

УДК 541.453

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ (ОБЗОР)

© 2000 г. В. И. Сметанюк, А. В. Иванюк, **А. И. Прудников***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.07.99 г.

Подведены основные итоги 25-летних исследований в области металлокомплексных гель-иммобилизованных каталитических систем (ГИКС). Побудительным мотивом для их создания явилось осознание того, что обладающие богатейшими химическими возможностями гомогенные металлокомплексные каталитические системы имеют ограниченные перспективы практического применения вследствие низкой технологичности и высокой экологической опасности процессов на их основе. Создание ГИКС позволило в определенной степени преодолеть эти недостатки. ГИКС представляют собой нанокластеры комплексов переходных металлов с полимерными лигандами, диспергированные в объеме полимерной матрицы. Матрица ограниченно набухает в жидкой реакционной среде, образуя гель. Поэтому ГИКС проницаемы для растворимых реагентов и продуктов реакции. Важнейшая отличительная особенность ГИКС состоит в том, что их конструирование осуществляется на трех уровнях. Первый – микроуровень – относится к структуре иммобилизованных активных центров ГИКС. Ее принципиальное отличие от структуры аналогичных гомогенных металлокомплексных активных центров состоит в том, что в ГИКС в роли лигандов выступают полярные полимеры (макролиганды). Это обеспечивает высокую стабильность ГИКС (время работы 1000–2000 ч), способность к многократной регенерации, прочность связывания переходного металла, исключаящую его вымывание в раствор. Второй – субмикроуровень – относится к морфологической структуре ГИКС, которая обеспечивает максимальную доступность активных центров и эффективный массо- и теплообмен. Третий – макроуровень – ответственен за придание ГИКС заданной формы макроскопических тел, обеспечивающей контакт с внешней жидкой реакционной средой и простоту отделения ГИКС от продуктов реакции. Детально изучены каталитические свойства никелевых ГИКС в реакциях ди- и олигомеризации низкомолекулярных олефинов. Установлена зависимость селективности их действия от уровня структурной организации каталитического комплекса. Впервые показано, что система межцепных водородных или донорно-акцепторных связей в макролиганде может выступать в роли внешнего лиганда. Впервые в мировой практике в опытно-промышленном масштабе (до 1 т/ч) реализован процесс синтеза олигомеров пропилена на никелевых ГИКС как альтернатива процессу на фосфорнокислотных катализаторах. Доказана высокая экологическая безопасность указанного ГИКС-процесса. На основании накопленного опыта сделан аргументированный вывод о том, что принцип гель-иммобилизации будет лежать в основе эффективных, экологически безопасных технологий жидкофазных процессов XXI века.

В начале 70-х годов в ИНХС им. А.В. Топчиева АН СССР были начаты работы по конструированию металлокомплексных каталитических систем нового типа, названных гель-иммобилизованными катализаторами [1–3]. Они объединяют в себе важнейшие свойства гомогенных металлокомплексных и традиционных гетерогенных катализаторов. Потребность в создании такого рода каталитических систем диктовалась как минимум двумя обстоятельствами: во-первых, наметившимся кризисом в бурно развивавшейся области гомогенного металлокомплексного катализа, связанным с органически присущими этому классу катализаторов недостатками при их использовании на практике, в первую очередь низкой стабильностью, сложностью отделения от продук-

тов реакции и необходимостью дезактивации остатков катализатора, влекущей за собой проблемы экологического порядка; во-вторых, тем, что возможности традиционных гетерогенных катализаторов для осуществления новых реакций и создания новых процессов были в значительной мере исчерпаны.

Приступая к конструированию гель-иммобилизованных каталитических систем (ГИКС), авторы в первую очередь сознательно ограничили область их использования реакциями, протекающими в жидкой фазе. Исходя из этого был сформулирован ряд основных требований к каталитическим и технологическим свойствам ГИКС. Среди них важнейшими являются: обеспечение

максимальной доступности активных центров для молекул субстрата и эффективного массо- и теплообмена вблизи активных центров; высокая стойкость к механическим и тепловым воздействиям; высокая стабильность каталитического действия во времени; сохранение возможностей гомогенных металлокомплексных каталитических систем в части разнообразия реакций, протекающих под их влиянием; простота отделения ГИКС от продуктов реакции; прочность связывания каталитического комплекса, достаточная для предотвращения "вымывания" его компонентов в реакционный раствор, и обеспечивающая эффективность технологии и экологическую безопасность ГИКС-процессов.

За четверть века исследований ГИКС в своем развитии прошли ряд этапов. На первом этапе были сформулированы принципы конструирования ГИКС, синтезированы образцы ГИКС и на примере реакций ди-, олиго-, полимеризации и гидрогенизации олефинов и диенов определены основные свойства ГИКС [4–6].

ГИКС представляют собой нанокластеры комплексов переходных металлов с полимерными лигандами, диспергированные в объеме полимерной матрицы. Матрица ограниченно набухает в реакционной среде, т.е. образует гель. Поэтому ГИКС проницаемы для растворимых реагентов и продуктов реакции.

Результаты систематических исследований титановых ГИКС в высокотемпературной (растворной) полимеризации этилена и никелевых ГИКС в димеризации этилена и пропилена были обобщены в [6–9]. Основным вывод, который может быть сделан на основании результатов, полученных на этом этапе исследований, заключается в том, что предложенная и реализованная конструкция ГИКС обеспечила решение задач, поставленных при их конструировании. Исследованные ГИКС обладали высокими удельной и интегральной производительностью, стабильностью каталитического действия во времени, способностью к многократной регенерации при отравлении активных центров примесями в сырье, высокой механической прочностью в условиях интенсивного перемешивания, прочностью связывания компонентов каталитического комплекса в объеме частиц ГИКС, простотой отделения последних от продуктов реакции и пр.

Полученные результаты позволили с полным основанием утверждать, что на основе ГИКС могут быть созданы высокоэффективные и экологически безопасные нефтехимические процессы, протекающие в жидкой фазе. Поэтому на следующем этапе основным направлением исследований было создание реального производства на базе ГИКС. Наиболее значимый на этом направлении результат был достигнут совместно с ОАО

"Нижнекамскнефтехим". На основании данных, полученных в лабораторных условиях и на пилотной проточно-циркуляционной установке, была спроектирована, построена и пущена опытно-промышленная установка синтеза ди-, три- и тетрамеров пропилен на никелевых ГИКС производительностью 0.25–1.0 т/ч по пропилену. На этой установке был успешно осуществлен ряд непрерывных пробегов продолжительностью 1000–2000 ч. В ходе этих испытаний не наблюдалось "вымывания" никеля. Поэтому производимый на установке олигомеризат не требовал дополнительной очистки, благодаря чему отсутствовали водные стоки. В конце каждого из пробегов удельная каталитическая активность ГИКС практически не отличалась от первоначальной (90–95%). Одновременно была разработана технология производства ГИКС.

Некоторые перспективы практического использования ГИКС рассмотрены с учетом полученных результатов в работе [8].

На вышеуказанных этапах исследования носили во многом пионерский характер, а полученные результаты лишь намечали потенциальные направления дальнейших исследований. Уверенность в больших перспективах практического применения ГИКС-процессов стимулировала проведение новых исследований в области ГИКС, в результате чего было разработано новое поколение полимеров-носителей и никелевых ГИКС на их основе, обладающих еще более высокой прочностью связывания активных центров и повышенной селективностью действия, определен химизм образования олигомеров этилена и пропилен, образующихся при их димеризации, выявлены специфические черты кинетики процессов, протекающих в объеме частиц ГИКС.

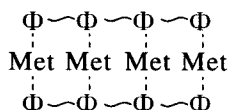
Хотя принципы конструирования и функционирования ГИКС, заложенные при их создании, прошли проверку временем и оказались верными, наши собственные представления о самих ГИКС и характере процессов, протекающих под их влиянием, претерпели определенные изменения. Целью настоящей работы является их рассмотрение с позиций сегодняшнего дня.

Первая и важнейшая отличительная особенность ГИКС состоит в том, что конструирование этих систем осуществляется на трех уровнях: микроуровне, субмикроуровне и макроуровне. Первый относится к химической структуре собственно иммобилизованного активного центра; второй – к структуре и морфологии полимера-носителя; третий – к форме макроскопических частиц ГИКС, ответственной за их контакт с реакционной средой и легкость отделения от продуктов реакции.

С химической точки зрения, т.е. на микроуровне, ГИКС построены аналогично гомогенным

металлокомплексным каталитическим системам (МКС) циглеровского типа, активные центры которых представляют собой комплексы соединений переходных металлов с различными лигандами. Единственным, но существенным отличием ГИКС от МКС является то, что при конструировании ГИКС в качестве лигандов используются полярные полимеры, выполняющие роль макролигандов.

Первым фундаментальным результатом перехода к макролигандам является резкое повышение стабильности ГИКС по сравнению с МКС. Природа этого явления рассматривалась неоднократно [5, 7, 9], и вплоть до настоящего времени наши взгляды не претерпели сколько-нибудь значительных изменений. Его сущность заключается в том, что при иммобилизации соединений переходных металлов на макролиганде в действие вступает весьма существенный фактор кооперативной стабилизации образующихся комплексов. В общем виде строение комплекса металл-макролиганд можно представить следующей схемой:



Разрыв одной из связей между ионом (атомом) металла и функциональной группой макролиганда (показана на схеме пунктирной линией) требует затраты примерно такой же энергии, как и в аналогичном комплексе с низкомолекулярным лигандом. Однако в первом случае она не компенсируется появлением в системе новых степеней свободы поступательного движения, то есть не сопровождается возрастанием конфигурационной энтропии. Поэтому при прочих равных условиях вероятность разрушения полимерметаллического комплекса значительно ниже. Этот фактор способствует ограничению поступательной диффузии активных центров ГИКС, закрепленных на макролиганде. Известно, например, что основной путь термической дезактивации МКС заключается в исчезновении связей металл-углерод, ответственных за внедрение молекул мономера при реакциях олиго- и полимеризации олефинов, в результате реакции диспропорционирования активных частиц:



Для протекания этой бимолекулярной реакции, естественно, необходимо сближение двух исходных частиц $Me-X_n$. Следовательно она не может протекать в системе, где эти частицы пространственно изолированы друг от друга. Не менее важно и то обстоятельство, что в случае отравления активных центров ГИКС примесями в сырье они могут быть легко и полностью регенерированы, поскольку дезактивированные каталитичес-

кие комплексы остаются связанными с макролигандом и не претерпевают необратимых изменений, типичных для МКС, таких как выпадение в осадок коллоидального никеля в случае никелевых МКС.

Для ряда МКС характерным является изменение направления и механизма катализируемых ими превращений вследствие образования вторичных активных центров. Например, при димеризации этилена под влиянием МКС на основе $Ti(OR)_4$ с течением времени возникают активные центры полимеризации, что резко ухудшает селективность и эффективность процесса димеризации. При использовании ГИКС подобных явлений не наблюдалось. Кооперативная стабилизация макромолекулярных структур иммобилизованных активных центров играет ключевую роль в обеспечении повышенной химической и термической стабильности ГИКС.

Рассмотренные механизмы обеспечивают важнейшее свойство макролигандов – их способность связывать ионы и атомы переходных металлов существенно прочнее по сравнению с низкомолекулярными лигандами в аналогичных МКС. Это является фундаментальной основой экологической безопасности ГИКС-процессов, поскольку прочно связанные макролигандом компоненты каталитического комплекса ГИКС не выносятся за пределы реактора потоком жидкой реакционной среды.

При конструировании первого поколения ГИКС мы исходили из химической аналогии с известными МКС. Таким образом были синтезированы титан-магниево-ГИКС для растворной полимеризации этилена [10]. Однако этот пример является скорее исключением, чем правилом. Многочисленные попытки “скопировать” ряд других МКС приводили к получению высокостабильных, но малоактивных ГИКС. Например, при иммобилизации соединений титана и циркония на азотсодержащих макролигандах – поли-4-винилпиридине (ПВП), полиметакриламиде (ПМАА) были получены ГИКС, практически неактивные в олигомеризации этилена [11]. В то же время МКС с аналогичными низкомолекулярными лигандами активны в указанной реакции. Накопленный опыт показывает, что для получения высокоэффективных ГИКС, осуществляющих те же реакции, что и МКС, необходимо (при использовании одного и того же переходного металла) следовать не химической, а структурно-функциональной аналогии. Ярким примером такого подхода является использование ПВП в качестве макролиганда. Комплексы двухвалентного никеля с 4-этилпиридином значительно менее устойчивы, чем комплексы с трифенилфосфином, а МКС димеризации олефинов на основе первого быстро дезактивируются. В то же время ГИКС на основе

Таблица 1. Свойства никелевых ГИКС с азотсодержащими макролигандами в димеризации этилена

Номер образца	Макролиганд	Каталитическая активность, кг/г Ni ч	Селективность по бутену-1, мас. %	“Вымывание” никеля, % от исходного
1	ПВП	8.5	9.1	30
2	ПВП-ПМАК	7.9	11.2	0
3	ПМАА	0.2	86.5	0
4	СП-ВП-МАК	10.2	8.9	>50

Примечание. $T = 313 \text{ K}$, $P = 0.2 \text{ МПа}$, мольное соотношение $\text{Al/Ni} = 10$, время – 10 ч.

Продолжительность экспериментов по “вымыванию”: 50–250 ч при мольном соотношении $\text{Al/Ni} = 50$.

ПВП и высокоактивны, и стабильны во времени [12, 13]. При иммобилизации на ПВП комплексов двухвалентного никеля с низкомолекулярными фосфинами происходит вытеснение последних из координационной сферы металла. МКС на основе комплексов двухвалентного никеля с алифатическими амидами еще менее стабильны. Однако ГИКС на основе ПМАА обладают высокой стабильностью, активны в димеризации олефинов и высокоселективны в димеризации этилена [14, 15].

Координация переходного металла с функциональными группами макролиганда одновременно с повышением стабильности каталитического центра практически всегда приводит к определенному снижению его удельной активности по сравнению с таковой для МКС. Однако, если происходит некое взаимодействие макролиганда, несущего координирующие функциональные группы, с другими макромолекулами или функциональными группами самого макролиганда, не участвующими непосредственно в координации переходного металла, то имеет место дополнительное повышение стабильности ГИКС без заметного снижения его удельной активности. Примером тому служат никелевые ГИКС димеризации этилена на основе интерполимерного комплекса ПВП–полиметакриловая кислота (ПВП–ПМАК) и ПМАА [14, 15].

При систематическом изучении каталитических свойств никелевых ГИКС на основе ПВП были выявлены некоторые их недостатки. В частности, при введении в реакцию среду большого избытка алюминийорганического сокатализатора (АОС) (соотношение $\text{Al/Ni} > 50$), необходимого для защиты ГИКС от отравления каталитическими ядами в случае присутствия их в сырье в заметных количествах ($>100 \text{ млн}^{-1}$) происходит переход (“вымывание”) части иммобилизованного никеля в раствор в виде растворимого комплекса никеля с АОС.

Использование ПВП–ПМАК и ПМАА позволило устранить этот недостаток (табл. 1). Причину этого позволяет понять анализ структур образующихся комплексов никеля с макролигандами.

На рис. 1а представлена структура гелевого комплекса (ГК) NiL_2 с ПВП, построенная на основании данных ИК-спектроскопии и элементного

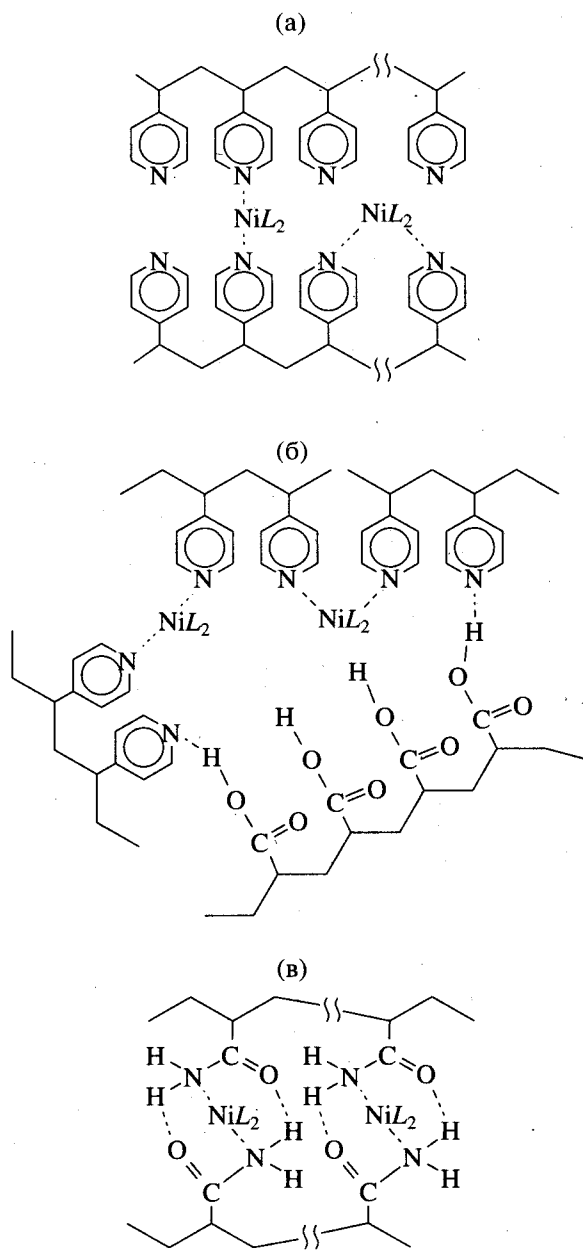


Рис. 1. Структура ГК никеля с различными азотсодержащими макролигандами (L – низкомолекулярный лиганд или кислотный остаток). а) ПВП, б) ПВП–ПМАК, в) ПМАА.

Таблица 2. Свойства никелевых ГИКС на основе ПМВП в димеризации пропилена

Номер образца	Макролиганд	ММ ПМВП	Содержание никеля, мас. %	Каталитическая активность, кг/г Ni ч	Время стабильной работы ГИКС, ч
1	ПМВП	2×10^4	0.90	2.9	>200
2	ПМВП	5×10^4	0.95	2.8	>200
3	ПМВП	2×10^5	0.90	2.9	>200
4	ПМВП*	5×10^3	1.10	3.1	40
5	ПМВП-ПМАК	5×10^4	1.00	2.7	>200

Условия реакции: $T = 313 \text{ K}$, $P = 0.2 \text{ МПа}$.

* Наблюдается "вымывание" никеля.

анализа. Два координационных места иона никеля заняты звеньями полимерного лиганда. Об этом свидетельствует появление полосы поглощения при 1640 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям пиридинового кольца со связанной электронной парой у атома азота при соответствующем понижении интенсивности полосы при 1600 см^{-1} , относящейся к свободным пиридиновым кольцам. После активации исходного ГК никеля АОС характер координации металла в ГИКС сохраняется. Мольное соотношение N/Ni в иммобилизованном комплексе, независимо от методов и условий иммобилизации, составляет 4 : 1.

В спектре полимера-носителя с ПВП-ПМАК наблюдается уширение полос при 1600 см^{-1} и 1720 см^{-1} , что свидетельствует о возникновении интерполимерного комплекса ПВП-ПМАК за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами азота пиридиновых колец и карбоксильными группами. В ГК ПВП-ПМАК-NiL₂ ионы никеля координированы с атомами азота пиридиновых колец (появление полосы 1640 см^{-1}). Неизменность положения и интенсивности полосы 1720 см^{-1} указывает как на отсутствие прямой координации иона никеля с карбоксильной группой, так и на сохранение интерполимерного комплекса в целом. Схематически структура этих ГК представлена на рис. 1б.

Как и для ГК ПВП-NiL₂, фиксация иона никеля осуществляется и звеньями, принадлежащими одной цепи полимерного лиганда, и звеньями, принадлежащими разным цепям. Мольное соотношение N/Ni и в этом случае составляет 4 : 1.

В ИК-спектре носителя с ПМАА наблюдаются полосы поглощения в области $3300\text{--}3330 \text{ см}^{-1}$, соответствующие амидной группе. При иммобилизации иона никеля происходит смещение полосы в области $3320\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям N-H. Неизменность положения и интенсивности полосы $\nu \text{ C=O}$ указывает на отсутствие прямой координации иона никеля с карбоксильной группой. С учетом водородных связей структура комплекса СКЭПТ-ПМАА-NiL₂

может быть изображена схемой, представленной на рис. 1в.

В данном случае, в отличие от двух вышеописанных ГК, мольное соотношение N/Ni составляет 2 : 1.

Из данных табл. 1 следует, что ГИКС, содержащие макролиганд ПВП-ПМАК, обладают существенно более высокой прочностью связывания никеля при сохранении остальных свойств, характерных для ГИКС на основе ПВП (табл. 1, обр. 1-2).

ГИКС на основе ПМАА также обладают исключительно высокой прочностью связывания никеля (табл. 1, обр. 3).

В ГИКС на основе ПВП-ПМАК и ПМАА, как и в ГИКС на основе ПВП, координация иона никеля происходит только по атому азота, а карбоксильная или карбонильная группы не участвуют непосредственно в координации с металлом. Однако возникающее межцепное взаимодействие оказывает существенное влияние на поведение иммобилизованного комплекса в целом. Иными словами, донорно-акцепторные или водородные связи играют роль "внешнего" лиганда, повышающего прочность фиксации никеля.

Очевидно, что для обеспечения заданного комплекса свойств ГИКС длина непрерывных последовательностей функциональных групп макролиганда должна превышать некоторую величину. В полимерах-носителях, полученных прививочной сополимеризацией к эластомеру-основе соответствующего полярного полимера с последующей вулканизацией полученной полимерной композиции, весьма сложно варьировать и оценивать длину цепей макролиганда. Разработанный нами способ получения полимера-носителя необходимой морфологической структуры методом смешения заранее синтезированных полимеров-макролигандов заданной молекулярной массы с эластомером-основой в общем растворителе позволили преодолеть эти препятствия. Таким способом были получены никелевые ГИКС на основе поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) различной молекулярной массы (табл. 2).

Из данные табл. 2 следует, что применительно к ПМВП нижним порогом молекулярной массы макролиганда, при которой ГИКС сохраняют высокую стабильность, является ММ 2×10^4 . Поэтому (образец 4, табл. 2), в котором ММ составляет 5×10^3 , оказывается малостабильным.

Видимо, по этой же причине ГИКС на основе статистического сополимера 4-винилпиридина и метакриловой кислоты (СП-ВП-МАК, табл. 1, обр. 4), где отсутствует возможность образования кооперативной системы донорно-акцепторных связей нужной длины, малостабильны. "Вымывание" из них никеля наблюдается практически с первых минут протекания димеризации.

Следует отметить, что по своим каталитическим свойствам и стабильности никелевые ГИКС на основе ПМВП не уступают аналогичным системам на основе ПВП. При этом они значительно дешевле последних, а технология их получения проще.

При нескольких возможных путях протекания определенной каталитической реакции увеличение ее относительной скорости по одному из них определяется как повышение селективности катализа. Поскольку каждому из возможных путей каталитического превращения соответствует свой тип активного центра, для создания высоко-селективных катализаторов необходимо обеспечить формирование **однотипных** центров еще на стадии синтеза и активации каталитической системы и в дальнейшем предотвратить их химическую перестройку в ходе каталитической реакции. Применительно к металлокомплексным катализаторам оптимальным решением этих задач представляется использование макролигандов. При связывании переходных металлов с ними, благодаря особенностям строения и конформационным ограничениям соответствующих макромолекул, из нескольких принципиально возможных типов комплексов часто реализуется лишь один или немногие. Это справедливо для всех ГИКС.

Процессы димеризации этилена на никелевых МКС и на ГИКС хорошо описываются в рамках так называемого "гидридного" механизма, согласно которому первичным продуктом является бутен-1, изомеризирующийся далее в смесь бутенов-2. Исследование селективности действия различных никелевых ГИКС в димеризации этилена показало, что **формальной однотипности** комплекса (соотношение N/Ni = 4 : 1) недостаточно для существенного изменения селективности, и при использовании никелевых ГИКС на основе ПВП и ПВП-ПМАК изомеризация бутена-1 протекает в значительной степени. Однако ее скорость заметно ниже, чем в случае никелевых МКС (рис. 2, кривые 1-3), то есть при наличии макролиганда четко прослеживается тенденция к повышению селективности. При использовании

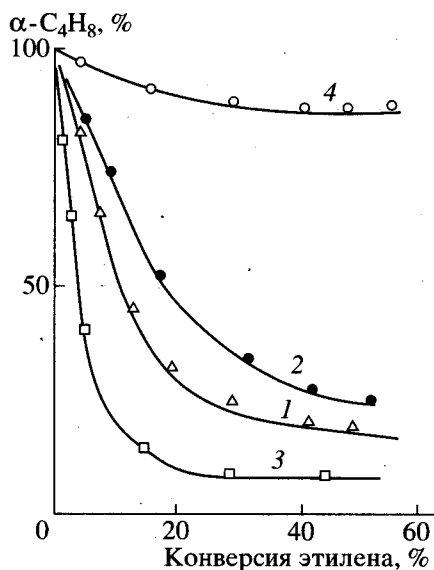


Рис. 2. Зависимость содержания бута-1 в смеси *n*-бутенов от конверсии этилена при его димеризации на различных никелькомплексных каталитических системах.

1 - ПВП-NiL₂; 2 - ПВП-ПМАК-NiL₂; 3 - NiL₂ - 4-этилпиридин; 4 - ПМАА-NiL₂.

T = 313 K, P = 0.2 МПа, сокатализатор - Al₂(C₂H₅)₃Cl₃.

никелевых ГИКС на основе ПМАА достигается селективность по бутену-1, недоступная для известных никелевых систем циглеровского типа (рис. 2, кривая 4). Естественно, что наблюдаемые явления в первую очередь обусловлены структурами иммобилизованных комплексов никеля. Из рис. 1 следует, что они разнятся степенью упорядоченности (три уровня структурной организации). Общим же для всех изученных никелевых ГИКС является наличие макролиганда с достаточно длинной непрерывной последовательностью функциональных групп.

В ГК никеля на основе ПВП ионы металла могут быть связаны с пиридиновыми кольцами, принадлежащими как одной цепи макролиганда ("цис"-координация), так и двум разным его цепям ("транс"-координация). По-видимому, в ходе каталитической реакции происходят своего рода "цис"- "транс"-перегруппировки. В присутствии большого избытка АОС это может приводить к миграции ионов никеля вдоль цепей макролиганда.

ГК никеля на основе ПВП-ПМАК представляет собой более высокий уровень структурной организации. В этом случае также реализуются и "цис"-, и "транс"-формы координации ионов никеля, способные претерпевать взаимопревращения. В пользу этого предположения говорит тот факт, что никелевые ГИКС на основе ПВП-ПМАК мало отличаются по удельной активности и по селективности от никелевых ГИКС на осно-

ве ПВП. В то же время прочность удерживания никеля в системах на основе ПВП–ПМАК исключительно высока. Это, вне всякого сомнения, связано с существованием интерполимерного комплекса (“внешнего” лиганда), который не разрушается и в ходе каталитической реакции. Иными словами, кооперативная система связей между цепями ПВП и ПМАК исключает миграцию ионов никеля вдоль цепей макролиганда, но не препятствует протеканию изомеризации.

Следующий уровень структурной организации реализуется в случае систем на основе ПМАА. Они представляют собой двутяжные структуры, в которых имеет место только “транс”-координация ионов никеля. Благодаря этому активные центры никелевых ГИКС на основе ПМАА структурно однотипны, в то время как в ГИКС на основе ПВП–ПМАК имеет место их поливариантность. Именно с этим обстоятельством мы связываем различие в селективности действия указанных систем.

В идеологии функционирования ГИКС вопросу конструирования специфической морфологической структуры, то есть дизайну на субмикрор уровне, отводится не менее важная роль, чем конструированию собственно активных центров. Именно она призвана обеспечить максимальную доступность последних для молекул субстрата, эффективный массо- и теплообмен, стойкость к механическим воздействиям при перемешивании и тепловым нагрузкам. Иными словами, полимер-носитель должен быть проницаем (“прозрачен”) для реакционной среды и продуктов реакции, содержать зафиксированные в объеме ультрадисперсные частицы макролиганда, обладать заданной макроскопической формой, быть механически и морфологически устойчивыми в процессе эксплуатации. Указанным требованиям отвечает полимерный носитель, материалом для которого служит полимерная дисперсия, где дисперсионной средой является неполярный эластомер (полимер-основа), обладающий сродством к реакционной среде, а дисперсной фазой – равномерно распределенный в его объеме и химически связанный с ним полярный полимер, выполняющий роль макролиганда.

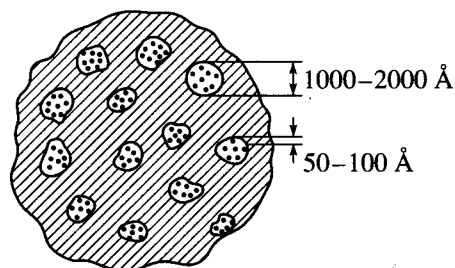
Синтез указанной полимерной дисперсии всегда тесно связан с конструированием полимераносителя на макроуровне. Последнее заключается в придании ему формы, необходимой в дальнейшем для эффективного осуществления каталитической реакции, и в последующей вулканизации до заданной густоты трехмерной сетки, обеспечивающей морфологическую и механическую устойчивость макрочастиц.

Морфология типичных носителей для ГИКС детально изучена методом электронной микроскопии [16, 17]. После иммобилизации на макро-

лиганде морфологическая структура образующегося ГК, а затем и ГИКС, сохраняются [18]. Иммобилизация переходного металла происходит исключительно на макролиганде. При этом дисперсность частиц последнего не изменяется.

Применительно к нефтехимическим процессам, протекающим в углеводородной среде, оптимальным полимером-основой является синтетический каучук СКЭПТ (тройной сополимер этилена, пропилена и несопряженного диена). В качестве макролигандов большей частью используются цепи полярных полимеров (ПВП, ПМАК, ПВП–ПМАК, ПМВП, ПМАА, полиаллиловый спирт и пр.). Естественно, круг возможных макролигандов этим не ограничивается. Успехи современной макромолекулярной химии позволяют синтезировать достаточно сложные конструкции и получать металлокомплексы, по своему строению зачастую недоступные для гомогенных и гетерогенизированных на минеральных носителях катализаторов. В этом состоит один из главных путей дальнейшего совершенствования ГИКС.

Схематически поверхность среза частицы ГИКС может быть представлена следующим образом:



Заштрихованная область – чистый эластомер, способный набухать в реакционной среде. В ней осуществляется транспорт реагентов и продуктов реакции. Частицы размером порядка 10^3 Å представляют собой диспергированные в эластомере включения макролиганда. Они в свою очередь содержат домены размером порядка 10–100 Å, представляющие собой агрегаты цепей макролиганда, которые образуются вследствие их несовместимости с полимером-основой (эффект микросегрегации).

Необходимо подчеркнуть, что состояние набухшего геля является обязательным условием функционирования ГИКС. В этом случае благодаря сродству полимера-основы к реакционной среде активные центры, иммобилизованные на полимерном лиганде, тонко диспергированном и равномерно распределенном в объеме носителя, доступны для молекул субстрата практически в той же степени, что и в случае гомогенных катализаторов.

Величины обратимых деформаций частиц ГИКС, представляющих собой сшитый, набух-

ший в реакционной среде эластомер, на несколько порядков выше, чем деформация разрушения твердых тел, а модули упругости на несколько порядков ниже. Поэтому ГИКС обладают повышенной способностью адаптироваться к различного рода механическим и термическим воздействиям, в первую очередь таким, как соударения и трение частиц друг о друга. Благодаря высокой эластичности ГИКС относительно легко выдерживают деформации, катастрофические для гетерогенных носителей. Возможность теплопередачи за счет диффузии и конвекции жидкого компонента в объеме полимерного геля способствует предотвращению локальных перегревов. Эти обстоятельства обеспечивают высокую механическую прочность ГИКС и сохранение их формы в течение всего времени работы.

При проведении исследований в лабораторных условиях и осуществлении процессов с перемешиванием целесообразно использовать ГИКС в форме гранул. Для процессов с неподвижным слоем катализатора, особенно в вязких средах, например, при растворной полимеризации этилена, ГИКС целесообразно придавать форму нитей, жгутов, пленок, и располагать вдоль потока жидкости, что позволяет резко снизить гидравлическое сопротивление вязкой жидкости на выходе из реактора.

Каждая макрочастица ГИКС, помещенная в обычный заполненный жидкостью реактор, в свою очередь является маленьким автономным реактором с собственной системой циркуляции и отвода реагентов и продуктов реакции, за пределами которого не происходит никаких каталитических превращений. Характер и скорость химической реакции зависят только от природы, количества и удельной активности иммобилизованных каталитических центров и состава жидкой фазы внутри ГИКС. Последний определяется соотношением скоростей реакции и взаимодиффузии реагентов в объеме частиц. Известно, что коэффициенты диффузии жидких компонентов в не слишком концентрированных гелях на основе привитых или блок-сополимеров практически не отличаются от таковых в обычных жидкостях [19]. Поэтому прослойки набухшего эластомера между субмикроскопическими частицами собственно катализатора можно рассматривать как сплошную систему коммуникаций для жидких и растворенных веществ внутри макрочастиц. Одновременно те же прослойки, объединенные вместе с субколлоидальными каталитически активными доменами в единую трехмерно-сшитую систему, предотвращают их столкновение друг с другом, слипание и укрупнение.

На примере реакций олигомеризации этилена и пропилена на никелевых ГИКС было показано, что состав жидкой фазы внутри гранул, то есть

вблизи активных центров, идентичен таковому за их пределами. Это означает, что в ГИКС-процессах достаточно быстро устанавливается состояние, близкое к диффузионному равновесию, диффузия не влияет на "истинную" реакционность субстратов, и поэтому по составу продуктов можно с большой достоверностью судить о событиях, протекающих на активных центрах. С этой точки зрения ГИКС близки к гомогенным МКС. С другой стороны, между ними существуют принципиальные различия. Независимо от способов осуществления процесса (в реакторах периодического действия или в проточных реакторах) объем каждой отдельной частицы ГИКС, а следовательно, и весь эффективный реакционный объем остается неизменным при неизменности числа активных центров и их активности. Для гомогенных МКС, в зависимости от условий проведения процесса и стабильности каталитического комплекса, изменяются и концентрация, и общее число активных центров.

Для гетерогенных катализаторов также характерны постоянство каталитической активности и, во многих случаях, неизменность характеристик поверхности (удельная площадь, пористость и т.п.). Это роднит их с ГИКС в смысле постоянства общего числа и концентрации активных центров. Однако по составу продуктов реакции трудно судить о процессах, протекающих на активных центрах, поскольку явления адсорбции и хемосорбции, играющие важнейшую роль в гетерогенном катализе, неизбежно приводят к искажению реально существующей картины. Вдобавок, применительно к жидкофазным экзотермическим процессам, гетерогенные катализаторы подвержены хрупкому разрушению при механическом перемешивании и выделении тепла.

Было показано, что при интенсивном перемешивании, обеспечивающем снятие внешнедиффузионных затруднений, размере гранул 1–3 мм и степени их набухания 350–500% олигомеризация олефинов на никелевых ГИКС при прочих равных условиях протекает во всех случаях одинаковым образом. Это означает, что процессы диффузии не являются лимитирующими и не вносят осложнений в протекание каталитических процессов внутри макрочастиц ГИКС.

Указанные специфические особенности ГИКС, с одной стороны, делают ГИКС-процессы универсальными и легко управляемыми, а в другой – предоставляют исключительные возможности для исследования закономерностей изучаемых каталитических реакций.

Исходя из вышеизложенных принципов, нами был изучен химизм образования олигомеров этилена и пропилена при их димеризации на никелевых ГИКС на основе ПВП и ПМВП.

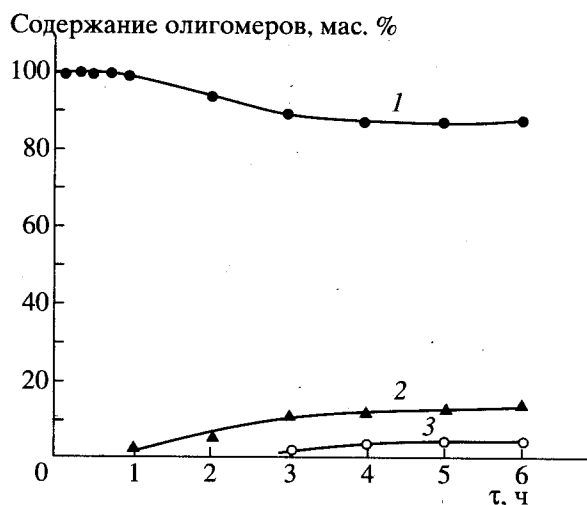


Рис. 3. Зависимость от времени состава олигомеров пропилена, образующихся на никелевых ГИКС на основе ПВП.

1 — димеры; 2 — тримеры; 3 — тетрамеры.

$T = 313 \text{ K}$; $P = 0.3 \text{ МПа}$; сокатализатор — $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$.

Исследование состава продуктов реакции в зависимости от конверсии позволило установить, что тримеры и тетрамеры этилена образуются по двум параллельным маршрутам — путем прямой три- и тетрамеризации этилена и путем содимеризации бутенов с этиленом и гексенов с этиленом соответственно. Тримеры пропилена образуются только путем содимеризации с ним его димеров (гексенов), а тетрамеры — содимеризацией тримеров с пропиленом и димеризацией димеров. При этом доля тетрамеров, образующихся вторым путем, не превышает 10%.

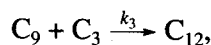
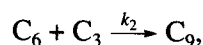
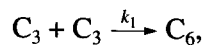
Именно эти данные легли в основу создания на ОАО «Нижнекамскнефтехим» опытно-промышленного производства тримеров и тетрамеров пропилена.

Исследования олигомеризации пропилена на никелевых ГИКС позволили выявить еще одну важнейшую их особенность. При проведении процесса в реакторах периодического действия без вывода продуктов реакции при постоянных давлении и температуре по мере накопления продуктов реакции в объеме реактора устанавливается стационарное состояние по составу реакционной смеси, которое может сохраняться сколь угодно долгое время (рис. 3), то есть в этих условиях олигомеризацию пропилена на ГИКС можно рассматривать как реакцию в открытой системе.

Такое поведение ГИКС легко понять, если вспомнить, что процесс олигомеризации протекает только внутри гранул, через границы которых происходит материальный обмен с жидкой средой, находящейся в реакторе. При этом следует подчеркнуть важное для такого рода эксперимен-

тов обстоятельство: на протяжении всего опыта сохраняются постоянными концентрация пропилена вблизи активных центров и концентрация последних с объеме частиц ГИКС. Именно это создает условия для установления стационарного состояния.

Схематически процесс олигомеризации пропилена на изученных никелевых ГИКС может быть описан следующим образом:



где C_3 — пропилен, C_6 , C_9 , C_{12} и т.д. — олигомеры.

Димеризация димеров в схему не включена, поскольку ее относительная скорость мала.

Из этой схемы вытекает простой способ регулирования состава олигомеризата путем создания необходимого соотношения концентраций пропилена, димеров и тримеров, которое определяется отношениями констант $k_1/k_2 = K_1$ и $k_1/k_3 = K_2$. Величины этих констант были оценены в экспериментах при установившемся стационарном состоянии. Для различных никелевых ГИКС K_1 лежит в интервале 20–40, K_2 — в интервале 60–100. При использовании ГИКС нужное соотношение реагентов легко создается и регулируется с помощью стандартных технологических приемов.

Анализ вышесказанного позволяет сделать еще два очень существенных вывода.

1. Получение данных, необходимых для создания промышленных ГИКС-процессов, не требует проведения испытаний на сложных проточно-циркуляционных установках. Они могут быть получены с помощью экспериментов в простых реакторах периодического действия. Идентичность получаемых результатов была продемонстрирована нами при параллельном проведении исследований олигомеризации пропилена на пилотной проточно-циркуляционной установке и на установке с реактором периодического действия. Эксперименты на простой проточной установке непрерывного действия необходимы лишь для оценки временного ресурса работы ГИКС.

2. Для ГИКС с химической точки зрения не существует проблемы масштабного переноса, поскольку при любой мощности производства химический процесс в каждой отдельной частице протекает одинаково и независимо от других частиц и размеров реактора, и лабораторные данные можно непосредственно использовать для проектирования крупных промышленных установок.

В набухом состоянии ГИКС более чем на 75% состоят из жидкости и мало отличаются от нее по плотности. Поэтому частицы легко «взвешиваются». В то же время их относительно боль-

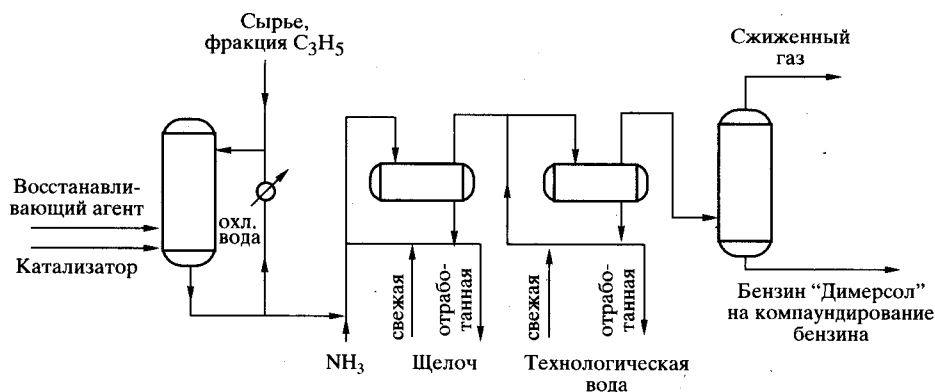


Рис. 4. Принципиальная схема олигомеризации пропилена на гомогенных никелевых МКС (процесс "Димерсол").

шой размер ("макроскопичность") способствует быстрому оседанию частиц в отсутствие перемешивания. Благодаря сочетанию этих свойств оптимальным способом осуществления ГИКС-процессов является проведение реакции во взвешенном ("кипящем") слое катализатора без механического перемешивания. При этом обеспечивается эффективный тепло- и массообмен и не происходит уноса частиц за пределы реактора. Необходимо подчеркнуть, что при испытании одних и тех же никелевых ГИКС в лабораторных условиях при интенсивном перемешивании и на опытно-промышленной установке во взвешенном слое удельные производительности в обоих случаях оказывались одинаковыми.

Исследование гидродинамики процесса "взвешивания" показало, что при использовании однородных по размерам частиц процесс стабилен во времени как для двухфазных систем (жидкость-твердое тело), моделирующих проточную систему, так и для трехфазных систем (газ-жидкость-твердое тело), моделирующих процессы с барботажом.

Для ГИКС-процессов все необходимые для их осуществления технологические операции, например, циркуляция или концентрирование потоков, осуществляются в отсутствие химической реакции, поскольку она имеет место только в объеме гранул. Это обеспечивает стабильность протекания процесса, простоту управления его параметрами и универсальность технологического оформления различных ГИКС-процессов. При использовании гомогенных катализаторов реакция не прекращается и за пределами реактора, протекает в различных (неконтролируемых) условиях, что, естественно, отрицательно влияет на показатели процесса и усложняет управление.

Высокая экологичность ГИКС-процессов заложена уже в самих принципах конструирования ГИКС. Стабильность иммобилизованных каталитических центров ГИКС в сочетании с высокой

механической прочностью макрочастиц катализатора обеспечивает отсутствие вредных выбросов. Вышесказанное иллюстрируют рис. 4 и 5, на которых представлены принципиальные схемы реализованных на практике процессов олигомеризации пропилена на гомогенных никелевых МКС и никелевых ГИКС соответственно.

Суммируя все вышесказанное, можно заключить, что в наступающем XXI веке технологии химических процессов, протекающих в жидкой фазе, будут во многом основываться на использовании катализаторов, построенных подобно ГИКС. Этот вывод мы делаем в первую очередь на основании исследований олигомеризации олефинов на никелевых ГИКС как наиболее "продвинутых" в научном и практическом отношении. Однако он может быть с полным основанием распространен на другие ГИКС, содержащие как один, так и несколько типов активных центров, и катализирующие широкий круг нефтехимических процессов, таких как полимеризация, изомериза-

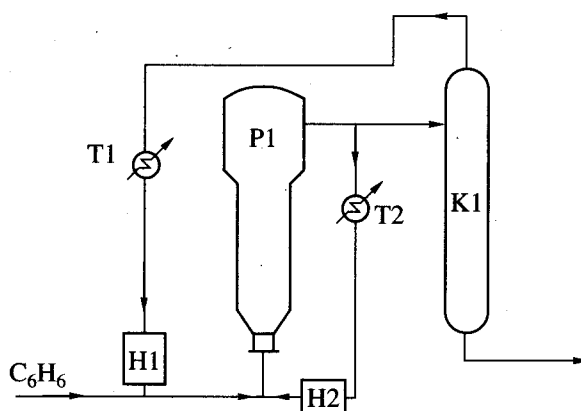


Рис. 5. Принципиальная схема олигомеризации пропилена на никелевых ГИКС.

P1 – реактор; T1 – конденсатор; H1, H2 – циркуляционные насосы; T2 – холодильник; K1 – стабилизационная колонна.

ция, метатезис, гидрирование. При разработке ГИКС для указанных процессов основной задачей является конструирование их на микроуровне, то есть на уровне химической структуры активных центров, которая в равной мере зависит и от природы соединения переходного металла, и от природы макролиганда. Наш опыт синтеза широкого круга полимерных носителей для ГИКС, содержащих один или несколько типов макролигандов различной природы, способных иммобилизовать практически любые соединения переходных металлов, позволяет с оптимизмом оценивать вероятность создания таких новых ГИКС.

Высокая стабильность каталитического действия ГИКС во времени, установленная нами на многочисленных примерах и в различных реакциях, позволяет создавать катализаторы, осуществляющие одновременно последовательные, параллельные и последовательно-параллельные реакции без изменения во времени соотношения их скоростей.

Поскольку полимерные носители для новых ГИКС на субмикроуровне, определяющем их морфологическую структуру, ответственную за массо- и теплообмен в объеме ГИКС и за доступность активных центров для молекул субстрата, и на макроуровне, определяющем форму, морфологическую устойчивость, механическую прочность и т.п., построены аналогично носителям для никелевых ГИКС, то все технологические особенности, выявленные при исследовании последних, могут быть перенесены на новые ГИКС и использованы при создании новых ГИКС-процессов. Естественно, они также будут характеризоваться простотой технологии и регулирования, высокой воспроизводимостью и экологической безопасностью.

Авторы выражают глубокую благодарность академику В.А. Кабанову, стоявшему у самых истоков работ по созданию ГИКС, за огромный вклад в обсуждение и интерпретацию в процессе написания статьи результатов многолетних исследований в этой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Сметанюк В.И., Попов В.Г. // ДАН. 1975. Т. 225. № 6. С. 1377.
2. Бочаров Ю.Н., Кабанов В.А., Сметанюк В.И. и др. А.с. 492298. СССР // Б.И. 1975. № 43. С. 14.
3. Антонов А.А., Кабанов В.А., Сметанюк В.И. и др. А.с. 544240. СССР // Б.И. 1977. № 3.
4. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Soviet Scientific Reviews, Section B. Chemistry Reviews. 1980. V. 2. P. 83.
5. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Macromol. Chem. Phys. Suppl. 1981. V. 5. P. 121.
6. Кабанов В.А., Сметанюк В.И. // Итоги науки и техники, сер. Кинетика и катализ, сб. ВИНТИ. 1984. № 13. С. 213.
7. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Proc. V. Intern. Symp. on the relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Novosibirsk. 1986. Pt. 2. P. 301.
8. Сметанюк В.И. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 2. С. 127.
9. Кабанов В.А., Сметанюк В.И., Прудников А.И. // Химическая промышленность. 1979. № 11. С. 656.
10. Кабанов В.А., Иванчев С.С., Сметанюк В.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 345.
11. Адров О.И., Бондаренко Г.Н., Зейналов Н.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1608.
12. Кабанов В.А., Мартынова М.А., Плужнов С.К. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1012.
13. Кабанов В.А., Гришин Г.А., Мартынова М.А. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1427.
14. Зейналов Н.А., Иванюк А.В., Сметанюк В.И. и др. // ДАН. 1996. Т. 348. № 2. С. 207.
15. Адров О.И., Зейналов Н.А., Иванюк А.В. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1318.
16. Кабанов В.А., Буданцева Т.В., Литвинов И.А. и др. // ДАН. 1982. Т. 262. № 5. С. 1169.
17. Буданцева Т.В., Литвинов И.А., Кабанов В.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 588.
18. Володин В.В., Шупик А.Н., Шапиро А.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1997. Т. 29. № 7. С. 496.
19. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 198.