КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Р. М. Талышинский, В. С. Гаджи-Касумов

2003

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4

1.Теория гетерогенного катализа в ее развитии 6

2.Конструирование гетерогенных катализаторов 10

3.Сложные многомаршрутные реакции 19

4.Кинетика и механизм гетерогенно-каталитических многомаршрутных процессов 31

4.1.Окислительное дегидрирование углеводородов (н-бутан, изопентан, этилбензол) с получением основных мономеров синтетического каучука 31

4.2.Окислительный аммонолиз углеводородов и их производных 45

4.3.Алкилирование фенола метиловым спиртом 48

4.4.Окисление монооксида углерода 55

5.Связь генезиса катализатора с кинетическими параметрами реакции – отправная точка в разработке гетерогенных контактов 66

5.1.Окислительное дегидрирование углеводородов 70

5.2.Окислительный аммонолиз циклогексанона 85

5.3.Алкилирование фенола 87

5.4.Окисление монооксида углерода 89

6. Математическое моделирование и оптимизация гетерогенно-каталитических процессов как основа конструирования химических реакторов 91

6.1.Одностадийное окислительное дегидрирование н-бутана в дивинил 92

6.2.Одностадийное окислительное дегидрирование

изопентана в изопрен 94

6.3.Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол 97

6.4.Окислительный аммонолиз циклогексанона 98

7. Кинетические аспекты дезактивации катализаторов в ходе реакции

и при длительной эксплуатации 100

Заключение 104

Аннотация 108

Литература 109

Символы, встречающиеся в тексте 116

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 предпринята попытка подытожить собственный опыт по изучению реакций окислительного дегидрирования, окислительного аммонолиза и окисления. Рассмотренные процессы объединены по степени сложности систем: многомаршрутные реакции и трехкомпонентные оксидные катализаторы, нанесенные на γ- $\mathbf{Al_2O_3}$.

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 новшевства 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.

1. Теория гетерогенного катализа в её 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.

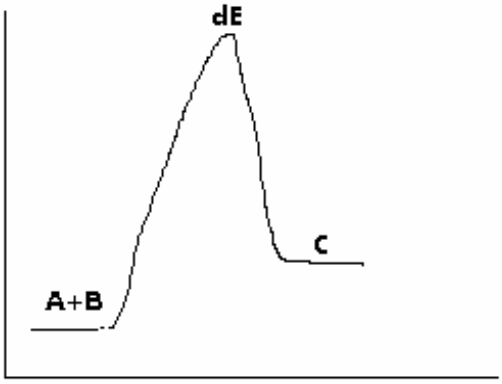
По самому определению катализ возможен в присутствии веществ, не влияющих на сдвиг равновесия в системе, а только ускоряющих его достижение. При этом, в классическом смысле, катализаторы, проходя цикл изменений в ходе протекания реакции, при ее завершении, должны возвращаться к первоначальному состоянию. Скорость же «старения» контактов 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,

поскольку логическое восприятие сосуществования одновременно двух термодинамически взаимоисключающих направлений реакции, осуществляемой через этот комплекс, затруднено. Другими словами, здесь приходится жертвовать принципом наглядности при большей степени абстрактности:

$$\mathbf{A + B} \rightleftharpoons \mathbf{AK^*} \longrightarrow \mathbf{C}$$

$$\mathbf{A + B} \longleftarrow \mathbf{AK^*} \rightleftharpoons \mathbf{C}$$



Reaction coordinate

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

$$\mathbf{A + B} \rightleftharpoons \mathbf{AK} \rightleftharpoons \mathbf{C}$$

но оно находилось бы в противоречии с классическим определением активированного комплекса АК*, энергия образования которого на бесконечно малую величину превышает энергию активации реакции в любом ее направлении (такое классическое определение АК* необходимо для обеспечения его очень быстрого разрушения, значительно превышающего скорость его образования).

Другими словами, в определении АК* есть признаки., существенно отличные от интермедиата АК, образующегося и превращающегося в двух стадиях катализа и не имеющего отношение к определению энергии активации, в принципе ограниченного одной конкретной медленной элементарной стадией процесса.

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

$$\mathbf{K = Ko\ e^{-E/RT}}, \qquad (1)$$

то станет понятным физический смысл константы скорости каталитического процесса. Природа катализатора характеризуется числом активных центров, обеспечивающих частоту столкновений химически активных молекул (**Ко** - фактор соударений) и качеством этих центров, характеризуемых более низким, относительно некаталитического пути, уровнем **E**.

Отсюда ясно, что необходимо стремиться создавать катализаторы с большим **Ко** и меньшим **Е** в целевом направлении. Следует помнить, что низкие значения **Е** 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. В частности, скорость процесса может значительно возрасти и 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 затруднительно, а алгоритмы для физического и математического решения подобных задач пока никто не предложил. Имеющиеся для этих целей критерии на сегодняшний день ненадежны. 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

истинной достоверной информации, оставляя большее место для феноменологической спекуляции и метафизических домыслов.

Следует также отметить, что в последнее время появилось много работ, посвященных синергетике и саморганизующейся 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, численнное 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.

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, **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 бренстедовского 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], **pH**-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** (инфрокрасная) –спектроскопия;

5. **ЭСМ** (электронная сканирующая микроскопия) 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 ввиду, что, в зависимости от степени сорбируемости активной фазы на стадии пропитки, получаются 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 [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:

Корочное

Равномерное

Кольцевое (“белок”)

Центральное (“желток”)

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 конкурентов 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^+** может существенно модифицировать 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 корелляции активности с распределением активных компонентов. Это направление исследования находится в стадии развития.

Биографическая поверхность **Al_2O_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]):

$$\mathbf{O\text{-}Al\text{-}OH + HCl = Cl\text{-}O\text{-}Al \ldots H_2O}$$

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 показана возможность [13] плазменного напыления порошка композиции, содержащей предшественник оксида алюминия, на основу из фольгированной стали **Х1 5Ю 5** слоем до 50 мкм. Метод нанесения обеспечивал высокую адгезионную прочность связи носителя с металлической основой, возрастающую с увеличением температуры прокаливания.

В развитии 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*a*Me*b*O*c***. Чаще 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 плоскоквадратного в октаэдрическое. Помнению авторов [15], это означает, что катализатор обладает «избыточной

энергией, запасенной в структуре активного компонента» (очевидно, имеется ввиду неравновесность и динамичность поверхностной структуры композиции, обуславливающая в ходе каталитического процесса ***непрерывный спектр фазовых переходов***). На такую возможность в последние годы обращают 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 термохимического 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 **Cu** / **Zn** = 0,5 и составляет 35-37 kJ/mol. 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 корелляции.

Формирование активной фазы возможно с использованием сопряженных реакций:

$$CuCO_3 + Cu(OH)_2 = CuO + CO_2 + H_2O$$

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

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

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:

$$\mathbf{G = M - C}, \qquad (2)$$

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

$$\mathbf{P = S - J + 1}, \qquad (3)$$

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;

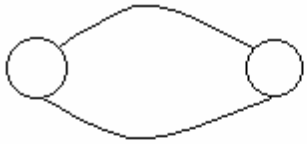
1 - число дополнительных условий стационарности, означающее **Σ Xi =1**, где **Xi** - концентрация **i** -го связанного с поверхностью катализатора интермедиата. При этом подразумевается, что поверхность однородна в химическом и энергетическом отношении, либо между всеми типами неоднородных мест поверхности 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**.

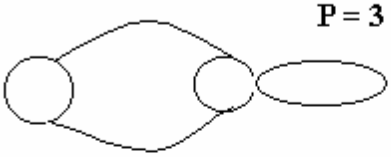
Для некоторых характерных случаев ниже приводится графическая оценка числа Гориути:



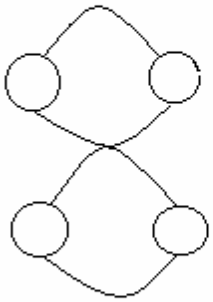
P = 2 - 2 + 1 = 1

Обычный граф

P = 3 - 2 + 1 = 2

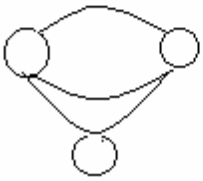


Граф с "петлёй"



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**

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.

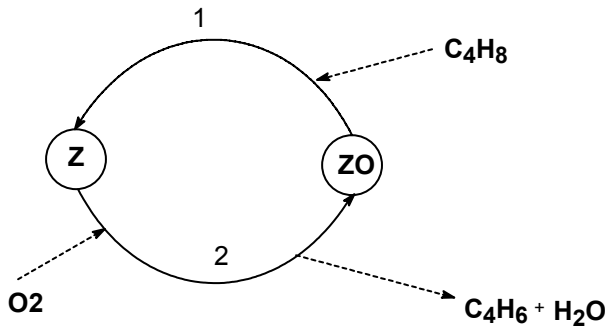
Пример 1. ***Стехиометрические числа стадий***

$C_4H_8 + 0.5O_2 = C_4H_6 + H_2O$

.....

$C_4H_8 + ZO \rightarrow C_4H_6Z$	**1**
$C_4H_6Z \leftrightarrow C_4H_6 + Z$	**1**
$2Z + O_2 \rightarrow 2ZO$	**½**

Граф механизма



Как видно из приведенного примера одномаршрутной трехстадийной реакции окислительного дегидрирования н-бутилена, 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_6Z). 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. При подсчете числа Гориути, исходя из схемы в примере 1, имеем:

$$\mathbf{P = S - J + 1} = 3 - 3 + 1 = 1,$$

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 взаимодействие допустить, то механизм будет называться нелинейным (см стадию **2** ниже):

1. $\mathbf{C_4H_8 + Z \leftrightarrow C_4H_8Z}$ **1**

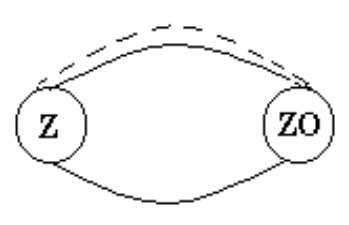
2. $\mathbf{C_4H_8Z + ZO \leftrightarrow C_4H_8ZO + Z}$ **1**

3. $\mathbf{C_4H_8ZO \rightarrow C_4H_6Z + H_2O}$ **1**

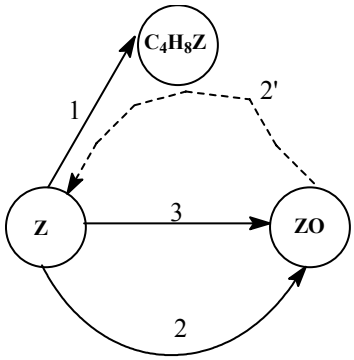
4. $\mathbf{C_4H_6Z \leftrightarrow C_4H_6 + Z}$ **1**

5. $\mathbf{2Z + O_2 \rightarrow 2ZO}$ **½**

Граф механизма



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,

т. е в результате опять мы имеем дело с тем же итоговым стехиометрическим маршрутом реакции окислительного дегидрирования н-бутена в дивинил.

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

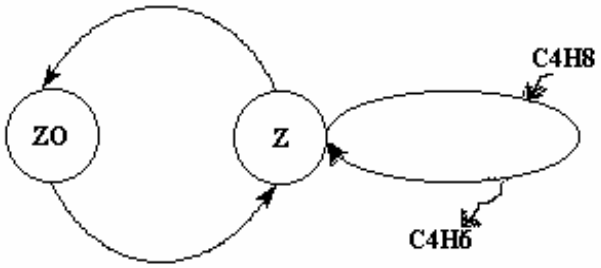
Математическое описание кинетики на основе записанной стадийной схемы (или графа) осуществляется, как мы уже упоминали, с привлечением известного классического метода стационарных концентраций, в основе

которого лежит допущение, что накопления интермедиатов на поверхности катализатора не происходит, т. е.

$$\mathbf{dXi/d\tau = 0}, \qquad (4)$$

где **Xi** - поверхностная концентрация **i** -го интермедиата, **i** = **1**,…, **n**.

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



	Стехиометрические числа стадий по маршрутам	
	I	**II**
$\mathbf{Z + C_4H_8 \leftrightarrow C_4H_6Z + H_2}$	**0**	**1**
$\mathbf{C_4H_6Z \leftrightarrow C_4H_6 + Z}$	**1**	**1**
$\mathbf{C_4H_8 + ZO \rightarrow C_4H_6Z + H_2O}$	**1**	**0**
$\mathbf{2Z + O_2 \rightarrow 2ZO}$	**½**	**0**

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 появлением новых веществ-участников реакции, объем матрицы стехиометрических чисел стадий (чисел оборотов стадий, обеспечивающих стационарное протекание реакции) увеличивается.

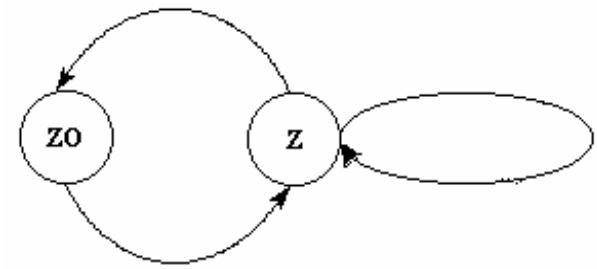
Под петлей может подразумеваться и объезд, характеризующий наличие пустого маршрута (если при этом новое вещество не возникает):

Пример 2.

I $C_4H_{10} + ½\ O_2 = C_4H_8 + H_2O$

II **0 = 0**

	I	II
1. $Z + C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_{10}Z$	0	-1
2. $C_4H_{10}Z \leftrightarrow C_4H_8Z + H_2$	0	-1
3. $H_2 + ZO \leftrightarrow H_2O + Z$	0	-1
4. $C_4H_{10} + ZO \leftrightarrow C_4H_8Z + H_2O$	1	1
5. $2Z + O_2 \leftrightarrow 2ZO$	½	0
6. $C_4H_8Z \leftrightarrow C_4H_8 + Z$	1	0



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 в примере 2.

В другом варианте второй маршрут примера 2 может быть описан стадиями, приводящими к стехиометрическому маршруту I:

1. $Z + C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_{10}Z$ 1

2. $C_4H_{10}Z \leftrightarrow C_4H_8Z + H_2$ 1

3. $H_2 + ZO \leftrightarrow H_2O + Z$ 1

5. $2Z+O_2 \leftrightarrow 2ZO$ ½

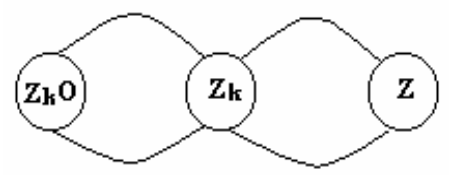
6. $C_4H_8Z \leftrightarrow C_4H_8 + Z$ 1

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!

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 можно придти к сопряженному графу:

Пример 3.



	I	II
A + Z ↔ Zk + B	**0**	**0**
A + ZkO → C + Zk + E	**1**	**0**
2Z + O_2 → 2ZkO	**½**	**0**

I **A → B** **(→ 0)**

II **A + ½ O_2 → C + E**

A и **E** здесь молекулы углеводорода и воды соответственно,

Zk - закоксованный под влиянием реакционной среды центр.

Такой механизм имеет место, например, в процессе окислительного дегидрирования этилбензола на **NiVSb/γ-Al_2O_3** катализаторе в присутствии водяного пара в температурной области 600-650 С. Побочная реакция, связанная с образованием **CO_2** 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 инициировании процесса, поскольку в последнем случае нет необходимости в постоянном воспроизведении стадии **A + Z ↔ Zk + B**, а было бы достаточно только импульса появления « **Zk**». Оба явления (сопряжение и инициирование) 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.

Инициирование может иметь место в окислительном катализе, например, в реакции окисления монооксида углерода на **Cu Cr Mn / γ-Al_2O_3** катализаторе [18].

В результате миграции кислорода в глубину гранулы в силу динамического преобразования мнофазного 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) субстракта 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 нехимического 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 субстракта 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.

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 углеводов (н-бутан, изопентан, этилбензол) с получением основных мономеров синтетического каучука.

На **NiVSb/γ-Al_2O_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 н-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.

Каталитические превращения н-бутана.

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

I $C_4H_{10} + 0.5\ O_2 = C_4H_8 + H_2O$ $(- C_4H_{10} - 0.5\ O_2 + C_4H_8 + H_2O = 0)$

II $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$

III $C_4H_8 + 0.5\ O_2 = C_4H_6 + H_2O$

IV $C_4H_8 = C_4H_6 + H_2$

V $C_4H_8 = 2C_2H_4$

VI $C_4H_6 + 0.5\ O_2 = CO + C_3H_6$

VII $CH_4 + 0.5\ O_2 = CO + 2H_2$

VIII $H_2O = H_2 + 0.5\ O_2$

IX $CO + 0.5\ O_2 = CO_2$

Связь наблюдаемых значений скоростей (**Wi**) изменения концентраций веществ-участников реакции со скоростями по маршрутам

(**Rj**) в соотвветствии со стехиометрической моделью определяется исходя из матрицы стехиометрических коэффициентов (**i** и **j** - номер вещества и маршрута):

Таблица 1

Route	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_3H_6	C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	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
III	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	1	-0.5
IV	0	-1	1	0	0	0	0	0	1	0	0
V	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
VI	0	0	-1	1	0	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 концентрацийвеществ-участников реакции и,соответственно, 8 маршрутов. Выбор ключевых веществ в известной степени произволен. Обычно рекомендуется использовать вещества, за изменением концентрации которых удаётся 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

$$\mathbf{G = M - C = 11 - 3 = 8}.$$

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:

$$W_1 = -R_1 - R_2 - R_{-2}$$

$$W_2 = R_1 + R_2 - R_{-2} - R_3 - R_4 + R_{-4} - R_5$$

$$W_3 = R_3 + R_4 - R_{-4} - R_6$$

$$W_4 = 2R_5 + R_6 - R_7 + R_{-7}$$

$$W_5 = R_6 + R_7 - R_{-7} - R_9$$

$$W_6 = R_9$$

$$W_7 = -0{,}5(R_1 + R_3 + R_6 + R_7 - R_{-7} + R_{-8} - R_8 + R_9)$$

$$W_8 = R_2 - R_{-2} + R_4 - R_{-4} + 2R_7 - 2R_{-7} + R_8 - R_{-8}$$

$$W_9 = R_1 + R_3 - R_8 + R_{-8}$$

(**W_4** - суммарная скорость по крекингу с образованием углеводородов **CH_4** + **C_2H_4** + **C_3H_6**).

В соответствии со скоростями для парциальных давлений **Pi** примем идентичную индексацию:

1 – н-бутан, **2** – н-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 н-бутана

Матрица стехиометрических чисел стадий

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. $C_4H_{10} + ZO_n \leftrightarrow C_4H_8ZO_n + H_2$	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. $C_4H_8 + ZZO_{2n} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_4ZZO_{2n}$	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. $2ZO_n – O – ZO_n \leftrightarrow 2ZZO_{2n} + O_2$	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	1
17. $2ZO_n + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+1}$	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 кинетические уравнения модели:

$$R_1 = \frac{K_1P_1P_7^{0.5}}{1+b_1P_2}; \quad R_2 = \frac{K_2P_1}{1+b_1P_2}; \quad R_{-2} = \frac{K_{-2}P_2}{1+b_1P_2};$$

$$R_3 = \frac{K_3P_2P_7^{0.5}}{1+b_2P_3}; \quad R_4 = \frac{K_4P_2}{1+b_2P_3}; \quad R_{-4} = \frac{K_{-4}P_3}{1+b_2P_3};$$

$$R_5 = \frac{K_5P_2}{1+b_3P_2}; \quad R_6 = \frac{K_6P_3P_7^{0.5}}{1+b_4P_6}; \quad R_7 = \frac{K_7P_4P_7^{0.5}}{1+b_3P_5};$$

$$R_{-7} = \frac{K_{-7}P_5}{1+b_3P_5}; \quad R_8 = \frac{K_8P_8P_7^{0.5}}{1+b_5P_9}; \quad R_{-8} = \frac{K_{-8}P_9}{1+b_5P_9};$$

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

Здесь **i**- номера веществ-участников реакции (**1- 9**);

bi - адсорбционный коэффициент **i** –го вещества ;

Kj - эффективная константа скорости по **j** –му маршруту.

С учётом термодинамических условий равновесия (их в системе пять: **II**, **IV**, **V**, **VII** и **VIII** маршруты) 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 перестаёт ощущаться маршрут слабой конверсии водяного пара, имеющий место при отсутствии кислорода на входе в реактор и осуществляемый по механизму:

$$ZO_nCx + H_2O \rightarrow [kokc] + ZO_{n+1} \qquad 1$$

$$ZO_n + [kokc] \leftrightarrow ZO_nCx + H_2 \qquad 1$$

$$2ZO_n + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+1} \qquad ½$$

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

I $C_4H_{10} + 0.5\ O_2 = C_4H_8 + H_2O$

II $C_4H_8 + 0.5\ O_2 = C_4H_6 + H_2O$

III $C_4H_6 + O_2 = C_3H_6 + CO_2$

IV $C_4H_6 + 2.5\ O_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2O$

V $C_4H_6 + 5.5\ O_2 = 4\ CO_2 + 3\ H_2O$.

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

$$R_1 = K_1\ P_1\ P_7^{\ 0.5} \qquad W_1 = -\ R_1$$

$$R_2 = K_2\ P_2\ P_7^{\ 0.5} \qquad W_2 = R_1 - R_2$$

$$R_3 = R_4 = K_3\ P_3\ P_7 \qquad W_3 = R_2 - R_3 - R_4 - R_5$$

$$W_4 = R_3 + R_4 = 2\ R_3$$

$$R_5 = K_4\ P_3\ P_7 \qquad\qquad W_6 = R_3 + 2\ R_4 + 4\ R_5$$

Полученные в этой области концентраций кислорода экспериментальные данные [21] свидетельствуют о преобладании окислительного превращения н-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, расчитанные на ЭВМ, приведены ниже:

$$K_1 = 2.48\ \ 10^{22}\ \ \exp(-61250/RT),\ \ л\ (л\ кат)^{-1}\ ч^{-1}\ Па^{-1,5}$$

$$K_2 = 1.16\ \ 10^{21}\ \ \exp(-150570/RT),\ \ л\ (л\ кат)^{-1}\ ч^{-1}\ Па^{-1,5}$$

$$K_3 = K_4 = 1.36\ 10^{22}\ \ \exp(-135900/RT),\ л\ (л\ кат)^{-1}\ ч^{-1}\ Па^{-2}$$

$$K_5 = 8.62\ \ 10^{19}\ \ \exp(-93400/RT),\ \ л\ (л\ кат)^{-1}\ ч^{-1}\ Па^{-2}$$

Результаты моделирования кинетики более подробно изложены в гл. 5.1.

Каталитические превращения изопентана.

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

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

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 $\mathbf{CO_2}$ заметно снижается при неизменной скорости образования стирола, не оказывая влияния на основную реакцию.

Вклад консекутивного механизма глубокого окисления в рассмотренных условиях (873 - 893 **К**, время контакта 1 – 2 **с**, мольное соотношение **ЭБ : O_2 : H_2O** = 1 **:** (0,3 –0,5) **:** (12 - 16) невелик, и реакция может быть корректно описана схемой параллельных превращений:

I. $\mathbf{C_6H_5CH_2CH_3 + 0.5\ O_2 = C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2O}$

II. $\mathbf{C_6H_5CH_2CH_3 + 1.5\ O_2 = C_6H_5CH_3 + CO_2 + H_2O}$

и кинетическими уравнениями

$$R_1 = K_1 P_1 P_6^{0.5}$$

$$R_2 = K_2 P_1 P_6$$

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 ZO_2. Влияние диффузионного торможения подтверждено независимыми экспериментами по обнаружению вляния на скорость протекания побочного маршрута степени зернения катализатора. При переходе к мелкосферическому носителю (γ-Al_2O_3, d = 0,1мм 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 «мёртвой» зоны в центральной части зерна.

Проведём 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

$$G = M - C = 5 - 3 = 2$$

Матрица стехиометрических коэффициентов приведённого выше базиса итоговых маршрутов запишется следующим образом:

Таблица 3.

Вещества участники реакции

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 наблюдаемых значений скоростей **Wi** со скоростями по маршрутам **Rj** запишется так:

$$W_1 = -R_1 - R_2; \qquad W_2 = R_1; \qquad W_3 = R_2.$$

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

$$W_3/ W_2 \sim P_6^{\,0.5} \text{ и } 1/S_2 = 1 + K_2/K_1 \,{}^{x}1/P_6^{\,0.5}$$

которые подтвердились экспериментально.

Приведённому базису соответствует стадийная схема механизма

(табл. 4), дополненная материально незначимыми маршрутами образования водорода и кокса:

Таблица 4.

Стадийная схема механизма процесса окислительного дегидрирования этилбензола

Стадии	***Стехиометрические числа стадий по маршрутам***			
	I	**I ***	**II**	**II***
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. $C_8H_{10} + ZO_2 \leftrightarrow C_8H_{10}ZO_2$	**0**	**0**	**1**	**1**
4. $C_8H_{10}ZO_2 + ZO \rightarrow ZC_7H_8Z + CO_2 + H_2O$	**0**	**0**	**1**	**1**
5. $ZC_7H_8Z \rightarrow 2Z + C_7H_8$	**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. $ZC_7H_8Z + (2x+y-3)/2\ ZO_2 \rightarrow ПОУZ_6$	**0**	**0**	**0**	**1**
9. $ПОУZ_6 \rightarrow xCO_2 + yH_2O + Z^*$	**0**	**0**	**0**	**1**
10. $2Z + O_2 \rightarrow 2\ ZO$	**0**	**0**	**½**	**½**
11. $Z + O_2 \rightarrow ZO_2$	**0**	**0**	**1**	**2x+y-1/2**
12. $2Z^* + O_2 \rightarrow 2Z^*O$	**½**	**0**	**0**	**0**

$K_6 \to 0$, $K_8 \to 0$

I $C_8H_{10} + 0.5\ O_2 = C_8H_8 + H_2O$

I* $C_8H_{10} = C_8H_8 + H_2$ $(\to 0)$

II $C_8H_{10} + 1.5\ O_2 = C_7H_8 + CO_2 + H_2O$

II* $C_8H_{10} + 2x+y/2\ O_2 = kokc\ Kt + xCO_2 + yH_2O\ (\to 0)$,

где концентрации H_2 и кокса соизмеримы с небалансом по этилбензолу; **Z*** - закоксованная **ПОУ** поверхность:

$$Kokc\ Kt = Z^*$$

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) моль л$^{-1}$ **ч**$^{-1}$ КПа$^{-2}$,

Константа, связанная с образованием стирола

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

где **R** = 8.137 Дж/моль.

Низкое значение энергии активации маршрута глубокой деструкции этилбензола (E_{II*} = 6000-7000 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 стиролу.

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 $\mathbf{ZO_2}$ 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 термогравиметрии. О плотной упаковке кокса свидетельствует также тот факт, что на поверхности катализатора, заблокированной коксовыми отложениями, после проведения реакции с этилбензолом не протекает окислительное дегидрирование н-бутана. В то же время, осуществление окислительного дегидрирования этилбензола непосредственно после реакции с н-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 углеводородов и их производных.

Полный обзор по окислительному аммонолизу углеводородов 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 углеводородов. Достаточно подробно приводятся 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.

Окислительный аммонолиз циклогексанона в адипонитрил.

Кинетика реакции была изучена на оптимальном **Sn V Sb/γ-Al_2O_3** катализаторе. Опыты проводили при 683-753 **К**, парциальных давлениях циклогексанона на входе $\mathbf{P_{10}}$ = 4,15 КПа, кислорода $\mathbf{P_{60}}$ = 0,67-5,81 КПа, времени контакта τ=0,5-2**с** [24] .

В ходе исследования была обнаружена зависимость соотношения скоростей образования адипонитрила и $\mathbf{CO_2}$ 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 фенилциклогексиламин через анилин и в $\mathbf{CO_2}$ 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:

I $\mathbf{C_6H_{10}O + O_2 = C_6H_5OH + 2H_2O}$

II $\mathbf{C_6H_{10}O + O_2 + NH_3 = C_6H_5NH_2 + 3H_2O}$

III $\mathbf{C_6H_{10}O + C_6H_5NH_2 = C_6H_{10}O{=}N{-}C_6H_5 + H_2O}$

IV $\mathbf{C_6H_{10}O + 1{,}5O_2 + 2NH_3 = \mathit{CN - (CH_2)_4 - CN} + 4H_2O}$

V $\mathbf{C_6H_5OH + 7O_2 = 6CO_2 + 3H_2O}$

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

$\mathbf{R_1 = K_1P_1P_6}$

$\mathbf{R_2 = K_2P_2}$

$\mathbf{R_3 = K_3P_1P_3}$

$\mathbf{R_4 = K_4P_1P_6}$ (скорость образования адипонитрила)

$\mathbf{R_5 = K_5P_2P_6}$

где **Rj** - скорость по **j** -му маршруту,

Kj - эффективные константы скорости,

$\mathbf{P_1}$, $\mathbf{P_2}$, $\mathbf{P_3}$, $\mathbf{P_6}$ - 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:

$\mathbf{K_1 = 3.8 \cdot 10^{6}\, e^{-80000/RT}}$**, моль л** $^{-1}$ **ч** $^{-1}$ **КПа** $^{-2}$

$\mathbf{K_2 = 2.74 \cdot 10^{2}\, e^{-45600/RT}}$**, моль л** $^{-1}$ **ч** $^{-1}$ **КПа** $^{-1}$

$\mathbf{K_3 = 1.26 \cdot 10^{2}\, e^{-30800/RT}}$**, моль л** $^{-1}$ **ч** $^{-1}$ **КПа** $^{-2}$

$\mathbf{K_4 = 2.57 \cdot 10^{5}\, e^{-65400/RT}}$**, моль л** $^{-1}$ **ч** $^{-1}$ **КПа** $^{-2}$

$\mathbf{K_5 = 1.44 \cdot 10^{5}\, e^{-39100RT}}$**, моль л** $^{-1}$ **ч** $^{-1}$ **КПа** $^{-2}$**,**

Где **R** = 8,137 Дж/моль град .

Судя по совокупности спектральных и кинетических исследований, можно полагать, что центры адсорбции включают стабильные фазы $\mathbf{SnO_2}$ и $\mathbf{V_2O_5}$, а центры, ответственные за протекание основного **IV** маршрута дополнительно содержат ионы $\mathbf{Sb^{3+}}$ и $\mathbf{V^{4+}}$ 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 её осуществления в присутствии водяного пара для предотвращения интенсивного коксования поверхности $\mathbf{MeVSb/\gamma\text{-}Al_2O_3}$ катализаторов.

4.3. Алкилирование фенола метиловым спиртом.

Одной из реакций, нашедших практическое применение в производстве синтетического о-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 $\mathbf{P_{10}}$ = 0,019-0,037 МПа, и $\mathbf{P_{20}}$ = 0,006-0,034 МПа, их мольном отношении (1,5-2) **:** 1, времени контакта до 10 **с** .

Серия затравочных экспериментов позволила выбрать область режимных параметров. Попытка замены водорода на азот или другие инертные разбавители привела к заметному снижению избирательности за счет усиления побочных реакций образования метилформиата и коксообразования. 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 контакта. Выход о-крезола на пропущенный и разложенный фенол достигает 20-26 и 68-80 % соответственно.

Анализ экспериментальных данных позволил использовать следующий базис итоговых стехиометрических маршрутов:

I $\mathbf{C_6H_5OH + CH_3OH = C_6H_5OCH_3 + H_2O}$

II $\mathbf{C_6H_5OH + CH_3OH = o - HOC_6H_4CH_3 + H_2O}$

III $\mathbf{o - HOC_6H_4CH_3 + CH_3OH = HOC_6H_3(CH_3)_2 + H_2O}$

IV $\mathbf{HOC_6H_3(CH_3)_2 + CH_3OH = HOC_6H_2(CH_3)_3 + H_2O}$

V $\mathbf{CH_3OH = ½\ HCOOCH_3 + H_2}$

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

Таблица 5.

Матрица стехиометрических коэффициентов итоговых маршрутов

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 (**Wi**) со скоростями по маршрутам (**Rj**) определяется в данном случае следующей системой уравнений:

$$W_1 = -R_1 - R_2 ,$$

$$W_2 = -R_1 - R_2 - R_3 - R_4 - R_5 ,$$

$$W_3 = R_2 - R_3 , \quad W_4 = R_3 - R_4 , \quad W_5 = R_1 .$$

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

$$R_1 = K_1P_1P_2$$

$$S_5 = R_1/R_1+R_2 = K_1/K_1+K_2 = Const,$$

где $R_2 = K_2P_1P_2$,

S_5 - селективность по анизолу, согласуется с экспериментом.

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

$$R_3 = K_3P_3P_2$$

$$R_4 = K_4P_4P_2 ,$$

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

$$S_{3,4} = K_2/K_1+K_2 \; - K_4/K_1+K_2 \; P_4/P_1 \; .$$

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	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**
1. $C_6H_5OH + Z \leftrightarrow C_6H_5OHZ$	**1**	**0**	**0**	**0**	**0**
2. $C_6H_5OHZ + CH_3OH \rightarrow C_6H_5OCH_3Z + H_2O$	**1**	**0**	**0**	**0**	**0**
3. $C_6H_5OCH_3Z \leftrightarrow C_6H_5OCH_3 + Z$	**1**	**0**	**0**	**0**	**0**
4. $C_6H_5OH + ZH \leftrightarrow C_6H_5OHZH$	**0**	**1**	**0**	**0**	**0**
5. $C_6H_5OHZH + CH_3OH \rightarrow HOC_6H_4CH_3ZH + H_2O$	**0**	**1**	**0**	**0**	**0**
6. $HOC_6H_4CH_3ZH \leftrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CH_3 + ZH$	**0**	**1**	**-1**	**0**	**0**
7. $HOC_6H_4CH_3ZH + CH_3OH \rightarrow HOCH_3(CH_3)_2ZH+H_2O$	**0**	**0**	**1**	**0**	**0**
8. $HOC_6H_3(CH_3)_2ZH \leftrightarrow HO\ C_6H_3(CH_3)_2 + ZH$	**0**	**0**	**1**	**0**	**0**
9. $CH_3OH + Z \leftrightarrow CH_3OHZ$	**0**	**0**	**0**	**1**	**½**
10. $CH_3OHZ + HOC_6H_3(CH_3)_2 \rightarrow HOC_6H_2(CH_3)_2Z+H_2O$	**0**	**0**	**0**	**1**	**0**
11. $HOC_6H_2(CH_3)_3Z \leftrightarrow HO\ C_6H_2(CH_3)_3 + Z$	**0**	**0**	**0**	**1**	**0**
12. $CH_3OHZ + CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3Z + 2H_2$	**0**	**0**	**0**	**0**	**½**
13. $HCOOCH_3Z \leftrightarrow HCOOCH_3 + Z$	**0**	**0**	**0**	**0**	**½**
14. $2Z + H_2 \leftrightarrow 2ZH$	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**

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

Сосласно правилу Гориути, число стехиометрических маршрутов, отвечающих стадийной схеме

$$\mathbf{P = S - J + 1} = 14 - 10 + 1 = 5.$$

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

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

$$\mathbf{R_5 = 1/\nu\ K_5P_2 = 2K_5P_2},$$

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** $\mathbf{K_1 = 2.14\ 10\ 2\ e^{-29860/RT}}$ **, моль см $^{-3}$ ч $^{-1}$ МПа $^{-2}$**

Стадия **5** $\mathbf{K_2 = 2.67\ 10\ 12\ e^{-137640/RT}}$ **, моль см $^{-3}$ ч $^{-1}$ МПа $^{-2}$**

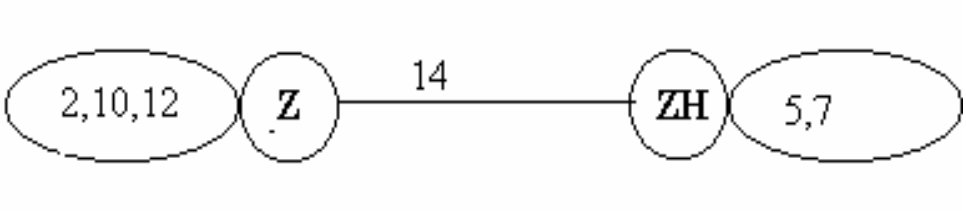
Стадия **7** $\mathbf{K_3 = 1.76\ 10\ 5\ e^{-56150/RT}}$ **, моль см $^{-3}$ ч $^{-1}$ МПа $^{-2}$**

Стадия **10** $\mathbf{K_4 = 5.20\ 10\ 3\ e^{-33730/RT}}$ **, моль см $^{-3}$ ч $^{-1}$ МПа $^{-2}$**

Стадия **12** $\mathbf{K_5 = 0.16\ 10\ 2\ e^{-34020/RT}}$, **моль см $^{-3}$ ч $^{-1}$ М·а $^{-2}$**

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:



с двумя вершинами, характеризующими активные центры поверхности различной степени востановленности водородом. Число Гориути из этого графа определяется разницей между числом рёбер (число петель относительно соответствующих вершин принята с учётом медленных стадий в процессе) и вершин, имея ввиду одно дополнительное условие стационарности:

$$\mathbf{P} = 6 - 2 + 1 = 5.$$

Близкие численные значения энергий активации стадий **2**, **10**, **12** свидетельствуют в пользу относительной однородности менее восстановленных центров **Z** , ответственых за протекание маршрутов **I**, **IV**, **V**. Напротив, болеее восстановленые 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 всё больше работ, посвящённых 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 надёжности их использования в течение длительного времени в оптимальных режимах при уточненных химическом составе и способе синтеза. В этом плане углубление представлений о механизме реакции на основании зависимости её 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/γ- 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 задаными свойствами.

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

CuCrMn ~ Cr, Mn – Mn, Cu ≤ Mn, Cr – Cr, Cu < Mn, Cu – Cu, Cr

(0) (C) (A) (B)

(справа в каждой серии указывается бинарная композиция, наносимая на γ – **Al_2O_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 **CuCrMn/γ- Al_2O_3** молекул, раздельно 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 $\mathbf{O_2}$, то накопление в системе $\mathbf{CO_2}$ 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 (**ZCO** $+\mathbf{O_2}$) в температурном интервале 393-573 К показал, что образование $\mathbf{CO_2}$ связано с освобождением поверхностных центров от **CO** с повышением температуры. Об этом свидетельствует асимбатный ход кривых накопления $\mathbf{CO}_2$ и расходования **CO**. Подъём температуры до 460 К в отсутствие кислорода не приводит к десорбции **CO**. Полученные данные скорее свидетельствуют в пользу активации молекулярного кислорода приболее 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 (**O**) эта температура достигает 460 К. В зависимости от генезиса меняется также и скорость реокисления поверхности при практичсекой независимости её от температуры. Можно 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 **CuCrMn/*γ*- Al_2O_3** катализатора разного генезиса в температурной области 393-473 К при исходных концентрациях P^o_{CO} от 0,5 до 2 kPa , P^o_{O2} от 0,1 до 7,5 kPa и объёмной скорости газовой смеси 1000 - 48000 h^{-1}. Для всех образцов тенденции влияния объёмной скорости, температуры и концентрации кислорода оказались идентичными.

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

Таблица 7

Стадийная схема механизма окисления монооксида углерода

на **CuCrMn/γ- Al_2O_3** катализаторе

СТАДИИ	**I**	**II**	**III**
1. $Z + O_2^* \leftrightarrow ZO_2$	**1**	**1**	**0**
2. $ZO_2 + CO \rightarrow CO_2 + ZO$	**0**	**1**	**0**
3. $CO + Z \leftrightarrow ZCO$	**0**	**1**	**0**
4. $ZCO + ZO \rightarrow CO_2 + 2Z$	**0**	**1**	**0**
5. $ZO_2 + Zv \leftrightarrow ZvO_2 + Z$	**1**	**0**	**0**
6. $ZvO_2 \rightarrow Zv + O_2^*$	**1**	**0**	**0**
7. $CO + Zv \leftrightarrow ZvCO$	**0**	**0**	**2**
8. $ZvCO + O_2^* \rightarrow CO_2 + ZvO$	**0**	**0**	**2**
9. $2ZvO \leftrightarrow 2Zv + O_2$	**0**	**0**	**1**

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

При напуске газовой смеси (маршрут **I**) поверхностный центр **Z** адсорбирует кислород (стадия **1**). Этот кислород, слабо связанный с поверхностью [28], мигрирует в объём гранулы к центрам **Zv** (стадия **5**). На стадии 6 в объём гранулы десорбируется активированный кислород (**O_2***), диффундирующий в обратном направлении. Участием медиатора [1] **ZO** 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 K) – стадии **6** пускового (**I**) и медленной стадии **8** побочного (**III**) маршрутов.

Инициирование 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 инициирования ограничен начальными стадиями превращения и включается 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 К. Маршруты протекают одновременно, но маршрут **I**, не внося собственного вклада в скорость окисления **CO**, инициирует в основном маршруте автокаталитическую стадию. Отметим, что «пусковой» маршрут **I** участвует в механизме на всём протяжении каталитического процесса, являясь сопряженным. Другими словами, этот маршрут только в пусковой момент инициирует процесс, оставаясь функционально индуцирующим на протяжении всего каталитического цикла.

Условие активации выполняется при $\mathbf{K_5 < K_2 << K_6}$, что и обеспечивает существование активного кислорода в объёме гранулы. Скорость медленной стадии **5** в релаксационный период при инициировании

$$R_5 = K_5 P_{O2}/1+bP_{CO}$$

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**, $\mathbf{ZO_2}$, **ZO** и **ZCO** через $\mathbf{X_1}$,$\mathbf{X_2}$, $\mathbf{X_3}$ и $\mathbf{X_4}$ соответственно и полагая, что $\mathbf{X_1 + X_2 >> X_3 + X_4}$, запишем условия стационарности:

$$\mathbf{X_1 + X_2 = 1}$$

$$\mathbf{dX_2/d\tau = \mathit{K}_1X_1\mathit{P}o_2 - \mathit{K}_{-1}\,X_2 - \mathit{K}_2X_2\mathit{P}co = 0.}$$

Скорость реакции в стационарных условиях определяется скоростью лимитирующей стадии :

$$\mathbf{\mathit{R}_2 = \mathit{K}_2\mathit{P}coX_2}$$

Решив систему уравнений, отвечающих условию устойчивого стационарного состояния относительно

$$\mathbf{X_2 = \mathit{K}_1\mathit{P}o_2/\,\mathit{K}_{-1} + \mathit{K}_2\mathit{P}co + \mathit{K}_1\mathit{P}o_2}$$

получим

$$R_2 = \frac{K_1K_2/K_{-1}P_{CO}P_{O_2}}{1 + K_2/K_{-1}P_{CO} + K_1/K_{-1}P_{O_2}}.$$

Поскольку условие быстрой активации выполняется в ходе катализа при индуцировании второго основного маршрута первым, то допустимо $K_1 << K_{-1}$.

В то же время относительное смещение равновесия в стадии **1** вправо осуществляется благодаря сопряжению её со стадией **6**.

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

$$R_2 = -W_{CO} = KP_{CO}P_{O2}/1 + bP_{CO},$$

где $K = K_1K_2/K_{-1}$; $b = K_2/K_{-1}$ - 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	**O**	**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**
Ko	**4,4 10^{5}**	**4,6 10^{5}**	**4,1 10^{5}**	**4,9 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 расчёта показали, что использование кинетических уравнений иной формы не позволяет получить более удовлетворительные результаты:

Общий вид уравнения	**Конкретная форма**	**Среднеквадратичное отклонение ,%**
$-W_{CO} = KP^{n}co$	$-W_{CO} = KPco$	**50**
(n = 0.5 – 1)	$-W_{CO} = KP^{0.5}co$	**43**
$-W_{CO} = KP^{n}coPo_2$	$-W_{CO} = KPcoPo_2$	**14.5**
(n = 0.5 – 1)	$-W_{CO} = KP^{0.5}coPo_2$	**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 $\mathbf{ZvO_2}$, обеспечивающие зажигание 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

$$\mathbf{O_2 \rightarrow O_2}$$

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:

$$\mathbf{ZO_2 + Z_1 \leftrightarrow Z_1O_2 + Z}$$

$$\mathbf{Z_1O_2 + Z_2 \leftrightarrow Z_2O_2 + Z_1}$$

$$\mathbf{Z_2O_2 + Z_3 \leftrightarrow Z_3O_2 + Z_2}$$

$$\mathbf{Z_{n-1}O_2 + Z_n \leftrightarrow Z_n O_2 + Z_{n-1}}$$

$$\mathbf{Z_n O_2 + Z_v \leftrightarrow Z_v O_2 + Z_n}$$

$$\mathbf{5.\ ZO_2 + Z_v \leftrightarrow Z_v O_2 + Z_n}$$

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**= 250 m^2/g, **Vs** = 0,65 cm^3/g, и практически не зависят от способа приготовления. Удельная поверхность образцов **O**, **A**, **B**, **C** во всех случаях лежит в пределах 90 m^2/g, насыпная плотность = 0,7 g/cm^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 объёму сферической гранулы, обуславливающим (для **O**, **A**, **C**) либо исключающим (для **B**) 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 газовоздушной смеси и выбранным интервалом варьирования параметров.

5. Связь генезиса катализатора с кинетическими параметрами реакции - отправная точка в разработке гетерогенных контактов.

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 **pH** 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 композиций 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-Al-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 синтезируемый контакт относится к классу сорбционных, т. е. возникает возможность управления ***фазовым профилем макроскопического распределения*** по линейной координате в объёме гранулы а, следовательно, решить задачу 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 капиляров в порах носителя. В этом случае следует скорее всего ожидать равномерного распределения активных компонентов в объёме 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 **pH** пропиточного раствора (для исключения непрогнозируемой смены механизма).

При синтезе **Me-V-Sb/γ- AL_2O_3** катализаторов на стадии пропитки в узком интервале **pH** 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 **Cu-Cr-Mn/γ- AL_2O_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, характеризуемая 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 **Ni-V-Sb** 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 объёме 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 н-бутаном в области повышенных концентраций кислорода предпочтительнее при щелочном (**NH_4OH**) модифицировании поверхности **γ- AL_2O_3**, а переход в область более низких и умеренных концентраций кислорода создает ощутимые преимущества кислотного (**HCl**)

модифицирования [11]. Как уже отмечалось выше (глава **4.1.**), кинетическая модель процесса при низких значениях парциальных давлений кислорода значительно трансформируется в связи с появлением в системе в заметных количествах $\mathbf{H_2}$ и **CO**. Кроме того, при отсутствии кислорода на входе в систему проявляется слабая (до 0,10 %) конверсия водяного пара по маршруту $\mathbf{2H_2O = 2H_2 + O_2}$, о наличии которого свидетельствуют специальные опыты , в интервале 853-903 К, но который наблюдается в рамках настоящего эксперимента только в присутствии углеводорода.

Кинетический эксперимент был выполнен на трёх образцах **Ni-V-Sb/γ-AL2O3** катализатора (**Sуд.** = $100^{+\backslash-}10$ м^2/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 $\mathbf{NH_4OH}$ (**pH** 11,5).

Нанесение активных компонентов производилось пропиткой сферического (**Sуд**. = 250 м^2/г, **d** =1,5-2 мм) γ-оксида алюминия растворами хлоридов никеля и сурьмы, а также метаванадата аммония в среде винной кислоты с последующей сушкой и прокаливанием по стандартной 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 объёмной скорости н-бутана $\upsilon^0\mathbf{C_4H_{10}}$ = 50 h $^{-1}$, мольном соотношении $\mathbf{C_4H_{10}}$**:** $\mathbf{O_2}$**:** $\mathbf{H_2O}$ = 1**:** (0 – 0,6)**:** (19 – 21). В этих условиях прослеживалось явное преимущество кислотной обработки (**катализатор 2**). Отметим в то же время, что щелочная обработка приводит к перераспределению

количеств продуктов парциального окисления в сторону образования н-бутиленов.

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

Таблица 9.

Связь генезиса с кинетическими параметрами реакции при 893 К

Константа по маршруту, *K*j	**Катализатор 1**	**Катализатор 2**	**Катализатор 3**	**Размерность**
K_1	**279**	**460**	**423**	**ммоль/м^{2}чМПа^{1,5}**
K_2	**1,34**	**2,21**	**2,05**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_{-2}	**0,126**	**0,209**	**0,18**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_3	**1609**	**2690**	**2407**	**ммоль/м^{2}чМПа^{1,5}**
K_4	**19,28**	**31,54**	**29,19**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_{-4}	**0,587**	**0,964**	**0,817**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_5	**0,096**	**0,158**	**0,147**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_6	**175000**	**284922**	**262081**	**ммоль/м^{2}чМПа^{1,5}**
K_7	**11400**	**19613**	**17046**	**ммоль/м^{2}чМПа^{1,5}**
K_{-7}	**7**	**11,4**	**10,46**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_8	**10,5**	**18,74**	**14,30**	**ммоль/м^{2}чМПа**
K_{-8}	**1130**	**2160**	**1967**	**ммоль/м^{2}чМПа^{1,5}**
K_9	**0,58**	**0,95**	**0,88**	**ммоль/м^{2}чМПа^{0,5}**

При сопоставлении констант скоростей маршрутов парциального 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- AL_2O_3** катализатора в целом сохраняются при переходе от **HCl** к анолиту и от **NH_4OH** 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 сдвоенном 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:

$$\mathbf{P} - \mathbf{G} = 1.$$

Второй (II) и четвертый (**IV)** маршруты обычного («классического») дегидрирования протекают без участия кислорода на кластере **ZOn**. А **VI**, **VII** и **IX** маршруты осуществляются на окисленном центре **ZO n+1**с образованием **CO** и **CO_2**.

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

$$2\ ZO\ n \leftrightarrow ZZO_{2n}$$

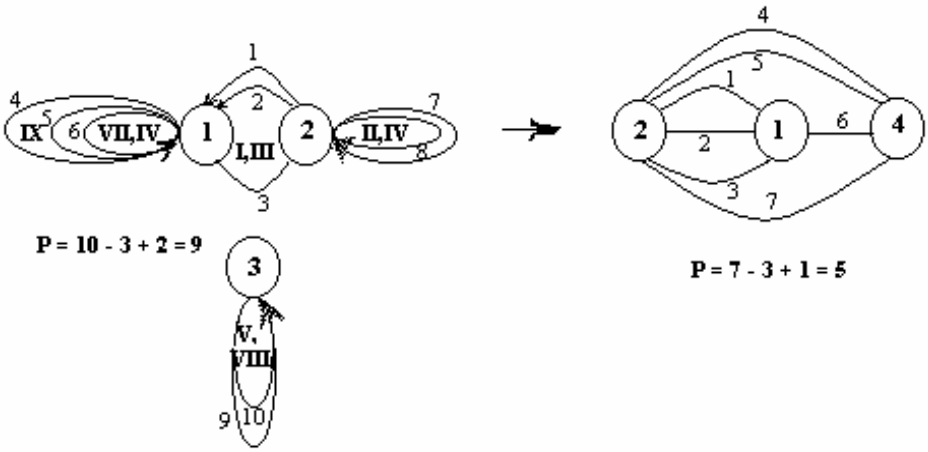
не изменяет числа Гориути, т.к. параллельно уменьшается на 1 число дополнительных условий стационарности, суммируемых уже по единой группе центров:

P = 17 – 10 + 2 = 18 – 10 + 1 = 9 (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 $\mathbf{ZO_{n+1}}$, участвующего в парциальном окислении и в глубокой деструкции.

При переходе в область повышенных концентраций кислорода ***механизм дегидрирования в присутствии кислорода*** трансформируется в ***механизм окислительного дегидрирования*** н-бутана в дивинил:



1----------ZO $_{n+1}$

2----------ZO $_{n}$

3----------ZZO_{2n}

4----------ZO_{n+2}

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 механизму (табл.10):

Таблица 10.

Механизм пятимаршрутного базиса

СТАДИИ	I	II	III	IV	V
1. $C_4H_{10} + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_8ZO_n + H_2O$ *	**1**	**0**	**0**	**0**	**0**
2. $C_4H_8ZO_n \leftrightarrow C_4H_8 + ZO_n$	**1**	**0**	**0**	**0**	**0**
3. $C_4H_8 + ZO_{n+1} \rightarrow C_4H_6ZO_n + H_2O$ *	**0**	**1**	**0**	**0**	**0**
4. $C_4H_6ZO_n \leftrightarrow C_4H_6 + ZO_n$	**0**	**1**	**0**	**0**	**0**
5. $C_4H_6 + ZO_{n+2} \rightarrow C_3H_6ZO_n + CO_2$ *	**0**	**0**	**1**	**1**	**1**
6. $C_3H_6ZO_n \leftrightarrow C_3H_6 + ZO_n$	**0**	**0**	**1**	**1**	**1**
7. $C_3H_6 + ZO_{n+2} \rightarrow C_2H_6ZO_n + CO_2$ *	**0**	**0**	**0**	**1**	**1**
8. $C_2H_6ZO_n + ZO_{n+1} \rightarrow C_2H_4 + 2ZO_n + H_2O$	**0**	**0**	**0**	**1**	**1**
9. $C_2H_4 + ZO_{n+2} \rightarrow CH_3COOHZO_n$ *	**0**	**0**	**0**	**0**	**1**
10. $CH_3COOHZO_n + 2ZO_{n+2} \rightarrow 2CO_2+2H_2O +3ZO_n$	**0**	**0**	**0**	**0**	**1**
11. $2ZO_n + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+2}$	**½**	**½**	**½**	**3/2**	**3**
12. $2ZO_{n+1} + O_2 \rightarrow 2ZO_{n+2}$	**0**	**0**	**½**	**1**	**5/2**

* - обозначение медленных стадий механизма,

P = 12 – 8 + 1 = 5.

При выбранных **1**, **3**, **5**, **7**, **9** медленных стадиях 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]:

11.	$2ZO_n + O_2 = 2ZO_{n+1}$	½
12.	$2ZO_{n+1} + O_2 = 2ZO_{n+2}$	½
13.	$ZO_{n+2} + YO_n = YO_{n+2} + ZO_n$	1
14.	$C_2H_4 + 3YO_{n+2} = 2CO_2 + 2H_2O + 3YO_n$	1/3

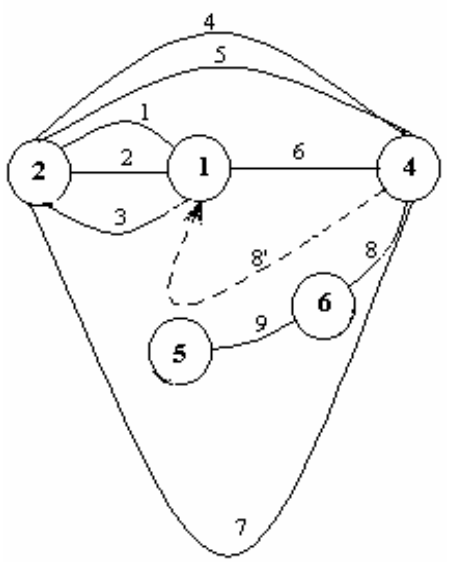
$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O,$$

где **ZOn** 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,



5 – YO $_{n+1}$

6 – YO $_{n+2}$

$$2ZO_{n+1} + O_2 = 2ZO_{n+2} \qquad 1$$

$$ZO_{n+2} = YO_{n+1} = YO_{n+2} + ZO_{n+1} \qquad 2$$

$$2YO_{n+1} + O_2 = 2\ YO_{n+2}$$

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.

Об изменении степени заполнения поверхности в зависимости от концентрации кислорода в реакционной зоне свидетельствуют результаты изучения кинетики реакций изотопного обмена в н-бутане, н-бутиленах и дивиниле с дейтерием при 500-800 К, υ^0 $\mathbf{C_4H_x}$ = 80 h^{-1}. При мольном соотношении $\mathbf{C_4H_x : O_2 : D_2 : H_2O}$ = 1 : 0,8 : 8 : 4 н-бутилены и дивинил обмениваются при гораздо меньших температурах, чем н-бутан, и скорости их обмена существенно превышают аналогичные величины для н-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 ($\mathbf{C_4H_x : O_2 : D_2 : H_2O}$ = 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 чём также свидетельствует заметное ускорение скоростей изотопного обмена н-бутиленов относительно н-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 h, в то время как без электролитической активации носителя выход и селективность по дивинилу начинают снижаться уже через 30 min (при некотором возрастании

селективности по н-бутиленам) и резком снижении конверсии н-бутана (табл. 11):

Таблица 11.

Дегидрирование н-бутана при отсутствии кислорода на входе.

(Условия работы : 883 К, υ^{o}**C_4H_{10}** = 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.

Дегидрирование изопентана.

Опыты по изучению кинетических закономерностей реакции одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен в присутствии водяного пара на **Ni V Sb/γ – AL_2O_3** катализаторе оптимального состава проводили при T = 863 – 903 K, входных значениях парциальных давлений изопентана 1,9 – 13,5 kPa , кислорода 1,2 – 11,8 kPa, объёмной скорости углеводорода 50 – 1000 h^{-1} .

Контактный газ состоял из непрореагировавших изопентана и кислорода, изоамиленов (2-метилбутен-3, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1), н-бутиленов, этилена, пропилена, диоксида углерода и водяного пара. Изомерный состав изоамиленов был близок к равновесным значениям, скелетная изомеризация с образованием н-пентана, пентенов 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 % mol.

В рассмотренном интервале варьирования параметров тормозящее влияние продуктов реакции на скорости превращения по маршрутам не проявлялось. Как и в случае н-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 н-бутана: предотвращает образование кокса, участвует в реокислении поверхности, регенирируя 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:

I $C_5H_{12} + 0{,}5O_2 = C_5H_{10} + H_2O$

II $C_5H_{10} + 0{,}5O_2 = C_5H_8 + H_2O$

III $C_5H_8 + O_2 = C_4H_8 + CO_2$

IV $C_5H_8 + 2{,}5O_2 = C_3H_6 + 2CO_2 + H_2O$

V $C_5H_8 + 4O_2 = C_2H_4 + 3CO_2 + 2H_2O$

VI $C_5H_8 + 7O_2 = 5CO_2 + 4H_2O$

и кинетическими уравнениями

$R_1 = K_1P_1P_8^{0.5}$, $K_1 = 1.80 * 10^5 * e^{-140130/RT}$, л*(лкат)$^{-1}$ * ч$^{-1}$ * Па$^{-1.5}$

$R_2 = K_2P_2P_8^{0.5}$, $K_2 = 3.56 * 10^4 * e^{-145990/RT}$, л*(лкат)$^{-1}$ * ч$^{-1}$ * Па$^{-1.5}$

$R_3 = K_3P_3P_8$, $K_3 = 1.09 * 10^6 * e^{-184050/RT}$, л*(лкат)$^{-1}$ * ч$^{-1}$ * Па$^{-2}$

$R_4 = R_5 = K_4P_3P_8$, $K_4 = 3.00 * 10^6 * e^{-191420/RT}$, л*(лкат)$^{-1}$ * ч$^{-1}$ * Па$^{-2}$

$R_6 = K_5P_3P_8$, $K_5 = 4.1 * 10^6 * e^{-193890/RT}$, л*(лкат)$^{-1}$ * ч$^{-1}$ * 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 h) отсутствии кислорода на входе в продуктах реакции обнаруживаются изоамилены, изопрен, непредельные $\mathbf{C_2}$, $\mathbf{C_3}$, 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 $\mathbf{P^0_{O2} > 1}$ kPa 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:

$$\mathbf{C_5H_{12} + ZO_{n+1} = C_5H_{10}ZO_n + H_2O}$$

$$\mathbf{C_5H_{10} + ZO_{n+1} = C_5H_8ZO_n + H_2O}$$

$$\mathbf{C_5H_8 + ZO_{n+2} = C_4H_8ZO_n + CO_2}$$

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

Стадия взаимодействия изопрена с центрами $\mathbf{ZO_{n+2}}$ одновременно лимитирует протекание **III – VI** маршрутов, поскольку расчитанные значения констант побочных маршрутов $\boldsymbol{K_3}$, $\boldsymbol{K_4}$, $\boldsymbol{K_5}$, $\boldsymbol{K_6}$ 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 $\boldsymbol{\gamma\text{-}AL_2O_3}$ 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 h непрерывной работы (без регенерации) практически не меняются. Катализатор прошел экспериментальную проверку на Производственном Объединении «Нижнекамскнефтехим».

Отличительной особенностью разработанного **Ni V Sb/** $\boldsymbol{\gamma\text{-}AL_2O_3}$ 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/** $\boldsymbol{\gamma\text{-}AL_2O_3}$ катализатора существенно отличается от случаев превращения н-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 **γ-AL_2O_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/γ-AL_2O_3**, что связано с отсутствием саморегенерирующих функций, присущих **V**-содержащим системам (ион ванадила, как известно, является аккумулятором кислорода). Система **Ni/γ-AL_2O_3** работает без регенерации несколько дольше (до 1 h), затем, в результате накопления на поверхности нульвалентного никеля, происходит резкое снижение конверсии до ~ 20 %.

Введение промотров, а также предварительная обработка носителя (**γ-AL_2O_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** «Нижнекамскнефтехим» (300 h), как в бескислородном режиме, так и в присутствии кислорода. В бескислородном режиме в присутствии водяного пара система работает в течение 50 h стабильно. Затем происходит медленное снижение скорости на 10 % отн. При сохранении избирательности на уровне 90 %. В присутствии кислорода снижения активности не наблюдалось.

5.2. 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 **γ-AL_2O_3**:

V – Ni, V – Co, V – Mo, V – Sb, V – Bi, V – W, V – Sn.

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 аддитивно прогнозируемыми **V – Sb – Bi** и **V – Sn – Sb**, были также рассмотрены **Ni – V – Sb и Ni – V – Sn** композиции. При времени контакта 1 s , 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/γ- AL_2O_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 % сответственно. Выход адипонитрила при этом был доведен до 10 – 11 % на

пропущенный циклогексанон. Оптимальная рецептура выбранного катализатора, %мас.: 5 %$\mathbf{V_2O_5}$, 8 % $\mathbf{SnO_2}$, 10 % $\mathbf{Sb_2O_3}$, 77 % γ**-AL$_2$O$_3$**.

При изучении влияния способа предварительной обработки γ**-AL$_2$O$_3$** растворами модификаторов на показатели готового **Sn – V – Sb/**γ**- AL$_2$O$_3$** катализатора использовались методические и технологические приёмы, описанные для **Ni – V – Sb/**γ**- AL$_2$O$_3$** контакта. Динамика и изотермы сорбции активных компонентов свидетельствуют о сорбции олова и сурьмы и впитывании ванадия капилярами поверхности γ**- AL$_2$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 $\mathbf{V_2O_5}$ и $\mathbf{SnO_2}$, а также $\mathbf{SbVO_4}$. Спектры **ЭПР** указывают на присутствие на поверхности ионов ванадила $\mathbf{VO^{2+}}$, отсутствующих в массивных образцах. В массивной бинарной композиции **Sn – Sb** обнаружены фазы $\mathbf{Sb_2O_3}$**,** $\mathbf{SnO_2}$**,** $\mathbf{Sn_2O_4}$ и $\mathbf{Sb_6O_{13}}$.

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 $\mathbf{NH_4Cl}$, саморегенерирующие свойства контакта и способность к реокислению улучшаются за счет стабилизации ионов $\mathbf{Sb^{5+}}$ в решетке $\mathbf{SnO_2}$ и концентрировании ионов ванадила в приповерхностном слое гранулы.

Анализ полученных данных свидетельствует о зависимости активности и избирательности $\mathbf{Sn – V – Sb/\gamma\text{-}AL_2O_3}$ катализатора от его генезиса.

Судя по совокупности спектральных и кинетических исследований [24], можно полагать, что включение в активный центр, наряду с $\mathbf{SnO_2}$ и $\mathbf{V_2O_5}$, дополнительно ионов $\mathbf{Sb^{3+}}$ и $\mathbf{V^{4+}}$ 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 $\mathbf{CO_2}$ (**I** и **V** маршруты указанного в **4.2** стехиометрического базиса).

5.3. Алкилирование фенола метиловым спиртом.

Результаты кинетического исследования процесса алкилирования фенола, изложенные в разделе **4.3**, позволяют, применительно к тройной оксидной композиции типа $\mathbf{Fe – Cr – Mn/\gamma\text{-}AL_2O_3}$ 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- AL_2O_3** катализатора в области 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 **$AlCl_3$.** Природа синергетизма пока не установлена, и исследования находятся в стадии развития.

5.4. Окисление монооксида углерода.

В работе [26] проведен подробный анализ фазовых и спектральных характеристик системы **Cu – Cr – Mn/γ - AL_2O_3** 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- AL_2O_3** различного генезиса изучали с помощью электронной спектроскопии диффузного отражения (**ЭСДО**) в области 30 000 – 10 000 cm^{-1} на спектрофотометре «**Specord M- 40**» и рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре «**ДРОН – 2**».

В спектре образца **Cu – Cr – Mn/γ - AL_2O_3** катализатора, полученного разовой пропиткой, наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при ~ 13 000 cm^{-1} и широкое бесструктурное поглощение в области 28 000 – 15 000 cm^{-1}. Поглощение от ионов Cr^{3+}, Cr^{5+}, Mn^{2+} и Mn^{3+} отсутствует. Скорее всего они маскируются более интенсивным фоновым поглощением в связи с равномерным фазовым распределением в объёме контакта. П.п. при 13 000 cm^{-1} отнесены к ионам Cu^{2+} **(O_h)**, которые преобладают на внешней поверхности. По данным **РФА**, в объёме гранулы фазы нанесенных оксидов рентгеноаморфны из-за высокой дисперсности равномерно распределенных по объёму 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 :

	II	I
A	**Cu,Cr – Cr,Mn /γ- AL_2O_3**	
B	**Mn, Cu – Cu, Cr /γ- AL_2O_3**	
C	**Cr, Mn – Mn, Cu /γ- AL_2O_3**	

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 объёме 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 В наблюдались п.п. от ионов $\mathbf{Cu^{2+}}$ **(O_h)** (12 800 см $^{-1}$) и $\mathbf{Mn^{2+}}$ **(O_h)** (25 500 cm^{-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 объёме гранулы фазы $\mathbf{Mn_3O_4}$ и $\mathbf{Cr_2O_3}$, а в катализаторе В обнаруживалась фаза $\mathbf{CuCr_2O_4}$, а также избыточное количество **CuO**.

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 (саморегенерирующей) 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, таким образом, определяется кинетикой, механизмом, природой катализатора, формой, размером его гранул и т. д.

6.1. Одностадийное окислительное дегидрирование н-бутана в дивинил.

С целью выбора контактного аппарата на первом этапе была проведена его теоретическая оптимизация, позволившая определить оптимальный температурный профиль, обеспечивающий максимальный выход целевого продукта. В области 890 – 910 К при времени контакта 1,2 s выход дивинила теоретически достигает 25 % при селективности его образования 65 %.

Были рассмотрены два типа реакторов : адиабатический секционированный с раздельной подачей кислорода в каждый слой и аппарат с псевдоожиженным 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 послойной подачи кислорода начинает существенно проявляться, начиная с его парциальных давлений на входе ниже 6 КПа. 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 g/L*h (область пониженных концентраций кислорода), либо относительно

высокую (до 45 g/L*h) производительность реактора ценой снижения селективности до 50 % и ниже.

Для оценки эффективности осуществления процесса окислительного дегидрирования н-бутана в псевдоожиженном слое катализатора [41] была использована «простая» двухфазная модель [42] при заданной полноте превращения н-бутана, равной 25 %. Анализ процесса в условиях неограниченного межфазного обмена при **T** = 880 – 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 псевдоожиженного слоя суммарная производительность по дивинилу и бутиленам достигает 250 – 300 g/L*h, в то время, как в обычных условиях она составляет лишь 40 – 50 г/л*ч.

Процесс одностадийного окислительного дегидрирования н-бутана в дивинил в принципе может быть осуществлен в организованном

псевдоожиженном 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. Одностадийное окислительное дегидрирование изопентана в изопрен.

По аналогии с н-бутаном с целью выбора промышленного реактора была проведена оптимизация процесса в секционированном реакторе с неподвижным слоем и ппромежуточным 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 kPa (за счет снижения разбавления водяным паром) при **T** = 852 К съём изопрена с единицы объёма катализатора в пределах третьей секции увеличивается от 64 до 109 g/L*h, что, однако, сопровождается резким падением селективности в парциальном окислении. При дальнейшем увеличении парциального давления изопентана от 8 до 13,5 kPa съём изопрена продолжает расти от 109 до 206 g/L*h. Суммарное время контактирования снижается при этом от 0,5 до 0,4 s. К

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

Оптимум 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 s), при котором съём дивинила относительно высок (300 g/L*h) при селективности его образования 45 % и выходе на пропущенный изопентан 16 %. Для сравнения приводим показатели после первой секции : 0,1 s; 350 g/L*h; 45 %; 5 %. Таким образом, без снижения избирательности по целевому продукту и незначительном уменьшении производительности выход возрастает втрое. Дальнейшее контактирование приводит к заметному снижению призводительности (220 g/L*h) 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 неё, 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:

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

$$15 < \mathbf{Conv} < 45,$$

В качестве критерия оптимизации выбрана производительность катализатора по изопрену. При различных входных значениях парциальных давлений углеводорода и кислорода были сопоставлены адиабатические реакторы с промежуточным теплосъёмом 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 **C4, C5** парафиновых углеводородов в секционированных адиабатических реакторах подтверждена пилотными испытаниями в ПО «Нижнекамскнефтехим».

6.3. Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол.

Отличительные особенности механизма и кинетики реакции окислительного дегидрирования этилбензола, связанные с участием коксовых отложений в инициировании 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 вркмя 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 s 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. Окислительный аммонолиз циклогексанона.

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 **Sn V Sb/γ- AL_2O_3** катализатора при времени контакта 1 s, температуре 733 К и входной концентрации циклогексанона 4,15 kPa 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 ввиду 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 матеоиального балансов при соответствующих ограничениях: 715 < **T**, K < 740 ; **τ** < 1,4 s.

Оптимум работы реактора соответствует времени контакта 1 s, при котором достигается выход адипонитрила 10,7 % при селективности его образования 37 %. Входное значение концентрации кислорода в этом случае составляет 4,97 kPa при мольном отношении **кислород : циклогексан** = 1,2 : 1.

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

. . . . . .

Результаты математического моделирования получения о-крезола алкилированием фенола в псевдоожиженном 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.

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 ходе 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. Учёт 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.

$$\mathbf{- dc/d\tau = k\ c^{o}} \qquad (5)$$

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

$$\mathbf{-d^2c/d\tau^2 = dk/d\tau}, \qquad (6)$$

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

Уравнение первого порядка.

$$\mathbf{-dc/d\tau = k\ c}, \qquad (7)$$

Вторая производная концентрации в этом случае равна

$$\mathbf{-d^2c/d\tau^2 = c\ dk/d\tau + k\ dc/d\tau.}$$

Подставив вместо **dc/dτ** его значение (**-k c**), получим

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

$$-d^2c/d\tau^2 = c\,(dk/d\tau - k^2) \qquad (8)$$

Скорость дезактивации является здесь уже функцией двух переменных :

$$-d^2c/d\tau^2 = f(c, k), \qquad (9)$$

Т.е. замедление реакции в общем случае, по мере расходывания во времени субстракта, происходит за счет изменения концентрации и константы скорости. Из приведенного анализа видно, что составляющая учитывающая дезактивацию, всегда содержит **dk/dτ** .Т. о., независимо от формы кинетического уравнения , функция дезактивации сводится к изменению во времени константы скорости определяющей стадии маршрута.

Продифференцировав (1) по времени, получим

$$dk/d\tau = (dk_o/d\tau)\, e^{-E/RT} + (\, de^{-E/RT} / d\tau\,)\, k_o,$$

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

$$dk/d\tau = k_o\, de^{-E/RT} / d\tau, \qquad (10)$$

откуда текущее значение константы

$$\mathbf{k = k_o \int (de^{-E/RT} / d\tau)\, d\tau} \,. \qquad (11)$$

Проще говоря, можно использовать текущее значение энергии активации

$$\mathbf{E = \int_{o}^{\tau} (dE/ d\tau)\, d\tau} \qquad (12)$$

в уравнении Аррениуса (1).

В работе [50] показана возможность учёта 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 $\mathbf{NH_4Cl}$, использовалась для реактивации катализатора **Ni V Sb/γ- Al_2O_3**, старение которого ускорили иммитационным 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 при необходимости интенсификации $\mathbf{Na^+ \rightarrow NH4^+\ (H^+)}$ обмена. В этих случаях при значительном ускорении процессов обмена и пропитки значительно сокращается концентрация в сточных водах иона $\mathbf{NH_4^+}$ [52].

З а к л ю ч е н и е

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

Метод электролитической активации, базирующийся на минерализации поверхности носителей модифицирующими растворами электролитов, в частности, анолита, является новым направлением в синтезе и эксплуатации нанесенных оксидных многокомпонентных катализаторов. С целью развития этого метода изучены условия синтеза и фазовый состав нанесенных оксидных **Me – V – Sb/γ- Al_2O_3** катализаторов сорбционного типа. Показана существенная роль характера пропитки и адсорбционной способности активных компонентов в формировании макроскопического профиля их распределения по радиусу зерна. По этим признакам можно достаточно надежно прогнозировать на качественном уровне поведение многокомпонентной композиции в зависимости от условий её синтеза и эксплуатации системы. Разработанный метод активации носителя и реактивации отработанного катализатора, основанный на модифицировании поверхности **γ- Al_2O_3** электроактивированным водным раствором, содержащим стандартную микропримесь вещества, имеющего химическое сродство с ингредиентами пропиточного раствора. Этот метод также находит применение в процессе катионного обмена высококремнеземнистых цеолитов [52], используемых в качестве катализаторов крекинга и алкилирования. При этом

существенно возрастает интенсивность обмена и повышается экологические характеристики процесса.

Показано, что активация и реактивация сводятся к регулированию профиля 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 электродиализом раствора бидистилированной воды, содержащего стандартную микропримесь **NH_4Cl**, на профиль распределения активных компонентов и каталитические свойства **Me V Sb/γ- Al_2O_3** катализаторов в окислительных реакциях дегидрирования и аммонолиза.

Разработанный на этой основе **Ni V Sb/γ- Al_2O_3** катализатор является универсальным и эффективным для процессов получения основных мономеров синтетического каучука (дивинила, изопрена и стирола) окислительным дегидрированием н-бутана, н-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 **Sn V Sb/γ- Al_2O_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 со спецификой детального механизма. Изучение их кинетических закономерностей позволило сформулировать ряд принципиальных общих подходов к синтезу подобного рода катализаторов. Прежде всего нам удалось показать принципиальную возможность рассмотрения синтеза многокомпонентного катализатора как кинетической проблемы. 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, в частности, водород, регулирующий и поддерживающий заданную степень восстановления металлов. Специфика реакции окислительного дегидрирования этилбензола, связанная с инициирующим 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 ностеля используется оксид алюминия, а активными компонентами служат оксиды ванадия, сурьмы (молибдена), висмута (никеля, кобальта).

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 ни один из оксидов **Cu Cr Mn/γ- Al_2O_3** катализатора на стадии пропитки 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 развитие в работах [54-56].

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

<u>Аннотация</u>

В свете развития современных позиций рассмотрены основные положения классической теории гетерогенного катализа. С привлечением в большинстве случаев собственного экспериментального материала, а также дополнительных источников сформулирован подход к синтезу многокомпонентных катализаторов и конструированию реакторов как к кинетической проблеме. При этом основное внимание обращено на сложные многомаршрутные окислительные реакции дегидрирования, аммонолиза, а также другие процессы, имеющие важное промышленное значение. Проанализированы технологические возможности реакторов различного типа.

Наряду с вопросами конструирования катализаторов и реакторов затронуты кинетически обоснованные динамические аспекты дезактивации и старения контактов с указанием путей реактивации.

Литература.

1. Т. М. Нагиев. Химическое сопряжение. – М.: Наука, 1989, 216 с.
2. С. Л. Киперман. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1979, 379 с.
3. И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Издатинлит. 1960.
4. Г. Хакен. Синергетика. М.: Мир. 1980.
5. L. Onsager. Phys. Rev., 1931. V. 37. N4. 405 p.; 1931. V. 38. N12. 2205 p. Принцип микрообратимости
6. Ю. Л. Климантович. Динамический и статический хаос. Критерий степени упорядоченности в процессах самоорганизации. // В сб.: Самоорганизация и наука: опыт философского осмысления. М.: «Арго». 1994. 98–126 с.
7. И. Я. Миттова, В. Р. Пшестанчик, В. В. Сошников. Эффект кинетического сопряжения при хемостимулированном окислении фосфида индия под воздействием оксида свинца // Доклады РАН. 1997. Т. 354. N 3, С. 343 - 345.
8. Р. М. Талышинский, М.К. Гусейнова, Н.М. Марданова и др. Влияние природы минерализатора, модифицирующего носитель, на распределение, дисперсность и активность катализатора окислительного дегидрирования. – Кинетика и катализ, 1987, № 4, С. 933 – 973.
9. В.К. Дуплякин. 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. Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. Многофазные процессы в пористых средах. М. : Химия, 1982, 320 с.
11. Р.Г. Ризаев, Р.М. Талышинский, Ж.М. Сейфуллаева. Каталитические эффекты модифицирования носителя никельванадиевой композиции электроактивированной водой.- Доклады АН Аз ССР, 1986, т.13, № 7, С. 40 – 44.
12. В.И. Якерсон, Ж.Л. Дых, А.Н. Субботин и др. Формирование алюмооксидных катализаторов, получаемых взаимодействием активированного алюминия с водой. – Сб. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III Конференция Российской Федерации и стран СНГ». – Ярославль, 1996, С. 202 – 203.
13. П.Н. Цыбулев, П.Н. Воронин, И.А. Молчановский и др. Химические превращения, протекающие в процессе приготовления носителя на фольге. Там же , С. 192 – 193.
14. О.В. Макарова, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова 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. Л.А. Резницкий. Химическая связь и превращения оксидов. – М.: МГУ, 1991, 168 с.
16. Ю.Г. Широков. Возможности механохимии в технологии катализаторов. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III Конференция Российской Федерации и стран СНГ». – Ярославль, 1996,

С. 74 – 75.

17. Ж.М. Сейфуллаева, Р.М. Талышинский, Э.М. Гусейнова, Ю.А. Пантелеева и др. Окислительное дегидрирование этилбензола на катализаторе **Ni-V-Sb/γ- AL$_2$O$_3$**. – Нефтехимия, 1994, т. 34, № 6, С. 546 – 556.

18. Н.М. Марданова, Ш.Ш. Сулейманов, Р.М. Талышинский и др. Кинетика реакций окисления монооксида углерода на катализаторе (**CuCrMn**)/γ-**AL2O3**. – Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 1, С. 96 – 103.

19. Ю.А. Пантелеева, А.М. Мусаев, Р.М. Талышинский и др. Кинетический анализ влияния природы активации носителя **Ni-V-Sb** – оксидного катализатора в реакции одностадийного окислительного дегидрирования н-бутана в дивинил.- Кинетика и катализ, 1991, т. 32, № 3, С. 642 – 646.

20. Р.М. Талышинский и др. Труды IV Международного конгресса по гетерогенному катализу, Варна, 1979, С.185; Труды Ш Всесоюзной конференции «Кинетика – 3», т. 1, Калинин, 1980, С. 9 – 16; Труды V Всесоюзной конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1981, С. 265 – 268.

21. Р.М. Талышинский, В.С. Алиев, В.С. Гаджи-Касумов и др. Кинетические изотопные эффекты в реакции одностадийного окислительного дегидрирования н-бутана в дивинил. – Труды Всесоюзной конференции «Изотопные методы в изучении механизма катализа», препр. 20, Новосибирск, 1981.

22. Р.М. Талышинский, В.С. Гаджи-Касумов, Ж.М. Сейфуллаева, Р.Г. Ризаев. Кинетические закономерности и механизм реакций одностадийного окислительного дегидрирования C_4, C_5 парафиновых углеводородов на сложных оксидных катализаторах. ХП Менделеевский

съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений №3. – М.: Наука, 1981, С. 80 – 81.

23. Р.М. Талышинский и др. Инверсия базиса итоговых маршрутов сложных химических реакций. Доклады АН Аз ССР, т.40, № 10, 1984, С. 59 – 61.
24. Э.Ш. Гасанов, Р.М. Талышинский, Ж.М. Сейфуллаева, Э.М. Гусейнова, Р.Г. Ризаев. // 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. А.А. Агаев, А.А. Ахундов, Н.М.Индюков, Э.М. Майстер, Р.М. Талышинский. // Кинетическая модель реакции каталитического алкилирования фенола метиловым спиртом. – Нефтехимия, 1985, т. 25, № 2, С. 192 – 198.
26. Н.М. Марданова, Р.Б. Ахвердиев, Р.М. Талышинский, А.А. Меджидов, Ф.М. Али-заде, Р.Г. Ризаев. // Окисление монооксида углерода на катализаторе (**CuCrMn**)/γ- AL_2O_3 различного генезиса. – Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 1, С. 90 – 95.
27. Ю.И. Печерская, В.Б. Казанский. Проблемы кинетики и катализа, М.: Наука, 1968, т. 13, С. 236.
28. Г.К. Боресков, В.В. Поповский, В.А. Садыков. Труды IV Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, С. 348.
29. Р.Г. Эренбург // Доклады АН СССР. – 1973, т. 211, № 5, С. 1149.
30. R.G. Ehrenburg. // J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1980.v.28. N 3, p.137.
31. Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов, Б.В. Алексеев // Матер. Всесоюзной конф. по механизму каталитических реакций. – М.: 1986, ч. 2, С. 430.

32. Ф.М. Али-заде, Н.М. Марданова, Р.М. Талышинский и др. А.С. СССР 1685509, 1989; Положительное решение от 24.02.92 по заявке № 4939390/04, 1991.

33. Р.М. Талышинский, В.С. Алиев, Р.Г. Ризаев, Б.Г. Тер-Саркисов, В.С. Гаджи-Касумов, Ж.М. Сейфуллаева, Л.П. Пилаева. Патент США 4198586, приор. 28.12.78.

34. Р.М. Талышинский и др. Патент Франции 2444019, Б.И. 47, 1980.

35. Marak Eldon J., Moffat Arlo J., The Six International Congress on Catalysis, London, paper A. 28, 1976.

36. В.С. Гаджи-Касумов, Ж.М. Сейфуллаева, Р.М. Талышинский и др. //Кинетическая модель реакции одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен. Доклады АН Аз ССР, 1983, т. 39, № 2, С. 42 – 45.

37. В.С. Гаджи-Касумов. Докторская дисертация, Баку, 1984.

38. Р.М. Талышинский 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, Б.И. 20, 1986.

39. Р.М. Талышинский, А.А. Ахундов, В.С. Гаджи-Касумов. Оптимизация процесса одностадийного окислительного дегидрирования н-бутана в дивинил на катализаторе Л-8Н-2М. – Азерб. хим.журнал, № 5, 1982, С.3–7.

40. Р.М. Талышинский, А.Г. Азизов, Н.М. Марданова, Ж.М. Сейфуллаева.

// Изучение профилей кислотности и основности по слою катализатора Л8-Н-2М в адиабатическом реакторе ООДБ. – Азерб. хим. журнал, 1988, - № 4, С. 53 – 55.

41. Р.М. Талышинский, Р.Г. Ризаев, А.А. Ахундов.// Моделирование процесса одностадийного окислительного дегидрирования н-бутана в псевдоожиженном слое катализатора при атмосферном давлении. – Теоретические основы химической технологии, 1989, т. 23, С. 701 – 703.
42. М.Г. Слинько, В.С. Шеплев.// Моделирование каталитических процессов в псевдоожиженном слое. – Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 2, С.531.
43. Р.М. Талышинский, В.С. Алиев, А.А. Ахундов, В.С. Гаджи-Касумов.// Математическое моделирование процесса одностадийного окислительного дегидрирования изопентана в изопрен. – Азерб. хим. журнал, 1983, № 4,
С. 3 – 7.
44. В.С. Алиев, А.А.Ахундов, Р.М. Талышинский 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. Р.М. Талышинский. Докторская диссертация, Баку, 1992.
46. Э.Ш. Гасанов, Р.М. Талышинский, Р.Г. Ризаев и др. Катализатор для совместного получения анилина и адипонитрила. А.С. СССР 1734272, приор. от 1987, рег. 15.01.92.
47. А.А. Ахундов, А.А. Агаев, Р.М. Талышинский. // Химическая промышленность, 1987, № 5, С. 271 – 272.
48. Р.М. Талышинский и др. – А.С. СССР 910183; 1 513672 (1987).

49. М.Л. Талышинская, Т.Н. Шахтахтинский и др. А.С. СССР 989837, 1982.

50. М.Л. Талышинская, Т.Н. Шахтахтинский, А.М. Гусейнова, Ж.И. Кашкай, А.М. Алиев. // Математическое моделирование и интенсификация процессов, протекающих в неподвижном слое катализатора с изменяющейся активностью. – Теоретические основы хим. технологии, 1988, т. 22, № 2, С. 282 – 284.

51. Р.М. Талышинский, А.А. Ахундов, Ч.М. Шабанова. // Научные основы моделирования дезактивации и старения катализаторов. – Матер. XП Международной конф. по хим. реакторам «Химреактор – 12», Ярославль, 1994.

52. А.Т. Худиев, Н.М. Адегезалова, Р.М. Талышинский. Способ декатионирования морденита. – А.С. СССР 1 669861, рег. 1991.

53. R. G. Rizaev, E. A. Mamedov, V. P. Vislovskii, V. E. Sheinin, Some fundamental and practical aspects of the ammoxidation of alkylbenzenes (review), Appl. Catal. A: General, 83 (1992) 103-140.

54. R. M. Talyshinsky, R. G. Rizayev, E. A. Mamedov. // Ammoxidation of cyclohexanone to adiponitrile over vanadium-containing oxide catalysts. In: “Selective oxidation in petrochemistry”, Conf. DGMK Petrochem. Div. // Gos Lar, Germany, 1992.

55. R. G. Rizayev, R. M. Talyshinsky, E. A. Mamedov. // Oxidative dehydrogenation of the C_4 –C_5 paraffins over vanadium-containing oxide catalysts. In: “New Developments in Selective Oxidation 11” (V. Cortes Corberan, S. Vic Bellon: Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal. v. 82. // Amsterdam. p. 125 – 132.

56. E.A. Mamedov, R.M. Talyshinsky, R.G. Rizayev, J.L.G. Fierro, V. Cortes Corberan (Azerbaijan, Spain), Mixed MVSb oxides as oxidehydrogenation catalysts. Catalysis Today “Elsevier”, 1996, 32, 177 – 183.

57. A.C. СССР : 645353, 789471, 1 330797, 1 669861, 1 734272 (1976 – 1992).

Символы, встречающиеся в тексте.

***W*i** – скорость изменения концентрации **i**-го вещества,

***R*j** – скорость по **j**-му маршруту,

***P*i** – парциальное давление i-го вещества в газовой фазе,

T – температура, ^{o}К,

R – универсальная газовая постоянная,

C – концентрация вещества,

РФА – рентгенофазовый анализ,

ЭСМ – электронная сканирующая микроскопия,

ЭСДО – электронные спектры диффузного отражения,

П.п. – полосы поглощения вещества,

ИК – инфракрасная спектроскопия.