

## INDUSTRIAL CATALYSIS AND ENVIRONMENTALLY SAFE TECHNOLOGIES

O. N. TEMKIN

*The role of catalytic chemistry in the development of environmentally safe commercial technologies and in the environmental protection is discussed. An overview of advances in catalytic chemistry of petrochemical processes, large-scale organic synthesis, synthesis of polymers and bioactive substances, and inorganic technologies is presented.*

**Показана роль катализитической химии в создании промышленных экологически безопасных технологий и защите окружающей среды. Рассмотрены основные достижения катализитической химии в нефтехимических процессах, основном органическом синтезе, процессах получения полимеров и биологически активных веществ в неорганической технологии.**

© Темкин О.Н., 1996

# ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

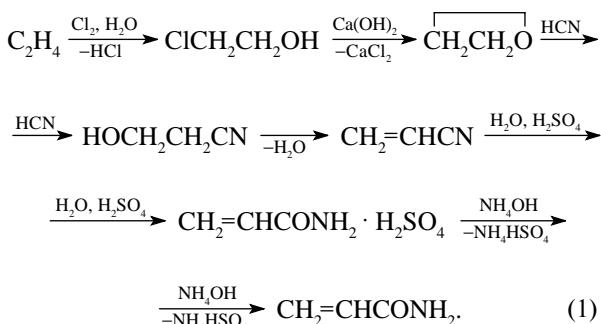
О. Н. ТЕМКИН

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

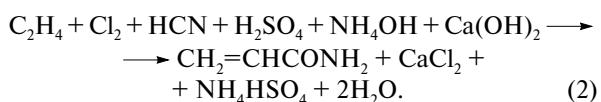
## ВВЕДЕНИЕ

Экологически безопасные процессы, малоотходные (и даже безотходные) технологии, комплексная переработка отходов, защита окружающей среды – эти понятия в конце XX века стали ключевыми при создании новых технологий получения различных веществ, материалов и энергии. Качество технологии любого химического процесса с точки зрения расхода сырья и воздействия на природу характеризуется количеством отходов в килограммах на 1 кг целевого продукта – экологическим фактором *E* (по предложению известного голландского химика и технолога Р. Шелдона [1]). Величина *E* в химической технологии обычно находится в пределах от 0,1 до 100 (табл. 1).

Важно отметить, что дело здесь не только в низкой селективности процессов вследствие побочных реакций и не в механических потерях, а в природе самих реакций, которые используются для получения того или иного вещества. Рассмотрим относительно старый метод получения очень ценного мономера – акриламида



Если мы сложим эти реакции, то получим стехиометрическое уравнение



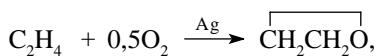
Очевидно, что по уравнению (2) даже при 100%-ной селективности каждой реакции мы получим ~3,7 кг отходов, включая воду, на 1 кг акриламида. Степень использования атомов реагентов при получении продукта называют *атомной селективностью*

**Таблица 1.** Экологический фактор  $E$  [1]

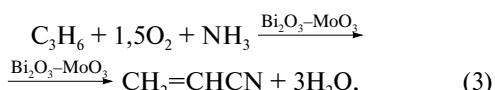
Отрасль производства	Объем производства, т	$E$ , кг отходов/кг продукта
Переработка нефти	$10^6 - 10^8$	$\sim 0,1$
Основная химия	$10^4 - 10^6$	$< 1 - 5$
Малая химия (красители, вспомогательные и душистые вещества, средства защиты растений и др.)	$10^2 - 10^4$	$5 - 50$
Лекарственные препараты	$10 - 10^3$	$25 - 100$

(отношение молекулярной массы целевого продукта к сумме молекулярных масс всех образовавшихся веществ с соответствующими стехиометрическими коэффициентами [1]). Атомная селективность образования акриламида по реакции (2) составляет 21,3%.

За последние 50 лет созданы каталитические методы синтеза этиленоксида



нитрила акриловой кислоты и акриламида. Лучший современный метод синтеза акриламида включает две технологические стадии:



Реакция (3) разработана фирмой "Sohio" (США, 1965) [2]. Селективность этой реакции ~90%. Технология реакции (4), которая является микробиологическим процессом (катализируется ферментом нитрил-гидратазой, синтезируемым определенным штаммом микробов), разработана в Японии ("Nitto Chemical Corp.") и России (Московский государственный научный центр генетики и его Саратовский филиал совместно с Саратовским институтом химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина). Этот биотехнологический процесс (стадия (4)) позволяет получать акриламид с высокой производительностью и селективностью (~100%) при 20 – 30°C и имеет экологический фактор  $E < 0,002$ . На этом примере мы видим, что переход от некаталитических процессов к каталитическим и ферментативным позволяет создать высокоэффективные экологически безопасные технологии. Выбор каталитических реакций с максимально возможной атомной селективностью и создание селективно действующих катализаторов – основной путь развития промышленного органического и нефтехимического синтеза. В тех случаях, когда отходы неизбежны, основная задача – переработка отходов в едином производственном цикле с получением по возможности ценных или в крайнем случае безопасных продуктов. Важнейшая функция каталитической химии, связанная с защитой окружающей среды от техногенных воздействий, заключается также в использовании каталити-

ческих методов очистки газовых выбросов и промышленных сточных вод от вредных примесей.

В промышленных процессах применяют разнообразные гетерогенные катализаторы: мелкодисперсные или гранулированные (рис. 1), катализаторы в виде металлических сеток или керамических блоков, имеющих сотовую структуру (рис. 2). Все более популярными становятся гомогенные металлокомплексные катализаторы, работающие весьма активно и селективно в относительно мягких условиях.



**Рис. 1.** Различные формы гетерогенных катализаторов (реклама фирмы "Degussa").



**Рис. 2.** Монолитные сотовые катализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  и цеолитов (реклама фирмы "Ceracat").

В составах гетерогенных и гомогенных катализаторов сегодня можно встретить около 60 различных элементов. Рассмотрим подробнее основные области применения каталитических технологий, отмечая главным образом те достижения, которые приводят или могут привести к улучшению экологического качества процессов. При этом следует заметить, что экологически благоприятным является не только повышение атомной селективности, но и смягчение условий процессов, поскольку производство энергии почти всегда сопряжено с экологическим риском.

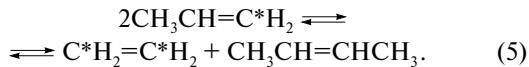
## НЕФТЕХИМИЯ

Переработка нефти с получением различных видов топлива и сырья для химической промышленности (этилен, пропилен, бутилены, амилены, диены, ароматические соединения, парафины и др.) относится, несомненно, к наиболее крупным отраслям, использующим каталитическую химию [2, 3]. Именно процессы, связанные с химическими превращениями компонентов нефтяных фракций, по нашему мнению, и следует отнести к области химии, получившей название “нефтехимия”. (Расширенное толкование этого термина см.: Карабанов Э.А. Что такое нефтехимия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 65 – 73.)

Такие сложные каталитические процессы, как каталитический крекинг высококипящих нефтяных фракций (алюмоシリкатные катализаторы), гидрокрекинг (Ni, Co, Mo, Pt на носителях), каталитический риформинг бензиновых фракций (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), гидроочистка (Co-Mo-Al-оксидные катализаторы), алкилирование изопарафинов олефинами (кислотные катализаторы) и скелетная изомеризация парафинов (Pt, Pd, Rh на цеолитах), являются классическими процессами в нефтепереработке и нефтехимии. Здесь мы отметим лишь некоторые новые наблюдения и реакции, важные для нефтехимии в том аспекте, который анализируется в статье.

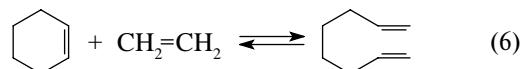
В начале 80-х годов были открыты очень сильные аprotонные органические суперкислоты (2AlX<sub>3</sub> · RCOX, X=Cl, Br), которые в гомогенных условиях при 20°C весьма активны в реакциях крекинга и ацилирования н-алканов (И.С. Ахрем, М.Е. Вольпин).

В 1964 году [4] была описана удивительная каталитическая реакция обмена алкилиденовыми группами между олефинами — метатезис, или диспропорционирование, олефинов:



Реакция протекает на гетерогенных катализаторах (MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и в растворах металлокомплексов (WCl<sub>6</sub>-Al(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ReCl(CO)<sub>5</sub>-AlCl<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CR<sub>2</sub>). Не-

обычными являются очень мягкие условия реакции: равновесие реакции достигается за несколько секунд при 40°C (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или 0°C в гомогенных условиях. При этом метатезис олефинов протекает с разрывом двух двойных связей (энергия диссоциации связи C=C равна ~615 КДж/моль): оба меченные атома углерода C\* оказываются в этилене (5). При действии ациклических олефинов на циклические происходит разрыв цикла (см.: Костиков Р.Р. Двухвалентный углерод // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 66 – 73).



Реакция метатезиса олефинов позволяет проводить интересные для практики взаимные трансформации олефинов и получать высокомолекулярные соединения (см. ниже).

## ОСНОВНОЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

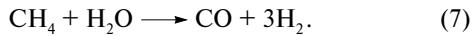
Эта отрасль химической промышленности охватывает многотонажные синтезы органических веществ, которые можно разделить на три большие группы:

- почти все классы органических соединений (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, эфиры, фенолы, нитро-, амино-, хлор-, фосфор-, кремнийорганические продукты, эпоксиды, гетероциклы, гидропероксиды и др.);
- мономеры (стирол, винилхлорид, нитрил акриловой кислоты, акриловая и метакриловая кислоты и их эфиры, акриламид, винилацетат, бутадиен, изопрен, хлоропрен, капролактам и др.);
- высокомолекулярные соединения (полимеры).

Основное сырье органического синтеза сегодня — олефины, парафины и ароматические соединения, получаемые из нефтяных фракций, природный газ (CH<sub>4</sub>), оксид углерода (из угля и природного газа) и в существенно меньшей степени ацетилен из природного газа или угля (через карбид кальция).

В связи с нефтяным кризисом в середине 70-х годов и осознанием того, что запасы нефти ограничены и нефть достается все более дорогой ценой, взгляды технологов и химиков обратились к альтернативным нефти источникам углерода — метану и углю. Началось активное развитие химии одноуглеродных молекул — химии C<sub>1</sub> [5]. В первую очередь это химия CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>OH.

Оксид углерода совместно с водородом получают каталитической конверсией метана водяным паром по реакции



Разрабатываются промышленные катализаторы для окисления CH<sub>4</sub> диоксидом углерода



Реакции молекул CO и водорода, которые можно получить также и из угля ( $\text{C}_{\text{тв}} + \text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}$ ), дают начало весьма разнообразной катализитической химии, некоторые примеры приведены на схеме 1.

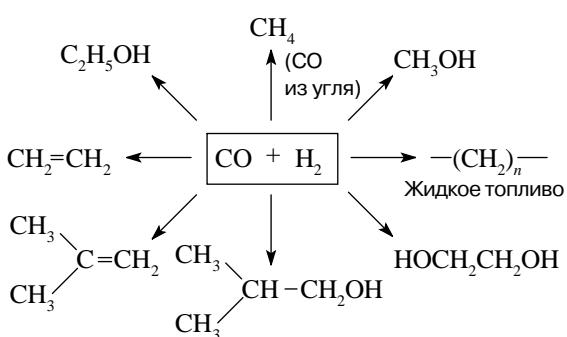
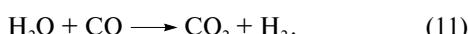


Схема 1.

Производство метанола по реакции

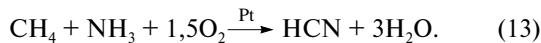
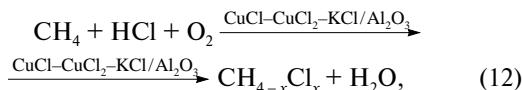


на катализаторах  $\text{ZnO}-\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 200 - 300^\circ\text{C}$ ,  $p = 5 - 10 \text{ MPa}$ ) относится к наиболее крупнотоннажным процессам органического синтеза. Реакция (9) протекает с высокой селективностью. Содержание метанола в метаноле-сырце, полученном конденсацией продукта после реактора, составляет 99,7 мас.%. Недавно было показано [6], что на медно-цинковом катализаторе метанол образуется непосредственно не из CO, а из  $\text{CO}_2$ . Сумма двух реакций (10) и (11) дает стехиометрию реакции (9)

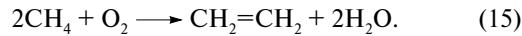


Реакция (9) не протекает на катализаторах синтеза метанола при отсутствии  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Метанол может быть эффективно использован как сырье основного органического синтеза, поскольку на его основе можно синтезировать множество органических соединений различных классов.

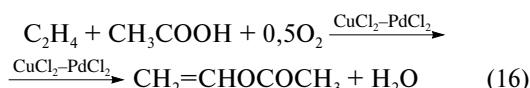
Синтезы искусственного жидкого топлива из CO и  $\text{H}_2$  (на основе угля и природного газа) или метанола (и диметилового эфира) являются промышленными процессами. Использование метана непосредственно для синтеза органических соединений в промышленности сегодня ограничено процессами хлорирования или окислительного хлорирования (12) до хлорметанов и процессом окислительного аммонолиза метана (13):



В настоящее время разрабатываются технологии прямого некаталитического и катализитического окисления метана до метанола и окислительной дегидроформилизации метана до этана и этилена:

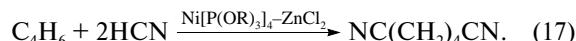


Химики подошли вплотную к активации метана (и других алканов) в условиях гомогенного катализа. В статье “Катализическая химия” (Темкин О.Н. // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 57 – 65) уже были рассмотрены превращения метана в растворах сверхкислот. В 1969 году А.Е. Шиловым впервые было показано, что в растворах хлоридных комплексов Pt(II)  $\text{PtCl}_4^{2-}$  в смеси  $\text{D}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}-\text{DCl}$  ( $80 - 100^\circ\text{C}$ ) происходит обмен H на D в метане. В присутствии окислителей в растворах металлокомплексов из метана получают  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCOCF}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ . В статье “Катализическая химия” рассматривался также механизм новых промышленных реакций, которые являются витриной современной катализитической химии, — синтезы ацетальдегида (Вакер-процесс) и уксусной кислоты (фирма “Монсанто”). Эти процессы характеризуются очень низкими величинами экологического фактора  $E$ . Синтезы нитрила акриловой кислоты (3), этиленоксида, метатезис олефинов (5), синтезы из CO и  $\text{H}_2$  (см. схему 1), несомненно, также относятся к достижениям современного промышленного катализа. Приведем еще несколько примеров, иллюстрирующих возможности катализитической химии в основном органическом синтезе. Гомогенный синтез винилацетата из этилена



был разработан в СССР в 1960 году [7] и реализован как гетерогенный процесс фирмой “Байер” в 1967 году ( $\text{Pd}-\text{CH}_3\text{COOK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

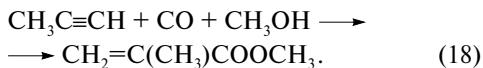
Высокоселективный процесс был предложен и осуществлен фирмой “Дюпон де Немур” (США) для получения динитрила адипиновой кислоты — полупродукта в синтезе волокна “нейлон”. Присоединение HCN к бутадиену происходит в растворе комплексов Ni(0) с высокой селективностью — обе молекулы HCN присоединяются против правила Марковникова



Этот метод заменил многостадийный способ, основанный на хлорпроизводных бутадиена и отличающийся высоким значением экологического фактора  $E$ .

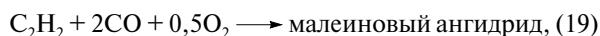
Новые катализитические реакции появились и в химии ацетиленов [8]. Так, например, фирма “Шелл”

осуществила промышленный синтез метилметакрилата в растворах фосфиновых комплексов Pd(II) при давлении 6 МПа и 60 – 80°C по реакции



Огромная скорость реакции (~40 000 молей продукта на 1 моль Pd в час) при очень высокой селективности (>99%) делает этот процесс уникальным.

Интересные многосубстратные реакции с участием ацетилена, представляющие интерес для промышленного органического синтеза, осуществляются в растворах бромидных комплексов одновалентного палладия (Pd(I)) (Л.Г. Брук):



Среди органических реакций, приводящих к образованию связей C–C, весьма большой интерес вызывают реакции циклообразования. Бутадиен-1,3, например, образует ряд циклических соединений в зависимости от природы металла и лигандов в координационной сфере металлоорганического катализатора (см. схему 2).

Как мы видим, катализатор не только ускоряет реакции, которые не протекают при его отсутствии (за исключением синтеза винилциклогексена), но определяет и способ взаимодействия молекул друг с другом, и число взаимодействующих молекул. Эти свойства катализатора наглядно проявляются и в реакциях олигомеризации и полимеризации олефинов и диенов [2, 3].

Полиэтилен, полипропилен, полистирол, полибутадиен относятся сегодня к наиболее распростран-

енным материалам. Эти и другие полимеры существенно изменили повседневную жизнь общества в XX столетии (транспорт, упаковка, одежда, конструкционные материалы, изоляция, строительные материалы, игрушки). Около 85% органических химических веществ идет на изготовление пластиков.

Среди процессов олигомеризации олефинов заметно выделяется процесс фирмы “Шелл” (SHOP-процесс) получения линейных  $\alpha$ -олефинов из этилена в растворах очень активных никельфосфиновых катализаторов (В. Кайм). Выход  $\alpha$ -олефинов составляет более 95% с содержанием линейных продуктов более 99% (80 – 120°C,  $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5 – 15$  МПа), основной продукт –  $\alpha$ -олефины состава  $\text{C}_8 – \text{C}_{20}$ . Объединение процесса олигомеризации с процессами изомеризации и метатезиса олефинов (SHOP-процесс) позволяет получать  $\alpha$ -олефины с любым количеством атомов углерода в необходимом количестве.

Фирмой “Филлипс Петролеум” разработан промышленный процесс получения полиэтилена  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$  высокой плотности (60 – 150°C,  $p = 2 – 5$  МПа) на оксидных катализаторах ( $\text{CrO}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

К значительным достижениям химии полимеров и катализитической химии в целом с полным правом следует отнести использование металлоорганических катализаторов Циглера–Натта ( $\text{MX}_n\text{L}_m-\text{AlR}_2\text{Cl}$ , M – переходный металл – Ti, V, Zr; X и L – лиганды) для полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов [2, 4]. Рост полимерной цепи происходит по связи M–R, образующейся на поверхности (например,  $\text{TiCl}_3$ ) или в растворе комплексов Ti и Zr в результате последовательного внедрения молекул олефина

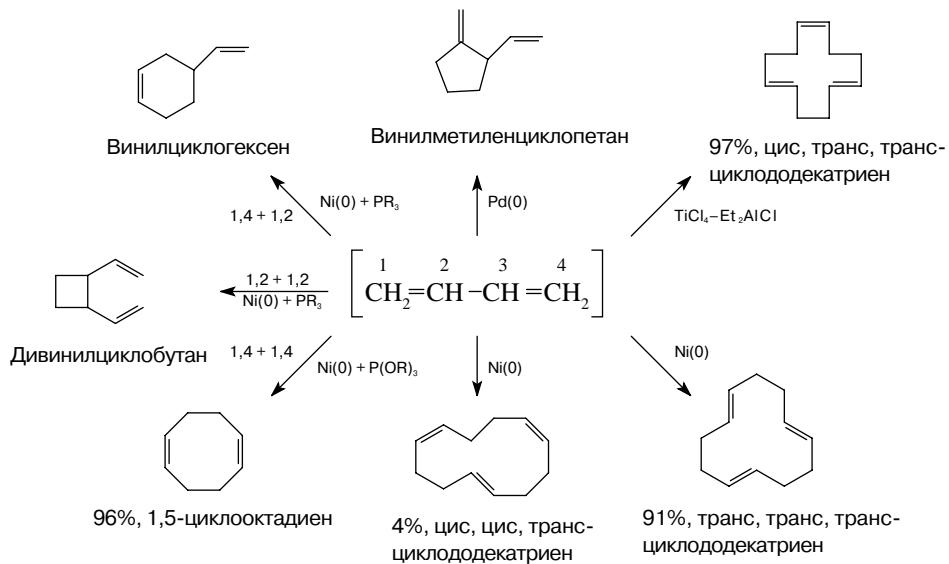
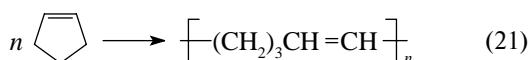


Схема 2.

При полимеризации пропилена удается получить высококристаллические полимеры высокой плотности, в которых молекулы с регулярным расположением метильной группы ориентированы в одну сторону полимерной цепи. Такие молекулы называют изотактическими, они обладают более высокой прочностью и температурой плавления, менее растворимы в углеводородах. На растворимых катализаторах второго поколения (комплексы Ti и Zr) скорость полимеризации настолько велика, что катализатор можно использовать при очень низких концентрациях ( $10^{-5}$  –  $10^{-7}$  моль/л). В таких системах полимер не очищают от металла-катализатора. Так, в растворах некоторых комплексов Zr при  $70^{\circ}\text{C}$  из этилена получается  $10^8$  г полиэтилена на 1 г Zr с частотой оборотов катализатора  $10^3$  моль  $\text{C}_2\text{H}_4$  на 1 моль Zr в секунду. Средняя молекулярная масса полиэтилена  $\sim 10^5$ . В случае пропилена при  $20^{\circ}\text{C}$  получается полипропилен со средней скоростью полимеризации  $5 \cdot 10^4$  г полипропилен на 1 г Zr в час.

Среди процессов каталитической полимеризации следует отметить синтезы высокомолекулярных соединений, протекающие в результате реакций мтатезиса олефинов и по механизму этих реакций:

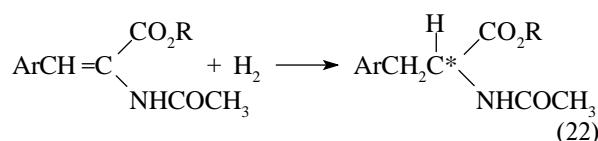


### ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Промышленная химия красителей, душистых веществ, лекарственных препаратов, витаминов, инсектицидов (средств борьбы против насекомых), фунгицидов (антигрибковых средств), бактерицидов, антиоксидантов и других сложных малотоннажных органических соединений относится к группе процессов с очень высокой величиной экологического фактора  $E$  (табл. 1). Вместе с тем каталитические процессы используются в тонком органическом синтезе не так широко, как это возможно сегодня. Использование малоштадийных каталитических синтезов с высокой селективностью каждой стадии и с высокой атомной селективностью – будущее этой области промышленной химии. Для синтеза биологически активных веществ очень важен еще один вид селективности – стереохимическая селективность. Если один или несколько атомов углерода в молекуле имеют каждый по четыре разных заместителя, такие молекулы обладают оптической активностью и называются хиральными (Этот термин происходит от греческого χείρ – рука; см.: Зефиров Н.С. О тенденциях развития современной органической химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 7. С. 33 – 38.) Одинаковые по составу хиральные молекулы неидентичны их зеркальным отражениям (они не совмещаются со своими зеркальными отражениями). При наличии одного асимметрического атома углерода каждый из двух изомеров называется энантиомером. Энантиомеры обозначаются буквами  $D$  и  $L$  (ранее)

или  $R$  и  $S$ . Если хиральные молекулы биоактивны, то желаемый эффект (фармакологический, инсектицидный, органолептический и др.) обычно связан только с одним из изомеров. Другой изомер в лучшем случае можно рассматривать как загрязнение, но очень часто эти стереоизомеры просто опасны для живого организма. В настоящее время только 30% всех хиральных лекарственных средств выпускается в виде оптически активных изомеров. В связи с этим важнейшей проблемой в технологии биологически активных соединений становится проблема синтеза чистых энантиомеров. Такие синтезы называют асимметрическими. Можно, конечно, и разделять смесь изомеров (рацемат) на составляющие, но это очень дорогостоящие трудоемкие технологии.

Асимметрический синтез проводят с помощью ферментов или катализаторов, которые содержат хиральные молекулы лигандов в координационной сфере металла или имеют на поверхности металлоодержащего катализатора хиральные группы или молекулы. Первый промышленный синтез лекарственного препарата с высокой стереоселективностью был осуществлен фирмой “Монсанто” для производства лекарства от болезни Паркинсона L-DOPA. При гидрировании производного  $\alpha$ -ациламидкарбоновой кислоты в метанольном растворе комплексов Rh(I) в присутствии фосфиновых лигандов, имеющих асимметрические атомы углерода, ( $\text{Ph}_2\text{PC}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ ) при  $50^{\circ}\text{C}$  и  $p_{\text{H}_2} = 0,3$  МПа получен  $L(S)$ -изомер со стереоселективностью  $\sim 99\%$ :



Таким образом, присутствие хиральной молекулы в координационной сфере металла-катализатора вынуждает реагенты в промежуточных соединениях реагировать стереохимически селективно. Сегодня открыто много катализаторов и показана возможность использования различных реакций для асимметрических синтезов в растворах комплексов металлов (схема 3).

Специалисты считают, что промышленный синтез всех хиральных биопрепаратов – задача начала XXI столетия.

### КАТАЛИЗ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В 1749 году Дж. Робек и С. Гарбетт начали промышленное производство серной кислоты камерным способом. Это был первый пример промышленного катализа (еще до введения термина “катализ” Берцелиусом). Каталитическая роль оксидов азота  $\text{NO}_x$  при окислении  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  в камерном способе была обоснована только в 1806 году. Гетерогенный

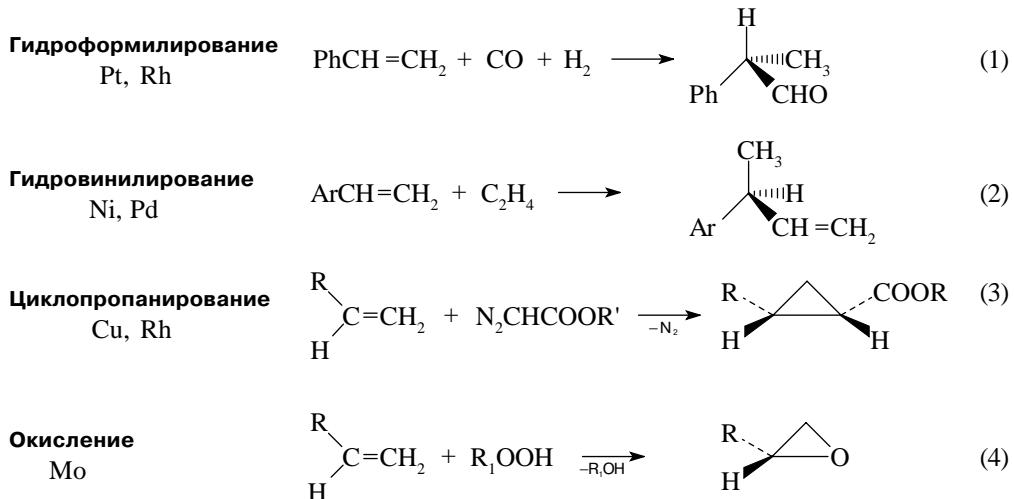
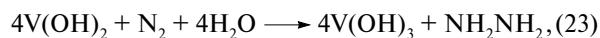


Схема 3.

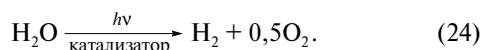
катализ был введен в промышленную практику Диконом в 1867 году – Дикон-процесс получения хлора (реакция 1, табл. 2). Затем появился контактный метод получения серной кислоты по реакции 2 (табл. 2), метод получения азотной кислоты (В. Остwald, 1902 г.), основанный на реакции 3 (табл. 2), и, наконец, в начале века (1908 – 1913 гг., Ф. Габер, К. Бощ) был создан промышленный катализитический синтез аммиака (реакция 4, табл. 2). Жесткие условия этой экзотермической реакции ( $T \approx 500^\circ\text{C}$ ,  $p \approx 30 \text{ МПа}$ ) всегда были определенным вызовом химикам. Только в 1964 году М.Е. Вольгину и В.Б. Шуре удалось показать, что комплексы переходных металлов в системах циглеровского типа связывают азот при комнатной температуре и делают его способным восстанавливаться сильными восстановителями до аммиака [9]. Затем было выделено множество комплексов  $\text{N}_2$  с переходными металлами и установлено (А.Е. Шиловым) [10], что даже в водных растворах щелочей соединения V(II) и Ti(III) восстанавливают азот до гидразина ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ):



а Ti(III) и Mo(III) служат катализаторами химического или электрохимического восстановления  $\text{N}_2$  до гидразина. В настоящее время продолжаются работы по поиску низкотемпературных металлокомплексных катализаторов синтеза  $\text{NH}_3$ .

К важным промышленным катализитическим процессам неорганической технологии относятся также реакции, связанные с превращениями серо содержащих веществ (реакции 5 и 6, табл. 2). Наряду с производством высококачественной серы эти процессы выполняют важную функцию очистки углеводородов от токсичного для многих катализаторов  $\text{H}_2\text{S}$  и защиты окружающей среды от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ .

Интереснейшей и пока нерешенной проблемой неорганической катализитической химии является создание приемлемых катализитических систем для фотокатализитического разложения  $\text{H}_2\text{O}$



Использование солнечного света для получения водорода позволило бы решить основные энергетические проблемы нашей цивилизации.

Таблица 2

	Реакция	Катализатор
1	$2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	$\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
2	$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$	$\text{Pt}, \text{V}_2\text{O}_5$
3	$2\text{NH}_3 + 2,5\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	Pt
4	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{NH}_3$	Fe
5	$\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{O}_2 \longrightarrow 1/n\text{S}_n + \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$ , алюмосиликаты
6	$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 3/n\text{S}_n + 2\text{H}_2\text{O}$	То же
7	$3\text{NO} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2,5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
8	$2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_3$	Фталоцианин кобальта
9	$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$	То же

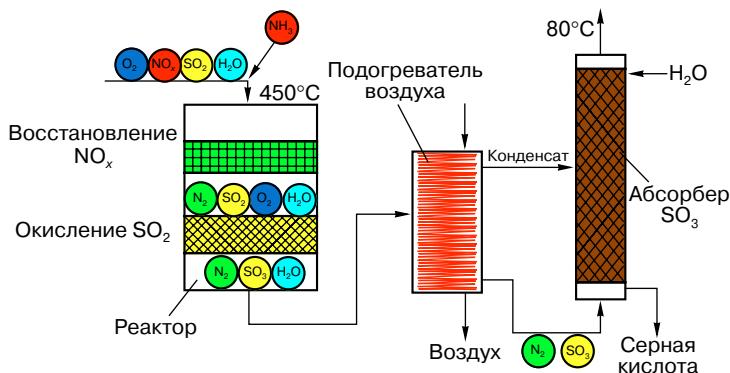


Рис. 3. Технологическая схема очистки газовых выбросов ТЭС.

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Очистка различного рода газовых выбросов и промышленных сточных вод от вредных для живой природы веществ эффективно решается сегодня каталитическими методами. Наиболее распространенной реакцией является процесс каталитического окисления оксида углерода



содержащегося в многочисленных газовых выбросах промышленных производств. Реакция катализируется разнообразными гомо- и гетерогенными металлокомплексными катализаторами.

**Очистка газовых выбросов ТЭС от  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$ .** Важную роль в процессах очистки дымовых газов от  $\text{NO}_x$  играет реакция 7 (табл. 2). На тех же катализаторах  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  восстанавливаются до  $\text{N}_2$  метаном и  $\text{CO}$ . Реакцию проводят на блочных катализаторах сотовой структуры, содержащих медь, которым не мешает присутствие  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  (до определенного предела). Поэтому газ, содержащий  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ , можно очищать в одной технологической стадии (рис. 3). Таким образом, очистку от  $\text{SO}_2$  можно осуществить используя реакции восстановления (процесс Клауса, 6) и окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , получая в дальнейшем концентрированную серную кислоту и заметно улучшая экономическую эффективность ТЭС.

**Очистка выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС).** В выхлопных газах ДВС присутствуют небольшие количества  $\text{CO}$ , углеводородов ( $\text{RH}$ ) и  $\text{NO}_x$ . Задача каталитического дожигателя (конвертера) – совместить процессы окисления  $\text{CO}$  и  $\text{RH}$  до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и процессы восстановления  $\text{NO}_x$  углеводородами и оксидом углерода до  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Эти реакции весьма эффективно катализируются металлами платиновой группы ( $\text{Pt}-\text{Rh}/\text{Al}_{\text{метал}}$ ,  $\text{Pt}-\text{Rh}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В большинстве развитых стран в настоящее время запрещено использование автомобилей без каталитических конвертеров. В связи с развитием автомобильной индустрии

основная задача сегодня – заменить платиновые металлы столь же эффективными, но более дешевыми катализаторами.

**Очистка газов и жидких сред от сероводорода и меркаптанов.** Кобальтсодержащие катализаторы в растворах используют в промышленности (например, процесс “Мерокс”) для очистки нефти или нефтяных фракций от меркаптанов: хемосорбция меркаптанов водными щелочами и затем каталитическое окисление  $\text{RS}^-$  до  $\text{RSSR}$



Сульфид натрия в щелочных средах количественно окисляется до смеси сульфит- и сульфат-ионов (реакции 8, 9, табл. 2) на гетерогенных фталоцианиновых комплексах кобальта. Важное место в бытовой химии начинает занимать дезодорация холодильных камер (и домашних холодильников) и производственных помещений мясокомбинатов путем каталитического окисления примесей  $\text{RSH}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при  $25^\circ\text{C}$  на поверхности гетерогенных кобальтовых катализаторов.

Как мы видим, каталитическая химия пронизывает почти все отрасли химического производства и в значительной степени определяет повседневную жизнь современного общества и будущее нашей цивилизации. В теоретической каталитической химии и промышленном катализе есть много проблем, которые необходимо решить в течение ближайшего десятилетия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sheldon R. // Chem. Tech. 1994. Р. 39 – 47.
2. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981.
3. Катализ в промышленности / Под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1986. Т. 1 – 2.
4. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 103.
5. Катализ в  $\text{C}_1$ -химии / Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987.

6. Розовский А.Я., Лин Г.И., Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990.
7. Mouseev И.И.  $\pi$ -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970.
8. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1992.
9. Вольпин М.Е., Шур В.Б. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1967. Т. 12. С. 31.
10. Шилов А.Е. // Успехи химии. 1974. Т. 43. В. 5. С. 863 – 902.

\* \* \*

Олег Наумович Темкин, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Физикохимик. Основные направления научных исследований: каталитическая химия, химия ацетилена, математическая химия. Автор трех монографий, двух учебных пособий и более 250 научных работ и изобретений.