствует ускорению основного процесса дегидрирования метанола в формальдегид. Механизм инициирования зажигается (включается), начиная с температуры активации. При этом частично развитие цепи происходит на поверхности контакта, а частично — в объеме реакционной зоны:



В инициировании реакции в общем случае участвуют две активированные частицы, мигрирующие в гомогенно-гетерогенном цепном процессе между поверхностью катализатора и реакционным объемом — OH^\bullet и HO_2^\bullet . При этом обеспечиваются одновременно эффект инициирования и саморегенерирующие свойства поверхности контакта.

Предпочтительнее вести процесс в температурном интервале 820–880°С при мольном соотношении азота к метанолу (1–5):1. Избыток азота способствует быстрой эвакуации образующегося формальдегида с минимальным вкладом побочных продуктов. В оптимальной температурной области реализуется пусковой механизм инициирования каталитического процесса, поскольку пероксид водорода эффективно поставляет радикалы в объем, судя по термодинамике, подтвержденной кинетическим экспериментом, начиная с 820°С.

Другие инициирующие сопряженные химические реакции, связанные с введением таких индукторов (инициаторов), как этан и этилен, не привели к лучшим результатам, чем с применением пероксида водорода.

Энергии активации, селективность и производительность рассмотренных образцов катализатора в реакции инициированного де-

гидрирования метанола в формальдегид сопоставлены в интервале температур 800–900°С, в котором сохраняется механизм индуцирования процесса пероксидом водорода. Доверительный интервал варьирования параметров: время контакта от 0.01 до 1 с; мольное отношение $N_2 : CH_3OH = (1-5):1$. Моделирование кинетики проведено на модельном образце К-1. Решена прямая и обратная кинетическая задача оптимизации режимных параметров процесса. Показано, что с применением пероксида водорода на катализаторе К-1 достигается производительность контакта по формальдегиду 5–8 г/г·ч при селективности процесса до 90–95 %.

Как видно из полученных результатов, применение в качестве реакционного инициатора пероксида водорода в дегидрировании метанола в формальдегид является перспективным для промышленной реализации. В этом случае достигается снижение температуры процесса по сравнению с обычным дегидрированием. Энергию активации с применением предложенных катализаторов и химического иницирующего сопряжения удалось снизить от 220 до 170 кДж/моль. Процесс осуществляется с производительностью по формальдегиду 5–8 г/г кат·ч при селективности 70–85 %. Реакция дегидрирования метанола в формальдегид — удобный объект для моделирования аналогичных процессов, проблемой которых являются энергозатраты, селективность. Показано преимущество пероксида водорода перед другими возможными индукторами реакции дегидрирования метанола в формальдегид и дезактивация используемых контактов. Проведено кинетическое исследование реакции на модельном образце катализатора, в результате которых предложен механизм процесса и принципы управления селективностью.

Выявлена роль мигрирующих в объеме реакционной зоны и на поверхности катализатора активных короткоживущих радикалов HO_2^* и OH^* , функция которых сводится к иницированию основной реакции.

Заключение о влиянии химического сопряжения на катализ

Научные основы каталитических процессов с использованием *иницирующего химического сопряжения* заключается в комплексном термодинамическом и кинетическом анализе пускового механизма реакции, с привлечением данных о физико-химических свойствах поверхности. Нами показано, что водяной пар гасит цепной процесс образования ключевых радикалов, ответственных за пусковой индукционный механизм иницирования. В результате проведенного

исследования предложен процесс инициированного каталитического дегидрирования метанола, образование воды в котором лимитировано минимальным количеством вводимого *пероксида водорода*. В связи с чем такой модифицированный процесс имеет известные преимущества перед окислительным дегидрированием метанола, являясь перспективным технологическим решением проблемы.

Изучение инициированного каталитического процесса дегидрирования метанола позволило уточнить понятие *каталитическая система* как комбинацию катализатора, реакционной среды, индуктора и инициатора, характеризуемую в общем случае наличием химического сопряжения — эффективного динамического свойства реального катализа. Показано, что при внешних признаках стационарности сложной системы объективно действуют внутренние неравновесные акты, благодаря которым активируются центры катализа и инициируется замкнутый каталитический цикл.

В реакции дегидрирования метанола на оксиде кремния обнаружен эффект инициирования основного процесса получения формальдегида пероксидом водорода. Выдвинута гипотеза механизма реакции, предполагающая инициирование дегидрирования метанола пероксидом водорода, сопровождаемое образованием радикалов $\text{HO}_2\cdot$. Изучены кинетические закономерности процесса инициированного дегидрирования метанола, на основании которых предложена кинетическая модель реакции и сопоставлены рассчитанные кинетические параметры на двух образцах. Показано, что, несмотря на заметное повышение активности, образец, модифицированный цинком, обладает невысокой стабильностью работы. Обнаружено, что при инициировании или индуцировании процесса другими веществами, такими как этан, этилен, резко коксуется поверхность кремнийсодержащего катализатора. На модельном образце катализатора в присутствии пероксида водорода (1 % в водном растворе исходного метилового спирта) температура процесса дегидрирования при выходе формальдегида 44–50 % снижается на 50–60° С, реакция осуществляется при 820–830° С.

Дальнейшее развитие технологии каталитических процессов представляется нам, прежде всего, по пути создания наноструктурных катализаторов, которые в комбинации с инициирующими добавками образуют каталитические системы нового поколения.

Каталитические превращения биоэтанола

В связи с наметившейся тенденцией сокращения запаса природных нефтяных ресурсов, исследователями все большее внимание уделяется использованию возобновляемых источников углеводов различного класса. В частности, исходя из этанола, полученного из зеленой биомассы, могут производиться, да и производятся, правда, пока в не очень больших масштабах, ароматические углеводороды, углеводороды бензинового ряда, различные топлива, а также дивинил традиционным методом С. В. Лебедева–В. Н. Ипатьева. Задача сводится к поиску катализаторов нового поколения, различных инициаторов и совершенствованию технологии получения и переработки биоэтанола в целом.

При каталитической конверсии этанола на цеолитсодержащих катализаторах при 673–683 К [89] достигнуты выходы фракции ароматических углеводородов до 80 %, гидрирование которой на Pt-катализаторе при 473–523 К и 100 атм позволяет получать топлива, содержащие насыщенные углеводороды при содержании в них ароматических углеводородов 12–18 %. При той же температуре конверсии этанола, но на оксидном Zn–Al–Mg–K-катализаторе достигается выход дивинила за проход 20–22 % при селективности ~50 %. При рециркуляции непрореагировавшего сырья итоговая селективность составляет 80 %. Эти показатели существенно превышают показатели действующего производства (за проход выход и селективность составляют в промышленности 18 и 44 %, соответственно), в связи с чем предложенные технологии являются перспективными. Независимо от продукта целевого назначения в обоих случаях в ходе превращения биоэтанола выделяются газовая и жидкая фаза ценных продуктов органического синтеза.

Важнейшее нефтехимическое сырье и моторные топлива получают из нефти. Однако уменьшение мировых природных ресурсов, не-

стабильность цен на нефть, а также ужесточение экологических требований к топливам заставляют специалистов в области нефтехимии искать альтернативные источники сырья. Использование угля и природного газа, как возможных источников получения синтетического моторного топлива, приводит к выбросам диоксида углерода и токсичных газов атмосфере. Более перспективным источником, отвечающим современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, является биоэтанол из биомассы.

Современное биотопливо представлено широким набором газообразных, жидких и твердых продуктов, источником получения которых служит биомасса. Различные отрасли промышленности накладывают определенные требования на химический состав и вид топлив. Для обычных котельных и тепловых электростанций требования к топливу довольно низки, подходят и газ, и твердые брикетированные продукты переработки древесины, а для двигателей внутреннего сгорания требуется максимально приближенное по составу и по свойствам топливо.

Факторы, влияющие на внедрение биотоплива в повседневный быт и промышленность, условно подразделяются на три группы. К первой относятся технические, связанные с выбором исходного сырья, оптимизацией его переработки, конструкцией двигателей и преобразователей топлива, а также инфраструктурой производства и потребления. Ко второй группе относятся экономические факторы, определяющиеся ценой на обычное топливо по сравнению с биотопливом, возможностью замены двигателей на новые, стоимостью инфраструктуры и прибыльностью заводов. Последняя группа факторов — это политические, к ним относятся ужесточение экологических законов в отдельно взятой стране, государственные субсидии, а также зависимость страны от внешних энергоресурсов. Все эти факторы влияют на организацию производства в различных странах мира и диктуют условия появления того или иного вида биотоплива. Для производства топлива для транспортных целей главными моментами, помимо технических характеристик, является отсутствие значительных переделок двигателей внутреннего сгорания, а также наличие автозаправочных станций, поскольку масштабная замена двигателей и инфраструктуры с экономической точки зрения практически не реальна.

Основными видами транспортного биотоплива, существующего на сегодняшний день, считаются биоэтанол, биобутанол и биодизель, получаемые прямой конверсией биомассы. Также в перспективе планируется использование облагороженных фракций ожижения древесины

и другого лигнинсодержащего биосырья, продуктов вторичной переработки газификации биомассы – синтетического топлива, аналогичного по составу продуктам конверсии угля и природного газа, а также продуктов конверсии биодизеля и биоспиртов. Несмотря на неизбежное удорожание продуктов вторичной переработки биоспиртов или биодизеля, по сравнению с исходным биотопливом, данные процессы могут быть выгодными, поскольку могут привести к более дорогим маркам бензина или авиационного керосина.

Каждое из существующих на сегодняшний день моторных топлив имеет свои преимущества и недостатки. Сопоставление биобутанола с биоэтанолом, проведенное в работах [90, 91], указывает как минимум на шесть недостатков последнего. Среди них отмечается необходимость предварительной очистки этанола от воды; необходимость модификации двигателя для работы на чистом этаноле или обязательное смешение с бензином для использования в двигателях без модификации; высокое давление паров и, как следствие, высокая испаряемость; высокая коррозионная активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур. Помимо этого, необходимо отметить низкую энергоемкость самого этанола 21.2 МДж/л (у бензина 32.5 МДж/л), требующую увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля. Тем не менее, и сам биобутанол не лишен недостатков, главным образом связанных с организацией производства и его высокой себестоимостью, более скудным набором подходящего сырья для синтеза. При производстве биобутанола образуется большое количество отходов, главным образом ацетона, утилизация которого в громадных объемах, сопоставимых с $1/10$ количества потребляемого топлива, также нуждается в проработке [90]. Недостатком биодизеля также считается высокая гигроскопичность и способность медленно растворять трубопроводы, делающиеся из резины или пластика [91].

Основными ограничениями при выборе подходящего растительного сырья для производства топлива являются объем его производства, доступность и легкость переработки. Переработка делится на первичную — сбор растений или их плодов и выделение из них первичного химического сырья и вторичную, включающую трансформацию первичных продуктов переработки растений в целевые продукты нефтехимии — топливо или базовые компоненты синтеза полимеров. Перспективными видами сырья считаются древесина, морские водоросли, злаковые и другие крахмалсодержащие растения, а также различные культуры. Другим, но не менее важным направлением, яв-

ляется переработка отходов сельского хозяйства, лесной и пищевой промышленности, а также торговых сетей, которые имеют природное происхождение [92]. Большинство стадий первичной переработки лигнинсодержащей биомассы (древесина, высушенные водоросли, жмых, шелуха злаковых культур) включает ее газификацию с получением синтез-газа или метана, которые используются как топливо или перерабатываются по известным реакциям. Другим направлением переработки биомассы является выделение полупродуктов — растительных масел, сахаров, терпенов и природных каучуков, содержащихся в растениях в готовом виде, и их дальнейшая трансформация в топливо или продукты нефтехимии. Третье направление — это биотехнологическая переработка, куда можно отнести сбраживание биомассы в спирты, получение метана при помощи специальных бактерий, производство уксусной кислоты и некоторые другие процессы на основе процессов жизнедеятельности простейших организмов. Все вышеупомянутые способы имеют свои преимущества, основанные на выборе исходного сырья или технологической схемы процесса, зачастую включающего в себя выделение ряда продуктов тонкого органического синтеза, резко снижающее себестоимость основного процесса. Однако все они имеют и свои недостатки, связанные с побочными продуктами, относительно низкими скоростями процессов и со сложностью выращивания той или иной культуры.

Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза являются главными составляющими древесины, стеблей, корневищ и шелухи злаковых, масличных и многих других растительных культур. Содержание лигнина в древесине и шелухе составляет 20–30 %, целлюлозы — 30–50 %, гемицеллюлозы — 20–40 %. На использовании целлюлозы базируется производство различных видов бумажной продукции. Лигнин является крупнотоннажным отходом данного производства. Все вышеупомянутые вещества — это природные полимеры различного строения. Целлюлоза является полисахаридом, состоящим из мономеров глюкозы, гемицеллюлоза — сложный полисахарид, основным компонентом которого является ксилоза, а лигнин представляет собой сложную трехмерную структуру, состоящую из различных алкилароматических спиртов, кислот и эфиров. Пути переработки целлюлозы и гемицеллюлозы довольно схожи, и в дальнейшем под термином целлюлоза будут подразумеваться все подобные нерастворимые полисахариды. Составляющие древесины можно использовать как твердое топливо, однако эффективность их сжигания, также как и сжигания древесины невелика, а количество выделяющихся при этом вредных веществ во мно-

го раз превышает отработанные пути сжигания нефтяных фракций. Перспективными путями переработки целлюлозы считаются газификация, пиролиз, ожижение и гидролиз. Газификация — это универсальный метод, подходящий практически для любого углеродсодержащего сырья. Суть его состоит в реакции исходного сырья с кислородом, воздухом и/или водяным паром, а основными продуктами являются монооксид углерода и водород. Получаемая смесь может использоваться сразу как топливо в чистом виде. Преимуществом предварительной газификации является повышение КПД за счет более эффективного сжигания, а также снижение вредных выбросов. Образующаяся смесь газообразных продуктов также подходит для проведения синтезов метанола или Фишера-Тропша и последующего производства жидких топлив. Несмотря на ряд преимуществ, главным из которых является универсальность метода, существует и ряд недостатков, таких как многостадийность, сложность с транспортировкой сырья и полупродуктов, высокое энергопотребление в случае газификации с водяным паром и, как следствие, большие капиталовложения. К трудностям организации процесса относится также невозможность применения гетерогенного катализа, так как исходное сырье поступает в твердом виде и не может обеспечивать надежный контакт с поверхностью катализатора.

Существует несколько направлений гидротермальной конверсии биомассы. При низкой температуре и давлении главным продуктом является высококачественный уголь. Повышение давления и температуры приводит к образованию углеводородов и масла, сопровождающемуся выделением водорода. Применение более жестких условий приводит к появлению метана и выделению водорода. Высокотемпературную конверсию биомассы можно условно разделить на процессы получения водорода и метана.

К процессам газификации примыкают процессы пиролиза и ожижения древесины, протекающие при ее нагревании в инертной атмосфере или в атмосфере водорода. В ходе такой обработки рвутся многочисленные связи, удерживающие мономеры в составе полимера. При небольших температурах (673–873 К) помимо газообразных углеводородов в этом процессе образуется большое количество смол, поскольку фенольные и альдегидные группы получающихся мономеров вторично реагируют между собой. Данные смолы, как правило, представляют собой трудно разлагаемые соединения и перерабатываются при помощи высокотемпературной газификации. Жидкая не смешивающаяся с водой фракция, получаемая при ожижении древесины, называется

биомаслом. Состав его варьирует в зависимости от используемого сырья и условий, однако основными его компонентами являются органические кислоты, альдегиды, терпеновые спирты и их эфиры. Данная фракция может использоваться как дизельное топливо очень низкого качества, для улучшения последнего ее облагораживают. Этот процесс, как правило, проводят на цеолитных катализаторах в условиях, близких к облагораживанию тяжелых нефтяных фракций. Тем не менее, несмотря на многочисленные сложности в аппаратурном оформлении, процессы пиролиза и ожижения считаются перспективными из-за большого количества достаточно дорогостоящих продуктов растительного происхождения, искусственный синтез которых представляет сложную задачу. С другой стороны, перспектива их использования для крупнотоннажного производства топлива маловероятна из-за дороговизны процессов получения водорода и сложностей в аппаратурном оформлении. Произведенный в 1990 году расчет показывает, что при наличии крупнотоннажного производства, использующего древесную щепу в качестве основного сырья, рентабельность данного процесса достигалась при цене 80 \$ за баррель. Учитывая удорожание аппаратурного оформления и капитальных затрат на обслуживание вследствие глобальной инфляции, а также ужесточение экологических требований к производству, можно утверждать, что появление крупнотоннажного производства на базе данной технологии в ближайшие 20 лет маловероятно. Более подробное изложение вышеприведенного материала можно найти в нескольких обзорах, посвященных перспективам производств как топлив, так и продуктов тонкой химии из древесины и другого целлюлозо-лигнинсодержащего биосырья [93–102].

10.1. Производство биодизеля

Термин «биодизель» относится ко всем топливам, полученным из биомассы, по своим характеристикам напоминающим нефтяное дизельное топливо, но с недавнего времени под ним понимают только более узкую группу химических веществ, получающихся при переэтерификации триглицеридов жирных кислот метанолом. Триглицериды жирных предельных кислот входят в состав животных жиров и маргарина, а непредельных — являются основным составляющим растительных масел. Мировое производство биодизеля в 2008 году составило 11.1 млн. тонн, а суммарные возможности производства построенных заводов — 21.1 млн. тонн. Данное количество пока не сопоставимо с суммарным потреблением нефтяного дизеля, составлявшим в 2003 году 684 млн. тонн.

При производстве биодизеля могут использоваться чистое растительное масло, растительное масло после его использования для жарки, животные жиры различного качества, а также их смеси [103–115]. Производство животных жиров ограничено, их стоимость достаточно высока, поэтому в качестве основного источника биосырья рассматриваются только растительные масла. Компонентный состав жирных кислот варьируется в зависимости от природы растительного масла. В основных маслах, используемых для производства биодизеля, рапсовом и соевом, основная доля (80 %) приходится на непредельные C_{18} -кислоты (олеиновую, линолевую и линоленовую), тогда как в пальмовом содержится до 48 % предельной пальмитиновой кислоты (C_{16}). Использование того или иного масла в производстве биодизеля зависит от географического расположения страны производителя: рапсовое масло используется в странах с умеренным климатом, соевое и пальмовое в странах с более теплым климатом. В перспективе планируется переход на биодизель из масла водорослей, поскольку урожайность и выход масла на гектар у них 15–100 раз выше, чем у традиционных растительных культур. По своему составу масло некоторых водорослей довольно близко растительному [100].

Способы переэтерификации растительного масла можно условно разделить на каталитические, термические и ферментативные. Каталитические способы подразделяются на основной и кислотный катализ. В современных промышленных установках в качестве катализаторов используются щелочи NaOH или KOH [99], обладающие достаточной селективностью по целевой реакции в диапазоне температур от 323 до 423 К. Несмотря на относительную дешевизну, метод обладает крупным недостатком, связанным с растворимостью щелочей в биодизельной и глицериновой фракции, связанными с ним процессами очистки получаемых продуктов и невозможностью рецикла катализатора. Оксиды щелочноземельных металлов обладают менее выраженной растворимостью в продуктах реакции, но требуют более высоких температур проведения процесса. При конверсии соевого масла на катализаторах CaO и MgO в избытке метанола конверсия при 573 К составляет 91–97 %. Перспективными катализаторами считаются и нанесенные системы, состоящие из оксида щелочного или щелочноземельного металла и высокоповерхностного оксидного носителя — ZnO, Al_2O_3 , гидрокальцита или алюмосиликата. Практически все основные катализаторы неустойчивы к кислой среде и поэтому не могут применяться для конверсии масел, содержащих большое количество свободных кислот.

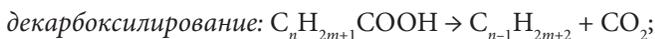
Кислотный катализ используется в промышленности, как правило, в случае высокого содержания свободных жирных кислот, разрушающих основной катализатор [98]. Катализатором может служить как серная кислота, которую потом довольно трудно отделить от получаемого продукта, так и твердые гетерополикислоты или суперкислоты, обычно теряющие свою активность при накоплении в системе воды при низкой температуре. Кислотный катализ проводят при температуре 323–473 К. Выход биодизеля из отработанного масла для жарки на катализаторе H3PW12O40 при 318 К за 24 ч составляет 87%. При 473 К и использовании нанесенных суперкислотных катализаторов время реакции уменьшается до 4–5 ч, а выход повышается до 90%. В качестве других кислот следует упомянуть полимерные суперкислоты *Nafion* и *Amberlyst*, сульфатированные оксиды переходных металлов и активированные угли.

Другой разновидностью процесса получения биодизеля является некаталитическая переэтерификация триглицеридов жирных кислот, проходящая в сверхкритическом метаноле [108]. Высокая температура процесса — 513–553 К и высокое давление 75 бар делают данный процесс сложным в аппаратном оформлении, однако он имеет и очевидные преимущества. Среди последних необходимо отметить отсутствие загрязнения продуктов катализатором, низкая чувствительность к воде и свободным жирным кислотам, практически полное отсутствие влияния природы используемого масла, высокая скорость и селективность процесса. Выход биодизеля при наличии рецикла реагентов составляет 95–97%, а количество стадий очистки продукта резко сокращается до адсорбционного удаления следовых количеств жирных кислот и глицерина.

Использование ферментов в качестве катализаторов производства биодизеля пока не получило распространения в промышленности, существует только одна пилотная установка в Китае мощностью 20 тыс. тонн в год. Преимуществами ферментативной переэтерификации являются устойчивость липаз к водной среде и присутствию свободных жидких кислот, высокая селективность, а также низкая температура процесса (313–343 К) [109]. Несмотря на увеличение времени процесса по сравнению с каталитической переэтерификацией и некоторые сложности, связанные с необходимостью постепенного введения в систему метанола, перспективы у данного способа довольно хорошие. В ближайшем будущем возможна его промышленная реализация сразу в нескольких странах.

Экономический анализ производства биодизеля из различного вида сырья выявил интересную закономерность, отражающую перспективы роста его производства. Стоимость биодизеля практически не отличается от стоимости растительного масла, добавленная цена составляет 1–10%. Компенсация стоимости процесса достигается за счет продаж глицерина, но при его перепроизводстве цена на него резко падает, вызывая удорожание произведенного биодизеля. При сопоставлении колебаний цен на растительное масло в последние годы с ценой нефтяного топлива оказалось, что растительное масло дорожает приблизительно теми же темпами, как и нефть, и поэтому биодизель практически всегда дороже нефтяного дизеля. Выход из данной ситуации возможен только при переходе на новые источники сырья, к которым относятся некоторые малокультивируемые виды масличных культур и водоросли, уже используемые на одном из биодизельных заводов в США.

Помимо переэтерификации с метанолом, приводящей к образованию биодизеля, существует еще несколько методов получения дизельных топлив из растительных масел. Наиболее интересным подходом являются реакции жирных кислот, приводящие к образованию линейных олефинов или парафинов:



Продукты этих реакций уже представляют собой дизельное топливо, состоящее из линейных углеводородов C_9 – C_{21} с нечетным числом атомов углерода. Тем не менее, данную смесь можно подвергнуть крекингу на стандартных установках по переработке средних фракций нефти или облагораживания продуктов синтеза Фишера-Тропша, с получением практически любых марок сертифицированного топлива. Важными реакциями являются декарбокислирование и декарбонилирование, поскольку для их проведения не требуется введения в систему водорода. Декарбокислирование проводят при температуре 573–673 К на никель- или палладийсодержащих катализаторах, за первые 6 ч конверсии достигается 50 % выход [113] углеводородов. Другим вариантом является прямая конверсия жирных кислот или растительных масел в углеводороды на цеолитах, позволяющая получить углеводороды бензинового ряда. Крекинг пальмового масла [114] на цеолите HZSM-5 при 673 К приводит к образованию 37 % пропанобутановой фракции и 49 % жидких углеводородов, по своему составу отвечающих

бензиновой (52 %) и керосиновой (35 %) фракции перегонки нефти. Крекинг пальмового масла на катализаторе МСМ-41 при 723 К приводит к получению до 60 % жидких углеводородов, причем содержание бензиновой фракции составляет 70 %.

Перспективность обоих процессов не вызывает сомнений, поскольку получаемое топливо по составу, а следовательно и по своим характеристикам полностью аналогично нефтяному и может использоваться без дополнительной сертификации, однако выход продуктов, разработка катализаторов и схемы организации процесса находятся на уровне лабораторных исследований, в связи с чем в ближайшее время его реализация не ожидается.

В последнее время, в начале XXI века, намечилось изменение в ценах на этанол и топлива. Динамика цен на этанол в реальном времени во многом определяется природными ресурсами, в связи с чем нами подробно проанализированы основные тенденции его производства [103].

Мировое производство этанола базируется на трех основных методах: нефтехимическом, ферментативном и его разновидности с использованием специально выведенных бактерий. Нефтехимический метод заключается в гидратации этилена в присутствии неорганических кислот. Простота технологического оформления и высокая производительность делает этот метод чрезвычайно привлекательным в условиях низкой стоимости используемого сырья [104–110]. В настоящий момент из-за негативного баланса цен между этанолом и этиленом данный метод практически полностью вытеснен процессами на основе переработки биомассы [111–115].

Ферментация глюкозы — это старейший метод производства этанола, применявшийся для изготовления алкогольных напитков с незапамятных времен. В качестве сырья подходят продукция сельского хозяйства, содержащая сахара, крахмал или целлюлозу, а также отходы древесной промышленности и бытовые отходы. В ходе данного процесса на первой стадии проходит гидролиз целлюлозы на составляющие водорастворимые сахара, этот процесс может осуществляться как ферментативно, так и с помощью разбавленных неорганических кислот — серной или соляной. При гидролизе целлюлозы получают сахара, содержащие 6 атомов углерода — глюкоза, тогда как при гидролизе гемицеллюлозы в продуктах присутствует значительная доля сахаров, содержащих 5 атомов углерода — ксилозы. Дрожжевую ферментацию глюкозы [116] проводят при комнатной или слегка повышенной температуре в отсутствие кислорода, поскольку наличие последнего

приводит к дальнейшему окислению спирта в уксусную кислоту. Согласно общему уравнению процесса, на каждую молекулу получаемого этанола приходится 1 молекула CO_2 :



При повышении концентрации этанола в смеси до 14% происходит массовая гибель дрожжей. На практике, процесс останавливают на уровне концентрации спирта 9–10% [116], поскольку дрожжи используются и на последующих циклах конверсии. Выход спирта в пересчете на глюкозу и подобные соединения составляет 88–92%, побочными продуктами являются глицерин (3–5%) и твердые продукты (3–8%), состоящие из трегалозы и жиров. Получаемая смесь подвергается перегонке с целью повышения концентрации этанола и доведения продукта до требуемого товарного вида. В настоящее время проводятся многочисленные работы по повышению жизнестойкости бактерий и оптимизации производства.

При использовании гемицеллюлозы в качестве исходного сырья обычные дрожжи не могут переработать пятиуглеродные сахара. Однако в недавнее время были выведены специальные виды дрожжей и бактерий, способных перерабатывать их. В 1987 году были выведены бактерии на основе штамма КО11, которые в нормальных условиях перерабатывали ксилозу в кислоты, а после модификации стали способны останавливаться на стадии спиртов. Возможность переработки ксилозы резко повысила эффективность процесса ферментации и расширила круг сырья, пригодного для получения этанола, в первую очередь, за счет соломы и некоторых других отходов сельского хозяйства.

Организацию современных процессов производства биоэтанола удобно проследить на примере одного из заводов. Одним из самых современных является проект *IBUS (Inbicon A/S, Дания)*, базирующийся на переработке пшеничной соломы, поддерживаемый рядом ведущих европейских фирм [117]. Данный процесс состоит из нескольких стадий переработки, включающих в себя первичное измельчение сырья и выделение растительных волокон, их ожигание и сбраживание, разделение фракций и дистилляцию получаемого этанола. Твердые отходы производства, содержащие в основном лигнин, используются как топливо для поддержания тепла, а черная патока после первичной обработки используется в качестве питания для домашнего скота. Выход этанола на 1 тонну соломы составляет 143 кг, также в процессе получается 353 кг твердого биотоплива и 420 кг патоки. Твердое биотопливо служит для выработки электричества и обогрева дистилляторов, пато-

ка и биоэтанол — конечные коммерческие продукты. Патока, содержащая большое количество сахаров, используется как корм для домашнего скота, ее применение одобрено датским союзом потребителей. Расчет затрат на заводе, работающем по схеме *IBUS* в США, показывает, что при ежедневной переработке 1000 тонн соломы стоимость этанола на конец 2007 года составляла 0.43 € за литр, при стоимости его на рынках США и Европы 0.35 и 0.55 € соответственно. В настоящее время данный процесс является чрезвычайно перспективным для стран с умеренным климатом и развитым сельским хозяйством, поскольку он практически не зависит от колебаний цен на внешние энергоносители, обеспечивая себя необходимой энергией за счет сжигания побочных продуктов.

Себестоимость производства этанола из крахмалосахаросодержащих продуктов — зерна и сахарной свеклы в Европе до стадии его конечной переработки в топливо составляет 0.53 и 0.45 € за литр, соответственно. При использовании лигнинсодержащего сырья (древесина, солома) себестоимость этанола за литр колеблется от 0.56 до 0.46 € за литр. При наличии процесса переработки пентоз стоимость этанола из лигнинсодержащего сырья снижается на 5–20%. Себестоимость биоэтанола в развивающихся странах с меньшим уровнем жизни и более подходящим климатом для выращивания сахарного тростника естественно ниже. Себестоимость этанола в Бразилии в 2006 году составляла 0.22 \$ за литр, в то же самое время в США этанол обходился в 0.35 \$ за литр [118, 119]. В настоящее время соотношение цен на этанол в США и Бразилии несколько уменьшилось, за счет государственного стимулирования данной отрасли и последовавшего подъема производства.

По данным *Market Research Analyst* мировое производство биоэтанола в 2008 году составило 16.285 млрд. галлонов или 49 млн. тонн [120]. Прогноз увеличения объемов производства до 2012 года, опубликованный тем же агентством, останавливается на цифре 65 млн. тонн в год. Для сравнения, только экспорт нефти странами ОПЕК в конце 2008 года составлял около 30 млн. баррелей в день, что соответствует 1.25 млрд. галлонов в день или 1500 млн. тонн в год. Исходя из данных цифр, производство этанола в настоящий момент покрывает лишь незначительную долю мировых потребностей в нефти, однако в будущем его доля может возрасти при наличии благоприятной ценовой конъюнктуры и государственных субсидий. При рассмотрении возможных сценариев развития событий в ближайшие 15 лет по отношению к основным полупродуктам нефтехимического синтеза — бутанолу,

уксусной, адипиновой и янтарной кислотам, этилену, этилацетату и др. в случае благоприятных обстоятельств (цен на нефть более 80 \$, цен на биосырье в пересчете на сахар 70 \$ и наличии небольших государственных субсидий) к 2020 году можно ожидать увеличения доли биопродуктов до 50% от общего их числа, а к 2050 году практически полного вытеснения нефти с этого рынка [121].

Биотопливо менее подвержено ценовым колебаниям, нежели нефть. По сравнению с разбросом цен на нефть в 2008 году, на рынке биотоплива наблюдались колебания цен в пределах 30–50% относительно цены января. Сопоставление цен в ноябре 2008 года показывает, что тонна биодизеля — метилового эфира рапсового масла стоила 1150 \$, а тонна биоэтанола — около 600 \$, то есть практически в два раза дешевле.

Прогнозы аналитиков по непрерывному росту цен на биотопливо в течение 2008 года, привязывавшиеся в основном к росту цен на продукты питания, не оправдались. Падение цен на биотопливо в конце года оказалось значительнее, чем на пшеницу или растительное масло, доказав перспективность будущего использования продуктов сельского хозяйства в топливных целях.

Использование биоэтанола в топливных целях во многом ограничено странами с теплым климатом, главным образом, из-за высокой гигроскопичности и возможности вымерзания растворенной воды при понижении температуры [122].

В северных странах этанол смешивают с горючим и используют в качестве присадки к бензинам (5–15% об). В настоящий момент перспективным считается дальнейшая переработка этанола в органические вещества и их смеси, обладающие более высокими топливными характеристиками, такими как удельная энергоемкость, низкая коррозионная активность, давление насыщенных паров и т. д. Таким образом, повышается степень соответствия произведенного биотоплива реальным маркам нефтяного топлива и, как следствие, его конкурентоспособность на мировых рынках. Большинство проектов по переработке этанола еще не имеют промышленной реализации, однако исследования в этом направлении ведутся как со стороны получения полупродуктов нефтяного синтеза, так и со стороны получения чистого топлива [123–131].

10.2. Производство этилена

Этилен является продуктом дегидратации этанола и используется в нефтехимической промышленности для производства полиэтилена,

оксида этилена и дихлорэтана. Реакция получения этилена из этанола известна уже несколько веков [132]:



Она катализируется твердыми и жидкими неорганическими кислотами. Перспективными катализаторами этого процесса являются устойчивые к воде окиси алюминия и титана, алюмосиликаты, цеолиты, сульфатированные окислы металлов и другие твердые пористые неорганические вещества, обладающие кислотными свойствами. Долгое время в промышленности использовался обратный процесс — получение этанола из этилена, однако уже в начале 80-х годов прошлого столетия конъюнктура цен на этанол и этилен на мировых рынках привела к его нерентабельности и вытеснению «нефтяного» этанола биоэтанолом. Согласно исследованиям, проведенным в 2007 году [133], при современном соотношении цен процесс получения этилена из этанола является рентабельным даже при закупке этанола из внешних источников. Доходность процесса можно резко повысить, при организации совместного завода по двухстадийной схеме биомасса → биоэтанол → этилен. Достаточно высокая рентабельность процесса уже привлекла мировых промышленных гигантов. Так, в 2008 году в Бразилии начали строиться заводы фирм *DOW Chemical* и *Braskem* с плановой мощностью 350 и 200 тыс. тонн полиэтилена в год соответственно, базирующиеся на производстве этилена из биоэтанолола [134, 135]. Важной особенностью является чистота получаемого этилена, являющегося единственным непредельным продуктом дегидратации, поскольку нефтяной этилен часто содержит примеси других непредельных углеводородов, мешающие получению высокочистого полиэтилена и полиэтилена повышенной плотности.

Современные процессы позволяют проводить реакцию дегидратации этанола с практически количественными выходами (>99%) при использовании 95% этанола в качестве сырья и температуре 473–673 К в проточных реакторах непрерывного действия. Поиск новых схем организации процесса проводится в направлении снижения температуры конверсии, а также уменьшения количества этанола в водно-этанольных смесях и понижения требований к их чистоте. Последнее актуально для снижения себестоимости процесса, так как процессы дистилляции этанола являются самыми энергозатратными.

10.3. Производство этилацетата

Этилацетат является одним из важнейших промышленных растворителей, низкая токсичность и быстрота испарения данного со-

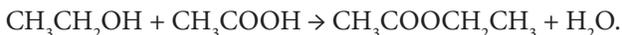
единения обуславливает его распространение и в повседневной жизни, как растворителя для красок. Мировое производство этилацетата составляет 1.5 млн. тонн в год. Этилацетат может производиться из этанола по реакциям дегидрирования или окислительного дегидрирования [38, 112]:



С начала XXI века действуют, по крайней мере, два завода производительностью 50 и 100 тыс. тонн в год в Китае и ЮАР, где в качестве сырья используется биоэтанол. Катализаторами процесса служат медно-цинковые или медно-хромовые системы, а также нанесенные платиносодержащие оксидные катализаторы, обеспечивающие выход этилацетата до 70–80 % [136, 137]. В частности, на катализаторе 38 % Cu–16 % Zn–24 % Zr–20 % Al–O конверсия этанола и выход этилацетата при 513 К и скорости потока 0.5 ч^{-1} составляют 75 и 71 %, соответственно [136]. Схема организации процесса на заводе *Davy-Sasol* в ЮАР состоит из предварительной дистилляции и последующего дегидрирования этанола с получением этилацетата на восстановленном медно-оксидном катализаторе при 493–513 К. Водород используется для гидрирования побочных продуктов синтеза — кетонов и альдегидов (катализатор 5 % Ru/C — 353 К), обеспечивая их легкое отделение от этилацетата на стадии его очистки. Конверсия этанола составляет около 30 %, селективность по этилацетату 60–70 %. Непрореагировавший этанол после очистки и отделения этилацетата возвращается обратно на стадию дистилляции.

Данный процесс является более выгодным как с экономической, так и с экологической точки зрения и по прогнозам аналитиков в ближайшее время вытеснит процесс получения этилацетата на основе нефтяного сырья.

Конкуренцией данному процессу может служить более традиционный метод, заключающийся в реакции этанола с уксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора, при условии получения последней биотехнологическим способом:



Однако в настоящее время 75 % мирового производства уксусной кислоты осуществляется за счет карбонилирования метанола, и ее собственное производство нуждается в переходе на более экологически чистые методы.

Количество уксусной кислоты, получаемой из этанола, составляет 10–15% от ее мирового производства. Для ее получения используют как гетерогенные процессы, так и окисление при помощи бактерий:



В качестве катализаторов процесса применяют сложные оксидные системы, например Mo–V–Nb–O или нанесенные системы — Pd–Te–Zn/SiO₂ [138, 139]. Реакцию проводят при температуре 473–523 К, для окисления используют воздух, а этанол поступает в реактор в виде водноэтанольной смеси 1 к 10, чтобы избежать образования этилацетата и других побочных продуктов. Селективность данного процесса составляет 95–98%. Окисление этанола при помощи бактерий — более распространенный процесс, проходящий при комнатной температуре и использующийся для производства уксуса, проводимый в чанах с постоянным перемешиванием при непрерывном пропускании кислорода. Такая организация процесса позволяет получать 15%-ый уксус уже после 24 ч работы реактора. В будущем планируется замена бактерий рода *Acetobacter* на культуры *Clostridium*, способные конвертировать в уксусную кислоту не только этанол, но и сахара, и даже метанол и СО [140]. Недостаточная жизнестойкость этих бактерий препятствует внедрению в промышленность процессов с их использованием, поэтому современные исследования сосредоточены на повышении жизнестойкости.

10.4. Производство диэтилового и других простых эфиров

Первичным продуктом дегидратации этанола является диэтиловый эфир:



используемый в медицинских целях и как растворитель. Реакция его образования катализируется неорганическими кислотами, отсюда произошло его второе название серный. При использовании гетерогенных катализаторов, таких как цеолиты, алюмосиликаты и чистый оксид алюминия, реакцию дегидратации трудно остановить на стадии образования диэтилового эфира и избежать появления этилена, поэтому реакцию проводят при низкой температуре (423 К) с небольшими выходами и неполной конверсией этанола. Относительная простота получения и относительно небольшая стоимость делают диэтиловый эфир чрезвычайно привлекательным для использования в качестве присадки к дизельному топливу с низкой температурой воспламенения 433 К и высоким цетановым числом < 125, обеспечивая холодный старт [141].

Этанол может вступать в реакцию и с непредельными соединениями, давая смешанные простые эфиры. Наиболее крупнотоннажным производством по данной методике является производство этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ), получаемого из изобутилена и этанола. Реакцию эквимольных объемов изобутилена и этанола проводят на кислотных катализаторах — гетерополикислотах, сульфатированных оксидах металлов и полимерных суперкислотах при температуре 253–423 К с выходом ЭТБЭ 70–90 %. В промышленности для разделения смеси получающихся продуктов и реагентов применяют систему реактивной дистилляции [142]. ЭТБЭ обладает сходными характеристиками с метил-*трет*-бутиловым эфиром — оксигенатом, используемым как присадка к бензину, заменяющим ядовитый тетраэтилсвинец и увеличивающим октановое число. Тем не менее, применение более дешевого по сравнению с ЭТБЭ МТБЭ ведет к его появлению из автомобильных выбросов в питьевых источниках. Недавно доказанная высокая канцерогенная активность МТБЭ вынудила снизить его концентрацию в топливах, используемых в США, до 1–2% [143]. ЭТБЭ лишен данных недостатков и в ближайшее время способен вытеснить МТБЭ с мировых рынков. На 2008 год мировое потребление МТБЭ составляло 16,5 млн. тонн, а ЭТБЭ — 2,2 млн. тонн, что говорит о высоком потенциале роста производства ЭТБЭ.

Синтез биодизеля из растительного масла заключается в переэтерификации триглицеридов жирных кислот метанолом с получением сложных эфиров. Тот же самый процесс можно реализовать и с этиловым спиртом с получением этиловых эфиров жирных кислот, также являющихся биодизелем [144]:

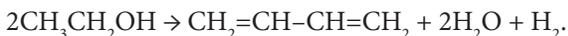


Совместное использование двух биопродуктов приводит к получению «чистого» биотоплива. Недостатком данного процесса являются сложности технологического характера, возникающие из-за присутствия воды в исходном спирте и более быстрым выводом катализатора из строя, чем в случае использования метанола. Катализаторами переэтерификации служат неорганические кислоты и щелочи, последние более активны и практически не дают побочных продуктов, но в то же самое время менее устойчивы к воде. Вторым направлением в получении этиловых эфиров жирных кислот является ферментативный синтез («микродизель») [105]. Некоторые генетически модифицированные бактерии могут синтезировать этиловый биодизель в процессе

жизнедеятельности, используя ферменты липазы. В последнее десятилетие появилось большое число исследований как по бактериальному получению этилового биодизеля, так и по использованию иммобилизованных ферментов [146]. С точки зрения экологии, синтез биодизеля ферментативным способом выглядит более привлекательным, поскольку исчезают ограничения, связанные с содержанием воды в масле и этаноле [147, 148]. Внедрению этого способа в промышленность мешают низкие скорости процесса и низкая устойчивость бактериальных культур, которая может быть преодолена в ближайшем будущем.

10.5. Производство дивинила

Исторически дивинил являлся основным крупнотоннажным продуктом, получаемым из биоэтанола в СССР в 30–50-ых годах прошлого столетия. Во многом благодаря этому процессу наша страна была обеспечена искусственной резиной, необходимой для победы во Второй Мировой войне [149]. Процесс, открытый и разработанный Сергеем Лебедевым, заключался в конверсии этанола при температуре 673–723 К на оксидных катализаторах на основе оксидов алюминия и цинка:



Промышленный процесс проводился как одностадийно (СССР), с большим количеством побочных продуктов, так и в несколько стадий (США) с первичным получением ацетальдегида и последующей его конверсией с этанолом в бутадием на танталсодержащих катализаторах при 598–623 К [150]:



В связи с открытием больших запасов нефти в СССР и на Ближнем Востоке эти процессы были практически повсеместно вытеснены более дешевым бутадием, получаемым при гидрокрекинге нефти, а также путем дегидрирования бутана.

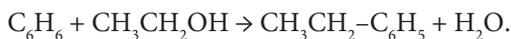
Взросший интерес к использованию возобновляемого биосырья может реанимировать данные процессы в ближайшем будущем. Цена бутадием на мировом рынке 350–500 \$/т (2008 г.) сопоставима с ценой этанола (600 \$/т), и в настоящий момент организация данного производства без источника дешевого этанола нерентабельна. Тем не менее, в 2008 г. соотношение цен бутадием : этанол достигало 2 к 1, и организация синтеза по методу Лебедева с 70 %-ым выходом бутадием выглядела вполне привлекательной с экономической точки зрения [120]. Попытки

превзойти по показателям уровень цинк-алюминиевого катализатора, предложенного С. В. Лебедевым, не увенчались успехом. В частности, это видно из работы [131], где изучен $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -катализатор.

10.6. Этилирование бензола и других ароматических соединений

Этилбензол — продукт алкилирования бензола, используемый в основном для производства стирола по реакции дегидрирования. Мировое производство этилбензола составляло в 2002 году 28 млн. тонн. Основным методом получения этилбензола в промышленности в настоящий момент является прямое алкилирование бензола этиленом, как газофазное на твердых неорганических кислотах, так и жидкофазное по Фриделю-Крафтсу на кислотах Льюиса [151].

Существует возможность алкилирования бензола и других ароматических соединений в газовой фазе этанолом, также происходящего на твердых, нерастворимых в воде неорганических кислотах или цеолитах:



На практике данную реакцию трудно остановить на стадии образования этилбензола. Алкилирование может протекать и дальше, приводя к образованию ди- и триэтилбензолов. Так, например, на катализаторе MnAPO-5 при 673 К выход диэтилбензолов при 47 % конверсии смеси бензол–этанол составляет 17 %, а этилбензола только 14% [152]. Варьируя соотношение реагентов в сторону увеличения концентрации бензола, можно существенно повысить выход целевого этилбензола. С другой стороны, *пара*-диэтилбензол также является важным полупродуктом в синтезе стирол-дивинилбензолных полимеров, применяющихся в качестве ионообменных смол. Поэтому возможно и непосредственное дегидрирование продуктов этилирования бензола без их предварительного разделения.

Алкилирование толуола этанолом на цеолитах типа ZSM-5 приводит к образованию метилэтилбензолов, наиболее важным из которых является *пара*-метилэтилбензол, использующийся для производства *пара*-метилстирола. Структура цеолита HZSM-5 обеспечивает высокую селективность протекания образования *пара*-изомеров и препятствует их дальнейшему алкилированию. Взаимодействие эквимольных количеств толуола с этанолом, протекающее на цеолите Ga-MFI (аналог ZSM) при 623 К, приводит к образованию метилэтилбензолов с селективностью 96%, содержание *пара*- и *мета*-изомеров составляет 73.9 и 26%, соответственно [153].

Сведений о промышленной реализации процессов алкилирования ароматических соединений этанолом в настоящий момент времени не существует, но имеется пилотная установка, на которой реализован процесс синтеза *para*-диэтилбензола из этанола и этилбензола на цеолитных катализаторах. При относительно невысоких значениях конверсии реагентов — 15–20 %, селективность по *para*-диэтилбензолу составляет 97 % [154], и данный процесс в настоящее время рассматривается как перспективный для дальнейшего масштабирования.

10.7. Одностадийный синтез углеводородов из этанола

При пропуске этанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс, по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (*methanol-to-gasoline*), известен под названием ETG. Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, в настоящий момент не существует, несмотря на экономическую выгоду, поэтому ниже рассмотрены экспериментальные результаты, полученные в различных лабораториях мира.

Сразу после открытия цеолита ZSM-5 в 70-х годах прошлого столетия и обнаружения его активности в реакции конверсии метанола в жидкое топливо в ряде лабораторий мира были проверены возможности данной системы в конверсии других спиртов. В 1978 году было показано [155], что в интервале температур 573–673 К цеолит H-ZSM-5 способен превращать этанол в смесь, содержащую 50–60 % пропанобутановой фракции и 30–40 % фракции жидких углеводородов, около 80 % из которых составляют алифатические C₅–C₆-углеводороды, а также ксилолы и толуол.

Исследование влияния воды и возможности перевода водноэтанольных смесей в ароматические углеводороды показало [156], что при содержании воды около 30 % и скоростях подачи этанола 0.07 ч⁻¹ вода практически не оказывает влияния на выход ароматической фракции. Доля последней при температуре выше 593 К составляет до 45 % общего выхода углеводородов. Состав ароматической фракции практически не меняется с повышением температуры, доля фракции БТК составляет около 80 % от общего количества ароматики. Скорость потока реагентов в приведенных экспериментах далека от промышленной, составляющей в подобных реакциях 1–10 ч⁻¹, при ее увеличении до 2 ч⁻¹ конверсия этанола начинает падать через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

При исследовании влияния температуры и условий перевода NH_4 -ZSM-5 в кислотную форму на процессы конверсии метанола, этанола и крекинга углеводородов показано [157], что реакция образования ароматических соединений в ходе конверсии этанола происходит на сильных кислотных центрах. Область температуры проведения деаммонирования лежит в пределах 773–873 К. На данную реакцию практически не влияют скорость нагрева в ходе процесса и используемый газ. При более высоких температурах происходит разрушение структуры цеолита, и конверсия этанола снижается. При проведении реакции при 673 К в импульсном режиме выходы ароматических соединений находились в районе 25–30 %, причем доля толуола среди них достигала 40 %, а ксилолов — 30 %.

Отравление сильных кислотных центров за счет необратимой адсорбции пиридина при 673–723 К приводит к падению выхода ароматических соединений в ходе конверсии этанола при 643 К на цеолите HZSM-5 с 28 до 1–5 % [158]. Распределение ароматических углеводородов также претерпевает изменение, при падении конверсии наблюдается снижение выхода фракции БТК и увеличение количества высших ароматических соединений. Сходный эффект наблюдается при адсорбции хинолина, однако адсорбция аммиака в тех же условиях практически не влияет на выход и распределение ароматических углеводородов. Сопоставление с конверсией этилена, пропилена и 1-бутена в тех же условиях при отравлении катализатора пиридином показало, что наиболее чувствительным к отравлению является конверсия этилена, где выход ароматических соединений падает с 33 % на чистом катализаторе до 1 % на катализаторе с преадсорбированным при 673 К пиридином. В случае конверсии пропилена и бутилена такого резкого падения конверсии не происходит, а выход ароматических углеводородов сокращается с 40 до 15 %.

Таким образом, было показано, что за процесс образования ароматических углеводородов ответственны сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции, скорее всего, является этилен. Соотношение Si/Al в цеолите HZSM-5 влияет на кислотность и его селективность по ароматическим углеводородам в реакции конверсии этанола [159]. На чистом силикате, не содержащем в своем составе алюминия, образования ароматических соединений в ходе конверсии этанола не наблюдается. На цеолите HZSM-5 с соотношением Si/Al = 40 выход ароматических углеводородов в ходе импульсных экспериментов по конверсии этанола (673 К) составляет 20 %. Дальнейшее увеличение содержания алюминия до Si/Al = 13 приводит к увеличению выхода

ароматических углеводородов до 30 %. Композиционный состав ароматической фракции практически не меняется в интервале $Si/Al = 40-10$. Содержание бензола составляет 10–11 %, толуола — 40–45 %, ксилолов — 30 %, этилбензола — 5 %, высшей ароматики — 5–7 %. Исследование механизма превращения этанола в импульсном микрореакторе показало, что наиболее вероятным путем образования ароматических соединений является олигомеризация и ароматизация этилена и его олигомеров на кислотных центрах цеолита [160]. Конечный состав ароматической фракции зависит от большого числа параметров реакции, влияющих на стадии изомеризации и деалкилирования продуктов, получающихся при ароматизации этиленовых олигомеров. С ростом температуры скорость протекания этих стадий увеличивается, приводя к снижению средней молекулярной массы ароматической фракции.

Изучение динамики зависимости выделения различных продуктов реакции на катализаторе HZSM-5 с соотношением $Si/Al = 18$ показало [161], что концентрация пропанобутановой фракции практически не меняется в интервале температур от 573 до 713 К и составляет 60 %, концентрация пропановых углеводородов возрастает с 20 до 40 %, а концентрация бутановых — падает. При дальнейшем повышении температуры основным продуктом реакции становится этилен и наблюдается выделение метана. Среди жидких продуктов реакции большую долю составляют ароматические углеводороды, максимум их выделения приходится на диапазон от 613 до 633 К. Зависимость выхода жидких углеводородов от числа атомов алюминия в ячейке цеолита указывает на необходимость присутствия нескольких атомов для обеспечения конверсии этанола. При плотности атомов алюминия на ячейку менее 1.5 наблюдается селективное образование этилена в ущерб жидким продуктам конверсии. Интересным результатом является практически линейная зависимость образования углеродных отложений от селективности по ароматическим продуктам конверсии. Чем больше образуется ароматических углеродов, тем больше накапливается отложений, количество которых может достигать до 7 % массы катализатора.

Изучение влияния давления, температуры и скорости потока этанола показало [162], что в проточном реакторе при скорости потока 2.4 ч^{-1} наибольшие выходы жидкой фракции углеводородов (70 %) достигаются при температуре 623 К, доля ароматических продуктов составляет 45–50 %. Варьирование скорости потока от 1 до 12 ч^{-1} приводит к быстрому снижению доли жидких продуктов конверсии до 5 %. Повышение давления до 1.5 атм практически никак не сказывается

на распределении продуктов конверсии абсолютного этанола, тогда как в случае 95 %-го спирта выход жидких соединений повышается с 33 до 50 % по алифатическим углеводородам и с 20 до 25 % по ароматическим. Приведенные выходы жидких углеводородов, скорее всего, соответствуют непродолжительным экспериментам. В работе [163] впервые проведено сопоставление состава получаемой смеси углеводородов с бензином, получающимся в ходе каталитического крекинга нефти, и показана близость их химического состава. Итогом данной работы явился расчет баланса показателей энергетической и экономической эффективности процесса получения топлива из ферментационного этанола [163]. Энергетический баланс всего процесса, включающего дистилляцию спирта до 60 % и перевод его в жидкое топливо, показал, что требуемые энергозатраты составляют 0.5 МДж/л, что гораздо ниже энергозатрат на применение этанола в качестве добавки к топливу, составляющих 5.9 МДж/л. В данном расчете выход жидких углеводородов в процессе конверсии принимался за 100 % и не учитывалась необходимость реактивации цеолитного катализатора. На практике такие выходы трудно достижимы, а реактивация катализатора, проводимая при 773–873 К, является энергоемким процессом. Тем не менее, различие в энергозатратах на порядок обеспечивает достаточный запас прочности для преодоления этих трудностей.

Сопоставление конверсии различных спиртов и продуктов ферментации на катализаторе HZSM-5 (Si/Al = 21) при температуре 623–673 К показало, что практически любые спирты могут быть переведены в ароматические соединения с выходами 50–80 %. Присутствие воды в смеси реагентов, по мнению авторов [160–162], даже желательно, поскольку снижается степень дезактивации катализатора из-за зауглероживания и повышается выход ароматических соединений. Тем не менее, практически во всех случаях наблюдалось падение активности цеолита за первые 3–5 ч реакции. Наибольший выход ароматических соединений — 90 % был отмечен в случае конверсии смеси *n*-бутанол–ацетон–этанол (6:3:1), соответствующей анаэробному сбраживанию биомассы. Также высокие выходы ароматики (75–80 %) были отмечены при конверсии сивушного масла, представляющего собой 89 % раствор спиртов C₂–C₅ в воде. В экспериментах по конверсии этанола при 673 К и скорости потока 1 ч⁻¹ выход жидких углеводородов составил около 70 %, при содержании в них ароматических соединений 90 %.

Комплексное изучение влияния различных параметров реакции конверсии этанола и состава цеолита типа HZSM-5 было проведено в работе [164]. При конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе

ре HZSM-5 (скорость потока 1 ч^{-1} , $T = 673 \text{ K}$) увеличение содержания воды с 4 до 15–30 % приводит к увеличению содержания этилена в продуктах реакции с 1–10 до 40 %.

Цеолитсодержащие катализаторы теряют активность в ходе конверсии биоэтанола как в течение нескольких суток, так и в астрономическом времени (старение). Динамика падения активности HZSM-катализатора зависит от жесткости режима эксплуатации. Так, в соответствии с нашими исследованиями, при температуре 623 K катализатор в течение реакционного цикла сохраняет активность в течение 5 дней, а при увеличении температуры до 723 K регенерация требуется через 5 ч. Выдержка цеолита при температуре $\geq 823 \text{ K}$ в реакционной среде (имитация процесса старения в течение 2 лет) приводит к необратимым изменениям активности в течение двух суток [124].

Исследование цеолита после конверсии 70%-го этанола показало наличие необратимых изменений в его структуре. При конверсии 96%-го этанола оптимальный выход жидких продуктов достигался на цеолитах с соотношением $\text{Si/Al} = 30\text{--}50$, в интервале температур от 623 до 673 K. Содержание отдельных ароматических углеводородов меняется с изменением температуры реакции от 573 до 773 K. С увеличением температуры конверсии возрастает содержание фракции БТК с 47 до 85 %. Увеличение давления в реакторе до 2–3 атм практически не сказывается на распределении продуктов конверсии, тогда как его снижение до 0.05–0.5 атм ведет к резкому увеличению выхода газообразных олефинов и снижению значений конверсии этанола. Эксперименты по рециркуляции газообразных продуктов в ходе конверсии этанола при 633 K и скорости потока 0.5 ч^{-1} показали, что при рециркуляции потока со скоростью 0.25 г/г содержание газообразных олефинов в продуктах реакции падает с 16 до 8 %, обеспечивая увеличение содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции с 18 до 30 % [164].

Исследование термодинамики процесса показало, что реакция дегидратации этанола при 673 K сопровождается поглощением тепла (377 Дж/г), тогда как в ходе образования ароматических и алифатических соединений из олефинов выделяется до 1676 Дж/г свободной энергии. Таким образом, при проведении реакции необходимо обеспечивать теплоотвод, например, посредством введения рециркуляции газообразных продуктов. Исследование кинетики общего процесса показало, что с достаточной степенью точности выходы жидких продуктов конверсии, газообразных олефинов и парафинов могут быть описаны с помощью 3-х основных параметров: двух констант об-

разования жидких и газообразных парафинов из олефинов и времени образования этилена из этанола, зависящего от эффективного количества активных центров на катализаторе. Выход углеводородов при повышенном давлении исследовался также в работе [165]. Выход ароматических продуктов конверсии этанола на катализаторе при 11 атм составил 30% при температуре 623 К. При меньшем давлении достичь таких значений конверсии не удалось.

Модификация цеолита ZSM-5 марганцем или цинком приводит к получению селективного катализатора дегидратации этанола в этилен [166]. Отличительной особенностью данных систем является возможность конверсии сильно разбавленных водноэтанольных смесей, содержание этилена на выходе из реактора составляло 98–99%, а ароматических углеводородов 0.5–1.5%. Введение данных элементов в состав цеолита обеспечивает увеличение срока работы катализатора и увеличение селективности всего процесса. При 673 К содержание жидких ароматических и алифатических продуктов конверсии чистого этанола составляло 20 и 29%, соответственно, этилена — 10%, газообразных парафинов и олефинов — 19 и 20% [166]. При конверсии 75%-го этанола выход ароматических углеводородов снижается до 4%, а других жидких углеводородов до 17.5%. Дальнейшее повышение содержания воды до 75% приводит к тому, что основным продуктом конверсии становится этилен — 98%. В работе [167] была проведена модификация катализатора HZSM-5 трифторметансульфоновой кислотой с целью увеличения кислотности цеолита, что привело к увеличению выхода этилена до 99% и повышению значений конверсии разбавленных водноэтанольных смесей. Кроме этого, удалось снизить температуру процесса с 673 до 358 К.

Авторами [168, 169] было предложено несколько вариантов катализаторов на основе модифицированных цеолитов типа HZSM-5, пригодных для конверсии сильно разбавленных водноэтанольных смесей с получением этилена. Блокировка сильных кислотных центров триметилфосфитом также приводит к образованию селективных катализаторов дегидратации этанола в этилен, однако при конверсии бутанолов и пропанолов помимо пропилена и бутиленов наблюдается образование 5–10% высших олефинов [170]. Полная конверсия этанола при скорости потока 3.4 ч^{-1} была достигнута на цеолитах с соотношением $\text{Si}/\text{Al} > 1000$ при содержании этилена в продуктах синтеза 98–99.6% [171].

С помощью методов инфракрасного диффузного отражения было показано, что в случае низкого содержания алюминия этанол дегид-

дрируется на активных центрах, содержащих силанольные группы $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{SiO})_2$, которые не могут далее адсорбировать этилен и обеспечивают высокую селективность его образования [172]. При увеличении содержания алюминия появляются сильные кислотные центры AlOH , ответственные как за протекание обратной реакции гидратации этанола, так и за образование других углеводов. Природа активных центров адсорбции и дегидратации спиртов на цеолите HZSM-5 также исследовалась методами ИК-спектроскопии, термической десорбции и дейтерообмена [173, 174]. Уже при комнатной температуре при адсорбции простых спиртов на HZSM-5 происходит частичный перенос кислорода к атому алюминия в решетке цеолита, с образованием оксониевого/карбениевого иона. Образовавшиеся интермедиаты могут десорбироваться как в виде исходного спирта, так и в виде соответствующего продукта дегидратации в зависимости от степени кислотности алюминийсодержащего центра [130, 175]. Этоксид-интермедиаты, образующиеся при 423 К, связаны с атомами алюминия и кремния ковалентно, что было показано на основании ИК-спектров. Вывод об их стабильности был сделан на основании того, что реакция дейтерообмена, идущая на чистом цеолите, в случае предварительной адсорбции на нем этанола полностью подавляется.

Сопоставление механизма взаимодействия метанола и этанола с цеолитом HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 13$) с помощью дейтерообмена показало, что метильные группы этанола более склонны к реакции дейтерообмена, чем метиленовые. Реакция дейтерообмена начинается уже при 383 К. Среди продуктов взаимодействия этанола с цеолитом были обнаружены этилбензолы, однако главным продуктом является этилен. Связь C–C в этаноле, по-видимому, устойчива в ходе взаимодействия, и количество различных интермедиатов на поверхности цеолита гораздо ниже, чем в случае конверсии метанола [176].

Авторами [177] было найдено, что потеря селективности катализатора HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 25$) по жидким продуктам реакции, происходящая вследствие накопления углеродных отложений, практически не связана с потерей активности по дегидрированию этанола в этилен. При проведении нескольких циклов реакция–регенерация было установлено, что в присутствии значительных количеств воды происходит dealюминирование цеолита, приводящее к выходу катализатора из строя. Тем не менее, при работе с 96 %-ым этиловым спиртом данный эффект не наблюдался.

Введение в состав катализатора Na-ZSM-5 меди или кобальта [178] приводит к получению диэтилового эфира, ацетальдегида, этилена

и оксидов углерода. Данные катализаторы, полученные методом ионного обмена, даже в частичной H-форме не пригодны для получения жидкой углеводородной фракции из этанола во всем диапазоне температур. Таким образом, наличие сильных кислотных центров является необходимым условием протекания конверсии этанола в углеводороды. Однако, если вместо натриевой формы цеолита на этапе ионного обмена взять аммониевую модификацию NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 25), то селективности в образовании оксигенатов во многих случаях не наблюдается. Хотя выход этилена повышается, добавки некоторых металлов способны менять соотношение ароматических и алифатических углеводородов. Так, например, добавка хрома или никеля приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов, введение же щелочных или щелочноземельных металлов повышает выход этилена [179].

Природа появления пропана и пропилена в больших количествах (30–40%) в газообразных продуктах реакции конверсии этилового спирта на катализаторе HZSM-5 (Si/Al = 22) при 623–723 К изучена в работе [180]. По результатам длительных экспериментов удалось установить, что падение концентрации пропилена связано со снижением селективности по жидким продуктам реакции. Тем самым было показано, что C₃-углеводороды являются продуктами крекинга более высокомолекулярных углеводородов, а не бутилена из этилена [128, 129]. Соотношение пропан/пропилен уменьшается с 2 до 0.5 в течение первых 10 ч реакции, указывая на то, что водород, выделяющийся в результате образования ароматических соединений, может гидрировать пропилен в ходе реакции.

Оптимальные значения скорости потока 96% этанола при 723 К для катализатора H-ZSM-5 (Si/Al = 25) лежат в пределах 1–2 ч⁻¹. В 60-ти часовом эксперименте происходит практически линейное нарастание концентрации этилена со временем от 1 до 80% [181]. В начале в продуктах реакции преобладают жидкие углеводороды, выход которых падает с 50% в первый час реакции до 20% через 40 ч. Концентрация пропанобутановой фракции проходит через максимум, соответствующий 20 ч с начала процесса. При использовании водноэтанольных смесей или увеличении скорости потока катализатор полностью теряет селективность уже в течение первых 5–10 ч реакции. Кинетическая модель, предложенная для этого процесса, учитывает дезактивацию катализатора из-за образования углеродных отложений и влияние избыточных концентраций воды [182]. На том же катализаторе при трансформации растворимого в воде продукта, получаемого при ожигении древесины и содержащего значительные количества спиртов,

наблюдался сходный состав продуктов конверсии, показывающий, что выход отдельных продуктов во многом определяется вторичными реакциями олигомеризации и крекинга [183].

Различают обратимую и необратимую дезактивацию (старение) катализатора, первая обусловлена образованием углеродсодержащих продуктов уплотнения, тогда как необратимая дезактивация является следствием dealюминирования цеолита [184]. Выжигание углеродных отложений при продувке катализатора воздухом при 823 К практически не сказывается на его активности в последующих циклах. Длительная выдержка катализатора после реакции при более высоких температурах приводит к спеканию фаз и необратимому изменению в селективности каталитического действия.

Исследование зависимости удаления отложений от времени показало, что данный процесс является достаточно медленным, максимум выделения CO_2 приходится на второй час реакции, и его выделение прекращается только через 3–4 ч после начала реактивации. Необратимая дезактивация катализатора вызывается присутствием воды, которая может ускорять миграцию атомов алюминия на внешнюю поверхность цеолита, уменьшая общее число сильных кислотных центров. Способом снижения указанного воздействия является ограничение доступа воды в зону реакции путем повышения концентрации этанола на входе и разбавления его инертным газом или газообразными продуктами реакции.

Модификация цеолита HZSM-5 небольшими количествами железа приводит к резкому увеличению устойчивости катализатора к углеродным отложениям [185]. Выход жидких углеводородов составляет от 12 до 18 %, в зависимости от количества введенного железа, и стабильно сохраняется в течение первых 8 ч реакции, в газовых продуктах наблюдается преобладание бутановой фракции, составляющей до 40 %. Выход этилена в первые 8 ч реакции не превышает 10 %. Оптимальное значение концентрации железа в цеолите находится в пределах 0.4–0.6 % [186]. Из двух методов введения железа (во время синтеза цеолита и ионного обмена) предпочтительнее ионный обмен, так как полученные с его помощью катализаторы сохраняют свою активность гораздо дольше [187].

Другим способом модификации цеолита является введение в его состав добавок карбида молибдена, увеличивающих выход ароматических углеводородов при 873 К от 14 до 25 % [188]. При этом основным компонентом жидкого продукта является толуол (30–40 %). Однако данный результат наблюдается только для низких значений скорости

потока — 0.25 ч^{-1} при десятикратном разбавлении аргоном. Увеличение скорости потока приводит к быстрому падению селективности по ароматическим соединениям до 2–3 % и этилену как главному продукту реакции.

Испытание активности катализаторов HZSM-5 [189], содержащих по 2 % оксидов рения, галлия, цинка и карбида молибдена, в тех же условиях показало, что наибольший эффект в селективности по ароматическим соединениям дают добавки оксидов цинка и галлия, повышая их выход до 40–50 %.

Состав ароматических продуктов конверсии этанола на катализаторе HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 11$), остающихся в его порах после проведения процесса при 623 К и скорости потока 9 ч^{-1} , определен в работе [190]. Наряду с основными продуктами фракции БТК, среди продуктов уплотнения присутствуют метилэтилбензолы, диметилэтилбензолы, диметилдиэтилбензолы, ди-, три- и тетраэтилбензолы, а также триэтилметилбензолы. Данные продукты, по мнению авторов, получаютя алкилированием бензола или его гомологов.

В работе [191] показана возможность конверсии этанола в углеводороды бензинового ряда и пропанобутановую фракцию. На немодифицированном HZSM-5 наибольший выход бензиновой фракции 27 % достигается при температуре 673 К, давлении 0.3 МПа и скорости потока 5 ч^{-1} . При использовании катализаторов на основе цеолитного катализатора Ерофеева В. И. (ЦКЕ-Г), для синтеза которого применялся гексаметилендиамин [192] вместо традиционной структурообразующей добавки синтеза HZSM-5 — бромид тетрапропиламмония, в реакции конверсии этанола оказалось, что зависимость селективности по жидким углеводородам от соотношения Si/Al не линейна, был обнаружен минимум селективности (25 %), соответствующий $\text{Si}/\text{Al} = 50$. На катализаторах с соотношением Si/Al , равном 90 и 30, значения селективности по жидким углеводородам составили 31 и 30 %, соответственно. На основании сопоставления концентраций газообразных продуктов C_2 – C_4 на различных цеолитах было сделано предположение о зависимости скорости реакции крекинга, а, следовательно, и селективности по жидким продуктам реакции от числа атомов алюминия в ячейке цеолита.

10.8. Закономерности процесса конверсии этанола в жидкие углеводороды

В первом патенте фирмы *Mobil Oil* [193], посвященном превращению большой группы органических веществ конверсией простых

спиртов на H-формах цеолитов семейства ZSM, была показана возможность конверсии этанола во фракцию жидких углеводородов. При контакте этанола с HZSM-5 при температуре 583 К образуется фракция C_{5+} -углеводородов, а при повышении температуры до 633 К — более тяжелая фракция, состоящая, в основном, из ароматических углеводородов. В патенте той же фирмы указывается [194], что при температуре до 850 К на алюмосиликатных катализаторах, имеющих соотношение $Si/Al > 30$ и размер пор более 0.5 нм, простые спирты, диметилловый эфир и их смеси превращаются в жидкую углеводородную фракцию, богатую ароматическими соединениями и не содержащую дурола. Однако экспериментальных данных по конверсии этанола патент не содержит, ограничиваясь конверсией метанола, также как и другие патенты *Mobil Oil*, предлагающие конструкцию реактора, обогреваемого парами реагентов для процесса конверсии низших спиртов на HZSM-5 [195] и контроль распределения частиц цеолита HZSM-5 по размерам [196]. Патент [197] содержит описание метода выделения этанола из сбраживаемой массы с помощью его адсорбции на цеолите HZSM-5 ($Si/Al = 70$). При нагревании цеолита с адсорбированным этанолом до 643 К при атмосферном давлении из этанола образуются жидкие и газообразные углеводороды в соотношении 1:1. Жидкая фракция содержит до 60 % ароматических углеводородов. В формуле изобретения диапазоны температур и давлений в данном процессе расширены до 727 К и 0.5 МПа, соответственно. Далее, та же фирма предлагает совместную конверсию спиртов и олефинов на цеолите HZSM-5 [198], в целях разработки утилизации непрореагировавших реагентов синтеза простых эфиров.

В патенте *Purdue Research Foundation* [199] приводятся данные по конверсии этанола и водноэтанольных смесей на катализаторе HZSM-5 при 673 К. Соотношение жидких и газообразных продуктов синтеза меняется от 0.5 при конверсии 96 %-го этанола до 6 при переходе к 30 %-ой водноэтанольной смеси. Авторы указывают на близость состава получающейся смеси жидких углеводородов к товарному бензину. В формуле изобретения патентуется процесс конверсии этанола в углеводороды на катализаторе HZSM-5 в интервале температур от 673 до 723 К, давлении 0.2–2.5 МПа и скорости потока 1–1.5 ч⁻¹, а также возможность контроля распределения углеводородов путем изменения концентрации водноэтанольной смеси. Патент [200] демонстрирует способы модификации цеолита HZSM-5 с целью повышения выхода этилена из этанола и водноэтанольных смесей. Модификация цеолита марганцем и/или цинком приводит к почти 100 % конверсии этанола в этилен

при температуре 573–623 К, побочными продуктами реакции являются газообразные олефины. В патенте *Kabushiki Kaisha Sangi* [201] рассматривается возможность конверсии этанола на модифицированных в ходе синтеза цеолитах. Показано, что ввод в ходе синтеза цеолита добавок 5 % титана и 3.5 % олова, добавленных исходя из сульфата и хлорида, соответственно, приводит к получению катализатора, активного в процессе конверсии этанола. При 693 К и скорости потока этанола 2 ч^{-1} его конверсия в жидкие углеводороды C_{5+} составляет 74 %. Подобные результаты были получены при уменьшении содержания титана и олова вдвое. На серебро- и медьсодержащих катализаторах основными продуктами конверсии этанола были этилен и диэтиловый эфир. В формуле изобретения авторы указывают целый ряд (более 20) переходных металлов, однако эффективными из них оказываются упомянутые выше.

Той же фирмой был запатентован весьма оригинальный процесс синтеза бутанола, дивинила и высокооктанового топлива из этанола на металлнанесенных катализаторах, носителем для которых является фосфат кальция с развитой поверхностью [202]. В составе полученного на фосфате кальция высокооктанового топлива, помимо различных оксигенатов — спиртов и эфиров, содержалось до 50–70 % углеводородов. За счет добавок различных оксидов металлов можно менять селективность по дивинилу и бутанолу.

Объектом изобретения патента *IFP* [203] является процесс конверсии этанола в жидкую бензиноподобную фракцию на мезопористых катализаторах, обладающих сильными кислотными центрами. Выход жидкого продукта увеличивается в несколько раз за счет рециркуляции газовых продуктов синтеза. Снижение содержания ароматических соединений до 20 % от жидкой фракции достигается опциональным гидрированием жидких продуктов в отдельном реакторе, содержащем палладиевый или никелевый катализатор гидрирования, работающий при давлении 2.0–5.0 МПа при 373–523 К. Получаемый продукт близок по составу к дизельному топливу.

Способ получения 25–65 % парафиновых продуктов синтеза из этанола и углекислого газа описан в патенте РФ [204]. В качестве катализатора авторы используют смесь оксида алюминия и гидрида интерметаллида при температуре 623 К. Спирт подают с объемной скоростью по жидкому потоку 0.5 ч^{-1} под давлением CO_2 1 МПа. Помимо парафинов, в продуктах реакции содержится 40 % или более диэтилового эфира. К сожалению, данных по дезактивации катализатора в патенте не приводится.

В патенте РФ [205] описан способ получения многокомпонентного катализатора, активного в конверсии метанола или этанола в углеводороды бензинового ряда. Основным компонентом катализатора является цеолит типа HZSM-5, промотированный в ходе синтеза оксидом железа. Получившийся железосодержащий цеолит смешивают механически с солями цинка, меди, олова и борной кислотой, а затем формуют со связующим оксидом алюминия [206]. Степень превращения спирта в жидкие углеводороды при температуре 648–673 К и скорости потока этанола 2 ч^{-1} достигает 77–85 % при наличии рециркуляции газовых продуктов. Октановое число полученной жидкой фракции составляет 88–95.

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 [206–217] или на его аналогах. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. По-видимому, центры, ответственные за ее протекание, находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого факта служит низкая чувствительность дегидратации к введению добавок в пористую структуру цеолита, обычно затрагивается лишь селективность по тому или иному продукту, но не степень конверсии этанола. Также необходимо отметить, что на деалюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также проходит реакция дегидратации [124–126]. Процессы активации этилена или других олефинов проходят в ячейках цеолита, — и в данном случае ключевым показателем становится соотношение Si/Al, определяющее его кислотность. Как правило, в качестве селективных по жидким углеводородам указываются цеолиты с соотношением Si/Al от 13 до 100. По-видимому, главным показателем, от которого зависит селективность по жидким продуктам, является распределение кислотных центров (атомов алюминия) по ячейкам цеолита. При их числе от 1 до 3 достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия в сторону образования жидких парафинов и олефинов практически нет, так как сама структура элементарной ячейки цеолита HZSM-5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как в случае конверсии этанола, так и в слу-

чае крекинга углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

Оптимальными параметрами проведения реакции являются температура 623–693 К, давление от 1 до 10 атм и скорость потока 1–2 ч⁻¹. Отклонение от данных значений температуры в большую сторону приводит к увеличению выхода газообразных парафинов, в первую очередь, метана и этана за счет реакций крекинга. Снижение температуры ведет к понижению выхода целевых продуктов и повышению выхода диэтилового эфира и этилена. При повышении давления селективность по жидким продуктам увеличивается, но одновременно увеличивается и скорость потери селективности. При повышении скорости потока наблюдается снижение выхода углеводородов, а использование меньших скоростей не приводит к значительным изменениям селективности. В исследованиях по конверсии водноэтанольных смесей существует двойственность, поскольку некоторые авторы указывают на неизменность основных показателей конверсии, а по мнению других, даже незначительное разбавление приводит к смещению селективности катализатора в сторону образования пропанобутановой фракции. По-видимому, данный эффект связан со временем проведения и самой схемой эксперимента: в коротких или импульсных экспериментах с разбавлением потока реагентов инертными газами эффект дезактивации сильных центров из-за присутствия воды менее заметен, нежели чем в продолжительных многочасовых экспериментах с подачей жидких реагентов. С другой стороны, вода, несомненно, оказывает негативное действие на селективность катализатора, так как понижение ее концентрации в системе за счет рециркуляции газообразных продуктов конверсии приводит к значительному повышению селективности и выхода жидкой фракции. Тем не менее, скорее всего, путем рециклирования газообразных продуктов реакции можно понизить количество воды в реакторе и в случае использования разбавленных водноэтанольных смесей, однако таких исследований пока не проводилось.

Введение добавок других элементов в состав цеолита обычно крайне отрицательно сказывается на его селективности по жидким углеводородом. Среди нейтральных добавок, увеличивающих срок работы катализаторов, необходимо отметить железо, вводимое в ходе или после синтеза цеолита, а также цинк, галлий или медь. Для понижения концентрации углеводородов в продукте реакции необходимо использовать процессы гидрирования, поскольку выход ароматических соединений определяется самой структурой цеолита, а регули-

рованием параметров процесса можно достичь лишь уменьшения их содержания до 50–60 %. Дезактивация катализатора происходит, как правило, через 8–20 ч реакции и выражается в потере селективности по жидкой фракции. Лучшим методом регенерации является отдувка катализатора воздухом при 773–823 К [123], при такой регенерации практически не происходит заметного снижения начальной активности, а углеродные отложения выжигаются уже через 4–7 ч пропускания воздуха. Регенерация водяным паром приводит к деалюминированию цеолита, а при регенерации в токе инертного газа часть отложений остается в цеолите.

Экономическая эффективность процесса зависит от многих факторов, и в первую очередь определяется ценой и степенью очистки этанола. Энергозатраты на производство топливного этанола сопоставимы с энергозатратами на переработку его в смесь жидких углеводородов, при условии высоких степеней конверсии [123]. Жидкий продукт синтеза обладает высокими значениями октановых чисел и может быть использован в качестве присадки к топливам более низких марок. Для его использования в качестве бензинового топлива необходимо проводить гидрирование ароматических соединений, поскольку современные требования предполагают снижение концентрации ароматических соединений в бензине до 30 %.

Глава 11

Перспективные каталитические процессы превращения низших спиртов (биоэтанола)

Кафедрой Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А. Н. Башкирова МИТХТ им. М. В. Ломоносова совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН разработана новая гибкая технология каталитического процесса конверсии биоэтанола, включающая получение цеолитных наноструктурированных катализаторов, обеспечивающая производство олефинов, компонентов моторного топлива и ароматических углеводородов, показана возможность получения углеводородов заданного класса в зависимости от выбранного силикатного модуля и структурирующей добавки. На основе изученных закономерностей предложены научно-обоснованные рекомендации осуществления процессов получения олефинов, углеводородов бензинового ряда и ароматических углеводородов. Силами лабораторий кафедры и института разработаны также инициированный каталитический процесс превращения этанола в дивинил по методу С. В. Лебедева и способ инициированного получения формальдегида неокислительной каталитической конверсией метанола [86–88].

11.1. Приготовление и исследование образцов высококремнеземных цеолитов (ВКЦ)

Синтез высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) проводили гидротермальным способом по методике, описанной в [209]. Для получения цеолитов использовали раствор соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.», жидкое стекло Na_2SiO_3 (29 % SiO_2 , 9 % Na_2O , 62 % H_2O) и структурообразующие добавки: гексаметилендиамин, спиртовую фракцию и «Х-масло» — побочные продукты производства капролактама. Реак-

ционная смесь готовилась путем интенсивного смешения водных растворов исходных компонентов при постоянном поддержании рН (~10.8) путем добавления 0.1 н. раствора HNO_3 . Для иницирования процесса кристаллизации в реакционную смесь вводился порошок ВКЦ (1.5 г).

Кристаллизация проводилась при постоянной температуре 448 К в стальных автоклавах в течение 6 суток. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \leq 9$, сушили при 458 К и прокаливали при 923 К в течение 6 ч для удаления органических веществ.

По данной методике были получены образцы цеолитов с разными силикатными модулями и структурообразующими добавками.

Декатионирование Na-формы высококремнеземных цеолитов проводилось 25 % раствором хлорида аммония из расчета 100 г раствора на 10 г цеолита. Раствор выдерживали на водяной бане при температуре 363 К и постоянном помешивании в течение 2 ч. После этого осадок ($\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$) отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали при температуре 773–823 К в течение 8 ч. Затем декатионированный порошок цеолита прессовали в таблетки и разрезали на гранулы. Дальнейшей обработке подвергалась гранулированная фракция высококремнеземного цеолита.

Модифицированные цеолитные катализаторы готовили методом пропитки цеолита в H-форме растворами определенных солей или кислот. Образец цеолита пропитывали раствором, содержащим соответствующее количество ингредиента и модификатора в составе легко растворимой соли кислоты. Смесь выпаривали на водяной бане, высушивали в сушильном шкафу при температуре 383 К в течение 6 ч. При необходимости получить бинарный модифицированный катализатор, второй элемент-модификатор наносился последовательно по этой же методике. В заключение образцы катализаторов прокаливались в муфельной печи при 773 К в течение 6 ч.

Исследование ВКЦ и катализаторов на их основе проводилось с помощью физико-химических методов: ИК-спектроскопии и рентгенографического анализа. ИК-спектры ВКЦ и цеолитсодержащего катализатора (ЦСК) регистрировали на спектрофотометре *Perkin-Elmer* в области 4000–400 см^{-1} . Рентгенографический анализ цеолитов проводили на рентгеновской установке «Дрон-3» (Cu-анод, Ni-фильтр). Обработку и идентификацию дифрактограмм ВКЦ проводили по определению межплоскостных расстояний и интенсивностей линий исследуемого образца с последующим сравнением их положения и относительной интенсивности с известными литературными данными.

Степень кристалличности (СК) ВКЦ определяли из ИК-спектров полученных образцов ВКЦ по отношению:

$$СК = I_{550} \cdot 100 / I_{450},$$

где: I_{550} – интенсивность полосы поглощения ВКЦ при волновых числах $540\text{--}550\text{ см}^{-1}$; I_{450} – интенсивность полосы поглощения ВКЦ при волновых числах $450\text{--}460\text{ см}^{-1}$.

Для определения удельной поверхности образцов катализаторов использовали метод тепловой десорбции азота. Для этого использовали «Sorbometer M» производства «Катакон» Института катализа СО РАН.

Схема термодесорбционной установки представлена на рис. 19. Установка состоит из рабочей и хроматографической частей. Газ-носитель (гелий) из баллона (1) через редуктор давления, через блок подготовки газов (2) поступает в колонку для осушки газа (3), а затем в сравнительную ячейку катарометра (4), находящегося в термостате хроматографа, и в реактор (7), который с помощью программатора температуры (12) нагревается с задаваемой линейной скоростью. Из реактора газ-носитель с продуктами десорбции проходит через изме-

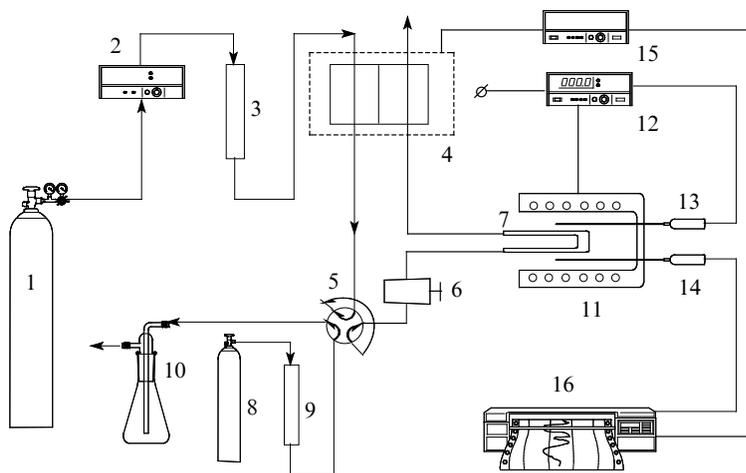


Рис. 19. Схема термодесорбционной установки: 1 – баллон с газом-носителем (He); 2 – блок подготовки газов БПХ-1; 3 – колонка очистительная с NaX; 4 – детектор по теплопроводности (катарометр); 5 – кран-дозатор; 6 – испаритель; 7 – реактор; 8 – баллон с аммиаком; 9 – колонка очистительная; 10 – поглотительная система; 11 – печь; 12 – программатор температуры РИФ-101; 13, 14 – термопара ХА; 15 – блок питания катарометра БПК-20; 16 – потенциометр двухкоординатный ПДП-4

рительную ячейку катарометра и выбрасывается в атмосферу. Использование ловушки позволяет подавать на адсорбент заданное количество адсорбата.

Исследуемый образец в количестве 0.7 г загружается в кварцевый реактор и предварительно прокаливается до температуры окончания десорбции аммиака (около 873 К) в токе газа-носителя в течение 2 ч с целью очистки поверхности от кристаллизационной воды, воздуха и других примесей. Затем реактор с образцом охлаждается до 373 К, и при этой температуре в условиях термостатирования проводится адсорбция аммиака до полного насыщения поверхности катализатора. По окончании адсорбции образец охлаждается до комнатной температуры. Термодесорбция аммиака проводилась при постоянной скорости газа-носителя 120 см³/мин с программированным нагревом образца — 10 град/мин. Предварительная калибровка детектора по аммиаку позволяет определить количество выделяющегося аммиака по площади пиков термопрограммированной десорбции (ТПД). Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака и выражали в ммоль/г катализатора.

Наложение пиков друг на друга, характерное для реальной термодесорбционной хроматограммы, является следствием множественности форм адсорбции и неоднородной поверхности. Для количественной оценки соотношения между различными формами адсорбции, выраженными на термодесорбционной хроматограмме в виде не полностью разделенных пиков, проводился ступенчатый вариант термодесорбции — следующий друг за другом ряд линейных повышений температуры с выходом на режим термостатирования.

Тестирование кислотных свойств поверхности цеолитных катализаторов проводили методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака.

Весовой метод изучения адсорбции газов и паров позволяет получать информацию о зависимости величины адсорбции от давления, температуры и других параметров по изменению веса адсорбента. Адсорбционная вакуумная установка (рис. 20) состоит из следующих частей: реакционной, измерительной, системы вакуумных насосов и системы подачи газа. В реакционной части находятся пружинные кварцевые весы Мак-Бена-Бакра (7). Измерительная часть включает в себя U-образный манометр (6) и манометр Мак-Леода (5). В систему вакуумных насосов входят: механический форвакуумный насос и диффузионный паромасляный. Система насосов позволяет создавать разрежение 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. Изменение массы адсорбента во время процесса

адсорбции определяли по величине растяжения спирали, которую регистрировали при помощи катетометра КМ-6 (9).

После проверки установки на герметичность, адсорбент (35–45 мг) тренировали в вакууме при 723 К в течение 6 ч для удаления загрязнений. Вакуумированный таким образом катализатор считался подготовленным к проведению адсорбционных измерений.

В качестве адсорбата в работе использовали бензол. Адсорбцию бензола изучали при температуре 293 К. Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$a = (\Delta l \times f) / m,$$

где a – величина адсорбции, ммоль/г; f – постоянная спирали; Δl – растяжение спирали, мм; m – масса образца, г.

Распределение объемов пор по размерам рассчитывали из десорбционных ветвей изотерм адсорбции бензола, используя уравнение Томсона-Кельвина:

$$d'_{\text{экв}} = 4\sigma V_m / RT \lg(P_s/P),$$

где $d'_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр пор, Å; σ – поверхностное натяжение бензола, дин/см; V_m – мольный объем жидкости, см³/моль; P – равновесное давление, мм рт. ст.; P_s – давление насыщенных паров адсорбата, мм рт. ст.

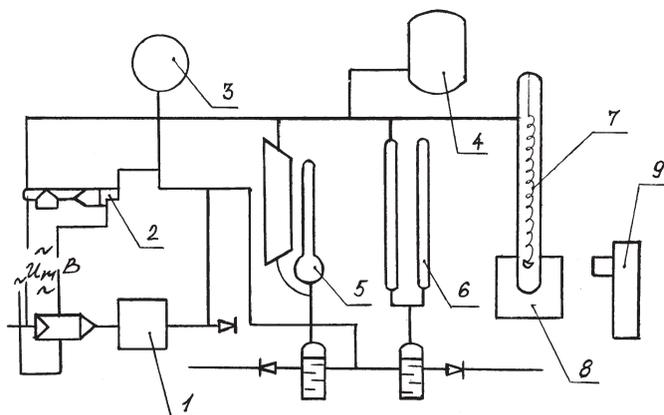


Рис. 20. Схема адсорбционной вакуумной установки: 1 – форвакуумный насос; 2 – диффузионный насос; 3 – форвакуумный баллон; 4 – газовый баллон; 5 – манометр Мак-Леода; 6 – U-образный манометр; 7 – весы Мак-Бена-Бакра; 8 – печь; 9 – катетометр

Изменения в структуре микропор определяли согласно теории объемного заполнения по уравнению Дубинина-Радушкевича [218]:

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{V_m} - 0.434 \frac{BT^3}{\beta} \lg(P_s/P),$$

где a – величина адсорбции при температуре T и равновесном давлении P , моль/г; W_0 – общий объем микропор, см³/г; V_m – мольный объем адсорбата, моль/см³; T – температура опыта, К; P – равновесное давление адсорбата, мм рт. ст., P_s – давление насыщенных паров адсорбата, мм рт. ст.; β – коэффициент афинности; B – параметр, отражающий преобладающий размер микропор в образце, чем мельче микропоры в адсорбенте, тем меньше значение B . Коэффициент B непосредственно связан с характеристической энергией адсорбции (E): $B = (2.303 R/E)^3$.

При построении зависимостей в координатах $\lg a - (\lg P_s/P)^3$ были определены параметры B для исследуемых цеолитных катализаторов.

Общий объем адсорбционного пространства (W_s) и объем микропор ($V_{\text{м.п.}}$) определяли из экспериментальной изотермы адсорбции:

$$W_s = a_s \cdot V_m; \quad V_{\text{м.п.}} = a_0 \cdot V_m; \quad V_{\text{п.п.}} = W_s - V_{\text{м.п.}},$$

где a_s – величина адсорбции при $P/P_s = 1$ ммоль/г; V_m – объем 1 ммоль адсорбата в жидком состоянии, см³/ммоль; a_0 – величина адсорбции при равновесном относительном давлении, соответствующем началу капиллярной конденсации в переходных порах, ммоль/г; $V_{\text{п.п.}}$ – объем переходных (мезо-) пор.

В качестве сырья для процесса конверсии этанола использовали 96 % биоэтанол. Схема экспериментальной установки показана на рис. 21. Нагрев до требуемой температуры осуществляется с помощью печи (2), работающей в термопрограммированном режиме. При достижении требуемой температуры с помощью насоса-дозатора (1) в реактор (3) подается исходная смесь. Исходная смесь входит в реактор, где под действием высоких температур испаряется и затем проходит через слой катализатора. Продукты реакции после выхода из реактора проходят через обратный холодильник (5), в котором происходит конденсация жидких продуктов. Отвод газообразных продуктов происходит из верхней части холодильника.

Жидкие продукты проходят через сепаратор (6), где разделяются на углеводороды и воду. Затем углеводородная смесь анализируется на хроматографе «Кристалюкс 4000».

Газообразные продукты, проходя через расходомер (7), направляются в хроматограф «Кристалюкс 4000» на анализ.

Перед каждым реакционным циклом необходимо осуществлять регенерацию катализатора. Для этого катализатор нагревается до температуры 773 К (нагрев осуществляется за 20 мин). При достижении данной температуры в реактор подается воздух с $W_{HSV} = 0.2 \text{ c}^{-1}$, продувка продолжается в течение часа. Затем необходимо установить температуру, при которой проводится реакция.

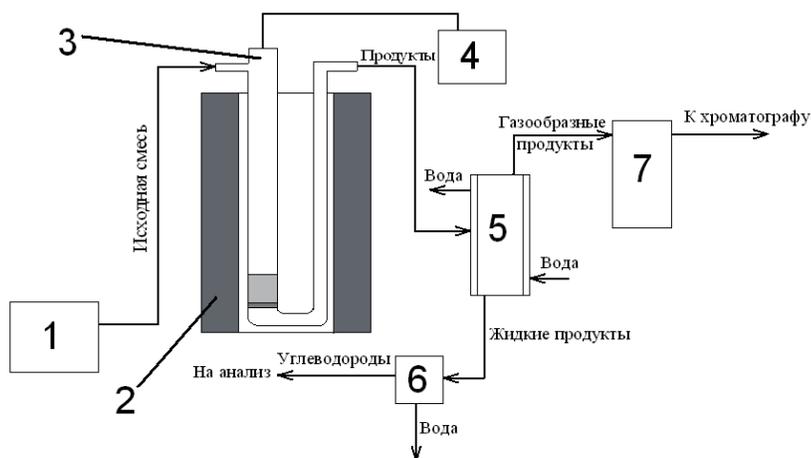


Рис. 21. Схема экспериментальной установки для изучения процесса конверсии биоэтанола: 1 – насос-дозатор; 2 – печь; 3 – кварцевый реактор; 4 – термометр; 5 – обратный холодильник; 6 – сепаратор; 7 – расходомер

На рис. 22 представлены ИК-спектры высококремнеземных цеолитов, полученных с различным силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ и 90 и с использованием структурообразующей добавки гексаметилендиамина. В ИК-спектрах всех образцов ЦКЕ-Г наблюдаются полосы поглощения при $445\text{--}450, 545\text{--}550, 795\text{--}800$ и широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при $445\text{--}450, 795\text{--}800$ и $900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и не ответственны за структуру высококремнеземного цеолита.

Широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ относится к антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров AlSiO_4 (T-O_4) каркаса. Для образца ЦКЕ-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, рис. 22, образец 3) в ИК-спектре наблюдается расщепление этой широкой полосы в области $900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ на две полосы поглощения при 1080 и 1230 см^{-1} . В то же самое время с повышением силикатного модуля от 30 до 90 ВКЦ в ИК-спектрах этих образцов происходит расщепление самой

сильной широкой полосы на три компоненты при 1050 и 1110 см^{-1} , вместо 1080 см^{-1} , и 1230 см^{-1} .

Полоса поглощения при $795\text{--}800\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . На положение этой полосы поглощения влияет соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, с увеличением содержания тетраэдрически координированных атомов Al (с уменьшением силикатного модуля) полоса поглощения смещается в область низких частот. Для образца ЦКЕ-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, рис. 22, образец 3) в ИК-спектре наблюдается одна полоса поглощения при 795 см^{-1} . С повышением силикатного модуля от 30 до 90 ВКЦ в ИК-спектрах этих образцов происходит расщепление этой полосы на две компоненты при 780 и 800 см^{-1} .

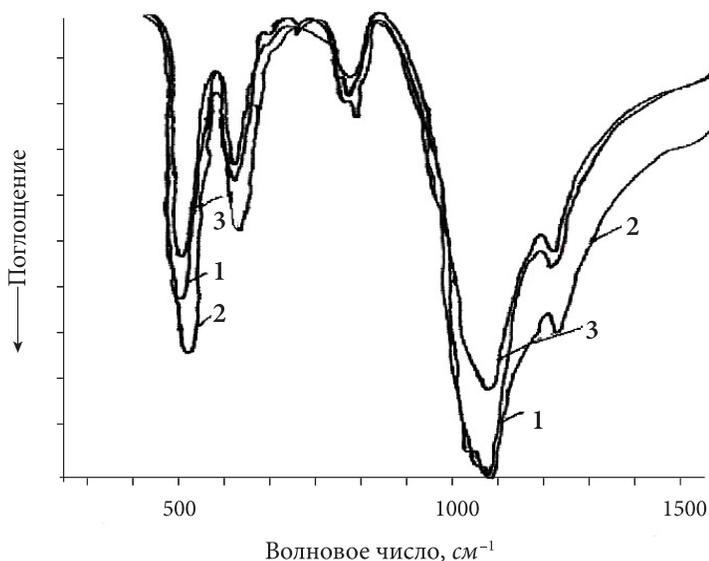


Рис. 22. ИК-спектры высококремнеземного цеолита ЦКЕ-Г с различным силикатным модулем M , определяющим атомное отношение кремния к алюминию в цеолите: 1 – $M = 90$; 2 – $M = 50$; 3 – $M = 30$

Полоса поглощения, расщепленная на компоненты с максимумами при 820 и 780 см^{-1} , обусловлена симметричными валентными колебаниями Si-O_4 .

Полоса поглощения при $545\text{--}550\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров Al и Si и определяет структуру цеолита.

Наличие данной полосы поглощения в ИК-спектре всех образцов цеолитов обусловлено наличием сдвоенных колец в каркасе и указывает на принадлежность всех образцов ЦКЕ-Г к семейству MFI (ZSM-5). Плохо разрешенная полоса с максимумом около 520 см^{-1} соответствует колебаниям сдвоенных колец. Полоса поглощения при $445\text{--}450\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 (T-O_4). На соотношении полос $I_{550} \cdot 100 / I_{450}$ основано определение степени кристалличности и качества цеолита: чем выше это отношение, тем больше степень кристалличности образца и качество полученного цеолита.

Степень кристалличности полученных ВКЦ составляет: ЦКЕ-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$, рис. 22, образец 1) 71%; ЦКЕ-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, рис. 22, образец 2) 91%; ЦКЕ-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, рис. 22, образец 3) 82%.

ИК-спектры ВКЦ, подвергнутых механохимической активации (механический помол образцов до 24 ч), практически не отличаются от ИК-спектров ВКЦ, не подвергнутых механохимической активации. Однако дальнейшее увеличение времени механохимической активации ВКЦ приводит к снижению интенсивностей полос поглощения, особенно при 550 см^{-1} , и снижению степени кристалличности образцов ЦКЕ-Г, что обусловлено аморфизацией цеолита под действием механического помола в течение длительного времени более 24 ч.

На рис. 23 представлены ИК-спектры железоалюмосиликатов, полученных с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 550$ и $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5000$ и с использованием структурообразующей добавки гексаметилендиамина.

В ИК-спектрах образцов железоалюмосиликатов ЦКЕ-Fe-550-Г (силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 550$, рис. 23, образец 1) и ЦКЕ-Fe-5000-Г (силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5000$, рис. 23, образец 2) наблюдаются полосы поглощения при $445\text{--}450$, $545\text{--}550$, $795\text{--}800$ и широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при $445\text{--}450$, $795\text{--}800$ и $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и не ответственны за структуру высококремнеземного цеолита.

Для всех образцов железоалюмосиликатов в ИК-спектрах наблюдается расщепление самой сильной широкой полосы поглощения в области $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ на три компоненты при 1045 , 1110 и 1230 см^{-1} , которые относятся к антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров AlO_4 , SiO_4 (T-O_4) каркаса.

В ИК-спектрах этих образцов железоалюмосиликатов полосы поглощения при $795\text{--}800\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричными валентными колебаниями тетраэдров SiO_4 и AlO_4 .

Полоса поглощения при $545\text{--}550\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров Al и Si и определяет структуру цеолита. Наличие данной полосы поглощения в ИК-спектре всех образцов цеолитов обусловлено наличием сдвоенных колец в каркасе и указывает на принадлежность всех образцов железозалюмосиликатов к семейству MFI (ZSM-5).

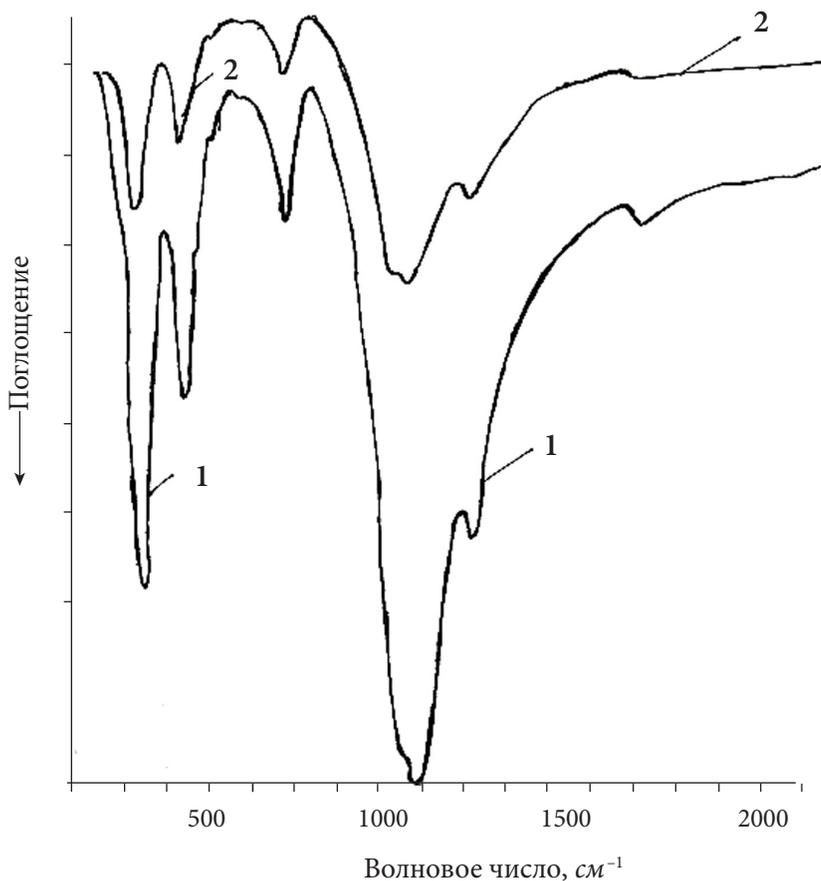


Рис. 23. ИК-спектры железозалюмосиликатов: 1 – ЦКЕ-Fe-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 550$); 2 – ЦКЕ-Fe-Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5000$)

Плохо разрешенные полосы (в виде плечей) с максимумами около 585 , 615 и 820 см^{-1} в ИК-спектрах полученных железозалюмосиликатов непосредственно соответствуют колебаниям по внешним

связям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 (T-O_4), чувствительных к структуре цеолитов.

Полоса поглощения при $445\text{--}450\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 (T-O_4).

Степень кристалличности для полученных железоалюмосиликатов составляет: ЦКЕ-Fe-550-Г (силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 550$, рис. 23, образец 1) 70%; для ЦКЕ-Fe-5000-Г (силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5000$, рис. 23, образец 2) 73%.

ИК-спектры железоалюмосиликатов, подвергнутых механохимической активации (механический помол образцов до 24 ч), практически не отличаются от ИК-спектров железоалюмосиликатов, не подвергнутых механохимической активации.

Рентгенограммы высококремнеземных цеолитов, полученных с различным силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ и 90 и с использованием структурообразующей добавки гексаметилендиамина, практически не отличаются друг от друга. В табл. 19 представлены межплоскостные расстояния и интенсивности пиков ЦКЕ-Г и цеолита MFI (ZSM-5).

Таблица 19. Рентгенографические данные ВКЦ, полученного с использованием гексаметилендиамина (ЦКЕ-Г), и MFI (ZSM-5)

№ пика	MFI (ZSM-5) [1]		Синтезированный цеолит	
	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
1	11.36	с.	—	—
2	10.20	ср.	10.28	22
3	9.90	сл.	—	—
4	9.14	о.сл.	—	—
5	7.54	сл.	7.54	10
6	6.79	о.сл.	6.75	10
7	6.06	сл.	6.00	20
8	5.77	сл.	5.71	17
9	5.63	сл.	5.61	17
10	5.05	сл.	5.04	9
11	4.30	сл.	4.27	14
12	3.84	о.с.	3.85	100
13	3.74	о.с.	3.76	56
14	3.62	с.	3.68	44
15	3.50	сл.	3.50	30
16	3.46	сл.	3.46	15
17	3.33	сл.	3.34	17
18	3.07	сл.	3.07	13
19	3.00	ср.	3.03	3

Как видно из табл. 19, наличие пиков на рентгенограммах цеолитов с межплоскостными расстояниями d : 10.28; 7.54; 3.85; 3.76; 3.68; 3.50; 3.46; 3.03 Å указывает на то, что данные образцы цеолитов ЦКЕ-Г относятся к семейству MFI (ZSM-5).

В табл. 20–22 представлены межплоскостные расстояния и интенсивности пиков высококремнеземных цеолитов, полученных с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ и с использованием в качестве структурообразующих добавок «Х-масла» (ЦКЕ-ХМ, табл. 20), «спиртовой фракции» (ЦКЕ-СФ, табл. 21) и капролактама (ЦКЕ-КЛ, табл. 22).

Таблица 20. Рентгенографические данные ВКЦ, полученного с использованием фракции «Х-масло» (ЦКЕ-ХМ)

№ пика	Градусы 2θ	Межплоскостное расстояние d, Å	Относительная интенсивность, I/I ₀ ·100
1	7.82	11.31	94
2	8.75	10.12	60
3	14.06	6.31	9
4	14.68	6.03	12
5	15.30	5.79	9
6	15.62	5.67	9
7	17.80	4.98	5
8	19.36	4.58	5
9	20.30	4.37	11
10	21.00	4.23	23
11	21.87	4.07	19
12	23.12	3.85	100
13	24.06	3.70	49
14	24.37	3.65	29
15	25.62	3.48	11
16	26.55	3.36	13
17	29.36	3.04	11
18	30.00	2.98	20
19	36.24	2.48	9
20	44.68	2.12	13
21	45.62	1.99	15

Таблица 21. Рентгенографические данные ВКЦ, полученного с использованием спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ)

№ пика	Градусы 2θ	Межплоскостное расстояние d, Å	Относительная интенсивность, I/I ₀ ·100
1	2	3	4
1	8.00	11.05	100
2	8.85	10.00	58
3	13.09	6.76	5
4	13.85	6.39	10
5	14.68	6.03	15
6	15.51	5.72	9
7	15.85	5.59	13
8	17.68	5.02	9
9	19.17	4.63	8

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4
10	20.34	4.40	13
11	20.85	4.29	20
12	21.85	4.07	16
13	22.10	4.02	13
14	23.00	3.87	100
15	23.17	3.83	80
16	23.85	3.73	63
17	24.34	3.66	34
18	25.85	3.45	15
19	26.85	3.32	16
20	29.17	3.06	13
21	29.85	2.99	18
22	36.00	2.49	8
23	44.85	2.02	11
24	45.40	2.00	11

Таблица 22. Рентгенографические данные ВКЦ, полученного с использованием капролактама (ЦКЕ-КЛ)

№ пика	Градусы 2θ	Межплоскостное расстояние d , Å	Относительная интенсивность, $I/I_0 \cdot 100$
1	2	3	4
1	8.00	11.05	95
2	8.68	10.19	53
3	13.09	6.76	4
4	13.85	6.39	8
5	14.68	6.03	13
6	15.51	5.72	9
7	15.85	5.59	10
8	17.68	5.01	8
9	19.17	4.63	6
10	20.34	4.37	13
11	20.85	4.26	24
12	21.85	4.07	21
13	23.00	3.87	100
14	23.17	3.83	76
15	23.85	3.73	51
16	24.34	3.66	34
17	25.51	3.49	12
18	25.85	3.45	15
19	26.68	3.34	37
20	27.34	3.27	8
21	29.17	3.06	13
22	29.85	2.99	16

Продолжение таблицы 22

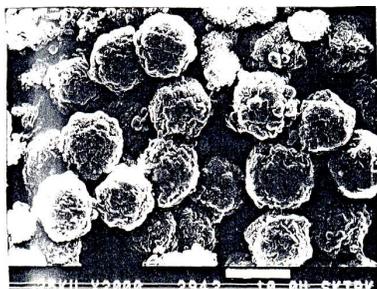
1	2	3	4
23	36.00	2.49	8
24	44.85	2.02	8
25	45.40	2.00	11

Как видно из данных табл. 20–22, наличие соответствующих пиков на рентгенограммах цеолитов ЦКЕ-ХМ, ЦКЕ-СФ и ЦКЕ-КЛ, как и в случае цеолита ЦКЕ-Г, указывает на то, что данные образцы относятся к семейству MFI (ZSM-5).

С помощью электронной микроскопии были определены структура и размеры частиц высококремнеземного цеолита ЦКЕ-Г, полученного с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ и с использованием гексаметилендиамина. На рис. 24 представлены микрофотографии ЦКЕ-Г, время синтеза 4 и 5 сут.

Как видно из рис. 24, высококремнеземный цеолит ЦКЕ-Г после 4–5 сут. синтеза имеет однородный состав, частицы ВКЦ имеют форму глобул с размерами 8–10 мкм, и аморфная фаза отсутствует.

Время синтеза 4 сут.



Время синтеза 5 сут.

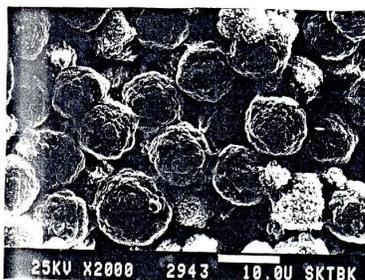


Рис. 24. Микрофотография ЦКЕ-Г, синтезированного с использованием структурообразующей добавки гексаметилендиамина

Результаты исследования кислотных свойств поверхности цеолитов представлены на рис. 25. ЦКЕ-Г имеет два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре. Низкотемпературный пик в области 523 К относится к процессу десорбции аммиака преимущественно с льюисовских кислотных центров, а высокотемпературный пик в области 723 К характеризует десорбцию преимущественно с бренstedовских кислотных центров. Суммарная концентрация кислотных центров, определенная по количеству десорбированного аммиака, составляет 1.07 ммоль/г.

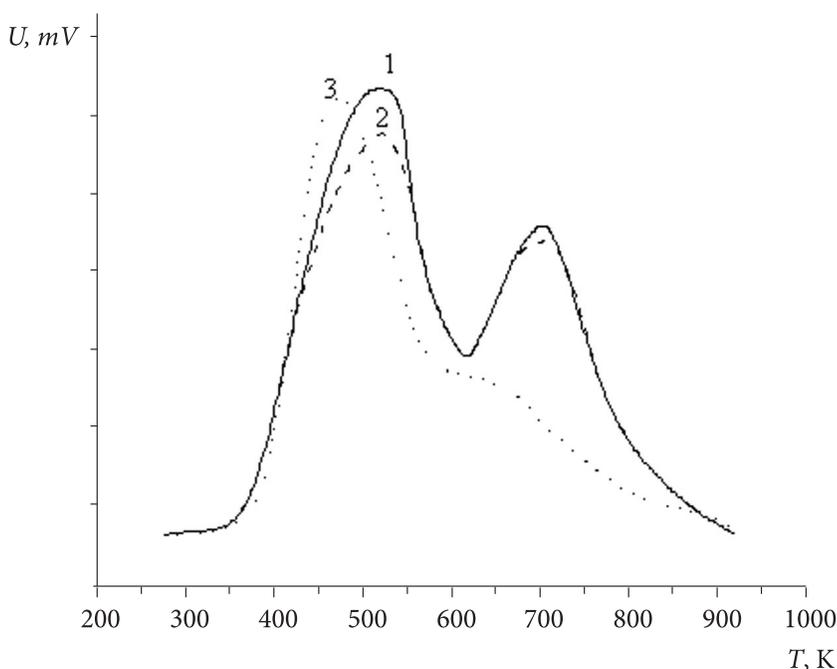


Рис. 25. Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при $T = 373$ К на модифицированных цеолитных катализаторах: ЦКЕ-Г (1), ЦКЕ-Г* (2), $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ЦКЕ-Г}^*$ (3). Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом в течение 24 ч

Механохимическая обработка в течение 24 ч ЦКЕ-Г не вызывает изменения силы кислотных центров: максимумы пиков обнаруживаются при 523 и 728 К. Общая концентрация кислотных центров уменьшается за счет значительного сокращения концентрации кислотных центров формы I десорбции аммиака, тогда как концентрация кислотных центров формы II остается практически неизменной. Это связано, вероятно, с тем, что в большей степени механическому воздействию в первые часы обработки подвергается внешняя поверхность цеолита и соответственно более слабые кислотные центры, находящиеся на внешней поверхности.

Введение галлия до измельчения цеолита и последующая механическая обработка резко снижают силу и концентрацию кислотных центров. Это, возможно, объясняется тем, что катионы галлия, имеющие больший радиус сольватной оболочки, не могут проникнуть в каналы цеолита и локализуются преимущественно на внешней поверх-

ности кристаллов, образуя кластеры типа $\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Под воздействием механической обработки происходит разрушение не только структуры цеолита, но и образующихся на внешней поверхности формирований галлия, в результате этого происходит увеличение степени блокировки уменьшенных устьев входных пор цеолита кластерами, содержащими галлий, и уменьшение доступа к активным центрам реагирующих молекул.

11.2. Адсорбционные свойства цеолитных катализаторов

Механохимическая активация цеолитных катализаторов и введение модифицирующей добавки на стадии синтеза приводит к существенным изменениям в их пористой структуре, что в свою очередь сказывается на каталитических свойствах цеолитов. В связи с этим нами определялись структурные характеристики катализаторов до и после модификации.

Оценка микропористой структуры цеолитсодержащих катализаторов показала, что исходный HZSM-5 (1) характеризуется минимальной адсорбционной емкостью по бензолу среди исследованных образцов — $0.11 \text{ см}^3/\text{г}$. Причем наибольший вклад в эту величину вносит объем микропор — $0.08 \text{ см}^3/\text{г}$. Помол в течение 24 ч приводит к значительному увеличению адсорбционной емкости. Для HZSM-5* (2) (приготовленного механохимической активацией исходного цеолита) эта величина составляет $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$. Почти в 2 раза увеличивается объем микропор цеолита ($0.14 \text{ см}^3/\text{г}$), в то время как объем переходных пор увеличивается незначительно ($0.05 \text{ см}^3/\text{г}$).

В соответствии с уравнением теории объемного заполнения микропор экспериментальные результаты представлены в координатах $\lg a - [\lg(P_s/P)]^3$, соответствующих линейной форме уравнения Дубинина-Радушкевича (рис. 26). Для изученных катализаторов результаты опытов в довольно широком интервале соответствуют указанному уравнению, однако в области высоких давлений наблюдается излом, что свидетельствует о существовании у данных образцов двух типов микропор.

Механохимическая активация приводит не только к изменению объема микропор, но и их размера. Так, коэффициент B_1 для образца HZSM-5* (2) составляет $0.22 \cdot 10^{-8}$, а преобладающий размер пор второго типа B_2 значительно увеличивается и составляет $1.89 \cdot 10^{-8}$. Увеличение размера микропор может быть связано с тем, что в результате измельчения цеолита открываются ранее недоступные окна и устья большего размера.

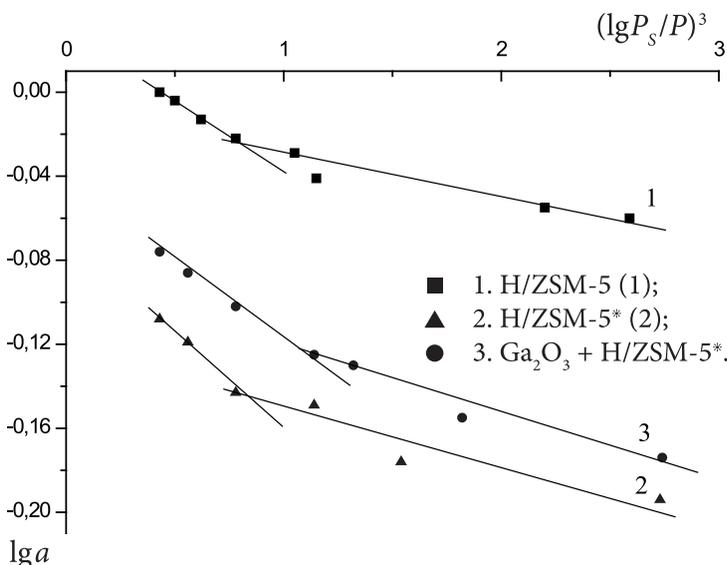


Рис. 26. Адсорбция паров бензола при $T = 293$ К на исходном и модифицированных цеолитах, представленная в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича. Образцы 2 и 3 активизированы механохимическим методом в течение 24 ч

Увеличение размера микропор также может происходить в результате разрушения стенок мелких пор при проведении механолиза. Кривые распределения пор по размерам для исходного и механически активированного образца представлены на рис. 27. Из рисунка видно, что для исходного цеолита характерно образование мезопор трех размеров — с диаметром 17, 35, 72 Å, которым отвечают максимумы на кривой распределения. Причем объем средних пор преобладает над объемом мелких и крупных.

Механохимическая активация цеолита приводит к уменьшению размера мелких и средних пор. На кривой распределения ярко выраженным остается один максимум, отвечающий мезопорам с диаметром 28 Å. Это говорит о том, что число более крупных мезопор с помолем уменьшается. Уменьшение размера переходных пор при механохимической обработке может происходить в результате того, что мелкие осколки располагаются между кристаллами цеолита.

При модифицировании HZSM-5 механическим смешением с оксидом галлия Ga₂O₃ наблюдаются также существенные изменения в его структурных характеристиках: увеличивается предельный

адсорбционный объем до $0.15 \text{ см}^3/\text{г}$, причем, в основном за счет увеличения объема мезопор (вдвое). Объем микропор увеличивается незначительно — с 0.08 до $0.09 \text{ см}^3/\text{г}$. Размеры микропор изменяются в сторону их укрупнения. Возможно, это связано с тем, что при механическом смешении в течение 24 ч происходит некоторое разрушение цеолитной основы, которое и влечет за собой перераспределение размера микропор [125, 126].

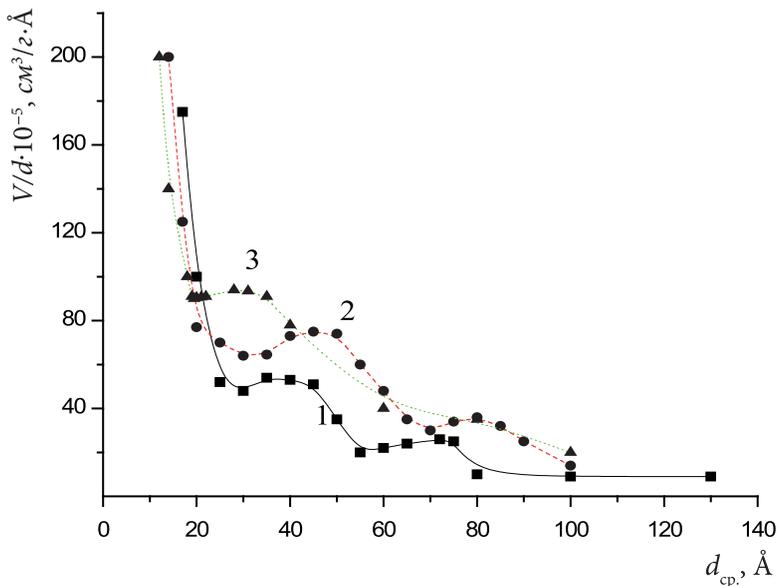


Рис. 27. Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам на модифицированных цеолитных катализаторах: HZSM-5 (1), HZSM-5* (2), $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{HZSM-5}^*$ (3). Образцы 2 и 3 активированы механохимическим методом в течение 24 ч

Что касается размера и количества мезопор, присутствующих в катализаторе, то из кривой распределения видно (рис. 27), что неизменным остается только один максимум в области 17 Å . Далее же на кривой модифицированного катализатора появляется большее количество пор со средними (максимум приходится на $d = 45 \text{ Å}$) и крупными мезопорами ($d = 80 \text{ Å}$). Таким образом, механическое смешение исходного цеолита с Ga_2O_3 приводит к разрыхлению не только вторичной, но и первичной структуры цеолита.

Для изучения влияния структурообразующих веществ использовались три катализатора с силикатным модулем 50: ЦКЕ-ХМ (с ис-

пользованием «Х-масла»), ЦКЕ-СФ (с использованием «спиртовой фракции»), ЦКЕ-Г (с использованием гексаметилендиамина) [219]. «Х-масло» — отходы производства капролактама, состоит, в основном, из 2-циклогексенил-циклогексанона и 2-циклогексилденциклогексанона. «Спиртовая фракция» — смесь спиртов с массовой долей C_5 -спиртов 75 %. Гексаметилендиамин представляет собой сырье для производства нейлона.

Обнаруженное нами существенное различие в распределении углеводов в жидких продуктах реакции свидетельствует о разной селективности и активности катализаторов. Наибольшей селективностью по жидким углеводородам обладает катализатор ЦКЕ-Г. Содержание этилена в газообразных продуктах реакции со временем увеличивалось с 0.1 % за первые 20 мин реакции до 10 % после 2 ч работы, и далее оставалось на том же уровне. Катализатор ЦКЕ-ХМ практически с первых минут работы обеспечивал 95 % селективность в реакции дегидратации этанола в этилен при низкой олигомеризующей активности. Катализатор ЦКЕ-ХМ обладает высокой активностью в реакции дегидратации этанола в этилен, обеспечивая выход этилена до 99 % мас., что позволяет использовать его для направленного получения этилена из этанола.

При использовании в качестве добавки «спиртовой фракции» (ЦКЕ-СФ) увеличивается выход жидких углеводородов по сравнению с ЦКЕ-ХМ, однако катализатор при этом быстро теряет активность в олигомеризации. Добавка гексаметилендиамина в ходе синтеза цеолита ZSM обеспечивает высокую олигомеризующую активность его деканионированной формы в реакции конверсии этанола. Это дает возможность осуществить последовательные реакции, идущие вслед за олигомеризацией этилена. Цеолиты, синтезированные с добавкой гексаметилендиамина, не уступают по активности традиционным цеолитам HZSM-5, синтезированным с добавкой солей тетрапропиламмония.

На основании полученных результатов можно построить следующий ряд активности катализаторов ЦКЕ ($SiO_2/Al_2O_3 = 50$) в реакции олигомеризации:



При получении углеводородов бензинового ряда и ароматических соединений важным параметром является выход жидких углеводородов. Из трех использованных структурообразующих веществ нами был выбран гексаметилендиамин для дальнейшего изучения процесса конверсии этанола.

С использованием гексаметилендиамина в качестве структурирующей добавки на катализаторе HZSM-5 была получена с высоким выходом и производительностью фракция ароматических углеводородов. Наличие в продуктах реакции этилена существенно повышает рентабельность использования биоэтанола.

Для развития процессов получения топлив различного назначения использовалась технологическая стадия гидрирования тяжелых ароматических соединений. В результате превращения ароматической фракции в нафтены в процессе гидрирования достигалось увеличение плотности топлива.

11.3. Процесс гидрирования продуктов конверсии биоэтанола

Процесс селективного гидрирования бензола в полученной углеводородной фракции проводился в автоклаве объемом 100 мл.

В автоклав загружалось 30 мл исходного сырья, 1 г Re-катализатора, которые перемешивались с помощью магнитной мешалки. После этапа продувки в реактор закачивалось 100 атм водорода. Реактор с мешалкой подогревался до температуры 413 К, и при интенсивном перемешивании процесс проводился в течение 2 ч. В результате гидрирования продуктов конверсии этанола количество бензола снижалось вплоть до 0.1 %.

Процесс гидрирования полученной углеводородной фракции, содержащей всю гамму ароматических соединений, проводили в тех же условиях в присутствии Pt-содержащего катализатора (промышленный катализатор 3 % Pt на активированном угле). После продувки реактора азотом и водородом реактор нагревали до 523 К, и при интенсивном перемешивании процесс проводился в течение 3 ч с периодической подачей водорода.

После процесса конверсии биоэтанола и после гидрирования газовой и жидкая фазы анализировались на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М».

Схема экспериментальной установки для изучения каталитического гидрирования ароматических углеводородов приведена на рис. 28.

С помощью хромато-масс-спектрометра была получена хроматограмма продуктов гидрирования (рис. 29). Из хроматограммы видно, что количество ароматических соединений уменьшается, а количество нафтеновых соответственно увеличивается.

Результаты гидрирования приведены в табл. 23.

Приведенные в табл. 23 экспериментальные результаты показывают, что количество ароматических углеводородов снижается по сумме

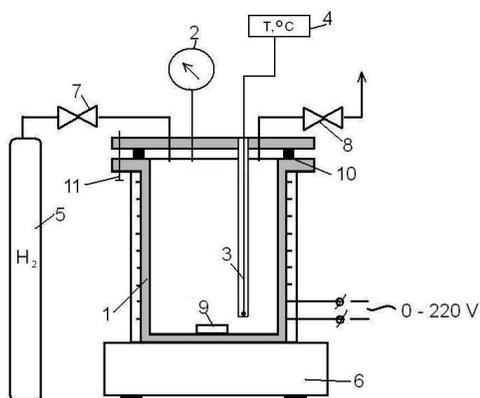


Рис. 28. Схема экспериментальной установки:

1 – автоклав, 2 – манометр, 3 – термопара, 4 – измеритель ОВЕН, 5 – баллон с водородом, 110 атм, 6 – плитка с магнитной мешалкой, 7, 8 – вентиль, 9 – мешалка, 10 – тефлоновая прокладка, 11 – болт

от 51 %, в зависимости от глубины гидрирования, до 12–21 %. При этом в конечном продукте практически отсутствует бензол. Таким образом, полученная фракция после гидрирования может быть использована как реактивное топливо.

В табл. 24 приведены фактические численные значения нормируемых техническими требованиями основных показателей реактивного

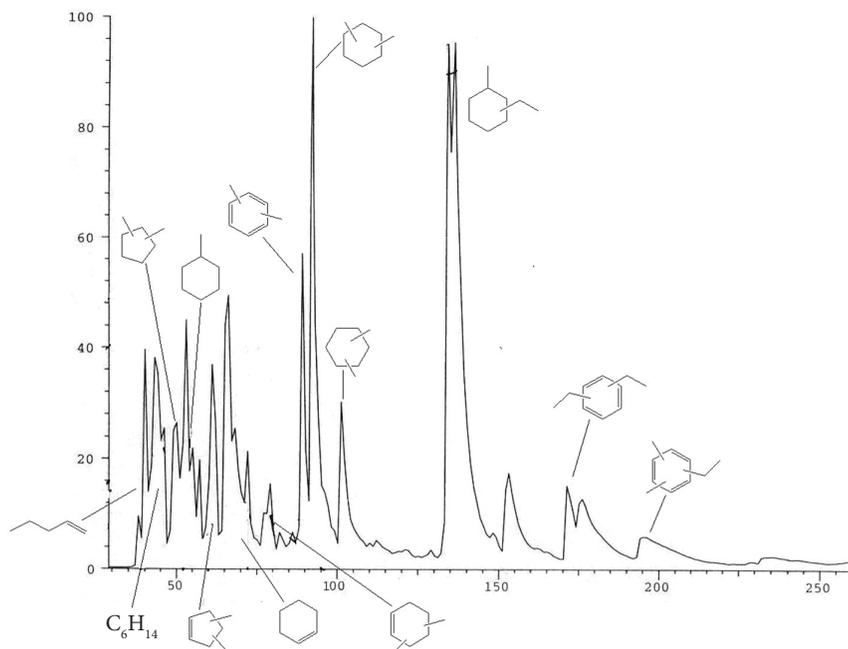


Рис. 29. Хроматограмма продуктов гидрирования

Таблица 23. Результаты гидрирования смесей, полученных конверсией этанола, % мас.

Компоненты	до гидрирования	после гидрирования	
		1.5 ч	3 ч
C ₁ -C ₂	4.19	1.42	1
C ₃	8.3	7.36	6.48
C ₄	3.26	5.17	4.93
C ₅	6.91	7.21	6.99
Бензол	1.08	0.01	0.01
C ₆	11.51	22.41	22.34
Толуол	4.16	0.01	0
C ₇	10.9	24.08	27.03
Этилбензол	2.26	0.96	0.63
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ксилол	9.01	0.42	0.33
C ₈	0.1	1.19	1.05
<i>o</i> -Ксилол	2.03	0.25	0.21
C ₉	3.65	9.88	18.17
Метил-, этил-бензол	15.53	10.05	1.34
C ₁₀ -ароматика	17.11	9.58	9.49
Сумма	100	100	100
Сумма ароматики	51.18	21.28	12.01

топлива. Как видно из таблицы, опытный образец соответствует нормативным требованиям к синтетическому биотопливу для авиационных газотурбинных двигателей.

Таблица 24. Основные показатели реактивного топлива

№	Показатель	Нормы по ТТ	Опытный образец
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	755	790
2	Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43100
3	Высота некопящего пламени, мм, не менее	25	31
4	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	25
5	Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	Ниже -60
6	Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	22	6.9
7	Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	4	3.0
8	Массовая доля общей серы, %, не более	0.1	Отсутствие
9	Массовая доля нафталиновых углеводородов, %, не более	1.5	0.06

Таким образом, впервые в России в МИТХТ им. М. В. Ломоносова созданы опытные образцы жидкого синтетического углеводородного

топлива, отвечающего техническим требованиям для авиационных газотурбинных двигателей из биосырья.

Для увеличения плотности жидкого углеводородного сырья, получаемого конверсией биоэтанола, использовали спиртовые смеси этанол–изопропанол, этанол–бутанол, этанол–изобутанол различного соотношения. Влияние других спиртов на качество продуктов, полученных в процессе конверсии указанных смесей, приведены в табл. 25.

Таблица 25. Продукты конверсии смесей спиртов на цеолитных катализаторах (T 563–583 К, объемная скорость (по жидкому сырью) 2 ч^{-1})

Компоненты	Этанол	Этанол + изопропанол (25%)	Этанол + бутанол (10%)	Этанол + + изобутанол (25%)
C_1 – C_2	0.5	0.88	0.15	0.18
C_3	0.13	0.64	4.58	5.84
C_4	0.09	3.57	4.43	4.73
C_5	2.52	2.31	1.41	1.5
Бензол	2.54	0.83	0.48	0.71
C_6	35.62	21.38	13.63	9.25
Толуол	0.54	11.85	13.99	12.32
C_7	4.72	9.81	8.43	5.78
Этилбензол	4.41	4.44	4.68	4.37
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ксилол	21.54	16.65	17.36	16.64
C_8	0.2	1.04	0.2	0.4
<i>o</i> -Ксилол	4.93	4.05	3.97	3.89
C_9	1.53	2.05	0.73	1.54
Метил-, этилбензол	3.03	5.47	3.95	4.33
C_{10} -ароматика	17.7	15.03	22.01	28.52
Сумма	100	100	100	100
Сумма ароматических углеводородов	54.69	58.32	66.44	70.78

Из полученных данных видно, что сумма ароматических углеводородов и удельная масса в ней тяжелой фракции существенно возрастает под влиянием изобутанола от 55 до 70 %, а концентрация ароматических углеводородов C_{10} увеличивается от 18 до 29 %. Это позволяет увеличить плотность и теплотворную способность получаемого топлива для реактивных двигателей.

Таким образом, разработанная технология для двухстадийного превращения этанола позволяет получать биотопливо с заданными характеристиками, что позволяет рекомендовать рассмотренный каталитический процесс к промышленной реализации.

Представленные данные свидетельствуют о том, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, явля-

ется альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья.

Необходимо также отметить, что на мировом рынке отмечается существенное увеличение объемов производства топливного этанола — продукции лучшего качества, более экологичной и социально значимой, способствующей развитию смежных отраслей, обеспечивающих создание дополнительных рабочих мест и, в целом, увеличению валового продукта. При этом, если в некоторых случаях стоимость топливного этанола может быть выше нефтяного топлива, в зависимости от ситуации на рынке нефтяного сырья, то во всех странах, производящих биоэтанол, включается государственное экономическое регулирование в виде льготного налогообложения, снижения акцизных сборов и государственных дотаций.

Заключение

Анализируя материал исследований, приведенный в монографии, следует остановиться на теоретических и практических аспектах развития науки о каталитических процессах.

В теоретическом аспекте, в связи с проявившемся в последние десятилетия интересом к различного рода сопряжениям химических реакций, инициированию энергетическими воздействиями каталитических процессов, в частности, с использованием критических технологий (мембранные процессы, нанотехнологии и т. д.) [1–8], возникла необходимость уточнить некоторые кинетические и динамические определения, которыми пользуются исследователи при обсуждении полученных результатов изучения гетерогенно-каталитических реакций.

Известно, что, согласно классическому определению, катализатор не сдвигает химическое равновесие, а лишь ускоряет его достижение. Каталитическая система включает реакционную среду и дополнительные технологические элементы: реакционный аппарат, индуктор и инициатор.

К катализу в традиционном его понимании применимы элементарные стадии, подчиняющиеся принципу микроскопического равновесия. Это означает, что, несмотря на наличие в стадийной схеме гетерогенного каталитического механизма неравновесных стадий, наряду с равновесными этапами, в целом на дифференциальном уровне систему моделируют в кинетическом отношении как равновесную, используя уравнения детального равновесия. В реальности, когда катализатор соприкасается с реакционной средой, система не гарантирована от возникновения внутренних индукторов или инициаторов, приводящих к динамическим явлениям, которые создают нестационарность, но по внешним признакам поведения система может быть описана псевдостационарной кинетической моделью. Фактически мы сталкиваемся с неравновесными явлениями в катализе, которые ранее интерпретировались как автокатализ, тоннельные эффекты, сопряженные химические реакции, радикальные цепные процессы и т. д.

На протяжении десятилетий формировалась феноменология предмета каталитической динамики, причем разными исследователями одни и те же эффекты назывались различными терминами. Именно поэтому сегодня как никогда назрела необходимость выработать единый язык описания синергетических эффектов в катализе.

В этой связи при интерпретации полученных результатов следует говорить об исследовании не катализатора, а каталитической системы в целом.

Во многом дискуссия, обозначившаяся в связи с публикацией О. В. Крылова «Конец науки?» [66], обязана именно тому обстоятельству, что феноменология предмета катализа в значительной степени устарела и требуется ревизия ряда определений. На многие вопросы можно будет с легкостью ответить, если четко отделить понятие катализатор от понятия каталитическая система. При этом при моделировании механизма каталитического действия вовсе не обязательно разделять функции ускорения за счет классического вклада катализатора и работы сопряженной с основной реакцией технологической системы. Если же в процессе развития инструментальных возможностей *in situ* в арсенале исследователей появятся новые спектральные кинетические методы, то и эту проблему можно будет успешно решить на количественном уровне.

В области понимания сути катализа назревает формулировка научного открытия, которое неосознанно длительное время обсуждалось в разных несистематических формах, но до сих пор тормозилось отсутствием единого языка предмета каталитической динамики. В настоящем сообщении предпринята попытка дать такую формулировку, разделив понятия «катализатор» и «каталитическая система» на две принципиально разные категории. Наличие сопряженных реакций является в общем случае скорее правилом, чем исключением в катализе.

В практическом отношении обобщение представленных гетерогенных процессов доказывает необходимость комплексного подхода к созданию каталитических систем. Катализатор в комбинации с инициатором и реактором составляет единую систему, что необходимо учитывать при разработке каталитического процесса. С другой стороны, с процессом катализа тесно связаны вопросы дезактивации и реактивации. Поэтому моделирование кинетики и управление процессами должно включать последовательные этапы анализа системы с учетом динамики реакции.

При выборе объектов изучения каталитических реакций необходимо учитывать современную конъюнктуру рынка, связанного с тен-

денциями снижения уровня добычи нефти и создания альтернативных источников сырья, таких, в частности, как низшие спирты.

Относительно объективной оценки влияния увеличения концентрации парниковых газов (в частности, CO_2) в атмосфере на изменение климата Земли, здесь можно отметить, что диоксид углерода как неотъемлемая составная атмосферы принимает участие в кругообороте углерода в природе. Это обуславливает сбалансирование его концентрации процессами природного саморегулирования через поглощение и усвоение растениями в процессе фотосинтеза; поглощение и усвоение планктоном Мирового океана; растворение и возникновение осадка в Мировом океане в виде солей угольной кислоты (кальцита, доломита, магнезита, арагонита, соды). В ходе геохимического комплекса процессов на планете происходит перенос углерода между различными геохимическими резервуарами.

Кругооборот углерода осуществляется в основном благодаря поглощению диоксида углерода растениями и преобразованию ее в сложные органические вещества, которые потребляются различными организмами, сжигаются или разлагаются с различной скоростью в зависимости от условий. При этом вновь образуется возвращаемый в атмосферу диоксид углерода. Значительная часть извлеченных из недр земли горючих ископаемых и продуктов их переработки используется для получения энергии путем их сжигания в разных агрегатах. Существенно меньшая часть горючих ископаемых и растительного материала проходит промежуточную стадию — превращение в различные необходимые для жизни вещества, продукты и изделия. Выработка электроэнергии в мире осуществляется при доминирующем расходе горючих ископаемых. Очень важно увеличить долю вклада таких источников как атомная энергия, энергия воды, ветра или Солнца.

Эволюция природных ресурсов сырья базируется на преобразовании солнечной энергии и углеводородном обмене, основанном на естественном кругообороте в цикле, в котором участвуют кислород, диоксид углерода и вода. Поэтому оптимальным вариантом решения энергетической проблемы планеты было бы взвешенное отношение к использованию нефти и альтернативных источников углеводородов.

Дальнейшее развитие разработки каталитических превращений низших спиртов представляется как в плане исследования способов регенерации дезактивированных в ходе длительной эксплуатации образцов катализатора типа HZSM-5 [123] в реакции конверсии этанола

и его комбинации с низшими спиртами [124], так и в направлении модифицирования наноструктурных систем [125, 126].

Особенным моментом, на который следует обратить внимание при разработке каталитических процессов, является непрерывность каталитического цикла. Определенных успехов в этом направлении нам удалось достичь при разработке способа получения формальдегида из метанола в присутствии пероксида водорода [127]. Подобный подход успешно может быть распространен и на другие реакции превращения низших спиртов, в частности, для получения дивинила и изопрена из этанола и из смесей пропанола с метанолом или с этанолом. Простой термодинамический анализ показывает перспективность этого направления, особенно при одновременном инициировании подобного рода процессов.

В целом можно полагать, что каталитическая переработка альтернативных природным источников нефти, газа и угля, энергии, таких как низшие биоспирты, позволит успешно в глобальном масштабе решить задачу организации замкнутого цикла в производстве воспроизводимых природных ресурсов, обеспечив необходимый экологический и экономический уровень современной цивилизации.

Наличие огромных запасов возобновляемого органического сырья в виде растительной биомассы создает предпосылки для создания технологий ее переработки в моторное топливо, альтернативное топливу нефтяного происхождения. По существующим оценкам ежегодно в процессе фотосинтеза образуется столько биомассы, что из нее можно выработать энергии в восемь раз больше, чем в настоящее время дает все топливо на основе ископаемого сырья.

Переработка биомассы в этиловый спирт является одним из наиболее эффективных способов ее использования.

Основное преимущество растительного сырья состоит в том, что для его переработки применяются экологически чистые технологии, основанные на процессах и механизмах конверсии веществ ферментами — катализаторами биологического происхождения. Технический биоэтанол получают прямой термофильной анаэробной биоконверсией ассоциациями целлюлозолитических и этанологенных бактерий. Отходы и побочные продукты переработки биосырья также могут быть подвергнуты биологической конверсии, что позволяет создавать практически безотходные технологии.

Использование биоэтанола в качестве топлива или высокооктановой добавки к традиционному бензину, а также сырья для органиче-

ского синтеза является значительным шагом в направлении снижения не утилизируемой эмиссии CO_2 в атмосферу.

В настоящее время в мировой практике технический биоэтанол применяется как добавка к моторным топливам, являясь региональным или локальным видом топлива. Однако для климатических условий России и других «холодных» районов планеты такое его использование сильно ограничено. Поэтому стоит задача превращения биоэтанола в моторные топлива глобального характера — бензин и дизтопливо.

Перспективным путем переработки биоэтанола в различные углеводороды является его конверсия на цеолитных катализаторах. Первым примером такого процесса является производство бутадиена и искусственного каучука из этанола на природных цеолитах по методу Лебедева, реализованного довоенной промышленностью. В дальнейшем, в связи с открытием крупных месторождений нефти этанол был вытеснен из данного процесса более дешевыми продуктами крекинга.

В настоящее время нами разработана технология, позволяющая получать широкий спектр углеводородов конверсией этанола на цеолитных катализаторах. В зависимости от условий реакции, природы допирующих оксидов и металлов, а также наличия связующего компонента в наноструктурированных цеолитных катализаторах, равновесие данной реакции может быть смещено в сторону образования этилена, других олефинов, алканов или ароматических углеводородов — важных продуктов для нефтехимии, спрос на которые постоянно растет.

Другим возможным направлением переработки этанола является разработанный нами процесс его паровой конверсии в чистый водород, который затем может быть использован в топливных элементах для получения экологически чистой электроэнергии для автомобилей нового поколения.

Представленные данные свидетельствуют, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья, способной обеспечить производство синтетического моторного топлива и сырья для нефтехимии, предотвращая увеличение содержания техногенного CO_2 в атмосфере Земли.

Литература

1. *Нагиев Т. М.* Химическое сопряжение.– М.: Наука, 1989. 216 с.
2. *Киперман С. Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе.– М.: Химия, 1979. 352 с.
3. *Пригожин И. Р.* Введение в термодинамику необратимых процессов.– Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 160 с.
4. *Хакен Г.* Синергетика.– М.: Мир, 1980. 406 с.
5. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Rev. 1931. V. 37. № 4. P. 405–426.
6. *Климонтович Ю. Л.* Динамический и статический хаос. Критерий степени упорядоченности в процессах самоорганизации / В сб.: Самоорганизация и наука: опыт философского осмысления.– М.: Арго, 1994. С. 98–126.
7. *Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Сошников В. В.* Эффект кинетического сопряжения при хемостимулированном окислении фосфида индия под воздействием оксида свинца // Доклады РАН. 1997. Т. 354. № 3. С. 343–345.
8. *Тальшинский Р. М., Гусейнова М. К., Марданова Н. М.* [и др.] Влияние природы минерализатора, модифицирующего носителя, на распределение, дисперсность и активность катализатора окислительного дегидрирования // Кинетика и катализ. 1987. № 4. С. 933–973.
9. *Дуплякин В. К.* Модельные и промышленные катализаторы: методы их синтеза и конструирования / Пленарные лекции в сб. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III конференция Российской Федерации и стран СНГ».– Ярославль, 1996. С. 5–6.
10. *Хейфец Л. И., Неймарк А. В.* Многофазные процессы в пористых средах.– М.: Химия, 1982. 320 с.

11. Ризаев Р. Г., Тальшинский Р. М., Сейфуллаева Ж. М. Каталитические эффекты модифицирования носителя никельванадиевой композиции электроактивированной водой // Доклады АН Аз ССР. 1986. Т. 13. № 7. С. 40–44.
12. Якерсон В. И., Дых Ж. Л., Субботин А. Н. [и др.] Формирование алюмооксидных катализаторов, получаемых взаимодействием активированного алюминия с водой / В сб. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III конференция Российской Федерации и стран СНГ». – Ярославль, 1996. С. 202–203.
13. Цыбулев П. Н., Воронин П. Н., Молчановский И. А. [и др.] Химические превращения, протекающие в процессе приготовления носителя на фольге / В сб. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III конференция Российской Федерации и стран СНГ». – Ярославль, 1996. С. 192–193.
14. Макарова О. В., Юрьева Т. М., Плясова Л. М. [и др.] Характер взаимодействия водорода с оксидными медьсодержащими катализаторами. II. Взаимодействие восстановленных водородом хромита меди и оксида меди-цинка с ацетоном и оксидом углерода // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 406–411.
15. Резницкий Л. А. Химическая связь и превращения оксидов. – М.: МГУ, 1991. 168 с.
16. Широков Ю. Г. Возможности механохимии в технологии катализаторов / В сб. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III конференция Российской Федерации и стран СНГ». – Ярославль, 1996. С. 74–75.
17. Сейфуллаева Ж. М., Тальшинский Р. М., Гусейнова Э. М. [и др.] Окислительное дегидрирование этилбензола на катализаторе Ni–V–Sb/ γ -Al₂O₃ // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 6. С. 546–556.
18. Марданова Н. М., Сулейманов Ш. Ш., Тальшинский Р. М. [и др.] Кинетика реакций окисления монооксида углерода на катализаторе (CuCrMn)/ γ -Al₂O₃ // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 96–103.
19. Пантелеева Ю. А., Мусаев А. М., Тальшинский Р. М. [и др.] Кинетический анализ влияния природы активации носителя Ni–V–Sb-оксидного катализатора в реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 3. С. 642–646.
20. Тальшинский Р. М. [и др.] Кинетическая модель одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил // Труды IV

- Международ. конгресса по гетерогенному катализу.– Варна, 1979. С. 185; Труды III Всесоюзн. конф. «Кинетика-3», т. 1.– Калинин, 1980. С. 9–16; Труды V Всесоюзн. конф. по окислительному гетерогенному катализу.– Баку, 1981. С. 265–268.
21. *Тальшинский Р. М., Алиев В. С., Гаджи-Касумов В. С. [и др.]* Кинетические изотопные эффекты в реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил // Труды Всесоюзн. конф. «Изотопные методы в изучении механизма катализа», препр. 20.– Новосибирск, 1981.
 22. *Тальшинский Р. М., Гаджи-Касумов В. С., Сейфуллаева Ж. М. [и др.]* Кинетические закономерности и механизм реакций одностадийного окислительного дегидрирования C_4, C_5 -парафиновых углеводородов на сложных оксидных катализаторах / XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: рефераты докладов и сообщений, № 3.– М.: Наука, 1981. С. 80–81.
 23. *Тальшинский Р. М. [и др.]* Инверсия базиса итоговых маршрутов сложных химических реакций // Доклады АН Аз ССР. 1984. Т. 40. № 10. С. 59–61.
 24. *Гасанов Э. Ш., Тальшинский Р. М., Сейфуллаева Ж. М. [и др.]* Кинетика парофазного процесса окислительного аммонолиза циклогексанона на оксидном V–Sn–Sb/ γ - Al_2O_3 -катализаторе // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 4. С. 339–347.
 25. *Агаев А. А., Ахундов А. А., Индюков Н. М. [и др.]* Кинетическая модель реакции каталитического алкилирования фенола метиловым спиртом // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 2. С. 192–198.
 26. *Марданова Н. М., Ахвердиев Р. Б., Тальшинский Р. М. [и др.]* Окисление монооксида углерода на катализаторе (CuCrMn)/ γ - Al_2O_3 различного генезиса // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 90–95.
 27. *Печерская Ю. И., Казанский В. Б.* Проблемы кинетики и катализа.– М.: Наука, 1968. Т. 13. С. 236.
 28. *Боресков Г. К., Поповский В. В., Садыков В. А.* / Труды IV Международ. конгресса по катализу.– М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 348.
 29. *Эренбурге Р. Г.* // Доклады АН СССР. 1973. Т. 211. № 5. С. 1149.
 30. *Ehrenburg R. G.* // Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1980. V. 28. № 3. P. 137.
 31. *Кольцов Н. И., Федотов В. Х., Алексеев Б. В.* / Материалы Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций.– Москва, 1986. Ч. 2. С. 430.

32. Али-заде Ф. М., Марданова Н. М., Тальшинский Р. М. [и др.] Способ окисления монооксида углерода: А.с. СССР 1685509, 1989; положительное решение от 24.02.92 по заявке № 4939390/04, 1991.
33. Тальшинский Р. М., Алиев В. С., Ризаев Р. Г., Тер-Саркисов Б. Г., Гаджи-Касумов В. С., Сейфуллаева Ж. М., Пилаева Л. П. Способ получения дивинила: пат. США 4198586, заявл. 28.12.78.
34. Тальшинский Р. М. [и др.] Способ получения дивинила: пат. Франции 2444019, 1980. Б.И. 47.
35. Marak Eldon J., Moffat Arlo J. / The Six Int. Congress on Catalysis.– London, 1976. P. A 28.
36. Гаджи-Касумов В. С., Сейфуллаева Ж. М., Тальшинский Р. М. [и др.] Кинетическая модель реакции одностадийного окислительно-го дегидрирования изопентана в изопрен // Доклады АН Аз ССР. 1983. Т. 39. № 2. С. 42–45.
37. Гаджи-Касумов В. С. Разработка процессов каталитического дегидрирования углеводородов: дис. ... д-ра техн. наук.– Баку, 1984.
38. Тальшинский Р. М. [и др.] Способ получения дивинила: А. с. СССР 551856, 789470, 944269, 957540, 1 273353 – 1986. Способ получения изопрена: А. с. СССР 782286, 944270, 1 058249, 1 483869 – 1987. Способ получения стирола: А. с. СССР 1234397, 1986. Б. И. 20.
39. Тальшинский Р. М., Ахундов А. А., Гаджи-Касумов В. С. Оптимизация процесса одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил на катализаторе Л-8Н-2М // Азерб. хим. журн. 1982. № 5. С. 3–7.
40. Тальшинский Р. М., Азизов А. Г., Марданова Н. М., Сейфуллаева Ж. М. Изучение профилей кислотности и основности по слою катализатора Л8-Н-2М в адиабатическом реакторе ООДБ // Азерб. хим. журн. 1988. № 4. С. 53–55.
41. Тальшинский Р. М., Ризаев Р. Г., Ахундов А. А. Моделирование процесса одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в псевдооживленном слое катализатора при атмосферном давлении // Теор. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. С. 701–703.
42. Слинько М. Г., Шеплев В. С. Моделирование каталитических процессов в псевдооживленном слое // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 2. С. 531.
43. Тальшинский Р. М., Алиев В. С., Ахундов А. А. [и др.] Математическое моделирование процесса одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен // Азерб. хим. журн. 1983. № 4. С. 3–7.

44. Алиев В. С., Ахундов А. А., Тальшинский Р. М. [и др.] Оптимизация адиабатического секционированного реактора в процессе окислительного дегидрирования изопентан-изоамиленовых смесей // Доклады АН Аз ССР. 1984. Т. 40. № 7. С. 61–64.
45. Тальшинский Р. М. Научные основы синтеза катализаторов для процессов окислительного дегидрирования углеводородов: дис. ... д-ра хим. наук.– Баку, 1992.
46. Гасанов Э. Ш., Тальшинский Р. М., Ризаев Р. Г. [и др.] Катализатор для совместного получения анилина и адипонитрила: А. с. СССР 1734272, приор. 1987, рег. 15.01.92.
47. Ахундов А. А., Агаев А. А., Тальшинский Р. М. Оптимизация реактора алкилирования фенола метиловым спиртом // Хим. промышленность. 1987. № 5. С. 271–272.
48. Сейфуллаева Ж. М., Гаджи-Касумов В. С., Ризаев Р. Г., Тальшинский Р. М., Гусейнова Э. М. Способ регенерации катализатора для окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил: А. с. СССР 910183, заявл. 1979, опубл. 1981.
49. Тальшинская М. Л., Шахтактинский Т. Н. [и др.] Способ интенсификации процесса дегидрирования олефинов C_4 – C_5 в соответствующие диены: А. с. СССР 989837, 1982.
50. Тальшинская М. Л., Шахтактинский Т. Н., Гусейнова А. М. [и др.] Математическое моделирование и интенсификация процессов, протекающих в неподвижном слое катализатора с изменяющейся активностью // Теор. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 2. С. 282–284.
51. Тальшинский Р. М., Ахундов А. А., Шабанова Ч. М. Научные основы моделирования дезактивации и старения катализаторов / Материалы XII Междунар. конф. по хим. реакторам «Химреактор-12». – Ярославль, 1994. Препринт 20.
52. Худиев А. Т., Адегезалова Н. М., Тальшинский Р. М. Способ деактивирования морденита: А. с. СССР 1669861, заявл. 1991, опубл. 1992.
53. Rizaev R. G., Mamedov E. A., Vislovskii V. P., Sheinin V. E. Some fundamental and practical aspects of the ammoxidation of alkyl benzenes (review) // Appl. Catal. A: General. 1992. V. 83. P. 103–140.
54. Talyshinsky R. M., Rizaev R. G., Mamedov E. A. Ammoxidation of cyclohexanone to adiponitrile over vanadium-containing oxide catalysts / In: «Selective oxidation in petrochemistry». Conf. DGMK Petrochem. Div.– Gos Lar, Germany, 1992.

55. *Rizayev R. G., Talyshinsky R. M., Mamedov E. A.* Oxidative dehydrogenation of the C₄-C₅ paraffin's over vanadium-containing oxide catalysts / In: «New developments in selective oxidation 11» / Eds. V. Cortes Corberan, S. Vic Bellon:– Amsterdam // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 2. P. 125–132.
56. *Mamedov E. A., Talyshinsky R. M., Rizaev R. G., Fierro J. L. G., Cortes V. Corberan.* Mixed MVSb oxides as oxidehydrogenation catalysts // Catalysis Today. 1996. V. 32. P. 177–183.
57. *Талышинский Р. М.* [и др.] Институт неорганической и физической химии АН АзССР. Катализатор для совместного получения адипонитрила и анилина: А. с. СССР 1734272.– № 4352818, заявл. 1987, опубл. 1992.
58. *Корзухин М. Д.* Колебательные процессы в биологических и химических системах / Ред. Г.М. Франк.– М.: Наука, 1967. 231 с.
59. *Снаговский Ю. С.* Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов.– М.: Химия, 1976. 248 с.
60. *Пригожин И. Р.* Введение в термодинамику необратимых процессов.– М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 160 с.
61. *Назаренко В. Г., Сельков Е. Е.* Автоколебания в открытой биохимической реакции с субстратным угнетением // Биофизика. 1981. Т. 26. С. 428–434.
62. *Полак Л. С., Михайлов А. С.* Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах.– М.: Наука, 1983. 283 с.
63. *Гарел Д., Гарел О.* Колебательные химические реакции.– М.: Мир, 1986. 148 с.
64. *Боресков В. В., Слинко М. Г., Филиппова А. Г.* Каталитическая активность никеля, палладия, платины в отношении реакции окисления водорода.– М.: Наука, 1975. 123 с.
65. *Матрос Ю. Ш.* Нестационарные процессы в каталитических реакторах.– Новосибирск: Наука, 1982. 258 с.
66. *Крылов О. В.* Будет ли конец науки? // Рос. хим. журн. 1999. № 6. http://www.acmephysics.narod.ru/b_r/krylov.htm.
67. *Галимов Э. М.* Общая судьба сложных соединений в нашей Вселенной // Эксперт. 2007. № 8. С. 549–559. expert.ru/expert/2007/08/galimov.
68. *Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г.* Справочник по геохимии.– М.: Недра, 1990. 480 с.

69. Макалкин А. Б. Проблемы эволюции протопланетных дисков. Современные проблемы механики и физики космоса.– М.: Физматлит, 2003. С. 402–446.
70. Пармон В. Н. Пребиотическая фаза зарождения жизни // Вестник РАН. 2002. Т. 72. № 11. С. 976–983.
71. Сафронов В. С. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет.– М.: Наука, 1969. 244 с.
72. Спириин А. С. Биосинтез белков, мир РНК и происхождение жизни // Вестник РАН. 2001. Т. 71. № 4. С. 320–328.
73. Хасин А. А., Снытников В. Н. Особенности состава продуктов синтеза Фишера-Тропша на материале метеорита Царев / Труды Междунар. семинара «Происхождение и эволюция биосферы», 26–29 июня 2005.– Новосибирск: Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2005. С. 158–159.
74. Спириин А. С. Современная биология и биологическая безопасность // Вестник РАН. 1997. № 7. С. 1–8.
75. Опарин А. И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие.– М.: Ин-т биохимии АН СССР, 1968. 172 с.
76. Скулачев В. П. Законы биоэнергетики // Соросовский образовательный журн. 1997. № 1. С. 9–14.
77. Нагиев Т. М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии.– Баку: ЭЛМ, 2001. 404 с.
78. Уолкер Дж. Ф. Формальдегид.– М.: ГХИ, 1957. 608 с.
79. Лендер Ю. В., Ведерников М. Н., Рудой И. В., Сухин В. П. Производство метанола и формальдегида.– Киев: Техника, 1972. 172 с.
80. Su S., Prairie M. R., Renken A. H. Promoting effect of active carbons on methanol dehydrogenation on sodium carbonate: Hydrogen spillover // Appl. Catal. A. 1993. V. 95. № 1. P. 131–142.
81. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. 4-е изд.– М.: Высшая школа, 1984. 483 с.
82. Ройтер В. А. Введение в теорию кинетики и катализа. 2-е изд.– Киев: Наукова думка, 1971. 184 с.
83. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.– М.: Химия, 1970. 519 с.
84. Усачев Н. Я., Круковский И. М., Канаев С. А. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид (обзор) // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 6. С. 411–427.

85. Тальшинский Р. М., Алиев Р. Р., Мкртычев А. А. [и др.] Кинетические аспекты дезактивации катализаторов при длительной эксплуатации // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 35–37.
86. Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М., Илолов А. М. [и др.] Методы анализа формальдегида // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 6. С. 3–13.
87. Илолов А. М., Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М. [и др.] Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С. 144–149.
88. Третьяков В. Ф., Илолов А. М., Французова Н. А. [и др.] Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 60–70.
89. Иса Юсуф. Конверсия этанола на цеолитных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2009. 136 с.
90. Dürre P. Biobutanol: An attractive biofuel // Biotechnol. J. 2007. V. 2. № 12. P. 1525–1534.
91. Festel G. W. Biofuels — economic aspects // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 5. P. 715–720.
92. Mark-Arvela P., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Yu. Recent progress in synthesis of fine and speciality chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes // Catal. Rev. 2007. V. 49. P. 197–340.
93. Murzin D. Yu., Maki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B. Catalytic transformations for production of the chemicals and pharmaceuticals from wood-derived raw materials // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. № 5. P. 569–576.
94. Kruse A. Supercritical water gasification // Biofuels, Bioprod., Bioref. 2008. V. 2. P. 415–437.
95. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2411–2502.
96. Huber G. W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysis, and engineering // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 9. P. 4044–4098.
97. Zhao Z. Generation and optical properties of monodisperse wurtzite-type ZnS microspheres // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 20. P. 68–74.

98. *Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almedia M. F.* Mixture of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: Influence on product distribution and quality//*Energy Fuels*. 2008. V. 22. № 6. P. 3889–3893.
99. *Allen C. A. W., Watts K. C., Ackman R. G.* Predicting the surface tension of biodiesel fuels from their fatty acid composition//*J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1999. V. 76. № 3. P. 317–323.
100. *Husain A. B. M. S. [et al.]* Biodiesel fuel production from algae as renewable energy//*Amer. J. Biochem. Biotech.* 2008. V. 4. № 3. P. 250–254.
101. *Hara M.* Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts//*Chem. Sus. Chem.* 2009. V. 2. P. 129–135.
102. *Sanakci M., Gerpen J. Van.* A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstock's//*Trans ASAE*. 2003. V. 46. P. 945–954.
103. *Третьяков В. Ф., Мастюгина Т. Н., Лермонтов А. С. [и др.]* Биоэтанол — сырье для получения моторных топлив и нефтехимических продуктов//*Катализ в промышленности*. 2006. № 4. С. 12–17.
104. *Данилов А. М., Каминский Э. Ф., Хавкин В. А.* Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения//*Рос. хим. журн. (Журн. Рос. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2003. Т. 47. № 6. С. 4–11.
105. *Cao F. [et al.]* Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid//*Biotech. Bioeng.* 2008. V. 101. № 1. P. 93–100.
106. *Kulkarni M. G. [et al.]* Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification//*Green Chem.* 2006. V. 8. P. 1056–1062.
107. *Almaretti N. [et al.]* Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel//*Energy Fuels*. 2009. V. 23. № 2. P. 1076–1080.
108. *Pinnarat T., Savage P. E.* Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions//*Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 18. P. 6801–6808.
109. *Fjerbaek L., Christensen K. V., Norddahl B.* Review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification//*Biotech. Bioeng.* 2009. V. 102. № 5. P. 1298–1315.
110. *Haas M. J. [et al.]* A process model to estimate biodiesel production costs//*Bioresour. Technol.* 2006. V. 97. № 4. P. 671–678.

111. *Bezhadi S., Farid M. M.* Review: Examining the use of different feedstock for the production of biodiesel// *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2007. V. 2. P. 480–486.
112. *Share M.* [et al.] Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel// *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 5708–5715.
113. *Maki-Arvela P.* [et al.] Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives// *Energy Fuels.* 2007. V. 21. № 1. P. 30–41.
114. *Twaiq F. A., Zabidi N. A. M., Bhatia S.* Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons; performance of various zeolite catalysts// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. № 9. P. 3230–3237.
115. *Siswanto D. Y.* [et al.] Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using MCM-41// *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2008. V. 3. № 6. P. 42–46.
116. *Basso L. C.* [et al.] Yeast selection for fuel ethanol production in Brazil// *FEMS Yeast Res.* 2008. V. 8. № 7. P. 1155–1163.
117. *Larsen J.* [et al.] The IBUS process — lignocellulosic bioethanol close to a commercial reality// *Chem. Engineer. Tech.* 2008. V. 31. № 5. P. 765–772.
118. *Petrou E. C., Pappis C. P.* Biofuels: A survey on pros and cons// *Energy Fuels.* 2009. V. 23. № 2. P. 1055–1066.
119. *Saaner P., Galbe M., Zacchi G.* Techno-economic evolution of bioethanol production from three different lignocellulosic materials// *Biomass Bioenergy.* 2008. V. 32. № 5. P. 422–430.
120. <http://www.marketresearchanalyst.com/2008/01/26/world-ethanol-production-forecast-2008-2012/>.
121. *Dornburg V., Hermann B. G., Patel M. K.* Scenario projections for future market potentials of biobased bulk chemicals// *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 7. P. 2261–2267.
122. *Mathews J. A., Tan H.* Biofuels and indirect land use change effects: The debate continues// *Biofuels, Bioprod., Bioref.* 2009. V. 3. DOI: 10. 1002/ bbb.147.
123. *Aguyo A. T.* [et al.] Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons// *Catal. Today.* 2005. V. 107–108. P. 410–416.
124. *Макарфи Ю. И., Третьяков В. Ф., Французова Н. А.* [и др.] Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5// *Вестник МИТХТ.* 2009. Т. 4. № 5. С. 52–55.

125. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина.– М.: Химия, 1986. 248 с.
126. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема.– Киев: Наукова думка, 1991. 262 с.
127. Третьяков В. Ф., Талышинский Р. М., Илолов А. М. Способ получения формальдегида: пат. № 2404959 РФ.– № 2009115308, опубл. 2009.
128. Tretyakov V. Ph., Makarfi Y. I., Lermontov A. S., Koval V. I., Erofeev V. I. Formation of alkyl benzenes during ethanol conversion over HZSM-5 zeolites / Proceed. of the VIII Int. Conf. «Mechanisms of catalytic reactions».– Russia, Novosibirsk, 2009. V. 2. P. 74–75.
129. Makarfi Y. I., Trushin A. A., Lermontov A. S., Tretyakov V. P. Effect of temperature and speed velocity on product distribution of ethanol conversion over HZSM-5 zeolites / Proceed. of the 42nd IUPAC World Chemistry Congress.– Glasgow, 2009. P. 432.
130. Макаρφи Ю. И., Трушин А. А., Третьяков В. Ф. Распределение газовых продуктов при конверсии этанола на цеолитных катализаторах / Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: докл. I Междунар. конф. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.– Москва, 2009. С. 48–49.
131. Arata K., Sawamura H. The dehydration and dehydrogenation of ethanol catalyzed by $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. № 11. P. 3377–3378.
132. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного и органического и нефтехимического синтеза.– М.: Химия, 1981. 608 с.
133. http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_2007/RP235/.
134. Елистратов В. В. Обоснование комплексных энергетических технологий на полигонах твердых бытовых отходов // Энергетическая политика. 2001. Вып. 3. С. 38–41.
135. Шалимов Ю. Н., Савельева Е. Л. Энергетический комплекс утилизации отходов промышленного и сельскохозяйственного производства // Альтернативная энергетика. Электротехн. комплексы и системы управления. 2008. № 2. С. 75–79.
136. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst // Appl. Catal. A. 2002. V. 237. P. 53–61.

137. Sanchez A. B. [et al.] New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions// Catalysis Today. 2005. V. 107–108. P. 431–435.
138. Li X., Iglesia E. Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo–V–Nb mixed oxides// Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 9324–9330.
139. Zhang J. L., Fang X. P. Effect of support and acidity of catalyst on the direct oxidation on ethylene to acetic acid// React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 73. № 1. P. 13–20.
140. Sim J. H. [et al.] *Clostridium aceticum* — a potential organism in catalyzing carbon monoxide to acetic acid: Application of response surface methodology// Enzyme Microbial Tech. 2007. V. 40. № 5. P. 1234–1243.
141. Dogu T., Varisli D. Alcohols as alternatives to petroleum for environmental clean fuels and petrochemicals// Turk J. Chem. 2007. V. 31. P. 551–567.
142. Sneesby M. G. [et al.] ETBE synthesis via reactive distillation 1. Steady state simulation and design aspect// Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 5. P. 1855–1869.
143. Mehlam M. A. Methyl-tertiary-butyl-ether (MTBE) misclassified// Amer. J. Ind. Med. 2001. V. 39. № 5. P. 505–508.
144. Plentz S. M. [et al.] Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts// J. Amer. Oil Chem. Soc. 2006. V. 83. № 9. P. 819–822.
145. Kalscheuer R., Stolting T., Steinbüchel A. Microdiesel: *Escherichia coli* engineering for fuel production// Microbiology. 2006. V. 152. № 9. P. 2529–2536.
146. Bernardes O. L. [et al.] Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase// Appl. Biochem. Biotech. 2007. V. 137–140. P. 105–114.
147. Холматов Х. Х., Ахмедов У. А. Фармакогнозия.— Ташкент, 1995. 623 с.
148. Van Haveren J., Scott E. L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass// Biofuels., Bioprod. Bioref. 2008. V. 2. P. 41–57.
149. Шнейдер Э. Техника и развитие оружия в войне/ В кн. «Итоги Второй мировой войны»/ Сб. статей под ред. ген.-м. И. Н. Соболева. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. [пер. Bilanzdes Zweiten Weltkrieg. — Erkenntnisse und Verpflichtungen für Zukunft. Zamburg, 1953].

150. Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах. 3-е изд.– М.: Химия, 1980. 207 с.
151. *Weissermel K, Arpe H. J.* Industrial organic chemistry: Important raw materials and intermediates.– Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 491 p.
152. *Mahajan D., Vijayaraghavan P.* Evolution of nanosized iron in slurry-phase Fisher-Tropsch synthesis//Energy & Fuels. 2003. V. 17. № 5. P. 1210–1221.
153. *Alberici R. M. [et al.]* Water solubilization of ethanol and BTEX from gasoline: On-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry//Analyst. 2002. V. 127. № 2. P. 230–234.
154. *Das J., Halgeri A. B.* Influence of phosphorus on the acidity of WO_x/ZrO_2 solid acid catalyst//Catal. Surv. Asia. 2003. V. 7. № 1. P. 3–9.
155. *Nagy J. B., van Eeno M., Derouane E. G.* Highly dispersed supported iron particles from the decomposition of iron carbonyl on HY zeolite//J. Catal. 1979. V. 58. № 2. P. 230–237.
156. *Jalama K. [et al.]* Fischer-Tropsch synthesis over Co/TiO_2 : Effect of ethanol addition//Fuel. 2007. V. 86. P. 73–80.
157. *Nayak V. S., Choudhary V. R.* Single component sorption diffusion of cyclic compounds from their bulk liquid phase in HZSM-5 zeolite//Appl. Catal. 1984. V. 9. P. 251–261.
158. *Chaudhuri S. N., Halik C., Lercher J. A.* Reactions of ethanol over HZSM-5//J. Molec. Catal. 1990. V. 62. P. 289–295.
159. *Кировская И. А.* Поверхностные явления.– Омск: ОмГТУ, 2001. 175 с.
160. *Kirovskaya I. A.* Gas adsorption at the components of the GaAs–CdS system//Protection of Metals. 2008. V. 44. № 2. P. 184–189.
161. *Kirovskaya I. A.* Adsorption and electrophysical studies of the sensitivity and selectivity of the surface of the InSb–CdTe. System with respect to toxic gases//J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 5. P. 830–834.
162. *Kirovskaya I. A.* Adsorption, electrophysical, and optical studies of the surface of solid solutions and the binary components of the InSb–ZnTe system//J. Phys. Chem. 2009. V. 83. № 13. P. 2322–2330.
163. *Whitcraft D., Verykios X. E., Mutharasan R.* Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. I&EC (Process Design & Dev.)//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983. V. 22. P. 452–458.
164. *Glazneva T. S., Shmachkova V. P., Paukshtis E. A.* Acidic properties of fiberglass materials // React. Kinet. Catal. Lett. 2007. V. 92. P. 303–309.

165. *Glazneva T. S., Shmachkova V. P., Paukshtis E. A.* Isopropanol diffusion and dehydration in zeolite HZSM-5. Spectrokinetic study// *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. V. 94. P. 11–20.
166. *Глазнева Т. С., Паукштис Е. А.* Бренstedовская кислотность стекловолоконистых материалов// *Химия в интересах устойчивого развития.* 2008. Т. 16. С. 473–478.
167. *Arenamnat S, Trakarnpruk Wimontat.* Ethanol conversion to ethylene using metal-mordenite catalysts// *Int. J. Appl. Sci. & Eng.* 2006. V. 4. № 1. P. 21–32.
168. *Mao R. Le Van, Nguen T. M.* Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites: Influence of reaction parameters and catalyst acidic properties as studied by ammonia TPD technique// *Appl. Catal.* 1990. V. 61. P. 161–173.
169. *Nguen T. M., Mao R. Le Van.* Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites. Study of the reaction network// *Appl. Catal.* 1990. V. 58. P. 119–129.
170. *Tynjala P., Pakkanen T. T., Mustamaki S.* Modification of ZSM-5 zeolite with trimethyl phosphate. 2. Catalytic properties in the conversion of C₁–C₄ alcohols// *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 5280–5286.
171. *Moser W. R. [et al.]* Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene// *J. Appl. Catal.* 1989. V. 117. P. 19–32.
172. *Moser W. R., Chiang C. C., Thompson R. W.* Infrared diffuse reflectance study of the silicon-rich H-ZSM-5 catalysis of ethanol conversion// *J. Catal.* 1989. V. 115. P. 532–541.
173. *Aronson M. T., Gorte R. J., Farneth W. E.* The influence of oxonium ion and carbenium ion stabilities on the alcohol/H-ZSM-5 interaction// *J. Catal.* 1986. V. 98. P. 434–443.
174. *Гудков Б. С., Баландин А. А.* О механизме гетерогенных каталитических реакций дейтеро-водородного обмена циклоалканов// *Успехи химии.* 1966. Т. 35. № 10. С. 1819–1829.
175. *Glazneva T. S. [et al.]* Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on titanium substrate// *Thin Solid Films.* 2007. V. 515. P. 6391–6394.
176. *Караханов Э. А.* Синтез-газ как альтернатива нефти. II. Метанол и синтезы на его основе// *Соровский образовательный журн.* 1997. № 12. С. 65–69.
177. *Хаджиев С. Н.* Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С. Н. Хаджиева.–М.: Химия, 1982. 277 с.

178. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке.– М.: Химия, 1979. 343 с.
179. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти.– М.: Химия, 1976. 311 с.
180. Ingram C. W, Lancashire R. J. On the formation of C3 hydrocarbons during the conversion of ethanol using H-ZSM-5 catalyst//Catal. Lett. 1995. V. 31. P. 395–403.
181. Borodina I. B. [et al.] Hydroalkylation of benzene and ethylbenzene over metal containing zeolite catalysts//Microporous & Mesoporous Materials. 2007. V. 105. P. 181–188.
182. Ivanova I. I. [et al.] Hydroalkylation of benzene and ethylbenzene over Ru- and Ni-containing zeolite catalysts — novel catalytic route for ethylcyclohexylbenzene synthesis//Studies Surf. Sci. & Catalysis. 2007. V. 170B. P. 1228–1235.
183. Кубасов А. А. Цеолиты — кипящие камни//Соросовский образовательный журн. 1998. № 7. С. 70–76.
184. Aguayo A. T. [et al.] Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons//Catal. Today. 2005. V. 107–108. P. 410–416.
185. Ryoo R. [et al.] ^{129}Xe nuclear magnetic resonance study on a solid-state defect in HZSM-5 zeolite//Microporous Materials. 1995. V. 311. P. 59–64.
186. Machado N. R. C. F. [et al.] Hydrocarbons from ethanol using [Fe, Al] ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis//Appl. Catal. A. 2006. V. 311. P. 193–198.
187. Calsavara V., Baesso V. L., Camargo N. R. C. F. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways//Fuel. 2008. V. 87. № 8-9. P. 1628–1636.
188. Szechenyi A., Barthos R., Solymosi F. Aromatization of ethanol on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM}$ catalysts//Catal. Lett. 2006. V. 110. № 1–2. P. 85–89.
189. Barthos R., Szechenyi A., Solymosi F. Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts//J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 43. P. 21816–21825.
190. Johansson R. [et al.] The hydrocarbon pool in ethanol to gasoline over HZSM-5 catalysts//Catal. Lett. 2009. V. 127. P. 1–6.
191. Третьяков В. Ф., Макаرفи И. Ю., Третьяков К. В., Талышинский Р. М., Илолов А. М., Французова Н. А., Ерофеев В. И. Катали-

- ческая конверсия биоэтанола в углеводороды / Рос. конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ».– Москва, 2011. УДСП-4. С. 247.
192. *Третьяков В. Ф., Лермонтов А. С., Макаرفи Ю. И.* [и др.] Синтез моторных топлив из биоэтанола // Химия и технология топлив и масел. 2008. Т. 44. № 6. С. 30–34.
193. *Butter S. A., Jurewicz A. T. Kaeding W. W.* Conversion of alcohols, mercaptans, sulfides, halides, and/or amines: пат. 3894107 США, МКИ С07 С15/02.– № 387223; заявл. 1973; опубл. 1975.
194. *Chang C. D., Silvestri A. J., Smith R. L.* Production of gasoline hydrocarbons: пат. 3928483 США, МКИ С10 G37/06; В01 J29/28.– № 508112; заявл. 23.09.74; опубл. 23.12.75.
195. *La R. B., Medford P., Stephen N. J., Wong S.* Conversion of olefins to low pour point distillates and lubes: пат. 4430516 США, МКИ С10 С2/02.– № 390099; заявл. 21.06.82; опубл. 07.02.84.
196. *Graziani K. R., Sapre A. V.* Conversion of methanol to olefins using large size catalyst particles: пат. 4550217 США, МКИ С07 С.– заявл. 1984; опубл. 29.10.85.
197. *Chen N. Y., Miale J. N.* Process for preparing organic fuels and chemicals from biomass: пат. 4690903 США, МКИ С07 С29/76; С12 Р7/06; С07 С29/00; С12 Р7/02.– № 870660; заявл. 1986; опубл. 1987.
198. *Harandi V. N., Owen H.* Conversion of alcohols with olefins: пат. 4814106 США, МКИ С07 С 15/91.– № 500129219; заявл. 1990; опубл. 1991.
199. *Chang M. M., Tsao G. T., Anderson A. W.* Hydrocarbon production: пат. 4621164 США, МКИ С07 С1.– № 747236; заявл. 1985; опубл. 1986.
200. *Le R., Mao Van, Dao L. H.* Ethylene light olefins from ethanol: пат. 4698452 США, МКИ С07 С1/20, С07 С1/24.– № 914295; заявл. 1984; опубл. 1987.
201. *Sakuma S., Atsumi K., Inose A., Koyama H.* Method for the catalytic conversion of lower aliphatic alcohols to gasoline hydrocarbons: пат. 5545791 США, С07 С.– № 4217498; заявл. 1992; опубл. 1996.
202. *Tsuchida T., Atsumi K., Sakuma S., Inui T.* Synthesis method of chemical industrial raw material and high-octane fuel, and high-octane fuel composition: пат. 6323383 США, С07 С.– № 601139; заявл. 2000; опубл. 2001.
203. *Coupard V., Maury S., Carriano F.* Butadiene: пат. 2901804 Франция, МКИ С07 С.– № 6088876; заявл. 2006; опубл. 2007.

204. Цодиков М. В., Кугель В. Я., Яндиева Ф. А., Сливинский Е. В., Платэ Н. А., Мордовин В. П., Моисеев И. И., Гехман А. Е. Способ получения смеси изоалканов C_4-C_{16} (варианты): пат. 2220941 РФ, МПК С07, В01 J 23/76.– № 2008134963; заявл. 2002; опубл. 2004; Бюл. № 1. 35 с.
205. Ерофеев В. И., Третьяков В. Ф., Коваль Л. М., Тихонова Н. В., Лермонтов А. С., Бурдейная Т. Н. Катализатор для конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропанобутановую фракцию, способ его получения и способ конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропанобутановую фракцию: пат. 2330719 РФ, МПК В01 J23/28.– № 2007108599/04; заявл. 2002; опубл. 2008; Бюл. № 8. 44 с.
206. Ерофеев В. И., Антонова Н. В., Рябов Ю. В., Коробицына Л. Л. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5: пат. 1527154 СССР, МКИ С01 В33/28.– № 03792208.5; заявл. 1988; опубл. 1989. Бюл. № 45.
207. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита.– М.: Мир, 1976. 561 с.
208. Ерофеев В. И., Третьяков В. Ф., Коваль Л. М., Тихонова Н. В., Лермонтов А. С., Бурдейная Т. Н. Катализатор конверсии биоэтанола: пат. № 23307199 РФ, 2007.
209. Ерофеев В. И., Антонова Н. В., Рябов Ю. В., Коробицына Л. Л. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5: А. с. 1527154.– № 4329130; заявл. 1987; опубл. 1989.
210. Makarfi Y. I., Tretyakov V. P., Koval L. M., Erofeev V. I., Lermontov A. S. Ethanol conversion to toluene over HZSM-5 / Abstracts of the 21st North American Meeting.– San Francisco, California, June 7–12, 2009. P. 34.
211. Makarfi Y. I., Tretyakov V. F., Frantsuzova N. A., Tretyakov K. V. Two step process of obtaining low containing fuels from ethanol / Abstracts of the XIX Int. Conf. on Chemical Reactors: Chemreactors-19.– Vienna, Austria, September 5–9, 2010. (Novosibirsk 2010). P. 194–195.
212. Третьяков В. Ф. Конверсия биоэтанола в углеводородное автомобильное топливо / Тезисы докладов Московской Междунар. научно-практ. конф. «Биотехнология: экология крупных городов».– Москва, 2010. С. 282–283.
213. Третьяков В. Ф., Макарьфи Ю. И., Третьяков К. В. [и др.] Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводородные топлива // Катализ в промышленности. Биотопливо — энергоносители из возобновляемого сырья. 2010. № 5. С. 11–32.

214. Третьяков В. Ф., Макарфи И. Ю., Третьяков К. В., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Французова Н. А., Ерофеев В. И. Каталитическое превращение биоэтанола на цеолитах/Тезисы докладов Всерос. научной конф. с междунар. участием, посвященной международному году химии «Успехи синтеза и комплексообразования», секция «Физическая химия».– М.: РУДН, 2011. С. 320.
215. Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М., Илолов А. М. Корреляция фактора соударений в кинетике гетерогенно-каталитических реакций с нанодисперсностью фазовой структуры//Нанотехнологии. Наука и производство. 2011. Т. 1. № 10. С. 39–43.
216. Третьяков В. Ф., Макарфи И. Ю., Третьяков К. В., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Французова Н. А., Ерофеев В. И. Конверсия биоэтанола на цеолитных катализаторах/Тезисы докл. 6-ой Всерос. цеолитной конф. «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы».– Звенигород, июнь 14–16, 2011. С. 65–66.
217. Третьяков В. Ф., Макарфи И. Ю., Третьяков К. В., Тальшинский Р. М., Французова Н. А., Илолов А. М. Биоэтанол — сырье для моторных топлив и нефтехимии / Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья: тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.– Волгоград, 2011. Т. 4. С. 170.
218. Дубинин М. М. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов// Доклады АН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1442–1446.
219. Третьяков В. Ф., Макарфи И. Ю., Тальшинский Р. М. [и др.] Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды//Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С 77–86.

Научное издание

**Третьяков Валентин Филиппович
Тальшинский Рашид Мусаевич**

**КИНЕТИКА И ДИНАМИКА
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Ответственный редактор *О. В. Есипова*
Оформление обложки *В. О. Ленгник*
Компьютерная верстка
и дизайн *Ю. А. Писаренко*

Подписано в печать 03.10.2012 г. Формат 60×90¹/₁₆.
Бум. офсетная № 1. Гарнитура «Миньон».
Печать офсетная. Объем 12 п. л. Тираж 100 экз.

Издательство МИТХТ
119571, Москва, пр-т Вернадского, дом 86,
тел. (495) 936-89-33

Отпечатано в типографии...

ISBN 978-5-904742-07-2



9 785904 742072